

where

$$\tau = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} (g_{\parallel}/g_{\perp})^2 [(g_{\parallel}/g_{\perp})^2 - 1]^{-\frac{1}{2}} \cdot \arctg [(g_{\parallel}/g_{\perp})^2 - 1]^{\frac{1}{2}} \text{ for } g_{\parallel} > g_{\perp},$$

$$\tau = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} (g_{\perp}/g_{\parallel})^{-1} [(g_{\perp}/g_{\parallel})^2 - 1]^{-\frac{1}{2}} \cdot \ln \{g_{\perp}/g_{\parallel} + [(g_{\perp}/g_{\parallel})^2 - 1]^{\frac{1}{2}}\} \text{ for } g_{\parallel} < g_{\perp}.$$

Fig. 1 shows τ as a function of the g -value ratio.

Before comparing the concentrations of transition metals in two compounds one must multiply the observed absorption V , obtained, for instance, from the first moment of the derivative curve, by the quantity $1/g_{\perp}^2 \tau$.

In an attempt to check the formulae we have studied the resonance intensities of frozen sulphuric acid solutions of copper phthalocyanine ($g_{\parallel} = 2.202$, $g_{\perp} = 2.053$)² and cobalt phthalocyanine ($g_{\parallel} = 2.027$, $g_{\perp} = 2.30$)². We made solutions with equal metal concentrations of these compounds and measured the total ESR intensities by calculating the first moments of the absorption derivatives. The ratio between these experimental intensities for the Cu- and Co-compound was found to be 0.93. Calculated from (1) one gets a ratio of 0.91 in satisfactory agreement with the experimental result.

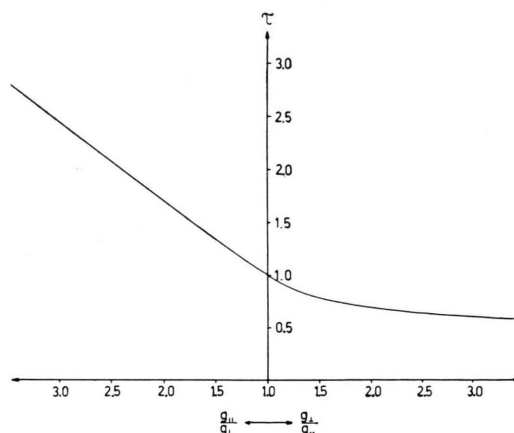


Fig. 1. The correction factor τ as a function of the g -value ratio.

A preliminary report of this investigation was given at 7th International Conference on Coordination Chemistry, Stockholm and Uppsala 1962.

Das Mikrowellenrotationsspektrum des Bleimonoxids

Von T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforsch. **19 a**, 1426—1428 [1964]; eingeg. am 15. September 1964)

Für die Messung der Mikrowellenrotationsspektren muß die zu untersuchende Substanz gasförmig bei einem Druck von 10^{-2} bis 10^{-1} Torr vorliegen. Von den zweiatomigen polaren Molekeln erfüllen nur wenige bei Zimmertemperatur diese Voraussetzung. Meist liegt die Substanz als fester Stoff vor, und zur Erzeugung eines hinreichenden Dampfdruckes wird die Anwendung hoher Temperaturen notwendig. In den letzten Jahren wurden drei verschiedene Typen von Spektrometern für Messungen bei hohen Temperaturen entwickelt: 1. Konventionelle STARK-Effekt-Spektrometer mit heizbarer Absorptionszelle, 2. Elektrische Molekülstrahlresonanz-Apparaturen, 3. Molekülstrahl-Absorptions-Spektrometer. Am häufigsten wurde bisher der erste Typ verwendet. Messungen liegen vor über die Halogenide der Al-

kalimetalle^{1, 2}, über die Indium(I)-^{3, 4}, Gallium(I)-³ und Thallium(I)-Halogenide^{3, 5-8} sowie von Aluminiummonofluorid⁹. Technische Schwierigkeiten, insbesondere die chemische Reaktion der zu untersuchenden Substanzen mit den heißen Metallwänden der Absorptionszelle, verhinderten längere Zeit die Untersuchung auch anderer Klassen von Molekeln. Kürzlich konnte HOEFT¹⁰ jedoch mit einer neuentwickelten, mit Quarz verkleideten Absorptionszelle das Spektrum des PbS messen.

Nachdem es gelungen war, die elektrische Molekülstrahlresonanz auch im Mikrowellengebiet anzuwenden, konnte man Übergänge zwischen STARK-Komponenten zu verschiedenen Rotationszuständen messen und daraus bei Kenntnis des STARK-Effektes auf die Frequenzen der ungestörten Rotationsübergänge schließen. Neben einer Reihe von Alkalihalogeniden¹¹⁻¹⁴ wurde mit dieser Methode das Bariumoxid¹⁵ untersucht. Wegen des Fortfalls von Druckverbreiterung und DOPPLER-Effekt ist die elektrische Molekülstrahlresonanz im Auflösungsvermögen den Spektrometern mit heizbarer Absorptionszelle überlegen, jedoch wird ihre universelle An-

¹ A. HONIG, M. MANDEL, M. L. STITCH u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **93**, 953 A [1954]; **96**, 629 [1954].

² D. R. LIDE JR., P. CAHILL u. L. P. GOLD, J. Chem. Phys. **40**, 156 [1964].

³ A. H. BARRETT u. M. MANDEL, Phys. Rev. **99**, 666 [1955]; **109**, 1572 [1958].

⁴ J. HOEFT, Z. Phys. **163**, 262 [1961].

⁵ M. L. STITCH, A. HONIG u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **86**, 607 [1952].

⁶ M. MANDEL u. A. H. BARRETT, Phys. Rev. **98**, 1159 [1955].

⁷ H. HAPP, Z. Phys. **147**, 567 [1957].

⁸ H. G. FITZKY, Z. Phys. **151**, 351 [1958].

⁹ D. R. LIDE JR., J. Chem. Phys. **38**, 2037 [1963].

¹⁰ J. HOEFT, Z. Naturforsch. **19 a**, 1134 [1964].

¹¹ C. A. LEE, B. P. FABRICAND, R. O. CARLSON u. I. I. RABI, Phys. Rev. **91**, 1395, 1403 [1953].

¹² G. W. GREEN u. H. LEW, Canad. J. Phys. **38**, 482 [1960].

¹³ R. K. BAUER u. H. LEW, Canad. J. Phys. **41**, 1461 [1963].

¹⁴ L. WHARTON, W. KLEMPERER, L. P. GOLD, R. STRAUCH, J. J. GALLAGHER u. V. E. DEER, J. Chem. Phys. **38**, 1203 [1963].

¹⁵ L. WHARTON u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **38**, 2705 [1963].



wendbarkeit dadurch stark eingeschränkt, daß für viele Substanzen keine geeigneten Detektoren zur Verfügung stehen.

Bei den Molekülstrahl-Absorptions-Spektrometern wird die Absorption der Mikrowelle durch den Molekülstrahl gemessen. Es entfällt die Schwierigkeit, für jede Substanz einen geeigneten Detektor zu finden. Es ist jedoch schwierig, eine genügend hohe Substanzdichte im Molekülstrahl und damit eine hinreichend starke Mikrowellenabsorption zu bekommen. Dieser Spektrometertyp wurde schon frühzeitig diskutiert^{16, 17}, jedoch wurden keine Messungen bekannt. Später konstruierten GORDY^{18, 19} und Mitarbeiter ein solches Spektrometer für den Millimeterwellenbereich. Sie konnten die Spektren einer Reihe von Alkalihalogeniden mit großer Genauigkeit messen. Da die Absorptionskoeffizienten bei höheren Frequenzen stark ansteigen, ist es in diesem Spektralbereich leichter als bei längeren Wellen, eine genügend starke Absorption zu erreichen. Jedoch ist die STARK-Modulation nicht mehr anwendbar, und die Quadrupolhyperfeinstruktur kann häufig nicht mehr aufgelöst werden.

Für die vorliegende Arbeit wurde ein Molekülstrahl-Absorptions-Spektrometer benutzt, das bei etwa 1 cm Wellenlänge arbeitet. Da eine ausführliche Beschreibung des Spektrometers an anderer Stelle erfolgen soll, werden hier nur kurze Hinweise gegeben. Als Strahlungsquelle dient eine Rückwärtswellenröhre, die im Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Berlin entwickelt wurde. Bei Betriebsspannungen von 300 V bis 1500 V überstreicht sie den Frequenzbereich von 26 bis 40 GHz. Zum Strahlungsnachweis wird ein Detektor 1 N 53 B verwendet. Die Frequenzmessung erfolgt mit einer Mikrowellenfrequenzdekade FD 3 der Firma Schoman d l. Der Ofen besteht aus einem Kohlerohr, das durch direkten Stromdurchgang erwärmt wird. Der Durchmesser des Rohres beträgt 5 cm, die Länge des Ofenschlitzes 12 cm. Mit diesem Ofen kann man leicht 10^{19} Moleküle/sec verdampfen. Dadurch wird in Verbindung mit einer STARK-Modulation und schmalbandiger Verstärkung eine hinreichende Empfindlichkeit des Spektrometers auch im Bereich von 1 cm Wellenlänge erreicht. Dicht über dem Ofenschlitz befindet sich die wassergekühlte Absorptionszelle. Sie hat einen rechteckigen Querschnitt und trägt an ihrer Schmalseite einen Schlitz, durch den der Molekülstrahl in die Zelle eintritt. Nach Durchfliegen der Zelle schlägt sich die Substanz an den kalten Wänden nieder. Eine zylindrische Elektrode ermöglicht STARK-Modulation. Die Modulationsfrequenz beträgt 110 kHz.

Das PbO-Molekül erwies sich bei den Untersuchungen als sehr instabil. An heißen Metalloberflächen zer-

setzt es sich sofort, und auch mit Quarz reagiert es bei höheren Temperaturen. Es war deshalb auch nicht möglich, mit der Anordnung von HOEFFT¹⁰ Messungen am Bleimonoxid durchzuführen. Beim Verdampfen im Kohlerohr wurde PbO durch die Kohle vollständig reduziert. Deshalb wurde das Kohlerohr mit einem Überzug aus Berylliumoxid versehen, so daß kein Kontakt der Substanz mit der Kohle mehr möglich war. Zwar trat auch dann noch in der Absorptionszelle eine weitgehende Zersetzung der Substanz auf, jedoch genügte die Lebensdauer des Moleküls, um Messungen durchzuführen. In der Absorptionszelle schlug sich im wesentlichen Blei nieder, der entstehende Sauerstoff wurde abgepumpt.

Das Bandenspektrum des PbO wurde zuerst von CHRISTY und BLOOMENTHAL²⁰ gemessen, später folgte eine Reihe anderer Autoren²¹⁻²⁴. Wir benutzten die Ergebnisse von BARROW²⁴ und Mitarbeitern, um die Suche zu erleichtern. Es wurde der Rotationsübergang $J = 1 \rightarrow 2$ für die drei Isotopenkombinationen $\text{Pb}^{208}\text{O}^{16}$, $\text{Pb}^{207}\text{O}^{16}$ und $\text{Pb}^{206}\text{O}^{16}$ jeweils für die Schwingungszustände $v=0$ und $v=1$ gemessen. Die natürlichen Häufigkeiten der Bleisotopen betragen 52,3%, 22,6% und 23,6%. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von etwa 900 °C durchgeführt. Die Halbwertsbreite der Linien betrug etwa 250 kHz, so daß bei allen Messungen der relative Fehler nicht größer als 10^{-6} war. Da alle gemessenen Isotopen einen Kernspin $I \leq 1/2$ haben, existiert keine Quadrupolhyperfeinstruktur. Die Tab. 1 enthält die gemessenen Fre-

	$v=0$ (MHz)	$v=1$ (MHz)
$\text{Pb}^{208}\text{O}^{16}$	$36\,736,14 \pm 0,037$	$36\,506,52 \pm 0,037$
$\text{Pb}^{207}\text{O}^{16}$	$36\,748,80 \pm 0,037$	$36\,519,06 \pm 0,037$
$\text{Pb}^{206}\text{O}^{16}$	$36\,761,60 \pm 0,037$	$36\,531,76 \pm 0,037$

Tab. 1. Rotationsübergang $J = 1 \rightarrow 2$.

quenzen. Unter der Annahme eines MORSE-Potentials ergeben sich die Übergangsfrequenzen aus der Beziehung

$$\nu = 2B_e \cdot (J+1) - 2\alpha_e(v+1/2) \cdot (J+1) - 4D_e \cdot (J+1)^3.$$

D_e kann man mit hinreichender Genauigkeit aus der Beziehung $D_e = 4B_e^3/\omega_e^2$ bestimmen, B_e und α_e können dann aus den gemessenen Frequenzen errechnet werden. Da jeweils nur die Schwingungszustände $v=0$ und $v=1$ gemessen werden konnten, war eine genauere Analyse der Schwingungsfineinstruktur unter Benutzung des DUNHAM-Potentials nicht möglich. In Tab. 2 sind für die drei Isotopenkombinationen die Werte von B_0 , B_e und α_e zusammengestellt. D_e errechnet sich zu 6,68 kHz.

¹⁶ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*. McGraw Hill Book Co., London 1955, S. 444 ff. u. S. 11 ff.

¹⁷ J. M. MAYS, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **55**, 789 [1952].

¹⁸ J. R. RUSK u. W. GORDY, *Phys. Rev.* **127**, 817 [1962].

¹⁹ P. L. CLOUSER u. W. GORDY, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **8**, 326 [1963]; *Phys. Rev.* **134**, 863 [1964].

²⁰ A. CHRISTY u. S. BLOOMENTHAL, *Phys. Rev.* **35**, 46 [1930].

²¹ E. N. SHAWHAN u. F. MORGAN, *Phys. Rev.* **47**, 377 [1935].

²² H. G. HOWELL, *Proc. Roy. Soc., Lond.* **153**, 683 [1936].

²³ E. E. VAGO u. R. F. BARROW, *Proc. Phys. Soc., Lond.* **59**, 449 [1947].

²⁴ R. F. BARROW, J. R. DEUTSCH u. D. N. TRAVIS, *Nature, Lond.* **191**, 374 [1961].

BARROW und Mitarbeiter gaben aus den Bandenspektren für $\text{Pb}^{208}\text{O}^{16}$ die Werte $B_e = 9214,7$ MHz und $\alpha_e = 63,6$ MHz an. In Tab. 2 sind auch die berechneten Kernabstände r_e aufgeführt. Die in die Rechnung eingehenden Werte für das PLANCKsche Wirkungsquantum und die

Molekel	B_0 (MHz)	B_e (MHz)	α_e (MHz)	r_e (Å)
$\text{Pb}^{208}\text{O}^{16}$	9184,088 $\pm 0,010$	9212,791 $\pm 0,012$	57,405 $\pm 0,014$	1,9218129 $\pm 0,00006$
$\text{Pb}^{207}\text{O}^{16}$	9187,253 $\pm 0,010$	9215,971 $\pm 0,012$	57,435 $\pm 0,014$	1,9218131 $\pm 0,00006$
$\text{Pb}^{206}\text{O}^{16}$	9190,453 $\pm 0,010$	9219,183 $\pm 0,012$	57,460 $\pm 0,014$	1,9218133 $\pm 0,00006$

Tab. 2.

atomare Masseneinheit wurden aus einer Arbeit von COHEN, DUMOND und Mitarbeitern²⁵ entnommen. Ihre Fehler bestimmen den Fehler von r_e . Die benutzten relativen Atommassen finden sich bei WAPSTRA²⁶. Die geringe Streuung der r_e -Werte für die verschiedenen Isotopenkombinationen bestätigt die Genauigkeit der Messungen. In Tab. 3 sind die aus den gemessenen B_e -Werten errechneten¹⁶ Massenverhältnisse zusammengestellt, daneben stehen zum Vergleich die Werte aus

²⁵ E. R. COHEN, J. W. DUMOND, W. LAYTON u. J. S. ROLLETT, Rev. Mod. Phys. **27**, 363 [1955].

²⁶ A. H. WAPSTRA, Handbuch der Physik, Band XXXVIII, 1, Springer-Verlag, Berlin 1958, S. 7 ff.

	Diese Arbeit	HOEFT ¹⁰	HOGG u. DUCKWORTH ²⁷
$\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{207}$	0,995165 $\pm 0,000014$	0,995181 $\pm 0,000047$	0,995162 $\pm 0,000007$
$\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{208}$	0,990378 $\pm 0,000014$	0,990393 $\pm 0,000047$	0,990373 $\pm 0,000007$
$\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{208}$	0,995190 $\pm 0,000014$	0,995190 $\pm 0,000047$	0,995188 $\pm 0,000007$

Tab. 3. Massenverhältnisse.

massenspektroskopischen Messungen²⁷ und die Werte aus dem Mikrowellenspektrum¹⁰ des PbS. Der relativ große Fehler der Massenverhältnisse resultiert aus dem ungünstigen Verhältnis der Massen von Sauerstoff und Blei. Eine Änderung der Masse des Bleis beeinflusst die reduzierte Masse und damit die Rotationskonstante des Moleküls nur wenig.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER danke ich herzlich für seine stete Förderung und Anteilnahme bei der Ausführung dieser Arbeit. Den Mitarbeitern unserer Institutswerkstatt unter Leitung ihres Meisters, Herrn HAHNE, danke ich für die sorgfältige Ausführung feinmechanischer Arbeiten. Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die wesentliche Teile für den Bau des Spektrometers zur Verfügung stellte.

²⁷ B. G. HOGG u. H. E. DUCKWORTH, Canad. J. Phys. **32**, 65 [1954].

Rotationsspektrum, Näherungsstruktur und Dipolmoment des $\text{S}(\text{CN})_2$

VON W. ARNOLD, H. DREIZLER und H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforsch. **19** a, 1428—1429 [1964]; eingeg. am 26. September 1964)

Das Rotationsspektrum des asymmetrischen Kreisel-Schwefeldicyanid, $\text{S}(\text{CN})_2$, wurde im Mikrowellenbereich von 8 bis 37 GHz untersucht, wobei ein 30 kHz-StARK-Spektrograph¹ mit frequenzstabilisierten Carcinotrons (CSF) benutzt wurde.

Das Spektrum erwies sich als stellenweise sehr linienreich, und einzelne Linien zeigten bei hoher Auflösung eine durch die beiden Quadrupolkerne N^{14} verursachte Hyperfeinstruktur (HFS). Die Zuordnung der gemessenen Absorptionsfrequenzen geschah zunächst ausschließlich durch Beobachtung der STARK-Aufspaltung bei Feldstärken bis zu 1200 V/cm. Später bestätigte eine gute Übereinstimmung von Rechnung und Experiment die Richtigkeit der Zuordnungen.

¹ H. D. RUDOLPH, Angew. Phys. **13**, 401 [1961].

² D. KIVELSON u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **20**, 1575 [1952].

Übergang	berechn. Frequenz MHz	gemessene Frequenz MHz
$1_{10}-1_{01}$	8094,359	8094,359
$3_{03}-2_{12}$	8120,419	8120,411
$1_{11}-0_{00}$	12532,839	12532,719
$4_{04}-3_{13}$	13763,314	13763,361
$7_{25}-7_{16}$	19461,270	19461,270
$6_{24}-6_{15}$	19612,583	19612,610
$8_{26}-8_{17}$	19806,543	19806,530
$5_{23}-5_{14}$	20136,984	20136,975
$4_{22}-4_{13}$	20888,574	20888,654
$4_{14}-3_{03}$	25014,757	25014,714
$10_{37}-10_{28}$	32066,145	32066,157
$6_{16}-5_{05}$	32385,255	32385,259
$9_{36}-9_{27}$	33504,647	33504,650
$8_{35}-8_{26}$	34948,697	34948,665

Tab. 1. Linien ohne sichtbare HFS-Aufspaltung. Bei der Berechnung der 2. Spalte wurde die Zentrifugalkorrektur nach ² und ³ berücksichtigt.

³ J. M. DOWLING, J. Mol. Spectr. **6**, 550 [1961].