

# Das Mikrowellenrotationsspektrum des SiS

J. HOEFT

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1327–1329 [1965]; eingegangen am 16. Juli 1965)

Bei Temperaturen zwischen 700 und 730 °C wurden die Rotationsübergänge  $J = 0 \rightarrow 1$  und  $J = 1 \rightarrow 2$  des SiS beobachtet. In den Frequenzbereichen 17,5–18,2 und 35,3–36,4 GHz wurden 12 Linien dieser Übergänge gemessen. Die Rotationskonstanten der vier häufigsten Isotopenkombinationen, Kernabstände und Massenverhältnisse von Isotopen des Schwefels und des Siliciums werden mitgeteilt.

In der Klasse der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen sind im Mikrowellenbereich zunächst die Rotationsspektren des gasförmigen CO und CS untersucht worden. Mit Hochtemperatur-Mikrowellenspektrometern konnten kürzlich Rotationsspektren weiterer Substanzen dieser Molekellklasse nachgewiesen werden. Über die Untersuchung des PbS<sup>1</sup>, PbO<sup>2</sup>, SnS<sup>3</sup>, GeS<sup>4</sup> und SiSe<sup>5</sup> ist berichtet worden. Über die Messung an Rotationsübergängen einer weiteren Verbindung gleichen Typs, SiS, soll berichtet werden. Damit sind die Rotationsspektren sämtlicher Sulfide dieser Molekellklasse bekannt.

Mit dem bei der Untersuchung des PbS<sup>1</sup>, SnS<sup>3</sup>, GeS<sup>4</sup> und SiSe<sup>5</sup> verwendeten Hochtemperatur-Mikrowellenspektrometer wurden die Rotationsübergänge  $J = 0 \rightarrow 1$  und  $J = 1 \rightarrow 2$  des SiS in den Frequenzbereichen 17,5–18,2 und 35,3–36,4 GHz beobachtet. Als Präparat diente SiS, das durch Erhitzen äquivalenter Mengen von FeS und Si bei 1050–1300 °C im Quarzrohr dargestellt wurde. Dabei wurde mit reinem Stickstoff-Schutzgas gespült. Es sublimierte ein hellbraunes Produkt. In geringen Mengen entstanden dunkelbraun bis schwarz gefärbte Produkte, für die die Analyse ebenfalls die Zusammensetzung SiS ergab. Auffallend war, daß beim Verdampfen des Präparats in der Absorptionszelle bei Temperaturen um 700 °C ein erheblicher gelblicher Rückstand zurückblieb. Eine ähnliche Erfahrung machten wir schon bei der Untersuchung des SiSe<sup>5</sup>. Es ist ungeklärt, ob es sich bei diesen Rückständen um polymere Produkte dieser Substanzen handelt.

Die in Tab. 1 aufgeführten Linienfrequenzen sind den vier häufigsten Isotopenkombinationen des SiS

mit natürlichen Häufigkeiten zwischen 3 und 88% zugeordnet. Die Linienfrequenzen wurden bei Temperaturen zwischen 700 und 730 °C gemessen. Die Halbwertsbreiten der Linien waren etwa 0,5 MHz. Eine Quadrupol-Hyperfeinstruktur wurde erwartungsgemäß an keiner Linie beobachtet, da Si<sup>28</sup>, Si<sup>29</sup>, Si<sup>30</sup>, S<sup>32</sup> und S<sup>34</sup> Kernspins  $I \leq 1/2$  haben.

$J \rightarrow J + 1$	$v$	$\nu$ (MHz)
Si <sup>28</sup> S <sup>32</sup>		
$0 \rightarrow 1$	0	18154,97 $\pm$ 0,05
	1	18066,60 $\pm$ 0,05
	2	17978,15 $\pm$ 0,10
$1 \rightarrow 2$	0	36309,715 $\pm$ 0,05
	1	36133,025 $\pm$ 0,05
Si <sup>29</sup> S <sup>32</sup>		
$0 \rightarrow 1$	0	17821,26 $\pm$ 0,10
	1	17735,38 $\pm$ 0,10
$1 \rightarrow 2$	0	35642,36 $\pm$ 0,10
Si <sup>30</sup> S <sup>32</sup>		
$0 \rightarrow 1$	0	17510,71 $\pm$ 0,10
Si <sup>28</sup> S <sup>34</sup>		
$0 \rightarrow 1$	0	17657,69 $\pm$ 0,10
	1	17572,96 $\pm$ 0,10
$1 \rightarrow 2$	0	35315,13 $\pm$ 0,10

Tab. 1.

Die Rotationskonstanten  $B_0$ ,  $B_e$  und  $\alpha_e$  in Tab. 2 wurden nach den Beziehungen<sup>6</sup>

$$\nu = 2 B_v (J+1) - 4 D_e (J+1)^3 \quad (1)$$

mit  $B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2)$  (2)

<sup>5</sup> J. HOEFT, Z. Naturforsch. **19 a**, 1134 [1964].

<sup>2</sup> T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **19 a**, 1426 [1964].

<sup>3</sup> J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20 a**, 313 [1965].

<sup>4</sup> J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20 a**, 826 [1965].

<sup>6</sup> C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw Hill Book Co., London 1955.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Moleköl	$B_0$ (MHz)	$B_e$ (MHz)	$\alpha_e$ (MHz)	$D_e$ (kHz)
$\text{Si}^{28}\text{S}^{32}$ (87,6%)	9077,483 $\pm 0,012$	9099,572 $\pm 0,020$	44,177 $\pm 0,017$	5,966
$\text{Si}^{29}\text{S}^{32}$ (4,5%)	8910,638 $\pm 0,024$	8932,108 $\pm 0,045$	42,940 $\pm 0,070$	5,749
$\text{Si}^{30}\text{S}^{32}$ (2,9%)	8755,366 $\pm 0,050$	8776,285 $\pm 0,055$	41,838 $\pm 0,035$	5,550
$\text{Si}^{28}\text{S}^{34}$ (3,9%)	8828,837 $\pm 0,024$	8850,020 $\pm 0,045$	42,365 $\pm 0,070$	5,644

Tab. 2.

aus den Linienfrequenzen  $\nu$  berechnet ( $v$ : Schwingungsquantenzahl). In der ersten Spalte der Tab. 2 bedeuten die Zahlenangaben in Klammern die natürlichen Häufigkeiten der Isotopenkombinationen. Der Einfluß der Zentrifugalverzerrung, der durch den zweiten Term der Gl. (1) beschrieben wird, deutet sich in unseren Ergebnissen an. Die gemessenen Linienverschiebungen liegen jedoch in den meisten Fällen innerhalb der Fehlergrenzen. Daher wurde die Konstante  $D_e$  des  $\text{Si}^{28}\text{S}^{32}$  aus der Beziehung<sup>6</sup>

$$D_e = 4 B_e^3 / \omega_e^2 \quad (3)$$

berechnet. Die Schwingungskonstante des  $\text{Si}^{28}\text{S}^{32}$  im Elektronengrundzustand  $\omega_e = 749,69 \text{ cm}^{-1}$  wurde einer Arbeit von LAGERQUIST, NILHEDEN und BARROW<sup>7</sup> über die Analyse des SiS-Bandenspektrums entnommen. Die  $D_e$ -Werte der anderen Isotopenkombinationen wurden mit Hilfe der Beziehung<sup>6</sup>

$$D_e \sim 1/\mu^2 \quad (4)$$

aus dem  $D_e$ -Wert des  $\text{Si}^{28}\text{S}^{32}$  berechnet. Für die Berechnung der reduzierten Massen  $\mu$  wurden die von WAPSTRA<sup>8</sup> tabellierten relativen Atommassen verwendet. Die nach Gl. (3) und (4) berechneten Konstanten  $D_e$  sind in der letzten Spalte der Tab. 2 aufgeführt. Mit diesen Werten wurde der zweite Term in Gl. (1) bestimmt und in die Berechnung der Rotationskonstanten  $B_0$  und  $B_e$  einbezogen.

Im Falle der Isotopenkombination  $\text{Si}^{30}\text{S}^{32}$  konnte nur ein Rotationsübergang ( $J = 0 \rightarrow 1$ ) im Schwingungsgrundzustand ( $v = 0$ ) der Moleköl gemessen werden. Die Übergänge in höheren Schwingungszuständen waren wegen ihrer geringen Intensität nicht mehr nachweisbar. Die Konstante  $\alpha_e$  dieser Isotopenkombination wurde daher aus den gemessenen

$\alpha_e$ -Werten des  $\text{Si}^{28}\text{S}^{32}$ ,  $\text{Si}^{29}\text{S}^{32}$  und  $\text{Si}^{28}\text{S}^{34}$  mit Hilfe der Beziehung<sup>6</sup>

$$\alpha_e \sim \sqrt{1/\mu^3} \quad (5)$$

berechnet, die wie Gl. (4) für Isotopenkombinationen ein und derselben Moleköl gilt.

Für den Elektronengrundzustand des  $\text{Si}^{28}\text{S}^{32}$  ermittelte BARROW<sup>9</sup> aus der Schwingungs-Rotations-Feinstruktur des SiS-Bandenspektrums folgende Werte für die Rotationskonstanten:

$$B_0 = 9080,3 \text{ MHz}, B_e = 9102,6 \text{ MHz}, \alpha_e = 44,7 \text{ MHz}.$$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen diese Werte mit unseren Ergebnissen überein.

Mit Hilfe der Gleichung

$$r_e = \sqrt{\hbar / (4 \pi \mu B_e)} \quad (6)$$

wurden die Kernabstände  $r_e$  aus den gemessenen Rotationskonstanten  $B_e$  berechnet. Dabei wurden die von COHEN, DUMOND und Mitarbeitern<sup>10</sup> angegebenen Naturkonstanten:

$$\hbar = (1,05443 \pm 0,00004) \cdot 10^{-27} \text{ erg sec};$$

Atomare Masseneinheit:

$$(1,65979 \pm 0,00004) \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

und die von WAPSTRA<sup>8</sup> tabellierten relativen Atommassen verwendet. Die Fehler der in Tab. 3 an-

Moleköl	$r_e$ (Å)	Moleköl	$r_e$ (Å)
$\text{Si}^{28}\text{S}^{32}$	1,929320 $\pm 0,000057$	$\text{Si}^{30}\text{S}^{32}$	1,929318 $\pm 0,000057$
$\text{Si}^{29}\text{S}^{32}$	1,929326 $\pm 0,000057$	$\text{Si}^{28}\text{S}^{34}$	1,929324 $\pm 0,000057$

SiS  $\bar{r}_e = 1,929322 \text{ \AA}$

Tab. 3.

gegebenen Kernabstände sind im wesentlichen durch die Fehler der Naturkonstanten bedingt. Die Streuung der Werte liegt im Rahmen unserer Meßgenauigkeit. Der am Schluß von Tab. 3 angegebene Mittelwert  $r_e$  ergab sich durch Mittelung der Einzelwerte mit entsprechenden statistischen Gewichten.

Nach TOWNES und SCHAWLOW<sup>6</sup> läßt sich das Massenverhältnis zweier Isotope  $M_1/M_2$  aus den Rotationskonstanten  $B_e^{(1)}$  und  $B_e^{(2)}$  zweier Isotopenkombina-

<sup>7</sup> A. LAGERQUIST, G. NILHEDEN u. R. F. BARROW, Proc. Phys. Soc., Lond. **65 A**, 419 [1952].

<sup>8</sup> A. H. WAPSTRA, Handbuch der Physik, Band 38/1, Springer-Verlag, Berlin 1958, S. 7 ff.

<sup>9</sup> R. F. BARROW, Proc. Phys. Soc., Lond. **58**, 606 [1946].

<sup>10</sup> E. R. COHEN, J. W. M. DUMOND, W. LAYTON u. J. S. ROLLETT, Rev. Mod. Phys. **27**, 363 [1955].

tionen  $X_1Y$  und  $X_2Y$  ein und derselben Moleköl nach der Beziehung

$$M_1/M_2 = \frac{(M/M_2) (B_e^{(2)}/B_e^{(1)})}{1 + M/M_2 - B_e^{(2)}/B_e^{(1)}} \quad (7)$$

$M_1/M_2$	Moleköl	Massenverhältnis	
		Diese Arbeit	WAPSTRA <sup>8</sup>
Si <sup>28</sup> /Si <sup>29</sup>	SiS <sup>32</sup>	0,965493 ± 0,000010	0,965504 ± 0,000001
Si <sup>28</sup> /Si <sup>30</sup>	SiS <sup>32</sup>	0,933384 ± 0,000012	0,933380 ± 0,000001
Si <sup>29</sup> /Si <sup>30</sup>	SiS <sup>32</sup>	0,966744 ± 0,000015	0,966728 ± 0,000001
S <sup>32</sup> /S <sup>34</sup>	Si <sup>28</sup> S	0,941235 ± 0,000011	0,941244 ± 0,000002

Tab. 4.

berechnen.  $M$  bedeutet die Masse des Atoms Y. Die nach Gl. (7) berechneten Massenverhältnisse von Isotopen des Siliciums und Schwefels sind in Tab. 4 zusammengestellt. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte Massenverhältnisse nach den Tabellen von WAPSTRA<sup>8</sup> aufgeführt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen unsere Werte mit denen nach WAPSTRA überein.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER danke ich herzlich für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine großzügige Unterstützung. Herrn Professor Dr. P. W. SCHENK und seinen Mitarbeitern im Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Berlin gilt mein besonderer Dank für die Darstellung des SiS. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsvorhaben.

## Feldionen-Massenspektren organischer Moleküle III. n-Paraffine bis zum $C_{16}$ und verzweigte Paraffine

H. D. BECKEY und P. SCHULZE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 20 a, 1329—1335 [1965]; eingegangen am 21. Juli 1965)

The field ion mass spectra of unbranched paraffins with carbon numbers up to  $C_{16}$  and of branched paraffins with carbon numbers of  $C_5$  and  $C_7$  are discussed. Some rules regarding the metastable ions and the occurrence of special fragments of branched paraffins are derived.

In einer früheren Veröffentlichung<sup>1</sup> sind die Feldionen-Massenspektren der n-Paraffine bis zum Nonan behandelt worden. Um die dort abgeleiteten Regeln zu bestätigen und zu vervollständigen, wurden höhere n-Paraffine bis zum Hexadecan sowie verzweigte Paraffine eingehender untersucht. Die Versuche wurden mit einer der früher beschriebenen sehr ähnlichen Apparatur durchgeführt<sup>2</sup>. Als Feldanode wurden Platin-Spitzen von einigen 1000 Å Krümmungsradius verwendet. Die verwendeten Feldstärken lagen zwischen  $10^7$  und  $10^8$  V/cm.

### Ergebnisse und Diskussionen

#### 1. Feldinduzierter Zerfall der n-Paraffine

In Abb. 1 finden sich einige noch nicht veröffentlichte Paraffin-FI-Massenspektren. Die Feldionen-

Massenspektren sind im allgemeinen bei einer „mittleren“ Feldstärke<sup>3</sup> aufgenommen worden, bei der die Eigenheiten des Spektrums der betreffenden Substanz gut zu erkennen sind<sup>4</sup>. Bei den Messungen der höheren n-Paraffine bis zum Hexadecan konnten die früher beobachteten Regelmäßigkeiten bestätigt werden. Insbesondere sei darauf hingewiesen, daß mit steigender Kettenlänge die Feldstärke sinkt, bei der das  $C_2H_5^+$ -Ion mit der gleichen Intensität auftritt wie das betreffende Molekülion. Beim Tetradecan und Hexadecan lag diese Feldstärke relativ dicht über der Einsatzfeldstärke. (Als Einsatzfeldstärke bezeichnet man die Feldstärke, bei der der von der Spitze ausgehende Ionenstrom nahezu sprunghaft von einem Wert von  $10^{-12}$  A oder weniger auf etwa  $10^{-10} - 10^{-9}$  A ansteigt.) Außerdem bewirkt eine gleichgroße Feldstärkeänderung bei diesen langen

<sup>1</sup> H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. 17 a, 1103 [1962].

<sup>2</sup> P. SCHULZE, Dissertation, Universität Bonn 1964.

<sup>3</sup> Definition der „mittleren“ Feldstärke siehe<sup>1</sup>.

<sup>4</sup> Die Fragmentionen-Intensitäten können (z. B. bei rein analytischer Problemstellung) sehr stark reduziert werden, indem „niedrige“ Feldstärken mit Hilfe dünner Drähte erzeugt werden.