

BARROW und Mitarbeiter gaben aus den Bandenspektren für Pb<sup>208</sup>O<sup>16</sup> 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)	$\alpha_e$ (MHz)	$r_e$ (Å)
Pb <sup>208</sup> O <sup>16</sup>	9184,088 ± 0,010	9212,791 ± 0,012	57,405 ± 0,014	1,9218129 ± 0,00006
Pb <sup>207</sup> O <sup>16</sup>	9187,253 ± 0,010	9215,971 ± 0,012	57,435 ± 0,014	1,9218131 ± 0,00006
Pb <sup>206</sup> O <sup>16</sup>	9190,453 ± 0,010	9219,183 ± 0,012	57,460 ± 0,014	1,9218133 ± 0,00006

Tab. 2.

atomare Masseneinheit wurden aus einer Arbeit von COHEN, DUMOND und Mitarbeitern<sup>25</sup> entnommen. Ihre Fehler bestimmen den Fehler von  $r_e$ . Die benutzten relativen Atommassen finden sich bei WAPSTRA<sup>26</sup>. 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 errechneten<sup>16</sup> Massenverhältnisse zusammengestellt, daneben stehen zum Vergleich die Werte aus

	Diese Arbeit	HOEFT <sup>10</sup>	HOGG u. DUCKWORTH <sup>27</sup>
Pb <sup>206</sup> /Pb <sup>207</sup>	0,995165 ± 0,000014	0,995181 ± 0,000047	0,995162 ± 0,000007
Pb <sup>206</sup> /Pb <sup>208</sup>	0,990378 ± 0,000014	0,990393 ± 0,000047	0,990373 ± 0,000007
Pb <sup>207</sup> /Pb <sup>208</sup>	0,995190 ± 0,000014	0,995190 ± 0,000047	0,995188 ± 0,000007

Tab. 3. Massenverhältnisse.

massenspektroskopischen Messungen<sup>27</sup> und die Werte aus dem Mikrowellenspektrum<sup>10</sup> 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.

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

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

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

Rotationsspektrum, Näherungsstruktur und Dipolmoment des S(CN)<sub>2</sub>

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

Physikalisches Institut der Universität Freiburg  
(Z. Naturforschg. **19 a**, 1428—1429 [1964]; eingeg. am 26. September 1964)

Das Rotationsspektrum des asymmetrischen Kreiseis Schwefeldicyanid, S(CN)<sub>2</sub>, wurde im Mikrowellenbereich von 8 bis 37 GHz untersucht, wobei ein 30 kHz-StARK-Spektrograph<sup>1</sup> 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<sup>14</sup> 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.

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

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

<sup>1</sup> H. D. RUDOLPH, Angew. Phys. **13**, 401 [1961].

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

<sup>3</sup> J. M. DOWLING, J. Mol. Spectr. **6**, 550 [1961].



Übergang	berechn. Frequenz MHz	ungefähre Frequenz d. Multipllett- schwerp. MHz
2 <sub>11</sub> —2 <sub>02</sub>	8747,112	8747,02
3 <sub>12</sub> —3 <sub>03</sub>	9793,341	9793,15
4 <sub>13</sub> —4 <sub>04</sub>	11306,415	11306,24
5 <sub>14</sub> —5 <sub>05</sub>	13367,087	13366,85
6 <sub>15</sub> —6 <sub>06</sub>	16041,495	16041,11
2 <sub>12</sub> —1 <sub>01</sub>	16971,295	16971,13
3 <sub>21</sub> —3 <sub>12</sub>	21713,726	21713,68
2 <sub>20</sub> —2 <sub>11</sub>	22468,642	22468,59
3 <sub>22</sub> —3 <sub>13</sub>	25227,897	25227,42
4 <sub>23</sub> —4 <sub>14</sub>	26501,677	26501,44
9 <sub>18</sub> —9 <sub>09</sub>	27729,268	27728,90
5 <sub>15</sub> —4 <sub>04</sub>	28740,642	28740,67
2 <sub>21</sub> —1 <sub>10</sub>	33157,921	33157,68
2 <sub>20</sub> —1 <sub>11</sub>	33810,716	33810,75

Tab. 2. Linien mit HFS-Aufspaltung. Das Aufspaltungsmuster erstreckte sich jeweils über 1 bis 3 MHz.

Nur die Linien ohne merkliche HFS-Aufspaltung (Tab. 1) wurden zur Berechnung der Rotationskonstanten des Moleküls benutzt. Das beobachtete Spektrum ließ sich bei niedrigem  $J$  gut durch das Rotationsspektrum eines starren Kreisels, bei höherem  $J$  besser durch das eines Kreisels mit Zentrifugalaufweitung nach KIVELSON und WILSON<sup>2</sup> und DOWLING<sup>3</sup> wiedergeben. Die Auswertung der Messungen brachte die in Tab. 3 zusammengestellten Ergebnisse.

$A = 10313,582$ MHz	$\tau'_{xxxx} = -1,4409 \cdot 10^{-2}$ MHz
$B = 2835,499$ MHz	$\tau'_{yyyy} = -1,0172 \cdot 10^{-3}$ MHz
$C = 2219,257$ MHz	$\tau'_{zzzz} = -6,0121 \cdot 10^{-1}$ MHz
$\kappa = -0,84773$	$\tau'_{zzzz} = +7,1809 \cdot 10^{-2}$ MHz

Tab. 3. Rotationskonstanten und Konstanten der Zentrifugalkorrektur. Die Rotationskonstanten sind ohne die nach <sup>2</sup> und <sup>3</sup> mögliche Korrektur mit Hilfe der  $\tau'$  aufgeführt. Auf die Strukturparameter hätte sie innerhalb der angegebenen Genauigkeit keinen Einfluß.

Der „inertial defect“ ist mit  $\Delta = 0,4904$  AMUÅ<sup>2</sup> überraschend hoch; dennoch ist die Annahme eines planaren Moleküls zweifellos berechtigt. Deshalb sind nur 2 Rotationskonstanten voneinander unabhängig, so daß sich nur 2 Strukturparameter bestimmen lassen. Setzt man C<sub>2v</sub>-Symmetrie des Moleküls und eine Kollinearität der benachbarten CN- und CS-Bindung voraus, so ist die Molekülstruktur durch 3 Parameter, etwa die Abstände C—S und C—N und den Winkel CSC, festgelegt. Wenn man vorläufig einen dieser Werte als bereits bekannt ansieht, kann man die beiden restlichen Größen den Rotationskonstanten optimal anpassen. Da die Länge der CN-Dreifachbindung in den vergleichbaren Molekülen fast ausschließlich im Bereich um  $(1,160 \pm 0,005)$  Å liegt<sup>4</sup>, wurden einige Modelle be-

rechnet, in denen jeweils ein CN-Abstand aus dem genannten Intervall vorgegeben wurde.

CN-Abstand	CS-Abstand	Winkel CSC
1,157 Å	1,691 Å	101,864°
1,160	1,689	101,878
1,163	1,687	101,891
1,200	1,660	102,055

Tab. 4. Mit den Rotationskonstanten verträgliche Strukturen des S(CN)<sub>2</sub>.

Die Werte der 3 ersten Zeilen sind als Näherungsstrukturen aufzufassen. Die letzte Zeile soll demonstrieren, daß der Winkel am Schwefel nur schwach vom CN-Abstand abhängt und unter den genannten Voraussetzungen mit  $(101,9 \pm 0,2)^\circ$  angegeben werden kann.

Um alle 3 Parameter der  $r_0$ -Struktur zu erhalten und um später die verlässlichere  $r_s$ -Struktur zu gewinnen, wurde mit Messungen an den isotopen Formen begonnen.

Aus dem STARK-Effekt des 1<sub>11</sub>—0<sub>00</sub>- und des 1<sub>10</sub>—1<sub>01</sub>-Überganges wurde das Dipolmoment des Schwefeldicyanids bestimmt. Dazu wurde die Apparatur mit der Linie  $J=1 \rightarrow 2$  des OCS bei 24 325,930 MHz geeicht<sup>5</sup>. Die Berechnung der Aufspaltung erfolgte über die Matrix

$$\langle H_{\text{rot}} \rangle + E_Z \cdot \mu_b \langle \Phi_{Zb} \rangle,$$

wobei statt einer beschränkt gültigen Störungsrechnung 2. Ordnung der durch  $J=0$  und  $J=2$  begrenzte rechteckige Ausschnitt der Matrix nach dem JACOBI-Verfahren vollständig diagonalisiert wurde<sup>6</sup>.

Übergang	$M$	Feldstärke in V/cm	Ablage des STARK- Satelliten in MHz	Dipolmoment in Debye
1 <sub>11</sub> —0 <sub>00</sub>	0	223,50	2,136	3,0017
		335,25	4,827	3,0070
1 <sub>10</sub> —1 <sub>01</sub>	1	223,50	7,533	3,0017
		335,25	17,100	3,0155

Tab. 5. Dipolmoment des S(CN)<sub>2</sub>.

Das Dipolmoment hat einen Wert von

$$\mu_b = (3,01 \pm 0,01) \text{ D.}$$

Auf Grund der Ladungsverhältnisse und Mesomeriemöglichkeiten im Molekül ist anzunehmen, daß sein negatives Ende vom Schwefelatom wegzeigt.

Unser Dank gilt den Mitarbeitern, die die Rechenprogramme erstellten, dem Institut für Angewandte Mathematik, in dem die Rechnungen durchgeführt wurden, und insbesondere der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit durch großzügige Gewährung von Geld- und Sachmitteln unterstützt.

<sup>4</sup> L. E. SUTTON, Tables of Interatomic Distances, The Chemical Society, London 1958.

<sup>5</sup> S. A. MARSHALL u. J. WEBER, Phys. Rev. **105**, 1502 [1957].

<sup>6</sup> R. PETER u. H. DREIZLER, bisher unveröffentlicht.

# Low Temperature Research

## XLIV. Atomic Heat of Bismuth between 11 and 273 °K<sup>1</sup>

By PAOLO FRANZOSINI\* and KLAUS CLUSIUS\*\*

Institute of Physical Chemistry, University of Zurich

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1430—1431 [1964]; eingegangen am 31. Juli 1964)

The atomic heat of bismuth has already been investigated within different temperature ranges by a number of authors<sup>2-7</sup>, whose results, however, generally show a poor agreement. In any case, as far as we know, measurements carried out on a single sample and ranging between the region of solid and liquid hydrogen and room temperature are still missing. Therefore, we hope that the results here communicated may be of interest.

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p$
11,32	0,7061	46,74	4,114	182,90	5,968
11,59	0,7343	51,34	4,361	188,99	5,986
11,80	0,7563	56,77	4,585	196,21	6,006
11,82	0,7606	57,69	4,626	200,53	5,987
13,18	0,9414	61,92	4,763	202,30	6,005
13,29	0,9537	62,19	4,772	204,49	6,028
13,36	0,9540	67,09	4,912	206,26	6,009
15,26	1,205	67,54	4,918	209,07	6,019
15,32	1,204	73,68	5,070	213,25	6,046
15,43	1,222	79,43	5,193	216,86	6,030
15,51	1,214	85,11	5,294	222,41	6,070
17,35	1,437	91,54	5,436	225,86	6,080
17,66	1,475	97,51	5,504	229,85	6,063
17,67	1,473	103,25	5,550	230,85	6,079
18,87	1,601	109,92	5,601	236,96	6,100
19,57	1,684	115,88	5,662	242,43	6,110
19,96	1,720	123,47	5,704	242,65	6,096
20,08	1,725	129,74	5,751	248,15	6,097
21,70	1,912	135,65	5,783	250,14	6,108
22,75	2,043	142,59	5,832	255,63	6,125
25,89	2,416	148,66	5,846	255,96	6,130
29,67	2,803	155,63	5,867	262,67	6,134
33,56	3,172	161,81	5,898	265,14	6,120
37,44	3,513	169,60	5,925	270,59	6,148
42,09	3,842	175,81	5,935		

Table 1.

We used Merck "Bismutum purissimum arsenfrei" (Bi contents: 99,9%) melted under vacuum, shaped in the form of a cylinder (50×20 mm), weighing 158,9908 g. On the sample a constantan wire ( $R_0^\circ\text{C}$

=417 Ohm) for heating and a lead wire ( $R_0^\circ\text{C}$ =545 Ohm) as a thermometer were wound, according to our standard procedure.

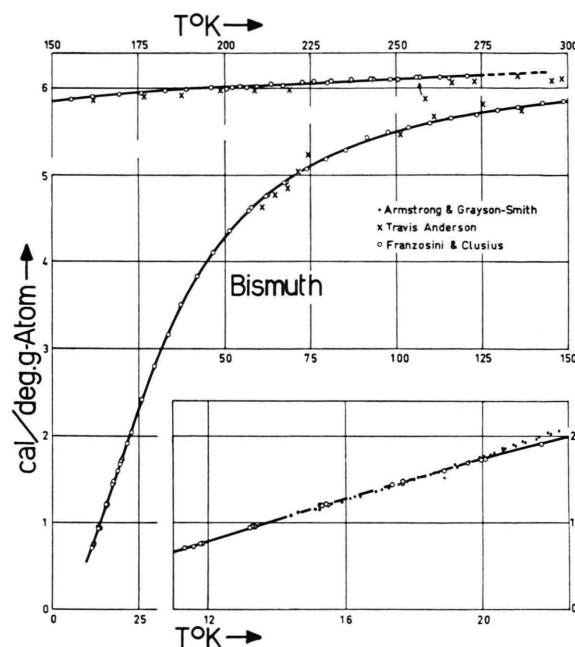


Fig. 1.

The experimental values  $C_p$  (cal/deg.g-atom) are listed in Tab. 1, and compared with those of previous authors in Fig. 1. Below 20 °K, our data satisfactorily agree with the measurements of ARMSTRONG et al.<sup>5</sup>, while those of KEESOM et al.<sup>4</sup> are too high. Between 20 and 104 °K, the results of DE SORBO<sup>6</sup> lie close to our smoothed curve, though his experimental values at 60 °K are about 2% lower and at 80 °K about 1,5% higher than ours. Moreover, the measurements by TRAVIS ANDERSON<sup>7</sup> between 60 °K and room temperature, made more than 30 years ago, show a considerable randomness. The agreement with our results is poorer than in the case of chromium<sup>8</sup>, since, above 150 °K, the data of this author are about 1% too low.

In Tab. 2 smoothed  $C_p$  values are given together with the corresponding  $C_v$  and  $\Theta=f(C_v)$  calculated in the

<sup>1</sup> XLIII. Atomic heat of alpha-manganese and gamma-manganese between 10 and 273 °K. — Z. Naturforschg. **19 a**, 1348 [1964].

\* Present address: Istituto di Chimica Fisica, Università, Pavia (Italy).

\*\* Prof. Dr. K. CLUSIUS died on May 28th, 1963.

<sup>2</sup> K. G. RAMANATHAN and T. M. SRINIVASAN, Phys. Rev. **99**, 442 [1955] — (1–4 °K).

<sup>3</sup> W. H. KEESOM and N. PEARLMAN, Phys. Rev. **96**, 897 [1954] — (1–5 °K).

<sup>4</sup> W. H. KEESOM and J. N. VAN DEN ENDE, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. **33**, 243 [1930]; **34**, 210 [1931] — (2–20 °K).

<sup>5</sup> L. D. ARMSTRONG and H. GRAYSON-SMITH, Canad. J. Res. **27 A**, 9 [1949] — (14–22 °K).

<sup>6</sup> W. DE SORBO, J. Phys. Chem. **62**, 965 [1958] — (20 to 104 °K).

<sup>7</sup> C. TRAVIS ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2720 [1930] — (60–298 °K).

<sup>8</sup> K. CLUSIUS and P. FRANZOSINI, Z. Naturforschg. **17 a**, 522 [1962].

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\Theta(C_v)$
10	0,533	—	0,533	94
15	1,163	—	1,163	104
20	1,729	—	1,729	115
25	2,294	0,001	2,293	122
30	2,822	0,002	2,820	126
35	3,299	0,003	3,296	129
40	3,702	0,005	3,697	130
45	4,022	0,006	4,016	132
50	4,294	0,008	4,286	133
60	4,706	0,011	4,695	135
70	4,986	0,014	4,972	136
80	5,205	0,018	5,187	135
90	5,395	0,022	5,373	131
100	5,522	0,025	5,497	128
110	5,613	0,029	5,584	126
120	5,673	0,032	5,641	126
130	5,751	0,035	5,716	118
140	5,805	0,039	5,766	113
150	5,850	0,042	5,808	107
160	5,889	0,046	5,843	99
170	5,926	0,049	5,877	88
180	5,957	0,053	5,904	75
190	5,982	0,056	5,926	61
200	6,006	0,060	5,946	38
210	6,029	0,063	5,966	—
220	6,052	0,066	5,986	—
230	6,075	0,070	6,005	—
240	6,091	0,073	6,018	—
250	6,110	0,077	6,033	—
260	6,126	0,080	6,046	—
273,2	6,151	0,085	6,066	—

Table 2.

usual way<sup>9</sup>. In Fig. 2 the DEBYE  $\Theta$ 's are plotted vs.  $T$ .

The values of  $\Theta = f(C_v)$ , which we calculated at the solid and liquid hydrogen temperatures, are consistent with the data of RAMANATHAN et al.<sup>2</sup>, who found that, when the absolute temperature increases from 2 to 4 °K, the characteristic temperature drops from 120 to

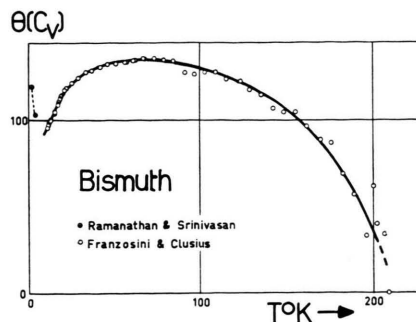


Fig. 2.

103,5° (see Fig. 2). KEESOM et al.<sup>3</sup> have also shown a similar behaviour of the DEBYE  $\Theta$ 's.

Above 80 °K, the characteristic temperature  $\Theta = f(C_v)$  decreases rather sharply, becoming zero at about 210 °K. This fact cannot be attributed to an electronic heat term, because it was proved (KEESOM, RAMANATHAN) that the coefficient  $\gamma$  of the electronic heat  $C_e = \gamma \cdot T$  for bismuth is extremely small ( $\gamma < 0,2 \cdot 10^{-4}$  cal/deg<sup>2</sup>·g-atom). Therefore, the drop in the  $\Theta$  values should rather be related to peculiarities of the lattice vibrations.

P. FRANZOSINI is grateful to Dr. U. PIESBERGEN, Oberassistent at the Institute of Physical Chemistry, University of Zurich, for discussing the subject, after the death of Prof. Dr. K. CLUSIUS.

<sup>9</sup> To calculate the differences  $(C_p - C_v)$  the following quantities (at 20 °C) were used: *Density*: 9,78143 g/cm<sup>3</sup> — ROTH and SEIDLER, Z. anorg. Chem. **29**, 294 [1902]. — *Compressibility*:  $2,200 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/kg — extrapolated from the data by BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. **58**, 211 [1923]. — *Thermal expansion coefficient*:  $3,728 \cdot 10^{-5}$  deg<sup>-1</sup> — mean value between the data by LUSSANA, Nuovo Cim. (5) **19**, 188 [1910], and by BRIDGMAN, Proc. Nat. Acad. Sci., Washington **10**, 413 [1924]. — *Atomic weight*: 209,0 g/g-atom.  $C_p$ : 6,19 cal/deg. g-atom — extrapolated from our data.

## Der Einfluß einer Glühbehandlung auf das Leitfähigkeitsverhalten dünner ZnO-Schichten

VON H. PREIER

Elektrotechnisches Institut der Technischen Hochschule Wien  
(Z. Naturforschg. **19** a, 1431—1433 [1964]; eingeg. am 22. August 1964)

Für das Studium der Eigenschaften dotierter ZnO-Schichten ist die Kenntnis des Einflusses des adsorbierten Sauerstoffs und der verschiedenen Glühbehandlungen von entscheidender Bedeutung. Wir haben versucht, diese Einflüsse an dünnen ZnO-Schichten zu prüfen, die durch einen chemischen Transportprozeß in einer Wasserstoffatmosphäre auf Quarzplättchen niedergeschlagen wurden<sup>1</sup>. Bei Konstanthalten der Aufdampfbedingungen konnten gut reproduzierbare Schichten mit einer mittleren Korngröße von 1  $\mu$  und einer Dicke von  $\sim 10 \mu$  erhalten werden. Die Proben wurden nachträg-

lich in einer Sauerstoffatmosphäre 12 Stunden lang bei 500 °C geglüht.

Die Dunkelleitfähigkeit der Probe wurde in einem Temperaturintervall von -140 °C bis 500 °C sowohl in Luft als auch in einem Vakuum von  $10^{-4}$  Torr gemessen. Für die Untersuchungen des Glüheinflusses wurden je drei Proben bei den 4 Temperaturen: 500, 700, 900, 1100 °C vier Stunden in Luft geglüht.

### I. Meßergebnisse

Beim erstmaligen Aufheizen zeigte sich ein ziemlich irreguläres Verhalten. Je nach der Länge der Lagerzeit bei Zimmertemperatur bildete sich ein mehr oder weniger starkes Maximum bei etwa 300 °C aus, das schon STÖCKMANN<sup>2</sup> beobachtet hatte. Um reversible Bedingungen zu erhalten, wurden alle Proben zunächst auf 500 °C erhitzt und bei dieser Temperatur etwa 1/2 Stunde

<sup>1</sup> M. SCHUKOVSKY, Universität Leningrad, private Mitteilung.

<sup>2</sup> F. STÖCKMANN, Z. Phys. **127**, 563 [1950].