

Durch Addieren und Subtrahieren von Vielfachen von Zeilen oder Spalten der Determinante — der Wert der Determinante ändert sich dadurch nicht — läßt sich die Determinante so umformen, daß die Lösungen E , die in der Nähe von b_0 bzw. c_0 liegen, die folgende Gleichung erfüllen müssen:

$$\begin{vmatrix} \bar{b}_0 - E & \bar{n}_0 \\ \bar{n}_0 & \bar{c}_0 - E \end{vmatrix} = 0.$$

Dabei bestehen folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \bar{b}_0 &= b_0 - k_1^2/X, \\ \bar{n}_0 &= n_0 - k_1 k_2/X + k_1 k_3/Y, \\ \bar{c}_0 &= c_0 - k_2^2/X + 2 k_2 k_3/Y - k_3^2/Z, \\ X &= a_2 - E - \frac{m_2^2}{b_2 - E - (n_2^2/c_2 - E)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Y &= \frac{1}{m_2} \left[(a_2 - E)(b_2 - E) - m_2^2 - n_2^2 \frac{a_2 - E}{c_2 - E} \right], \\ Z &= b_2 - E - m_2^2/(a_2 - E) - n_2^2/(c_2 - E). \end{aligned}$$

Die Anregungen zu diesen Untersuchungen gab Herr Professor Dr. R. HONERJÄGER, dem ich dafür besonderen Dank schulde. Sein Interesse am Fortgang der Arbeit war stets fördernd. Sehr herzlich danken möchte ich daneben Herrn Dipl.-Phys. U. STEIMEL und Herrn cand. rer. nat. K. HOFFMANN, die mich bei dem Ausführen der Messungen unterstützten. Der Institutswerkstatt unter Leitung von Herrn HAHNE danke ich für die äußerst sorgfältige Ausführung der feinmechanischen Arbeiten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Geräte.

Mikrowellenspektrum, Struktur und l -Typ-Dublett-Aufspaltung der HCNO (Knallsäure)*

MANFRED WINNEWISSER

Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel

und HANS KARL BODENSEH **

Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Medizinisch-Naturwissenschaftlichen Hochschule Ulm

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1724—1737 [1967]; eingegangen am 16. Juni 1967)

The microwave spectra of unstable, gaseous fulminic acid $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ and five of its isotopically substituted species have been studied in the frequency range from 10 to 46 GHz. The spectrum of molecules in the ground vibrational state established the linearity of the chain HCNO. The following rotational constants B_0 for the ground state were obtained:

$$\begin{aligned} B_0(\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}) &= 11\,469.04 \text{ MHz}, & B_0(\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{17}\text{O}) &= 11\,151.69 \text{ MHz}, \\ B_0(\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}) &= 10\,292.51 \text{ MHz}, & B_0(\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{18}\text{O}) &= 10\,865.34 \text{ MHz}, \\ B_0(\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}) &= 11\,091.57 \text{ MHz}, & B_0(\text{D}^{13}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}) &= 10\,011.18 \text{ MHz}. \end{aligned}$$

From these a combined r_s - and r_0 -structure has been evaluated:

$$r(\text{C}-\text{H}) = (1.027 \pm 0.001) \text{ \AA}, \quad r(\text{C}-\text{N}) = (1.161 \pm 0.015) \text{ \AA}, \quad r(\text{N}-\text{O}) = (1.207 \pm 0.015) \text{ \AA}.$$

The rather large uncertainties in the C-N- and N-O-distances are due to the proximity of the N-atom to the center of gravity.

It appears to be the first time that, in the same molecule, two different l -type doublets ($\Delta l=0$, $\Delta J=+1$) and their corresponding series of l -type doubling transitions ($\Delta l=2$, $\Delta J=0$), arising from the two degenerate bending modes ($v_4=1$ and $v_5=1$), have been observed.

The analysis of the two l -type doubling series revealed a marked dependence of the l -type doubling constants q_4 and q_5 on higher powers of the angular momentum J . This J -dependence was found to be substantially different for the two vibrational modes.

The doubling constants given in MHz are

$$\begin{aligned} q_4 &= 23.6722 - (0.6139 \cdot 10^{-3}) J(J+1) + (0.1417 \cdot 10^{-6}) [J(J+1)]^2 - (0.199 \cdot 10^{-10}) [J(J+1)]^3, \\ q_5 &= 34.6391 - (0.1623 \cdot 10^{-3}) J(J+1) + (1.00 \cdot 10^{-9}) [J(J+1)]^2. \end{aligned}$$

The molecular dipole moment was determined from STARK-effect measurements on the $J=0 \rightarrow 1$ transition in the ground state and found to be (3.06 ± 0.15) Debye. The nuclear quadrupole coupling constants for the ^{14}N - and ^{17}O -nuclei can be given as

$$e q Q(^{17}\text{O}) = -(12.31 \pm 0.12) \text{ MHz} \quad \text{and} \quad |e q Q(^{14}\text{N})| \leq 0.3 \text{ MHz}.$$

Im Jahre 1800 entdeckte der englische Chemiker E. HOWARD nach der noch heute für das Knallquecksilber üblichen Darstellungsweise das Silber- und das

* Auszugsweise vorgetragen vor dem GDCh-Ortsverband Kiel, am 20. Februar 1967, und auf der Westdeutschen Chemiedozententagung in Saarbrücken am 13. April 1967.

** Gültige Anschrift: 75 Karlsruhe, Hertzstraße 16, Bau 35.



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 digitalized 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.

Quecksilbersalz der Knallsäure. Bald darauf erbrachten LIEBIG (1823) und WÖHLER (1822) an diesem Silbersalz und dem der Cyansäure den ersten eindeutigen experimentellen Nachweis der von BERZELIUS 1817 vorausgesagten Erscheinung der Isomerie. Trotz der langen Geschichte dieser Substanzen war die Konstitution der beiden Salzen zugrunde liegenden Säuren bis in die jüngste Zeit nicht sicher gestellt¹.

Wie die folgende Aufstellung zeigt, gibt es unter Berücksichtigung der Einwertigkeit des Wasserstoffatoms formal 6 Möglichkeiten, wie die 4 Atome C, H, N, O miteinander verknüpft sein können.

H—O—C—N	I
O—C—N—H	II
H—O—N—C	III
O—N—C—H	IV
H—C—O—N	V
C—O—N—H	VI

Dabei kam den Formen V und VI, bei denen sich das O-Atom in der Mitte der 3 mehrwertigen Atome befindet, aus naheliegenden bindungstheoretischen Überlegungen von Anfang an keine große Bedeutung zu.

Der Cyansäure schrieb man lange Zeit die Form I zu, bis durch die Arbeiten von GOUBEAU², EISTER, GILLETTE und BROCKWAY³, JONES, SCHOOLERY, SHULMAN und JOST⁴, sowie KEWLEY, SASTRY und WINNEWISSE⁵ der Nachweis erbracht wurde, daß die sogenannte „Normalform“ I nicht existent ist, sondern daß die freie Cyansäure ausschließlich in der „Isoform“ II vorliegt.

Nach der Entdeckung der ersten Fulminate vergingen über 100 Jahre, bis WIELAND und HESS⁶ zeigen konnten, daß die freie Säure kurzzeitig existenzfähig und mit Ätherdämpfen destillierbar ist. Man nahm an, daß ihr die Konstitution des Oxims des Kohlenmonoxids, also Form III, zukommt.

Im letzten Jahrzehnt kamen auf Grund der Darstellungsweise, der Polymerisationsreaktionen und der Cycloadditionen der Knallsäure Zweifel an dieser Struktur auf zugunsten der Form IV, die das einfachste Nitriloxid, nämlich das bislang unbekannte Oxid der Blausäure, darstellt. Vgl. dazu HUISGEN^{7,8} und GRUNDMANN⁹.

Von dieser Formonitriloxidform der Knallsäure leiten sich, wie BECK und Mitarbeiter¹⁰ auf Grund von IR-Daten zeigen konnten, die Schwermetallfulminatokomplexe ab. Dies war ein erster, indirekter spektroskopischer Hinweis auf die Existenz der Struktur IV. 1966 gelang es BECK und FELDL¹¹ erstmals, das IR-Spektrum der freien, gasförmigen Knallsäure zu vermessen, und sie konnten auf Grund der Lage und Bandenform der drei Valenzschwingungen die Formonitriloxidform IV sicherstellen.

Auf Grund früherer Arbeiten an der isomeren Isocyansäure und der analogen Isothiocyansäure⁵ erschien es reizvoll, zu versuchen, das Mikrowellenspektrum der freien gasförmigen Knallsäure zu erhalten und daraus die Geometrie des Moleküls und seine Atomverknüpfung mit Sicherheit zu bestimmen.

I. Experimentelles

a) Darstellung

Die Darstellung der Knallsäure erfolgte nach den Angaben von BECK und FELDL¹¹, nämlich durch Ausstreuen aus der wäßrigen Lösung ihres Natriumsalzes mit halbkonzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung im Stickstoffstrom. In der sehr unübersichtlichen Reaktion entstehen neben sehr wenig Knallsäure viel CO₂ und HCN. Es hat sich gezeigt, daß es für eine brauchbare Knallsäureausbeute wesentlich ist, die Knallsäure zum Zeitpunkt ihres Freiwerdens möglichst rasch mit dem Stickstoffstrom aus der Lösung auszutreiben und ebenso rasch von mitgeführter Feuchtigkeit zu befreien. Wir haben daher ein besonderes Reaktionsgefäß für diese Umsetzung entworfen, das eine erhebliche Aus-

¹ Historische Angaben nach: a) F. KLAGES, Lehrbuch der Organischen Chemie, Band I, 2. Hälfte, 2. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35, Seite 794; b) H. REMY, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, I. Band, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1955, Seite 460.

² J. GOUBEAU, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 912 [1935].

³ E. H. EYSTER, R. H. GILLETTE u. L. O. BROCKWAY, J. Am. Chem. Soc. **62**, 3236 [1940].

⁴ L. H. JONES, J. N. SCHOOLERY, R. G. SHULMAN u. D. M. YOST, J. Chem. Phys. **18**, 990-L [1950].

⁵ R. KEWLEY, K. V. L. N. SASTRY u. M. WINNEWISSE, J. Mol. Spectry. **10**, 418 [1963].

⁶ H. WIELAND u. H. HESS, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1346 [1909].

⁷ R. HUISGEN, Angew. Chem. **75**, 612 [1963]; Angew. Chem. intern. Edit. **2**, 574 [1963].

⁸ R. HUISGEN u. M. CHRISTL, Angew. Chem. **79**, 471 [1967].

⁹ CH. GRUNDMANN, Fortsch. Chem. Forsch. **7**, 62 [1966].

¹⁰ W. BECK, Chem. Ber. **95**, 341 [1962]. — W. BECK u. E. SCHUIERER, Chem. Ber. **95**, 3048 [1962]; **98**, 298 [1965]; Z. Anorg. Allg. Chem. **347**, 304 [1966].

¹¹ W. BECK u. K. FELDL, Angew. Chem. **78**, 746 [1966]; Angew. Chem. intern. Edit. **5**, 722 [1966], und private Mitteilung.

beuteverbesserung erbrachte: dabei tritt der starke Stickstoffstrom von unten durch eine Glasfritte von 60 mm ϕ , auf die ein ebenso weiter zylindrischer Teil folgt. Es schließt sich nach oben ein Rundkolben von 1 Liter Inhalt an, in dem die gebildeten Blasen zerplatzen, so daß der Kolbeninhalt nicht überschäumt. Die Trennung vom gebildeten CO_2 geschah durch Fraktionierung bei -80°C im Vakuum (Restgasdruck 0,1 bis 1 Torr).

Die in stark wechselnden Mengen als Nebenprodukt entstandene Blausäure konnte wegen der Ähnlichkeit ihres Siedepunkts mit dem der Knallsäure erst am Spektrographen entfernt werden. Dazu wurde die Strahlungsfrequenz auf die Linie 20 181,4 MHz der Blausäure eingestellt und der Übergang während der Substanzzugabe beobachtet. Beim langsamen Auftauen der mit flüssiger Luft gekühlten Substanz im Hochvakuum entweicht zunächst die etwas flüchtigere Blausäure, die an der erwähnten starken Absorptionslinie sofort erkannt werden kann.

Wir füllten dann die etwa 1 Liter fassende Zelle bis zu einem Druck von 0,5 Torr (Druckmessung mittels Revameter von Pfeiffer, Wetzlar), pumpten sie wieder leer und wiederholten dies so oft, bis die Linie der Blausäure bei Substanzzugabe nur noch schwach erschien. Das war je nach Gelingen der Darstellung nach 5–20 Zellenfüllungen der Fall. Die nächste Fraktion bestand dann zu mindestens 90% aus Knallsäure. Die Deutero-Knallsäure wurde in der gleichen Apparatur durch Zersetzen der Lösung des Natriumfulminats in D_2O mittels D_2SO_4 dargestellt.

b) Messungen

Es zeigte sich, daß die Knallsäure in der Aluminium-Absorptionszelle mit Messingelektrode und Teflonisolierung hinreichend lange lebensfähig war, daß die Messungen mit vertretbarem Aufwand durchgeführt werden konnten. In der Anfangszeit der Messungen zerfiel die Substanz bei Raumtemperatur in 7 Minuten zu etwa 90%, während sie bei -60°C bedeutend länger stabil war. Nach einigen Wochen nahm die Stabilität auch bei Zimmertemperatur etwas zu, was wohl auf die Abscheidung eines Polymerenüberzugs an den Stellen zu erklären ist, die den Zerfall besonders begünstigen.

Neben schwer flüchtigen Komponenten (Polymeren) werden beim Zerfall der Knallsäure auch gasförmige, instabile Substanzen gebildet, von denen wir mehrere Absorptionslinien auffanden, sie jedoch keiner Verbindung zuordnen konnten. Nach mehreren Stunden verschwanden diese Linien wieder. Dagegen wird bei der Zersetzung der Knallsäure keine Blausäure gebildet. Wenn die bei der Darstellung entstandene Blausäure abgepumpt ist, treten auch nach 12-stündigem Erwärmen von etwas Knallsäure auf Zimmertemperatur keine Blausäurelinien mehr auf. Ein eindeutiges Zerfallsprodukt der Knallsäure ist dagegen die Isocyansäure. Deren Übergang $J=0 \rightarrow 1$ bei 21 981,7 MHz ist bei Substanzzugabe nicht zu beobachten, erscheint aber nach 2 Minuten über dem Rauschen auf dem Bildschirm und nimmt so lange an Intensität zu, wie noch Knallsäure

vorhanden ist. Es ist dies eine erstaunliche Analogie zur Bildung des isomeren Cyanations OCN^\ominus beim vorsichtigen Erhitzen von Kaliumfulminat und Natriumfulminat, die BECK¹⁰ IR-spektroskopisch nachweisen konnte. Bei dem Zerfall der gasförmigen Knallsäure ist jedoch die Isocyansäure neben den gebildeten Polymeren nur ein geringfügiges Nebenprodukt, denn während des Zerfalls sinkt der Druck auf weniger als 10% seines Anfangswertes.

Der überwiegende Teil der Messungen wurde mit einem STARK-Effektspektrometer üblicher Bauart mit einer Modulationsfrequenz von 100 kHz ausgeführt. Als Strahlungsquellen dienten im Bereich von 10 bis 37 GHz Carcinotrons der Firma CSF, Paris, und bei 45 GHz ein Reflexklystron 45V10 der Firma OKI, Tokyo. Zur Frequenzmessung wurde eine Frequenzdekade FD 3 der Firma Schomandl, München, als sekundärer Frequenzstandard benutzt, der mittels eines Normalfrequenzvergleichsempfängers NR 1 desselben Herstellers täglich gegen den Normalfrequenzsender Mainflingen abgeglichen wurde.

Wegen des raschen Zerfalls der Substanz konnten die Frequenzmessungen im allgemeinen nur oszillographisch durchgeführt werden, da beim Registrieren die Intensitätsabnahme eine Verschiebung des Absorptionsmaximums bewirkte. Der Frequenzvorschub wurde abwechselnd positiv und negativ gewählt und über 6 Messungen gemittelt. Die dabei erreichte Genauigkeit betrug bei starken Linien $\pm 0,05$ MHz, bei schwachen Linien $\pm 0,1$ MHz.

Für die oszillographische Darstellung und Frequenzmessung der besonders schwachen Linien der Moleküle mit den seltenen Isotopen ^{17}O und D wurde eine neue Technik entwickelt:

Mit einem Synkriminator FDS 30 der Firma Schomandl wurde die Strahlungsquelle phasenstarr gegen die Ausgangsfrequenz der FD 3 synchronisiert, die dabei periodisch sägezahnförmig variiert wurde. Dazu wurde die Reaktanzröhre V5 der Stufe B von der Phasenbrücke Gr9, Gr10 abgetrennt und anstatt mit der

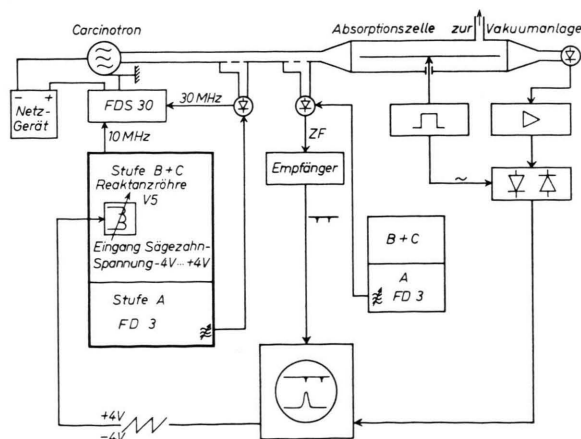


Abb. 1. Blockschaltbild des 100 kHz-STARK-Effektspektrometers.

Regelspannung mit der Ablenkspannung des Beobachtungsszillographen angesteuert. Der Spannungshub betrug von -4 bis $+4$ V. Bei Verwendung der 30. Oberwelle der Dekadenausgangsfrequenz kann auf diese Weise ein Frequenzausschnitt von ca. 3 MHz auf dem Bildschirm dargestellt werden. Da hierbei die Ausgangsfrequenz der Dekade nicht exakt bekannt ist, erfolgte die Frequenzmessung mit einer zweiten Dekade. Ein Blockschaltbild der Anordnung zeigt Abb. 1.

Diese Methode wird deshalb so ausführlich erläutert, weil sie die Möglichkeit bietet, auf einfache Weise ein "signal averaging device" in die Mikrowellen-Spektroskopie einzuführen: Einsatzpunkt und Ende des überstrichenen Frequenzbereiches sind dadurch eindeutig definiert, so daß Langzeitschwankungen der frequenzbestimmenden Versorgungsspannungen keinen Einfluß darauf haben, während die langfristigen Schwankungen der Gesamtverstärkung durch das "signal averaging device" selbst herausgemittelt werden. Das Verfahren läßt sich noch einfacher durchführen, wenn ein guter Wobbelsender um 5 MHz herum zur Verfügung steht. Dessen Ausgangsspannung der Frequenz zwischen 5,0 und 5,1 MHz kann man auf den „Eingang f_c ext.“ der Stufe B + C der Dekade geben und somit über die Phasenbrücke Gr3, Gr4 die Ausgangsfrequenz der Dekade um 100 kHz wobbeln.

Der Vorteil einer solchen Kombination von "signal averaging device" und einer phasenstarr zu einer guten Bezugsfrequenz geführten Mikrowellenstrahlung dürfte besonders groß sein in der Millimeter- und der Submillimeterspektroskopie: Bei der in diesem Teilgebiet der Spektroskopie üblichen Technik hat man, wenn man nicht auf die "source modulation" mit ihren bekannten Nachteilen zurückgreifen will, keinen Träger für das Signal, so daß das Verhältnis Signal zu Rauschen schwacher Linien auch nicht durch Einengen der Bandbreite (große Zeitkonstante) verbessert werden kann.

Hier bietet sich als einfachster Weg zur Steigerung der Empfindlichkeit an, die vom Detektor abgegebene Spannung nach entsprechender Verstärkung über viele Frequenzdurchgänge mit Hilfe eines kleinen elektronischen Rechners zu mitteln. Daß in diesem Spektralbereich sehr viel größere Frequenzbereiche abgesucht werden müssen, wird automatisch dadurch ausgeglichen, daß durch die weitere Vervielfachung der Ausgangsfrequenz der Mikrowellenstrahlungsquelle ein 5- bis 10-fach größerer Frequenzbereich mit dem 100 kHz-Hub der Dekadenfrequenz überstrichen wird.

Zur Messung des Dipolmomentes der Knallsäure aus dem STARK-Effekt mittels der Videotechnik wurde ein besonders rauscharmer NF-Verstärker entwickelt, mit dem in einer der nächsten Arbeiten auch das Millimeterspektrum der Substanz vermessen werden soll. Die Eingangsstufe dieses Verstärkers ist wahlweise umschaltbar auf eine Röhre EF806S von Telefunken und eine Röhre 5879 von RCA. Bei einer unteren Grenzfrequenz von 400 Hz und einer oberen von 11 kHz wurden folgende Ergebnisse gemessen: Um ein Verhältnis Signal zu Rauschen von 2,5 zu erzielen, be-

trug die Eingangsspannung

bei Verwendung der EF806S: $2,5 \mu V_{ss}$,

bei Verwendung der 5879: $6,6 \mu V_{ss}$.

Bei den Versuchen, die Quadrupolhyperfeinstruktur des Überganges $J=0 \rightarrow 1$ aufzulösen, wurde, da es die Intensität des Überganges erlaubte, ein Rechteckgenerator mit einer Folgefrequenz von 1 kHz benützt, um die Modulationsverbreiterung auszuschalten. Zur Anzeigeverstärkung diente die Anlage HR-8 von P A R.

II. Mikrowellenspektrum

Das Mikrowellenspektrum des Knallsäuremoleküls, wie es im Frequenzbereich von 10 000 MHz bis 46 000 MHz beobachtet wurde, ist in Abb. 2 aufgezeichnet. Dieses FORTRAT-Diagramm enthält die Rotationsübergänge $J=0 \rightarrow 1$ und $J=1 \rightarrow 2$ des R-Zweiges für $H^{12}C^{14}N^{16}O$ im Schwingungsgrundzustand. Die Rotationsübergänge der Moleküle in angeregten Schwingungszuständen liegen frequenzmäßig zu nahe den Absorptionslinien für den Grundzustand, als daß sie bei dem gewählten Maßstabe der Abb. 2 außerhalb der eingezeichneten Kreise liegen würden.

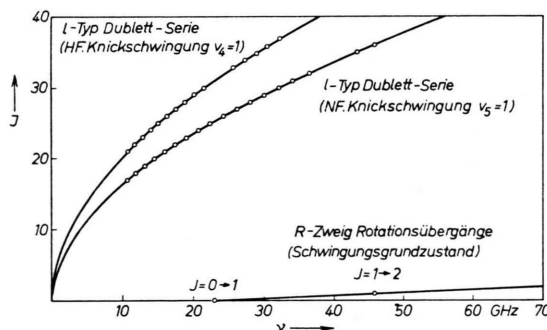


Abb. 2. FORTRAT-Diagramm von Mikrowellenübergängen der $H^{12}C^{14}N^{16}O$.

Ein besonderes Merkmal des Mikrowellenspektrums sind die beiden beobachteten l-Typ-Dublett-Übergangsserien, die, wie in Abschnitt Vc gezeigt werden wird, den beiden zweifach entarteten Knickschwingungen im ersten angeregten Schwingungszustand zugeordnet werden können.

Weiterhin wurde das Spektrum im Schwingungsgrundzustand der Moleküle mit den Isotopen D, ^{13}C , ^{17}O , ^{18}O im natürlichen Vorkommen vermessen (vgl. dazu Tab. 1). Zur Messung des Überganges $J=0 \rightarrow 1$ der $D^{13}C^{14}N^{16}O$ -Isotopenkombination und zur Bestätigung des im natürlichen Vorkommen gemessenen DCNO-Überganges $J=0 \rightarrow 1$ wurde die Deutero-Knallsäure dargestellt.

III. Moleküle im Schwingungsgrundzustand

Dem FORTRAT-Diagramm (Abb. 2) und Tab. 1 kann man entnehmen, daß der Übergang $J=1 \rightarrow 2$ bei der doppelten Frequenz des Überganges $J=0 \rightarrow 1$ als eine einzelne Linie erscheint, wie dies nur im Rotationsspektrum linearer Moleküle oder symmetrischer Kreisel auftritt. Ein leicht asymmetrischer Kreisel hingegen würde bei dem Übergang $J=1 \rightarrow 2$ eine Linie mit $K=0$ und 2 Linien mit $K=1$ ergeben. Die Linearität des Knallsäuremoleküls wird dann bewiesen durch den beobachteten STARK-Effekt 2. Ordnung des Überganges $J=1 \rightarrow 2$: Es erscheinen die zwei STARK-Linien für $M=0$ und $M=1$ entsprechend den Auswahlregeln $\Delta J = +1$, $\Delta M = 0$. In Abb. 3 sind die Oszillogramme der Übergänge $J=0 \rightarrow 1$ und $J=1 \rightarrow 2$ wiedergegeben.

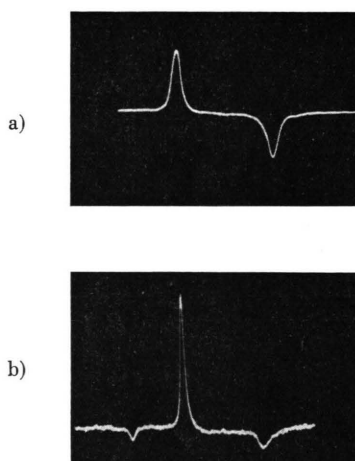


Abb. 3. Oszillogramme der Übergänge
(a) $J=0 \rightarrow 1$ ($f=22\,938,07$ MHz)
und (b) $J=1 \rightarrow 2$ ($f=45\,876,09$ MHz)
von HCNO. 100 kHz-STARK-Modulation und phasenempfindliche Gleichrichtung.

Einen weiteren Beweis für die Linearität der Atomanordnung innerhalb des Knallsäuremoleküls liefern die aufgefundenen l -Typ-Dubletts und l -Typ-Dublett-Übergangsserien (vgl. dazu Abschnitt V).

Der R-Zweig des Absorptionsspektrums kann durch den allgemeinen Ausdruck¹² für die Übergangsfrequenzen eines linearen Moleküls beschrieben werden:

$$f = 2 B_v(J+1) - 4 D_J(J+1)^3, \quad (1)$$

$$\text{wobei} \quad B_v = B_e - \sum_i \alpha_i(v_i + d_i/2) \quad \text{ist.} \quad (2)$$

Die Rotations-Schwingungswechselwirkungskonstanten α_i in Gl. (2) konnten nicht ermittelt werden, da die Zuordnung für die Schwingungssatelliten noch nicht abgeschlossen ist. Dies soll für die niederfrequenten Schwingungen in einer späteren Arbeit nachgeholt werden. Weiterhin bedeuten in Gl. (2) v_i die Schwingungsquantenzahl der i -ten Normalschwingung und d_i ihren Entartungsgrad.

Die in Gl. (1) noch enthaltene Zentrifugalverzerungskonstante D_J konnte wegen der geringen Anzahl an gemessenen Rotationsübergängen (maximal nur 2) bei niederen J nicht bestimmt werden. Dies wird erst durch die Messungen im Millimetergebiet ermöglicht. Daher konnten die in Tab. 1 aufgeführten Übergangsfrequenzen mit der einfachen Beziehung

$$f = 2 B_v(J+1) \quad (3)$$

wiedergegeben werden. Zur Berechnung der Trägheitsmomente in Tab. 1 wurde der Umrechnungsfaktor $(B \cdot I) = (5,05531 \pm 0,0003) \cdot 10^5 \text{ MHz} \cdot \text{AME} \text{ \AA}^2$ benutzt¹².

Molekül	Rotations- übergang	Schwingungszustand					Frequenz f [MHz]	Rotationskonst. B_v [MHz]	Trägheitsmoment I^0 [AME Å ²]
		v_1	v_2	v_3	v_4	v_5			
H ¹² C ¹⁴ N ¹⁶ O	$J=0 \rightarrow 1$	0	0	0	0	0	22 938,07 ± 0,05	11 469,04	44,07788
		0	0	1	0	0	22 866,38 ± 0,10	11 433,19	
	$J=1 \rightarrow 2$	0	0	0	0	0	45 876,09 ± 0,05	11 469,02	
		0	0	0	1 ₁	0	45 886,41 ± 0,10	11 471,60	
		0	0	0	1 ₂	0	45 981,08 ± 0,10	11 495,27	
		0	0	0	0	1 ₁	45 927,51 ± 0,05	11 481,88	
		0	0	0	0	1 ₂	46 065,97 ± 0,05	11 516,49	
		0	0	0	0	0	20 585,02 ± 0,05	10 292,51	
D ¹² C ¹⁴ N ¹⁶ O	$J=0 \rightarrow 1$	0	0	0	0	0	22 183,13 ± 0,05	11 091,57	49,11631
H ¹³ C ¹⁴ N ¹⁶ O	$J=0 \rightarrow 1$	0	0	0	0	0	22 303,38 ± 0,10	11 151,69	45,33223
H ¹² C ¹⁴ N ¹⁷ O	$J=0 \rightarrow 1$	0	0	0	0	0	21 730,68 ± 0,10	10 865,34	46,52694
D ¹³ C ¹⁴ N ¹⁶ O	$J=0 \rightarrow 1$	0	0	0	0	0	20 023,65 ± 0,10	10 011,18	50,49665

Tab. 1. Zugeordnete Frequenzen und spektroskopische Konstanten der Knallsäure.

¹² C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Publishing Co., Ltd., London 1955.

IV. Molekülstruktur

Aus den in Tab. 1 angeführten Trägheitsmomenten lassen sich nach KRAITCHMANS Gleichungen¹³ die Schwerpunktsabstände der Atome H, C und O berechnen. Sie sind in Tab. 2 a zusammengefaßt. Das Stickstoffatom liegt so nahe am Molekülschwerpunkt, daß der Übergang des ¹⁵N-Moleküls innerhalb der Linienbreite des Überganges des ¹⁴N-Moleküls liegt. Der ungefähre Schwerpunktsabstand dieses Atoms wurde deshalb zunächst aus dem Gesamtträgheitsmoment bestimmt.

Nachdem aus der Art des Spektrums sichergestellt werden konnte, daß es sich bei der Knallsäure um ein lineares Molekül handelt, müssen die 4 Atome auf einer Geraden liegen. Da für jeden der 4 Schwerpunktsabstände 2 mögliche Vorzeichen zur Wahl stehen, ergeben sich formal 16 Möglichkeiten der Anordnung der 4 Massenpunkte auf der z-Achse. Diese 16 Koordinatensätze gliedern sich in 8 Paare, deren Partner durch Multiplikation mit -1 ineinander überführbar sind, das heißt, sie sind Spiegelbilder in bezug auf die Ebene der Hauptträgheitsachsen.

i-tes Atom	m_i AME	z_i Å	$m_i z_i$ AME · Å
H	1,008142	2,2633	2,2817
C	12,003804	1,2367	14,8451
O	16,000000	1,1307	18,0912
N	14,007515	0,0840 ^a	1,1761

^a Aus dem Gesamtträgheitsmoment.

Tab. 2 a. Beträge der Schwerpunktskoordinaten z_i und der Produkte $m_i z_i$ für $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

Kombi- nation	Kombinationsmöglich- keiten der z_i für die 4 Atome				$\Sigma m_i z_i$ AME · Å
	H	C	O	N	
1	+	+	+	+	+ 36,3941
2	+	+	+	-	+ 34,0419
3	+	+	-	+	+ 0,2117
4	+	+	-	-	- 2,1405
5	+	-	+	+	+ 6,7039
6	+	-	+	-	+ 4,3517
7	+	-	-	+	- 29,4785
8	+	-	-	-	- 31,8307

Tab. 2 b. Mögliche unterscheidbare Vorzeichenkombinationen der Schwerpunktskoordinaten.

Eine Auswahl unter den 8 zu verschiedenen Strukturen gehörenden Koordinatensätzen erfolgt mit Hilfe der Schwerpunktsbedingung: $\sum m_i z_i = 0$. Die Summe dieser Produkte ist in Tab. 2 b für alle 8 Fälle aufgeführt. Man sieht, daß nur die Kombination 3 die Schwerpunktsbedingung befriedigend erfüllt. Bereits die Kombination 4, bei der nur das N-Atom geringfügig verschoben ist, ergibt eine 10-fach höhere Abweichung von der Erfüllung der Schwerpunktsbedingungen als die Kombination 3. Damit ist die Atomverknüpfung der Knallsäure eindeutig festgelegt zu $\text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{O}$ mit den in Abb. 4 angegebenen Abständen.

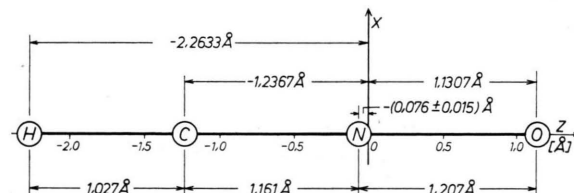


Abb. 4. Koordinaten im Hauptachsensystem und Atomabstände des $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Moleküls. Fehler in den Koordinaten ca. $\pm 0,0010$ Å.

Nachdem die Struktur auf diese Weise festgelegt wurde, kann man die Schwerpunktsbedingung ihrerseits benutzen, um einen Wert für die Stickstoffkoordinate zu berechnen.

Es ergibt sich: $|z_N| = 0,069$ Å.

Die Abweichung zwischen den beiden Bestimmungen beträgt also 0,015 Å. Der Abb. 4 wurde der Mittelwert aus beiden Bestimmungsmethoden zugrunde gelegt.

Das auffallendste Ergebnis dieser Strukturbestimmung ist der kurze C-H-Abstand von 1,027 Å gegenüber Bindungslängen von 1,055 Å bis 1,063 Å, wie sie sonst in Acetylenen und Nitrilen gefunden werden^{14, 15}. Um diesen überraschenden Unterschied in den C-H-Bindungslängen sicherzustellen, wurde noch der C-D-Abstand aus Messungen an $\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ und $\text{D}^{13}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ bestimmt und zu $r(\text{CD}) = 1,026$ Å gefunden. Damit bestätigte sich der extrem kurze C-H-Abstand in der Knallsäure. Über die C-N- und N-O-Abstände können keine vergleichenden Betrachtungen angestellt werden, da beide durch die Unsicherheit der Koordinate des Stickstoffatoms noch zu ungenau sind. Das kann viel-

¹³ J. KRAITCHMAN, Am. J. Phys. **21**, 17 [1953].

¹⁴ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No. 11, The Chemical Society, London, Burlington House, W. 1, 1958.

¹⁵ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956-1959, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London, Burlington House, W. 1, 1965.

leicht in einer späteren Arbeit nachgeholt werden, falls es gelingen sollte, im Millimeterspektrum der Knallsäure die Rotationslinien der Isotopenkombinationen mit dem ^{15}N -Atom aufzufinden.

V. Moleküle in angeregten Schwingungszuständen

Da es sich bei der Knallsäure, wie aus dem Mikrowellenspektrum des Schwingungsgrundzustandes eindeutig hervorgeht, um ein vieratomiges lineares Molekül der Symmetrieklasse $C_{\infty v}$ handelt, liegen fünf Normalschwingungen vor: Drei Valenzschwingungen der Rasse Σ^+ und zwei Knickschwingungen der Rasse Π . Die drei Valenzschwingungen können als CH-Schwingung und als pseudosymmetrische und pseudoasymmetrische CNO-Schwingungen bezeichnet werden. Bei den beiden entarteten Knickschwingungen handelt es sich einmal um die Winkeländerung am C-Atom und zum anderen um die Winkeländerung am N-Atom. In Tab. 3 sind alle Normalschwingungen mit ihren Bezeichnungen zusammengestellt.

Bezeichnung	Wellenzahl cm^{-1}	Rasse	Zuordnung
ν_1	3335	Σ^+	C—H-Valenz
ν_2	2190	Σ^+	pseudo-asymmetrische —CNO-Valenz
ν_3	1251	Σ^+	pseudo-symmetrische —CNO-Valenz
ν_4	—	Π	HCN-Deformation
ν_5	538	Π	CNO-Deformation

Tab. 3. Normalschwingungen der Knallsäure mit Zuordnung nach BECK und FELDL¹¹.

Für den Übergang $J=0 \rightarrow 1$ konnte eine schwache Linie bei 22 866,38 MHz beobachtet werden und, ihrer relativen Intensität zur Hauptlinie entsprechend, den Molekülen im ersten angeregten pseudosymmetrischen Valenzschwingungszustand $\nu_3=1$ zugeordnet werden. Vergleiche dazu Tab. 1.

a) *l*-Typ-Dublett-Aufspaltung für $\nu_4=1$ und $\nu_5=1$

Durch die bei der Rotation auftretenden CORIOLIS-Kräfte kommt es bei angeregten entarteten Knick-

schwingungen ($\nu_4=1$, $\nu_5=1$) in einem linearen Molekül zu einer besonderen Rotations-Schwingungswechselwirkung: Die Wechselwirkungsenergie führt zu einer Aufspaltung der in bezug auf die Quantenzahl l_s des inneren Drehimpulses \mathbf{l}_s entarteten Energieniveaus und läßt die entsprechenden Spektrallinien als Dubletts erscheinen. Eine solche Aufspaltung wurde von HERZBERG¹⁶ in den IR-Spektren von HCN und CO_2 1942 erstmals entdeckt und als *l*-Typ-Dublett-Aufspaltung bezeichnet. In einer Reihe von Arbeiten entwickelten NIELSEN^{17–21} und später AMAT und Mitarbeiter²² eine allgemeine Theorie der Rotations-Schwingungswechselwirkung. Für den Fall eines mehratomigen linearen Moleküls, das sich in einem Π -Schwingungszustand befindet, $\nu_s=l_s=1$ (ν_s =Schwingungsquantenzahl der entarteten Schwingung ν_s , l_s =Quantenzahl des Drehimpulses \mathbf{l}_s , der von der entarteten Knickschwingung ν_s herührt), ergibt diese Theorie eine Aufspaltung $\Delta E_s/h$ der Rotationsterme:

$$(\Delta E_s/h) = (q_s^{(0)}/2) (\nu_s + 1) J(J+1). \quad (4)$$

Die *l*-Typ-Aufspaltungskonstante $q_s^{(0)}$ ist dabei für $l_s=1$ durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$q_s^{(0)} = 2 \frac{B_e^2}{\omega_s} \left[1 + 4 \sum_i (\xi_{si}^{(x)})^2 \frac{\omega_s^2}{\omega_i^2 - \omega_s^2} \right]. \quad (5)$$

Dabei bedeuten:

ω_s = Frequenz der entarteten Normalschwingung ν_s ,

ω_i = Frequenzen der Normalschwingungen mit Ausnahme von ω_s ,

$\xi_{si}^{(x)}$ = CORIOLIS-Parameter des Moleküls, die von den Massen, Dimensionen und harmonischen Kraftkonstanten abhängen,

B_e = Rotationskonstante für den Gleichgewichtszustand.

Ferner ist für das Auftreten der Dubletts zu berücksichtigen, daß der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} nicht kleiner sein darf als der Drehimpuls \mathbf{l}_s um die Kernverbindungsline, d. h. $|\mathbf{J}| \geq |\mathbf{l}_s|$. Zwischen l_s und ν_s besteht noch folgender Zusammenhang:

$$l_s = \nu_s, \quad \nu_s - 2, \dots, -\nu_s. \quad (6)$$

¹⁶ G. HERZBERG, Rev. Mod. Phys. **14**, 219 [1942].

¹⁷ H. H. NIELSEN, Phys. Rev. **60**, 794 [1941].

¹⁸ H. H. NIELSEN, Phys. Rev. **68**, 181 [1945].

¹⁹ H. H. NIELSEN, Rev. Mod. Phys. **23**, 90 [1951].

²⁰ H. H. NIELSEN, J. Phys. Radium **15**, 601 [1954].

²¹ H. H. NIELSEN, Handbuch der Physik, Band XXXVII/1, Atome III — Moleküle I (Springer-Verlag, Berlin 1959), The Vibration-Rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infrared, Seite 277, 278.

²² J. RAMADIER u. G. AMAT, J. Phys. Radium **19**, 915 [1958].

Nach den Auswahlregeln $\Delta l = 0$, $\Delta J = \pm 1$ und $\Delta l = \pm 2$, $\Delta J = 0$ können prinzipiell 2 Arten von Übergängen beobachtet werden:

1. *l*-Typ-Dublett-Rotationsübergänge mit

$$\left. \begin{array}{l} J, l^{(1)} \rightarrow J+1, l^{(1)} \\ J, l^{(2)} \rightarrow J+1, l^{(2)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{diese Übergänge bilden} \\ \text{das Dublett.} \end{array}$$

2. Direkte Übergänge zwischen den Gl. (4) entsprechenden Energieniveaus:

$$J, l^{(1)} \rightarrow J, l^{(2)}.$$

$l^{(1)}$ und $l^{(2)}$ bedeuten die beiden möglichen vektoriellen Einstellungen $+1$ und -1 von \mathbf{l}_s .

Wie schon erwähnt und dargestellt im FORTRAT-Diagramm, Abb. 2, wurden bei der Knallsäure beide Arten von Übergängen für beide entartete Knickschwingungen v_4 und $v_5 = 1$ beobachtet.

b) *l*-Typ-Dublett-Rotationsübergänge

$$J, l^{(1)} \rightarrow J+1, l^{(1)} \text{ und } J, l^{(2)} \rightarrow J+1, l^{(2)}$$

Die Berücksichtigung der in Gl. (4) gegebenen *l*-Typ-Dublett-Aufspaltung $\Delta E_s/h$ modifiziert den Ausdruck für die Absorptionsfrequenz in Gl. (3) zu:

$$f = [2 B_v \pm (q_s^{(0)}/2) (v_s + 1)] (J + 1). \quad (7)$$

In Gl. (7) sind wie in Gl. (3) die Zentrifugalverzerungskorrekturen vernachlässigt worden, da nur ein Rotationsübergang, nämlich $J = 1 \rightarrow 2$, mit zwei *l*-Typ-Dubletts beobachtet wurde. Dies erlaubte die Bestimmung von B_v und $q_s^{(0)}$ für $v_4 = 1$ und $v_5 = 1$. Die Zentrifugalverzerrungsanalyse der *l*-Typ-Dublett-Übergangsserien zeigt, daß kein Beitrag der Zentrifugalverzerrung zur Absorptionsfrequenz beim Übergang $J = 1 \rightarrow 2$ außerhalb der Meßfehler von $\pm 0,05$ MHz zu erwarten ist. Die nach Gl. (7) aus

den Absorptionsfrequenzen (Tab. 1) ermittelten Aufspaltungskonstanten $q_4^{(0)}$ und $q_5^{(0)}$ sind in Tab. 8 aufgeführt.

c) *l*-Typ-Dublett-Übergangsserien $J, l^{(1)} \rightarrow J, l^{(2)}$ und ihre Zentrifugalverzerrung

Die Übergangsfrequenzen innerhalb der aufgespaltenen Niveaus sind in erster Näherung durch Gl. (4) gegeben. Die nach diesem Ausdruck aus den Übergängen $\Delta l = 2$, $\Delta J = 0$ bestimmbaren Aufspaltungskonstanten q_4 und q_5 weisen für die Knallsäure einen deutlichen Gang mit J auf, eine Erscheinung, die ebenfalls im *l*-Typ-Dublett-Spektrum der HCN²³⁻²⁵ und des ClCN²⁶ experimentell gefunden wurde. Theoretisch konnte NIELSEN²⁰ diese Abhängigkeit durch das Auftreten der Zentrifugalverzerrung deuten:

$$\left. \begin{array}{l} f = (q_s/2) (v_s + 1) J(J + 1) \\ q_s = q_s^{(0)} - q_s^{(1)} J(J + 1) \end{array} \right\}, \quad (8)$$

was für $v_s = 1$ ($s = 4, 5$) zu folgendem Ausdruck führt:

$$f = q_s^{(0)} J(J + 1) - q_s^{(1)} [J(J + 1)]^2. \quad (9)$$

Die nach Gl. (9) durchgeführte Zentrifugalverzerrungsanalyse nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab für die Serie $v_5 = 1$ einen mittleren Fehler der gemessenen Frequenzen von $\pm 0,08$ MHz, was deutlich außerhalb der geschätzten experimentellen Unsicherheit von $\pm 0,05$ MHz liegt (vgl. Tab. 4). Auch zeigten die Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Frequenzen ($f_{\text{gem.}} - f_{\text{ber.}}$) einen deutlichen Gang von positiven über negativen nach positiven Abweichungen und

$v_5 = 1$	Aufspaltungs-Konstante ^a $q_5^{(0)}$	P ⁴ -Korrektur $q_5^{(1)}$	P ⁶ -Korrektur berücksichtigt $q_5^{(2)}$	P ⁸ -Korrektur $q_5^{(3)}$	Mittl. Fehler der beob.Freq. $m = \{[v v]/(i - n)\}^{1/2}$
17 Linien, $J = 17-32, 36$	34,63837	$0,16053 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,08
17 Linien, $J = 17-32, 36$	34,63910	$0,16233 \cdot 10^{-3}$	$0,99934 \cdot 10^{-9}$	—	0,03
$v_4 = 1$	$q_4^{(0)}$	$q_4^{(1)}$	$q_4^{(2)}$	$q_4^{(3)}$	$m = \{[v v]/(i - n)\}^{1/2}$
14 Linien, $J = 21-30, 33, 35-37$	23,58075	$0,39298 \cdot 10^{-3}$	—	—	5,70
14 Linien, $J = 21-30, 33, 35-37$	23,65726	$0,56145 \cdot 10^{-3}$	$0,84206 \cdot 10^{-7}$	—	0,37
14 Linien, $J = 21-30, 33, 35-37$	23,67224	$0,61390 \cdot 10^{-3}$	$1,41714 \cdot 10^{-7}$	$0,19898 \cdot 10^{-10}$	0,07

^a Die Aufspaltungskonstanten $q_s^{(0)}$ und $q_s^{(1)}$, die Zentrifugalverzerrungskonstanten $q_s^{(K)}$ und $q_s^{(K)}$ und m sind in MHz angegeben.

Tab. 4. Ergebnisse der Zentrifugalverzerrungsanalyse der *l*-Typ-Dublett-Übergangsserien [$\Delta l = 2$, $\Delta J = 0$] für $v_5 = 1$ und $v_4 = 1$. Molekül: H¹²C¹⁴N¹⁶O.

²³ J. F. WESTERKAMP, Phys. Rev. **93**, 716 [1954].

²⁴ A. MIYAHARA, H. HIRAKAWA u. K. SHIMODA, J. Phys. Soc. Japan **11**, 335 [1956].

²⁵ T. TÖRRING, Z. Physik **161**, 179 [1961].

²⁶ L. YARMUS, Phys. Rev. **105**, 928 [1957].

nicht das zu erwartende statistische Auftreten. Dies deutete darauf hin, daß die Verwendung von P⁴-Zentrifugalverzerrungstermen nicht ausreicht, das Spektrum zu beschreiben. Die Einführung einer P⁶-Zentrifugalverzerrungskorrektur beschreibt das Spektrum für $v_5=1$ mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,03$ MHz, also innerhalb der experimentellen Fehlergrenze, recht befriedigend (vgl. dazu die Tab. 4 und 5).

Jedoch zeigen die Tab. 4 und 6 eindeutig, daß zur Beschreibung der Dublett-Übergangsserie für $v_4=1$ noch ein weiteres Glied der Reihenentwicklung von q_s nach geradzahigen Potenzen von J benötigt wird, bevor die experimentelle Unsicherheit erreicht wird und das Auftreten der Abweichungen ($f_{\text{gem.}} - f_{\text{ber.}}$) statistisch ist. Das Spektrum kann vollständig beschrieben werden durch einen Ausdruck der Form:

$$f = q_s^{(0)} J(J+1) - q_s^{(1)} [J(J+1)]^2 + q_s^{(2)} [J(J+1)]^3 - q_s^{(3)} [J(J+1)]^4, \quad (10)$$

wobei die P⁶- und P⁸-Zentrifugalverzerrungskonstanten $q_s^{(2)}$ und $q_s^{(3)}$ möglicherweise aus der NIELSENSCHEN Theorie folgen, wenn man noch höhere Näherungen benutzt. Das Auftreten solcher Beiträge

mit hohen Potenzen von J (P⁶-Term) zur Rotationsenergie eines linearen Moleküls konnten RAMADIER und AMAT²² theoretisch ableiten.

Eine Zusammenstellung der berechneten und gemessenen Frequenzen für $v_5=1$ und $v_4=1$ findet man in den Tab. 5 und 6. Die zur Berechnung benutzten Konstanten $q_s^{(K)}$ wurden aus den Meßdaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gewonnen und sind in Tab. 7 mit ihren mittleren Fehlern aufgeführt. Tab. 8 gibt den Vergleich zwischen den l -Typ-Aufspaltungskonstanten, wie sie einerseits aus den Serien der l -Typ-Dublett-Übergänge folgen und andererseits aus den l -Typ-Dubletts des Rotationsüberganges $J=1 \rightarrow 2$. Die Übereinstimmung der Konstanten ist innerhalb der Fehlergrenze überraschend gut. Damit ist die Korrespondenz zwischen l -Typ-Dublett-Übergangsserien und l -Typ-Dubletts eindeutig sichergestellt.

Es ist bemerkenswert (vgl. dazu die Tab. 5 und 6), daß für $v_5=1$ und $J=36$ die P⁶-Korrektur nur 0,8% der P⁴-Korrektur beträgt, während sie für denselben Übergang des Schwingungszustandes $v_4=1$ etwa 30% ausmacht. Da in beiden Fällen die Rotationsenergien annähernd die gleichen sind, ist die Ursache für diese bedeutenden Unterschiede in der

J	Berechn. Frequenz ohne Zentrifugal- Korrektur $q_s^{(0)} J(J+1)$ MHz	P ⁴ -Zentrifugal- Korrektur $q_s^{(1)} [J(J+1)]^2$ MHz	P ⁶ -Zentrifugal- Korrektur $q_s^{(2)} [J(J+1)]^3$ MHz	Berechn. Frequenz mit Zentrifugal- Korrektur MHz	Gemessene Frequenz ^a MHz	Abweichung $f_{\text{gem.}} - f_{\text{ber.}}$ MHz
17	10599,57	— 15,20	0,03	10584,39	10584,39	0,00
18	11846,57	— 18,99	0,04	11827,63	11827,64	0,01
19	13162,86	— 23,44	0,06	13139,47	13139,49	0,02
20	14548,42	— 28,63	0,07	14519,86	14519,83	— 0,03
21	16003,27	— 34,65	0,10	15968,72	15968,71	— 0,01
22	17527,39	— 41,56	0,13	17485,95	17485,98	0,03
23	19120,78	— 49,46	0,17	19071,49	19071,48	— 0,01
24	20783,46	— 58,44	0,22	20725,24	20725,25	0,01
25	22515,42	— 68,58	0,27	22447,11	22447,10	— 0,01
26	24316,65	— 79,99	0,35	24237,00	24237,00	0,00
27	26187,16	— 92,77	0,43	26094,82	26094,78	— 0,04
28	28126,95	— 107,03	0,54	28020,46	28020,48	0,02
29	30136,02	— 122,86	0,66	30013,81	30013,86	0,05
30	32214,36	— 140,40	0,80	32074,77	32074,75	— 0,02
31	34361,99	— 159,74	0,98	34203,23	34203,17	— 0,06
32	36578,89	— 181,01	1,18	36399,05	36399,10	0,05
33	38865,07	— 204,35	1,41	38662,13	^b	—
34	41220,53	— 229,87	1,68	40992,35	^b	—
35	43645,27	— 257,71	2,00	43389,56	43389,04	— 0,52 ^c
36	46139,28	— 288,00	2,36	45853,64	45853,64	0,00

^a Die Fehler der gemessenen Frequenzen werden auf $\pm 0,05$ MHz geschätzt.

^b Nicht gemessen.

^c Die Abweichung der Linie mit $J=35$ beruht wahrscheinlich auf einer Fehlmessung. Die Linie wurde in der Analyse nicht berücksichtigt.

Tab. 5. Berechnete und gemessene Frequenzen der l -Typ-Dublett-Übergänge ($\Delta l=2$, $\Delta J=0$) für $v_5=1$ unter Berücksichtigung von P⁴- und P⁶-Zentrifugalverzerrungskorrekturen. Molekül: $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. (Die zur Berechnung benutzten Konstanten sind in Tab. 7 aufgeführt.)

J	Ber. Frequenz ohne Zentrifugal- Korrektur $q_4^{(0)}J(J+1)$ MHz	P ⁴ -Zentrifugal- Korrektur $q_4^{(1)}[J(J+1)]^2$ MHz	P ⁶ -Zentrifugal- Korrektur $q_4^{(2)}[J(J+1)]^3$ MHz	P ⁸ -Zentrifugal- Korrektur $q_4^{(3)}[J(J+1)]^4$ MHz	Ber. Frequenz mit Zentrifugal- Korrektur MHz	Gemessene Frequenz ^a MHz	Abweichung $f_{\text{bem.}} - f_{\text{ber.}}$ MHz
21	10936,58	— 131,03	13,98	— 0,91	10818,61	10818,63	0,02
22	11978,15	— 157,18	18,36	— 1,30	11838,03	11838,10	0,07
23	13067,08	— 187,06	23,84	— 1,85	12902,01	12902,01	0,00
24	14203,34	— 221,01	30,61	— 2,58	14010,37	14010,31	— 0,06
25	15386,96	— 259,37	38,92	— 3,55	15162,95	15162,95	0,00
26	16617,91	— 302,53	49,03	— 4,83	16359,57	16359,44	— 0,13
27	17896,21	— 350,87	61,23	— 6,50	17600,08	17600,06	— 0,02
28	19221,86	— 404,77	75,87	— 8,65	18884,31	18884,34	0,03
29	20594,85	— 464,66	93,32	— 11,40	20212,11	20212,16	0,05
30	22015,18	— 530,97	113,99	— 14,89	21583,32	21583,37	0,05
31	23482,86	— 604,12	138,34	— 19,27	22997,81	^b	—
32	24997,89	— 684,59	166,88	— 24,74	24455,44	^b	—
33	26560,25	— 772,83	200,17	— 31,53	25956,05	25956,11	0,06
34	28169,97	— 869,35	238,81	— 39,90	27499,53	27499,82	0,29 ^c
35	29827,02	— 974,63	283,48	— 50,15	29085,72	29085,63	— 0,09
36	31531,43	— 1089,20	334,91	— 62,64	30714,49	30714,45	— 0,05
37	33283,17	— 1213,59	393,89	— 77,76	32385,71	32385,77	0,06

^a Die Fehler der gemessenen Frequenzen werden auf $\pm 0,08$ MHz geschätzt.

^b Nicht gemessen.

^c Die Abweichung der Linie mit $J=34$ beruht wahrscheinlich auf einer Fehlmessung. Die Linie wurde bei der Analyse nicht berücksichtigt.

Tab. 6. Berechnete und gemessene Frequenzen der l -Typ-Dublett-Übergänge ($\Delta l=2$, $\Delta J=0$) für $v_4=1$ unter Berücksichtigung von P⁴-, P⁶- und P⁸-Zentrifugalverzerrungskorrekturen. Molekül: H¹²C¹⁴N¹⁶O. (Die zur Berechnung benutzten Konstanten sind in Tab. 7 aufgeführt.)

$v_5=1$	$q_5^{(0)} = (34,6391 \pm 0,0001)$ MHz
	$q_5^{(1)} = (0,1623 \pm 0,0002) \cdot 10^{-3}$ MHz
	$q_5^{(2)} = (1,00 \pm 0,11) \cdot 10^{-9}$ MHz
$v_4=1$	$q_4^{(0)} = (23,6722 \pm 0,0009)$ MHz
	$q_4^{(1)} = (0,6139 \pm 0,0032) \cdot 10^{-3}$ MHz
	$q_4^{(2)} = (0,1417 \pm 0,0034) \cdot 10^{-6}$ MHz
	$q_4^{(3)} = (0,199 \pm 0,012) \cdot 10^{-10}$ MHz

Tab. 7. Aufspaltungskonstanten und Zentrifugalverzerrungskonstanten der l -Typ-Dublett-Übergänge ($\Delta l=2$, $\Delta J=0$) für $v_5=1$ und $v_4=1$. Molekül: H¹²C¹⁴N¹⁶O.

Aus den Serien	Aus den Dubletts
$q_4^{(0)} = (23,6722 \pm 0,0009)$ MHz	$q_4^{(0)} = (23,67 \pm 0,05)$ MHz
$q_5^{(0)} = (34,6391 \pm 0,0001)$ MHz	$q_5^{(0)} = (34,62 \pm 0,05)$ MHz

Tab. 8. Vergleich zwischen den l -Typ-Aufspaltungskonstanten bestimmt aus den Serien der l -Typ-Dublett-Übergänge ($\Delta l=2$, $\Delta J=0$) und den l -Typ-Dubletts ($\Delta l=0$, $\Delta J=1$) des Rotationsüberganges $J=1 \rightarrow 2$ für $v_4=1$ und $v_5=1$. Molekül: H¹²C¹⁴N¹⁶O.

Zentrifugalverzerrung wohl in den verschiedenen Knickschwingungspotentialen und ihren Anharmonizitäten zu suchen. Unter der bis jetzt gemachten, aber noch nicht näher begründeten Annahme, daß die l -Typ-Dublett-Übergangsserie mit $q_5^{(0)} = 23,67$ MHz dem Schwingungszustand $v_4=1$ zuzuordnen

ist, überrascht es nicht, daß diese Schwingung, als HCN-Knickschwingung die höheren Zentrifugalverzerrungsterme benötigt, denn die größeren Amplituden und Anharmonizitäten von Knickschwingungen, an denen ein H-Atom beteiligt ist, sind bekannt. Im Falle der Blausäure (HCN) treten noch größere Zentrifugalverzerrungsterme auf, was im nachfolgenden kurz gezeigt werden soll.

d) P⁶-Zentrifugalverzerrungskonstanten in den l -Typ-Dublett-Übergangsserien der HCN und DCN

Das l -Typ-Dublett-Spektrum für $v_2=1$ beider Moleküle wurde bisher lediglich mit einer P⁴-Korrektur von TÖRRING²⁵ beschrieben, ebenso wie das des ClCN von YARMUS²⁶. Nur für den Fall, daß $v_2=3$ ist, fand TÖRRING, daß die Einführung eines P⁶-Gliedes notwendig wird. Wir haben aber auch die von TÖRRING angegebenen, gemessenen Frequenzen für $v_2=1$ der Moleküle HCN und DCN einer Zentrifugalverzerrungsanalyse unter Berücksichtigung der P⁶-Terme unterzogen, deren Ergebnisse in Tab. 9 zusammengefaßt sind. Es zeigte sich deutlich, daß die beiden Spektren nur mit diesen P⁶-Gliedern innerhalb der experimentellen Unsicherheiten von $\pm 0,04$ MHz wiedergegeben werden können. Dabei wurden für H¹²C¹⁴N folgende Konstanten und ihre

$v_2 = 1$	Aufspaltungs- Konstante $q_2^{(0)}$	P ⁴ -Korrektur berücksichtigt $q_2^{(1)}$	P ⁶ -Korrektur $q_2^{(3)}$	Mittlerer Fehler der beobacht. Frequenz. $m = \{[v v]/(i - n)\}^{1/2}$
	MHz	MHz	MHz	MHz
H¹²C¹⁴N				
11 Linien, $J = 1 - 10, 12$	224,4778	$0,2670 \cdot 10^{-2}$	—	0,07
11 Linien, $J = 1 - 10, 12$	224,4741	$0,2589 \cdot 10^{-2}$	$-0,3796 \cdot 10^{-6}$	0,03
D¹²C¹⁴N				
9 Linien, $J = 4 - 12$	186,1902	$0,2186 \cdot 10^{-2}$	—	0,10
9 Linien, $J = 4 - 12$	186,1955	$0,2301 \cdot 10^{-2}$	$0,5348 \cdot 10^{-6}$	0,03

Tab. 9. Ergebnisse der Zentrifugalverzerrungsanalyse der *l*-Typ-Dublett-Übergangsserien ($\Delta l=2$, $\Delta J=0$) für $v_2=1$. Moleküle: H¹²C¹⁴N und D¹²C¹⁴N (nach Messungen von TÖRRING²⁵).

mittleren Fehler bestimmt:

$$\begin{aligned} q_2^{(0)} &= 224,4741 \pm 0,0010 \text{ MHz,} \\ q_2^{(1)} &= (0,2589 \pm 0,0020) \cdot 10^{-2} \text{ MHz,} \\ q_2^{(2)} &= -(0,380 \pm 0,093) \cdot 10^{-6} \text{ MHz} \end{aligned}$$

und für D¹²C¹⁴N:

$$\begin{aligned} q_2^{(0)} &= 186,1955 \pm 0,0009 \text{ MHz,} \\ q_2^{(1)} &= (0,2301 \pm 0,0018) \cdot 10^{-2} \text{ MHz,} \\ q_2^{(2)} &= (0,535 \pm 0,084) \cdot 10^{-6} \text{ MHz.} \end{aligned}$$

Beide Zentrifugalverzerrungskonstanten $q_2^{(1)}$ und $q_2^{(2)}$ für HCN und DCN sind um fast eine Größenordnung größer als die entsprechenden Konstanten der Serie $v_4=1$ der HCNO. Es ist deshalb zu vermuten, daß auch bei der HCN, sofern Übergänge mit $J \cong 30$ gemessen wären, P⁸-Zentrifugalverzerrungsterme benötigt würden.

e) Zuordnung der *l*-Typ-Dublett-Übergangsserien

Wegen der hohen Zentrifugalverzerrungseffekte, die im Spektrum für $v_4=1$ vorkommen, wurde im Abschnitt c) vermutet, daß die eingangs vorgenommene Zuordnung korrekt ist. Den wichtigsten Hinweis für die Richtigkeit dieser Vermutung ergaben die relativen, experimentell beobachteten Intensitäten. Für das Dublett und die Serie mit $q_s^{(0)} = 34,64$ MHz fanden wir die relative Intensität 3 bezogen auf das Dublett und die Serie mit $q_s^{(0)} = 23,67$ MHz. Man muß also entsprechend der BOLTZMANN-Verteilung $q_4^{(0)} = 23,67$ MHz der höherfrequenten Schwingung ν_4 und $q_5^{(0)} = 34,64$ MHz der tieferfrequenten Schwingung ν_5 zuordnen.

BECK und FELDL¹¹ geben nun für ν_5 den Wert von 538 cm^{-1} an. Die Normalschwingung ν_4 wurde allerdings bis jetzt noch nicht beobachtet. Andererseits geben TOWNES und SCHAWLOW¹² eine allgemeine Regel an, wie die Aufspaltungskonstante $q_s^{(0)}$ mit der

Rotationskonstanten und der Frequenz der zugehörigen Schwingung verknüpft ist:

$$q_s^{(0)} = f \cdot B_e^2 / \omega_s, \quad (11)$$

wobei $f \approx 2,6$ ist.

Wir haben diese Formel an 15 Beispielen geprüft, wobei die drei Konstanten $q_s^{(0)}$, B_e und ω_s sich über große Bereiche erstreckten und worunter sich nicht nur lineare Moleküle befanden, sondern auch symmetrische Kreisel. Das Ergebnis war, daß der Faktor f maximal den Wert von 2,9 annahm. Wenn man nun $q_5^{(0)}$ zu 538 cm^{-1} in Beziehung setzt, erhält der Faktor f den ungewöhnlich hohen Wert von 4,1. Es besteht zunächst kein Grund anzunehmen, daß diese in so vielen Fällen bewährte Regel bei der HCNO durchbrochen sein soll. Es liegt vielmehr näher, die Frequenz von 538 cm^{-1} der Schwingung ν_4 zuzuordnen. Dann wird $f=2,9$ und fügt sich ohne Sonderstellung in die Reihe der übrigen Moleküle ein.

Auch andere Gründe sprechen dafür, daß die HCN-Deformationsschwingung so tief liegen könnte: Bei der HCN liegt sie bei 711 cm^{-1} , wobei zu berücksichtigen ist, daß das Molekül nur aus drei Massen besteht. Beim $\text{F}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ²⁷, das in der Massenverteilung der Knallsäure näher steht, ist die Frequenz der analogen Schwingung trotz der starren Acetylenbindung schon auf 650 cm^{-1} abgesunken. Es erscheint daher durchaus möglich, daß die HCN-Knickschwingung der HCNO den niederen Wert von 538 cm^{-1} erreichen kann, wenn an die Stelle der Acetylen- oder der Nitrilbindung ein weicherer Bindungstyp tritt. Ein solcher „weicherer“ Bindungstyp kann im Falle der CN-Bindung mit fünfbindigem Stickstoff vorliegen. Nach analogen

²⁷ J. K. TYLER u. J. SHERIDAN, Proc. Chem. Soc. London **1960**, 119.

Überlegungen sollte ν_5 , also die Deformations-schwingung der CNO-Gruppe, zwischen 330 und 400 cm^{-1} zu erwarten sein. Dann würde auch für diese Schwingung f zwischen 2,6 und 2,9 liegen. Wir würden aus vorgenannten Gründen also annehmen, daß die Frequenz von 538 cm^{-1} der Schwingung ν_4 , der HCN-Deformation zuzuordnen ist, und daß die Schwingung ν_5 , die CNO-Deformation, noch nicht beobachtet wurde^{27a}.

Der Versuch, unter Anwendung der NIELSENSchen Formel für die P^4 -Korrektur^{21, 28}

$$q_s^{(1)} = q_s^{(0)} (B_e / \omega_s)^2 \quad (12)$$

$q_4^{(1)}$ und $q_5^{(1)}$ abzuschätzen, führte zu einem eindeutigen Widerspruch zur Theorie. Die Beziehung (12) ergibt für höhere Schwingungsfrequenzen kleinere P^4 -Zentrifugalverzerrungskonstanten. Gefunden wurde aber, daß der Wert von $q_s^{(1)}$ der höherfrequenten Schwingung fast viermal größer ist als der der tieferfrequenten Schwingung:

$q_4^{(1)} = 0,6139 \cdot 10^{-3} \text{ MHz}$, $q_5^{(1)} = 0,1623 \cdot 10^{-3} \text{ MHz}$. Abgesehen von der Art der Abhängigkeit der Konstanten von der Schwingungsfrequenz ist auch ihr Zahlenwert nicht mit Gl. (12) in Einklang zu bringen: Für $\omega_s = 538 \text{ cm}^{-1}$ z. B. wäre nach NIELSEN

$$q_4^{(1)} (\text{ber.}) = 0,012 \cdot 10^{-3} \text{ MHz},$$

was nur 1/50 des tatsächlich ermittelten Wertes darstellt.

VI. ^{14}N - und ^{17}O -Kernquadrupolhyperfeinstruktur

Im Gegensatz zu HCN, CH_3CN , BrCN oder H_3N , alles Moleküle, die eine Kernquadrupolkopplungskonstante $e q Q (^{14}\text{N})$ von ungefähr $-4,0 \text{ MHz}$ haben²⁹, zeigt die Knallsäure $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ keine Hyperfeinstruktur des Rotationsüberganges $J=0 \rightarrow 1$, die einer ^{14}N -Quadrupolkopplungskonstanten ähnlicher Größenordnung zuzuordnen wäre. Der Versuch, den Übergang $J=0 \rightarrow 1$ mit höchster Auflösung (1 kHz Rechteckmodulation und phasempfindlicher Gleichrichtung) zu beobachten, ergab nur eine Linienbreite Δf der schärfsten, erhaltenen Linie bei 10^{-4} Torr von 215 kHz. Eine Auflösung

dieser nicht mehr ganz symmetrischen Linie in ein Triplett gelang nicht. Es wurde lediglich beobachtet, daß nach der höherfrequenten Seite hin der Fuß der Linie etwas breiter und asymmetrischer wurde, was auf die Existenz des ^{14}N -Quadrupols mit schwacher Kopplung schließen läßt. Versucht man eine Konturanalyse dieser Linie durchzuführen unter der Annahme, daß die drei möglichen Quadrupolkomponenten je 120 kHz Linienbreite besitzen, dann läßt sich der Betrag von $e q Q (^{14}\text{N})$ zu $\leq 0,3 \text{ MHz}$ abschätzen. Dies bedeutet, daß die elektronische Umgebung des ^{14}N -Kerns in der Knallsäure völlig anders ist als die Elektronenanordnung in der HCN oder den Cyaniden. Eine Bestätigung dieses Befundes kann aus den bis jetzt beobachteten $e q Q$ -Werten für ^{14}N -Kerne einiger mit der Knallsäure isoelektronischer Moleküle abgeleitet werden. Für das zentrale Stickstoffatom der in Tab. 10 aufgeführten Moleküle ergeben sich ähnliche Werte von ca. 0,3 MHz, während die endständigen Quadrupolkkerne eine Kopplungskonstante von etwa $-1,0 \text{ MHz}$ aufweisen. (Für den $^{14}\text{N}-(\text{H})$ -Stickstoffkern wurden positive Werte für die Kopplungskonstante gefunden.) Es ist also anzunehmen, daß der zentrale ^{14}N -Kern in der Knallsäure von einer ähnlichen Elektronenstruktur umgeben ist wie die entsprechenden Stickstoffkerne in Distickstoffmonoxid und Stickstoffwasserstoffsäure.

Molekül	N-(H)	N (Mitte)	N (Ende)	Ref.
$\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	+ 2,00	—	—	a
$\text{H}-\text{N}=\text{N} \equiv \text{N}$	+ 4,85	$ eqQ \leq 0,7$	- 1,35	b
$\text{O}=\text{N} \equiv \text{N}$	—	- 0,27	- 1,03	c, d
$\text{O}=\text{N} \equiv \text{C}-\text{H}$	—	$ eqQ \leq 0,3$	—	e

a R. KEWLEY, K. V. L. N. SASTRY u. M. WINNEWISSER, J. Mol. Spectr. **10**, 418 [1963].

b R. A. FORMAN u. D. R. LIDE JR., J. Chem. Phys. **39**, 1133 [1963].

c A. G. SMITH, H. RING, W. V. SMITH u. W. GORDY, Phys. Rev. **73**, 633 [1949].

d D. K. COLES, E. S. ELYASH u. J. G. GORMAN, Phys. Rev. **72**, 971 [1947].

e Diese Arbeit.

Tab. 10. Kernquadrupol-Kopplungskonstanten $e q Q$ der ^{14}N -Kerne ($I=1$) in 4 isoelektronischen Molekülen in MHz.

Für das Knallsäuremolekül $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ wurde die Quadrupol-Hyperfeinstruktur des Überganges $J=0 \rightarrow 1$ durch den ^{17}O -Kern ($I=5/2$, 0,037% im natürlichen Vorkommen) als Triplett beobachtet. Die

^{27a} Private Mitteilung von BECK und Mitarbeiter bei der Korrektur: Nach den neuesten IR-Messungen zeigt die Knallsäure im Bereich 225 bis 380 cm^{-1} tatsächlich Absorptionsbanden. Die Interpretation und Zuordnung dieser Banden ist jedoch noch nicht abgeschlossen. Ferner konnte bei der DCNO eine Bande bei 422 cm^{-1} beobachtet werden, die

der DCN-Knickschwingung ν_4 zugeordnet werden könnte, was obige Zuordnung bei der HCNO auf Grund der Frequenzverschiebung von ν_4 bestätigen würde.

²⁸ H. H. NIELSEN, Phys. Rev. **78**, 296 [1950].

²⁹ C. H. TOWNES u. B. P. DAILEY, J. Chem. Phys. **17**, 782 [1949].

drei Komponenten konnten mit Hilfe der eingangs erwähnten „Dekaden-Sweep-Technik“ nachgewiesen und aufgelöst werden. Eine Reproduktion des Oszillogramms und der berechneten Quadrupolaufspaltung ist in Abb. 5 wiedergegeben. Sowohl die relativen Intensitäten als auch die relativen Frequenzabstände der Komponenten untereinander gestatten, folgende Zuordnung vorzunehmen:

$$J=0 \rightarrow 1, \quad \begin{array}{ll} F=5/2 \rightarrow 5/2: & 22\,301,40 \text{ MHz}, \\ F=5/2 \rightarrow 7/2: & 22\,304,00 \text{ MHz}, \\ F=5/2 \rightarrow 3/2: & 22\,305,10 \text{ MHz}. \end{array}$$

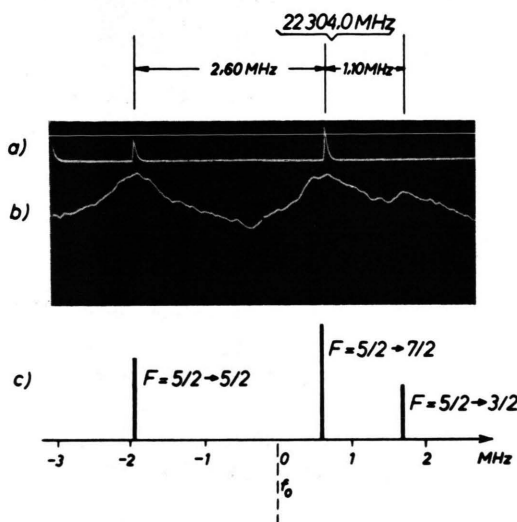


Abb. 5. Beobachtete und berechnete ^{17}O -Hyperfeinstruktur des Überganges $J=0 \rightarrow 1$ von $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ ($I=5/2$). (a) Frequenzmarken, (b) beobachtet, (c) berechnet mit $e q Q = -12,31 \text{ MHz}$.

Mit dieser Zuordnung berechnet sich die unverschobene Linie zu $\nu_0 = (22\,303,38 \pm 0,10) \text{ MHz}$ und für die Quadrupolkopplungskonstante erhält man

$$e q Q(^{17}\text{O}) = -(12,31 \pm 0,12) \text{ MHz}.$$

Dieser Wert ist überraschend groß, denn am einzigen uns bekannten Beispiel eines linearen Moleküls, dem COS, wurde eine ^{17}O -Kernquadrupolkopplungskonstante von $-1,32 \text{ MHz}$ ³⁰ gefunden. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die völlig andersartige Bindung des Sauerstoffatoms in der Knallsäure.

³⁰ S. GESCHWIND, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **55**, 751 [1952].

³¹ a) T. W. DAKIN, W. E. GOOD u. D. K. COLES, *Phys. Rev.* **71**, 640 [1947]. b) R. G. SHULMAN u. C. H. TOWNES, *Phys. Rev.* **77**, 500 [1950]. c) J. N. SHOOLERY u. A. H. SHARBAUGH, *Phys. Rev.* **82**, 95 [1951].

³² S. A. MARSHALL u. J. WEBER, *Phys. Rev.* **105**, 1502 [1957].

³³ W. GORDY, W. V. SMITH u. R. F. TRAMBARULO, *Microwave Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1953, Seite 159.

VII. Stark-Effekt und Dipolmoment der Knallsäure im Schwingungsgrundzustand

Für die STARK-Effektmessungen des Überganges $J=0 \rightarrow 1$ wurde die normale X-Band-STARK-Zelle benutzt. Die Messungen wurden mit einem Videoempfangssystem durchgeführt, das, wie bereits beschrieben, die Beobachtung der Absorptionslinie ohne STARK-Modulation ermöglicht, und damit die Fehlerquellen der Rechteckamplitudenmessung für die Feldstärkeermittlung eliminiert. Es konnte somit ein statisches Feld benutzt werden. Abb. 6 gibt einen Eindruck von der Intensität der Knallsäurelinie $J=0 \rightarrow 1$ mit Videoempfangstechnik.

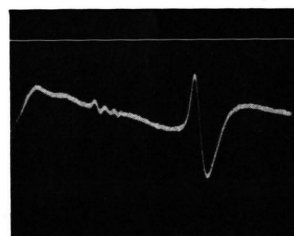


Abb. 6. Oszillogramm des Überganges $J=0 \rightarrow 1$ ($\nu=22\,938,07 \text{ MHz}$) von HCNO, aufgenommen mit der Videoempfangstechnik.

Zur Eichung des Spektrometers und zur Bestimmung des Elektrodenabstandes (Zellkonstante) wurde der STARK-Effekt des Überganges $J=0 \rightarrow 1$ des $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ genau gemessen. OCS wurde als Eichmolekül gewählt, da sein Rotationsspektrum frei von jeglicher Hyperfeinstruktur ist und das Dipolmoment von verschiedenen Arbeitsgruppen^{31, 32} mit hoher Präzision gemessen wurde. Wir haben für unsere Zellkonstantenbestimmung den Wert $\mu = (0,7124 \pm 0,0002) \text{ Debye}$ für das Dipolmoment des OCS benutzt, wie er von MARSHALL und WEBER³² angegeben wird.

Wie unter VI gezeigt wurde, ist die Kernquadrupolkopplung des zentralen Stickstoffkernes zu schwach, um eine beobachtbare Hyperfeinstruktur des Überganges $J=0 \rightarrow 1$ zu erzeugen. Damit kann man für die nachfolgenden Betrachtungen den ^{14}N -Quadrupol vernachlässigen.

Die Aufspaltung der Rotationsenergieniveaus im elektrischen Felde für das lineare Molekül HCNO ist gegeben durch die Standardformel für den STARK-Effekt 2. Ordnung³³. Für das vorliegende Experiment waren die Elektroden so angeordnet, daß das angelegte STARK-Feld parallel zum elektrischen Vektor der Mikrowellenstrahlung war. Es sind deshalb

nur Übergänge mit $\Delta M = 0$ erlaubt. Die Frequenzverschiebung „STARK-Linie – ungestörte Linie“ für den Übergang $J = 0 \rightarrow 1$ ist gegeben durch³³:

$$\Delta f_{(J=0 \rightarrow 1)} = \frac{8}{15} \frac{(\mu \cdot E)^2}{h^2 \cdot f_0}. \quad (13)$$

Trägt man Δf als Funktion von E^2 (Quadrat der Feldstärke) auf, so ergibt Gl. (13) eine Gerade mit der Steigung S :

$$S_{(J=0 \rightarrow 1)} = \frac{d(\Delta f)}{d(E^2)} = \frac{8}{15} \frac{\mu^2}{h^2 \cdot f_0}. \quad (14)$$

In Abb. 7 sind die Funktionen $\Delta f = f(E^2)$ für das Eichmolekül OCS und das zu untersuchende Molekül HCNO aufgetragen. Das Verhältnis der beiden Steigungen gestattet, das Dipolmoment der Knall-

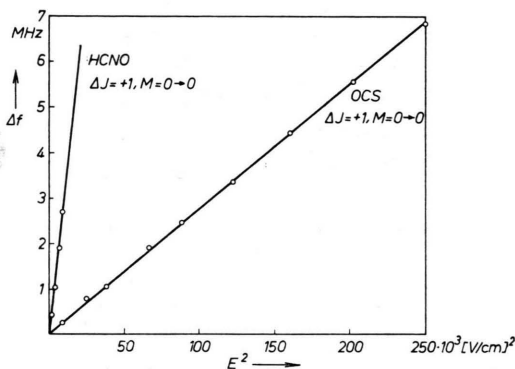


Abb. 7. STARK-Effekt der linearen Moleküle HCNO und OCS am Übergang $J = 0 \rightarrow 1$.

säure zu ermitteln. Für die Knallsäure ergibt sich nach diesem Verfahren und unter Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die Ausgleichsgerade ein Dipolmoment von

$$\mu = (3,06 \pm 0,15) \text{ Debye.}$$

Die Knallsäure hat damit fast das gleiche Dipolmoment wie die Blausäure, für das GHOSH, TRAMBARULO und GORDY³⁴ einen Wert von $(3,00 \pm 0,02)$ Debye angegeben. Die isomere HNCO hingegen hat nach den neuesten Messungen von WHITE und COOK³⁵

am Rotationsübergang $3_{03} \rightarrow 4_{04}$ eine Dipolmomentkomponente μ_a von $(1,613 \pm 0,002)$ Debye. Damit findet die lineare Anordnung der Atome in der Knallsäure entsprechend der natürlichen Reihenfolge im Periodensystem der Elemente auch von dieser Seite ihre Bestätigung.

VIII. Zur Ausgleichsrechnung

Die in Abschnitt V beschriebene Methode der Zentrifugalverzerrungsanalyse stellt mathematisch den Ausgleich vermittelnder Beobachtungen dar. Die ausgeglichenen Unbekannten (die Konstanten $q_s^{(K)}$), die als Lösungen des Systems der Normalgleichungen erhalten werden, hängen von den Beobachtungen (gemessenen Frequenzen) ab. Sie sind wie diese stochastische Variable, haben einen Mittelwert und Fehler. Der mittlere Fehler m_n einer ausgeglichenen Unbekannten $q_s^{(K)}$ ist durch folgende Beziehung gegeben³⁶:

$$m_n = m \cdot (p_n)^{-1/2}, \quad (15)$$

$$\text{dabei bedeutet } m = [v v] / (i - n)^{1/2} \quad (16)$$

der mittlere Fehler der Beobachtungen f_i (Frequenzen) mit

$[v v]$ = Fehlerquadratsumme in GAUSSscher Schreibweise,

i = Gesamtzahl der Beobachtungen,

n = Anzahl der zu bestimmenden Unbekannten,

$i - n$ = Zahl der Freiheitsgrade.

Die statistischen Gewichte p_n ergeben sich nach ZURMÜHL³⁶ als die reziproken Diagonalglieder der Kehrmatrix des Normalgleichungssystems. Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Fehler sind die mittleren Fehler m_n der ausgeglichenen Unbekannten $q_s^{(K)}$.

Wir danken Herrn Professor Dr. W. ZEIL für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Institut durchführen zu können. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die wertvolle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Ferner gilt unser Dank dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt. — Frau Dr. BRENDA WINNEWISSER danken wir für interessante und anregende Diskussionen. — Ganz besonders haben wir zu danken Herrn Dozent Dr. WOLFGANG BECK in München für seine wertvollen Hinweise zur Darstellung der Knallsäure.

³⁴ S. N. GHOSH, R. TRAMBARULO u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **21**, 308 [1953].

³⁵ K. J. WHITE u. R. L. COOK, J. Chem. Phys. **46**, 143 [1967].

³⁶ R. ZURMÜHL, Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1965.