

Mikrowellenspektrum, interne Rotation, Struktur und Dipolmoment von Methylchloroform

R. HOLM, M. MITZLAFF und H. HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. 23 a, 307–311 [1968]; eingegangen am 14. November 1967)

The microwave spectrum of several symmetric and asymmetric top isotopic species of CH_3CCl_3 has been studied in the region from 8 to 40 GHz. A least squares analysis of the rotational constants gave the following structural parameters:

$$\begin{aligned} d_{\text{C}-\text{C}} &= (1.541 \pm 0.001) \text{ \AA}, \\ d_{\text{C}-\text{Cl}} &= (1.7712 \pm 0.0008) \text{ \AA}, \\ d_{\text{C}-\text{H}} &= (1.090 \pm 0.002) \text{ \AA}, \\ \angle \text{H}-\text{C}-\text{H} &= (110.04 \pm 0.25)^\circ, \\ \angle \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} &= (109.39 \pm 0.25)^\circ. \end{aligned}$$

A dipole moment of $\mu = (1.755 \pm 0.015) \text{ D}$ has been derived from the investigation of the Stark effect of the transition $J=4 \rightarrow 5$ of $\text{CH}_3\text{CCl}_3^{35}$. From intensity measurements the barrier to internal rotation is estimated to be $(1740 \pm 300) \text{ cal/mol}$. An analysis of the spectrum of $\text{CH}_2\text{DCCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$ shows conclusively that methylchloroform in its equilibrium configuration has the methyl group staggered with respect to the CCl_3 -group. It could be shown that there exist two torsional isomers gauche and anti with specific microwave spectra.

Symmetrische Kreisel des Typs CH_3CX_3 , CH_3SiX_3 sind für $\text{X}=\text{F}$ ausführlich untersucht worden^{1, 2}, während für $\text{X}=\text{Cl}$ nur spärliche, für $\text{X}=\text{Br}$ gar keine Messungen vorliegen. Dabei ergeben sich für $\text{X}=\text{Cl}$ verschiedene Vorteile. Die beiden Isotope des Chlors bieten die Möglichkeit, ohne Isotopenanreicherung mehrere Rotationskonstanten zu gewinnen. Eine genaue Lokalisierung der H- und C-Atome kann jedoch auch hier nur durch D- bzw. C¹³-Substitution erfolgen. Bei CH_3CF_3 kann Fluor nicht durch ein Isotop ersetzt werden, so daß es nicht möglich ist, die Gleichgewichtskonfiguration der CH_3 -Gruppe gegenüber der CF_3 -Gruppe zu ermitteln. Dies kann jedoch für CH_3CCl_3 geschehen durch Untersuchung des Spektrums von z. B. $\text{CH}_2\text{DCCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$. Das Hinderungspotential der inneren Drehbarkeit kann prinzipiell nach zwei Methoden³ bestimmt werden: einmal nach der Intensitätsmethode durch Vergleich der Intensitäten eines Rotationsüberganges der symmetrischen Spezies und der zugehörigen Torsionssatelliten, zum anderen durch Ausmessen von Aufspaltungen einzelner Linien der asymmetrischen Spezies. Eine Schwierigkeit gegenüber den Fluor-Verbindungen tritt durch das Quadrupolmoment der Chlorkerne auf. Jedoch ist die dadurch

verursachte Aufspaltung für $J > 5$ kaum noch aufzulösen, so daß nur eine geringe Verschiebung des Linienmaximums bleibt. Für CHCl_3 , CFCl_3 konnten diese Verschiebungen und die Aufspaltung für niedrige J -Werte in guter Übereinstimmung mit dem Experiment theoretisch behandelt werden⁴. Mit Hilfe der Formeln aus⁴ läßt sich der Einfluß der Quadrupolkerne auch bei CH_3CCl_3 abschätzen.

Von Methylchloroform wurden bisher nur zwei Rotationslinien von $\text{CH}_3\text{CCl}_3^{35}$ vermessen: der Übergang $J = 7 \rightarrow 8$ von GORDY⁵ und der Übergang $J = 4 \rightarrow 5$ von ZEIL⁶. Um Übereinstimmung zwischen den daraus hergeleiteten Rotationskonstanten zu erhalten, wäre eine unerwartet große Zentrifugal- aufweitungskonstante D_J anzunehmen. Weniger häufige Isotopenkombinationen wurden damals wegen zu geringer Nachweisempfindlichkeit des Spektrographen nicht untersucht.

I. Experimentelles

Die Messungen wurde mit einem Stark-Mikrowellenspektrographen mit 20 kHz Rechteckmodulation im Frequenzbereich von 8 bis 40 GHz ausgeführt. Als Strahlungsquellen dienten frequenzstabilisierte Rückwärtswellenoszillatoren der Firmen CSF und Siemens. Die

¹ L. F. THOMAS, J. S. HEEKS u. J. SHERIDAN, Z. Elektrochem. 61, 935 [1957].

² J. SHERIDAN u. W. GORDY, J. Chem. Phys. 19, 965 [1951].

³ Vgl. z. B. C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. 31, 841 [1959], und die dort angegebene Literatur.

⁴ A. A. WOLF, Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta 1966.

⁵ S. N. GOSH, R. TRAMBARULO u. W. GORDY, J. Chem. Phys. 20, 605 [1952].

⁶ W. ZEIL, Z. Elektrochem. 60, 752 [1956].



Ungenauigkeit in der Frequenzmessung beträgt 100 bis 200 kHz. Die Amplitude der Rechteckspannung war kleiner als 300 V/cm außer für einige Linien der asymmetrischen Spezies. Es wurde meist bei -75°C , jedoch zur Bestimmung des Hinderungspotentials auch bei höherer Temperatur gearbeitet. Die Linien der häufigen Isotopenkombinationen waren oberhalb 30 GHz so intensiv, daß bei Drucken von unter 10^{-2} Torr gemessen werden konnte. Als Substanzen wurden verwendet: CH_3CCl_3 von der Firma Fluka, CH_2DCCl_3 von der Firma Roth-Chemie, Karlsruhe (Dr. Müller von der Haegen).

II. Spektren und Dipolmoment

Von den symmetrischen Spezies wurden 9 Übergänge vermessen (Tab. 1). Bei den Übergängen mit niedrigem J scheint die Rotationskonstante entgegen der üblichen Tendenz abzunehmen. Die gleiche Erscheinung wurde auch bei anderen symmetrischen Kreiseln mit drei Quadrupolkernen beobachtet. Nach WOLF⁴ gehört die intensivste Linie für aufgelöste Quadrupolhyperfeinstruktur zu $K = 2$. Sie ist gegenüber der ungestörten Rotationslinie um den Betrag

$$f_Q = \frac{-3(J^2 + 19J + 30) e \cdot g \cdot Q \cdot \cos \alpha}{(2J+2)(2J+3)(2J+4)(2J+5)}$$

Molekül	$J \rightarrow J + 1$	ν_{gem}	B'	$\nu_{\text{gem}} - f_Q$
$\text{CH}_3\text{CCl}_3^{35}$	$3 \rightarrow 4$	18978,170	2372,271	18979,497
	$4 \rightarrow 5$	23723,040 *	2372,304	23724,008
	$5 \rightarrow 6$	28467,372	2372,281	28468,275
	$6 \rightarrow 7$	33211,630	2372,259	33212,252
	$7 \rightarrow 8$	37955,522 **	2372,225	37955,888
$\text{CH}_3\text{CCl}_3^{37}$	$5 \rightarrow 6$	27328,800	2277,400	27329,571
	$6 \rightarrow 7$	31884,016	2277,430	31884,336
	$7 \rightarrow 8$	36438,680	2277,418	36439,026
	$8 \rightarrow 9$	40993,370	2277,409	40993,630
$\text{CH}_2\text{DCCl}_3^{35}$	$6 \rightarrow 7$	32414,280	2315,31	
	$7 \rightarrow 8$	37045,346	2315,33	
$\text{CH}_2\text{DCCl}_3^{37}$	$6 \rightarrow 7$	31140,720	2224,32	
	$7 \rightarrow 8$	35588,940	2224,30	

Tab. 1. Absorptionsfrequenzen der symmetrischen Spezies (alle Angaben in MHz).
* ZEIL: $23\ 735,0 \pm 1,0$ (s. Anm. 6); ** GORDY: $37\ 955,88 \pm 0,4$ (s. Anm. 5).

Übergang	$\text{CH}_3\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$		$\text{CH}_3\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$	
	ν_{ber}	ν_{gem}	ν_{ber}	ν_{gem}
$6_{52} \rightarrow 7_{62}$	32799,329	32799,588	32357,561	32356,794
$6_{42} \rightarrow 7_{52}$	32618,201	32618,187	32175,992	32175,822
$6_{33} \rightarrow 7_{43}$	32724,037	32724,282	32281,446	32280,894
$6_{43} \rightarrow 7_{53}$	32744,768	32745,171	32302,693	32303,235
$6_{24} \rightarrow 7_{34}$	32747,865	32748,504	32305,645	
$6_{34} \rightarrow 7_{44}$	32748,585	32753,058	32306,397	32306,370
$6_{15} \rightarrow 7_{25}$	32754,016	32753,058	32311,863	
$6_{25} \rightarrow 7_{35}$	32754,026	32753,058	32311,875	32312,838

Tab. 2. Absorptionsfrequenzen der asymmetrischen Spezies (alle Frequenzen in MHz).

verschoben. Dabei ist α der Winkel $\angle \text{Cl} - \text{C} - \text{Cl}$. Berücksichtigt man diese Korrektur mit dem Wert $e \cdot g \cdot Q = -77,9$ MHz von CHCl_3^{35} bzw. einer Annahme von $e \cdot g \cdot Q = -60$ MHz für Cl^{37} , so lassen sich die Spektren mit folgenden Rotations- und Zentrifugalaufweitungskonstanten beschreiben:

$$\text{CH}_3\text{CCl}_3^{35}: \quad B_0 = 2372,502 \text{ MHz}, \\ D_J = (2,02 \pm 0,12) \text{ kHz},$$

$$\text{CH}_3\text{CCl}_3^{37}: \quad B_0 = 2277,497 \text{ MHz}, \\ D_J = (0,45 \pm 0,09) \text{ kHz}.$$

Diese Konstanten wurden dann zur Strukturbestimmung (s. Abschnitt III) herangezogen.

Tab. 2 enthält die Absorptionsfrequenzen der asymmetrischen Spezies

$$\text{CH}_3\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}^{37} \quad \text{und} \quad \text{CH}_3\text{CCl}^{35}\text{Cl}_2^{37}.$$

Die Werte ν_{ber} sind mit den in Tab. 5 angegebenen Konstanten berechnet. Die Substanzen $\text{CH}_2\text{DCCl}_3^{35}$ und $\text{CH}_2\text{DCCl}_3^{37}$ verhalten sich in guter Näherung ($\alpha = 0,96$) wie symmetrische Kreisel mit der Rotationskonstanten $(A + B)/2$. Deshalb sind die entsprechenden Frequenzen und Konstanten noch in Tab. 1 aufgeführt.

Beim Übergang $J=4 \rightarrow 5$ von $\text{CH}_3\text{CCl}_3^{35}$ wurde der Stark-Effekt aufgelöst und das Dipolmoment aus der Verschiebung des vierten (intensivsten) Satelliten zu

$$\mu = (1,755 \pm 0,015) \text{ D}$$

bestimmt. Wie aus den Linienverschiebungen $\Delta\nu$ in Tab. 3 hervorgeht, ist der Stark-Effekt bei diesen Feldstärken linear. Der gefundene Wert stimmt mit dem früheren Messungen aus der Dielektrizitätskonstanten des Dampfes ($\mu=1,77 \text{ D}$ bzw. $1,79 \text{ D}$)^{7,8} gut überein.

E [V/cm]	434,8	543,5	652,2
$\Delta\nu$ [MHz]	25,560	31,872	38,568
μ [D]	1,753	1,749	1,763

Tab. 3. Dipolmomentmessung am 4. Stark-Satelliten des Überganges $J=4 \rightarrow 5$ von $\text{CH}_3\text{CCl}_3^{35}$.

III. Struktur

Zu einer genauen Strukturuntersuchung nach der Methode von KRAITCHMAN⁹ fehlen die Untersuchungen an C^{13} -substituierten Molekülen. Im natürlichen Isotopengemisch konnte keine entsprechende Linie mit Sicherheit zugeordnet werden. Deshalb wurden die Strukturparameter in Tab. 4 durch Anpassung an die gemessenen Rotationskonstanten gewonnen. Die mit diesen Strukturparametern berechneten Rotationskonstanten sind den gemessenen Werten in Tab. 5 gegenübergestellt. Größere Abweichungen treten nur bei den C-Konstanten der asymmetrischen Spezies auf, die jedoch nur aus der Analyse von μ_b -Übergängen genau bestimmt werden können.

GORDY⁵ war bei seiner Strukturbestimmung davon ausgegangen, daß die Struktur der CCl_3 -Gruppe

Molekül		gemessen	berechnet**
$\text{CH}_3\text{CCl}_3^{35}$	B_0	2372,502	2372,472
$\text{CH}_3\text{CCl}_3^{37}$	B_0	2277,497	2277,546
	A	2370,12	2370,563
$\text{CH}_3\text{CCl}_3^{35}\text{Cl}^{37}$	B	2311,07*	2311,028
	C	1690,88	1679,128
	A	2338,29	2338,867
$\text{CH}_3\text{CCl}^{35}\text{Cl}^{37}$	B	2279,75*	2279,435
	C	1676,17	1648,645
$\text{CH}_2\text{DCCl}_3^{35}$	$\frac{A+B}{2}$	2315,31	2315,391
$\text{CH}_2\text{DCCl}_3^{37}$	$\frac{A+B}{2}$	2224,32	2224,281

Tab. 5. Rotationskonstanten (in MHz) von CH_3CCl_3 . * Beste Anpassung an die gemessenen Spektren (s. Tab. 2). — ** Mit folgenden Parametern: $d_{\text{C}-\text{H}} = 1,09 \text{ \AA}$, $d_{\text{C}-\text{C}} = 1,541 \text{ \AA}$, $d_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,77123 \text{ \AA}$, $\angle \text{C}-\text{C}-\text{H} = 108,90^\circ$, $\angle \text{C}-\text{C}-\text{Cl} = 109,55^\circ$. Das Spektrum von $\text{CH}_2\text{DCCl}_3^{35}\text{Cl}^{37}$ wurde zur Strukturbestimmung nicht herangezogen.

der von CHCl_3 und die der CH_3 -Gruppe der von CH_4 entspricht. Mit diesen Annahmen konnte er aus der von ihm gemessenen Rotationskonstanten einen C—C-Abstand von $1,55 \text{ \AA}$ errechnen. Die Struktur der CCl_3 -Gruppe weist nach unseren Rechnungen tatsächlich nur geringe Unterschiede gegenüber CHCl_3 auf. JEN und LIDE¹⁰ konnten für den Fall des Chloroforms die Methode von KRAITCHMAN anwenden, die prinzipiell kleinere Bindungslängen als die Anpassungsmethode liefert. Dagegen weicht die Struktur der CH_3 -Gruppe etwas von der von CH_4 ab. Bei der Anpassung ergeben sich zwei fast äquivalente Möglichkeiten: entweder ist der C—H-Abstand zu verkürzen oder der Winkel $\angle \text{C}-\text{C}-\text{H}$ zu verkleinern. SHERIDAN¹ entschied sich bei CH_3CF_3 für den ersten Weg, während wir einen Mittelweg einschlugen.

Parameter	r_0	Daten aus ⁵	CH_3CF_3^1	CHCl_3^{10}
$d_{\text{C}-\text{H}}$	A	$1,090 \pm 0,002$	1,093	1,078
$d_{\text{C}-\text{C}}$	A	$1,541 \pm 0,001$	1,55	1,492
$d_{\text{C}-\text{Cl}}$	A	$1,7712 \pm 0,0008$	1,767	1,758
$\angle \text{H}-\text{C}-\text{H}$ °		$110,04 \pm 0,25$	109,47	109,50
$\angle \text{C}-\text{C}-\text{H}$ °		$108,90 \pm 0,25$		
$\angle \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ °		$109,39 \pm 0,25$	110,41	111,30
$\angle \text{C}-\text{C}-\text{Cl}$ °		$109,55 \pm 0,25$		

Tab. 4. Struktur von Methylchloroform.

⁷ R. H. WISWALL u. C. P. SMYTH, J. Chem. Phys. **9**, 356 [1941].

⁸ A. A. MARYOTT, M. E. HOBBS u. P. M. GROSS, J. Am. Chem. Soc. **63**, 659 [1941].

⁹ J. KRAITCHMAN, Am. J. Phys. **21**, 17 [1953].

¹⁰ M. JEN u. D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **36**, 2525 [1962].

IV. Interne Rotation und Gleichgewichtslage

Die Spektren der asymmetrischen Spezies lassen sich mit den angegebenen Rotationskonstanten nach dem Modell des starren asymmetrischen Kreisels berechnen. Bei unseren Messungen haben wir bisher keine Aufspaltung infolge der inneren Drehbarkeit beobachtet. Zur Bestimmung des Hinderungspotentials blieb daher nur die ungenauere Intensitätsmethode.

Dem Satelliten im ersten angeregten Torsionszustand entspricht für $\text{CH}_3\text{CCl}_3^{35}$ eine Rotationskonstante von $B_1 = 2369,52$ MHz, für $\text{CH}_3\text{CCl}_3^{37}$ eine Rotationskonstante von $B_1 = 2274,91$ MHz.

Im ersten Fall ist der Satellit in zwei Linien mit einer Frequenzdifferenz von knapp 6 MHz aufgespalten, während er bei $\text{CH}_3\text{CCl}_3^{37}$ nur aus einer Linie mit einer Halbwertsbreite von etwa 4 MHz besteht. Nach der Theorie von KOEHLER und DENNISON¹¹ ist eine Aufspaltung des Torsionssatelliten in zwei Linien zu erwarten, wenn eine leichte Gruppe (CH_3) gegen eine schwere (CCl_3) Torsionsschwingungen ausführt. Ein solcher Fall wurde von SHERIDAN und GORDY² an CH_3SiF_3 ausführlich untersucht.

Bei $\text{CH}_3\text{CCl}_3^{35}$ sind die Intensitäten beider Linien des aufgespaltenen Satelliten zu addieren, um das gleiche Intensitätsverhältnis von Rotationsübergang im Torsionsgrundzustand zum ersten Satelliten wie für $\text{CH}_3\text{CCl}_3^{37}$ zu erhalten. Um bei den bekannten

Schwierigkeiten eines Intensitätsvergleiches in der Mikrowellenspektroskopie grobe Fehler zu vermeiden, wurde ein Mittelwert aus Messungen bei verschiedenen Übergängen und Temperaturen gebildet. Es ergab sich:

$$V_3 = (1740 \pm 300) \text{ cal/mol.}$$

Der Wert ist niedriger als das Ergebnis thermodynamischer Messungen (2700 cal/mol)¹². Diese Diskrepanz ist bei der Ungenauigkeit beider Methoden nicht überraschend.

Sind die gegeneinander drehbaren Gruppen beide asymmetrisch, z. B. bei $\text{CH}_2\text{DCCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$, so hängen die Trägheitsmomente des Moleküls von der gegenseitigen Orientierung dieser Gruppen ab. Es ist somit möglich zu entscheiden, ob die Gleichgewichtslage eine gedeckte oder gestaffelte Konstellation ist. In jedem Fall gibt es noch zwei weitere Möglichkeiten: Für die gedeckte Konstellation kann D entweder über Cl^{37} (I) (statistisches Gewicht 1) oder über einem Cl^{35} (II) (statistisches Gewicht 2) liegen; für die gestaffelte Konstellation ist D entweder Cl^{37} benachbart — schiefe (gauche) Stellung (statistisches Gewicht 2) — oder es steht ihm gegenüber — gerade (anti) Stellung (statistisches Gewicht 1) —. Beim Vorliegen einer Konstellation als Gleichgewichtslage sollte sich ein Rotationsübergang als Überlagerung zweier Spektren mit dem Intensitäts-

Übergang	gestaffelt	ν_{gemessen}	Int.	II	gedeckt
	gauche	anti			I
$6_{52} \rightarrow 7_{62}$		32037,566	32039,136	w	32033,621
$6_{52} \rightarrow 7_{62}$	32013,382		32014,485	m	32015,402
$6_{15} \rightarrow 7_{25} \}$		31977,203	31976,700		31977,209
$6_{25} \rightarrow 7_{35} \}$					
$6_{34} \rightarrow 7_{44}$	31972,832		31973,400	s *	31972,540
$6_{24} \rightarrow 7_{34}$	31972,344		31972,410		31972,345
$6_{15} \rightarrow 7_{25} \}$		31971,336			31971,407
$6_{25} \rightarrow 7_{35} \}$					
$6_{34} \rightarrow 7_{44}$		31963,517	31967,130		31964,105
$6_{24} \rightarrow 7_{34}$		31961,966	31963,500	m *	31962,662
$6_{33} \rightarrow 7_{43}$	31953,936		31953,006	m	31952,332
$6_{42} \rightarrow 7_{52}$	31864,847		31866,810	m	31859,695
$6_{42} \rightarrow 7_{52}$		31794,514	31795,200	w	31802,285

* Maxima bei fast konstanter Absorption

A	MHz	2310,489	2319,898	2311,272	2318,697
B	MHz	2259,313	2250,431	2258,616	2251,459
C	MHz	1673,156	1672,280	1672,560	1673,473
α		0,839	0,785	0,835	0,792

Tab. 6. Übergang $J=6 \rightarrow 7$ von $\text{CH}_2\text{DCCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$ (alle Frequenzen in MHz).

¹¹ J. S. KOEHLER u. D. M. DENNISON, Phys. Rev. **57**, 1006 [1940].

¹² T. R. RUBIN, B. H. LEVEDAHL u. D. M. YOST, J. Am. Chem. Soc. **66**, 279 [1944].

verhältnis 1 : 2 ergeben. Die Unterschiede in den Rotationskonstanten der beiden Konstellationen sind so gering, daß sie sich erst bei den Übergängen $6_{52} \rightarrow 7_{62}$, $6_{42} \rightarrow 7_{52}$ deutlich bemerkbar machen.

In Tab. 6 sind den gemessenen Linien die Frequenzen, die für die vier Fälle auf Grund der r_0 -Struktur (s. Tab. 5) berechnet wurden, gegenübergestellt. Es geht daraus klar hervor, daß nur die gestaffelte Konstellation als Gleichgewichtslage in Frage kommt und daß das Hinderungspotential hoch genug ist, um einen raschen Wechsel der Wasserstoffatome von einem Potentialminimum zum anderen zu verhindern. Ein H-Atom bleibt solange in einer Potentialmulde, daß zwei Torsionsisomere, schief und gerade, nachgewiesen werden konnten.

Wir möchten Herrn Dr. H. REHLING, Farbwerke Hoechst A.G., für die Aufnahme einiger Massenspektren und Herrn Dipl.-Chem. J. VON JOUANNE für die Aufnahme eines NMR-Spektrums danken. — Die Rechnungen wurden auf der hauseigenen Rechenanlage ZUSE Z 23 durchgeführt. Den dafür zuständigen Mitarbeitern des Instituts danken wir für ihre Hilfsbereitschaft. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die großzügige Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln zu besonderem Dank verpflichtet. Schließlich möchten wir der Merck Foundation Dank abstatthen, daß sie bei der Gründung unserer Mikrowellengruppe Mittel für die apparative Ausrüstung zur Verfügung gestellt hat.

Dispersionskurven für Anthracen, Tetracen, para-Terphenyl, trans-Stilben und Plastikszintillator NE 102 A

R. W. AMBERGER und A. FLAMMERSFELD

II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 23 a, 311—314 [1968]; eingegangen am 7. November 1967)

A new method of determining the thickness of transparent platelets ($5-100 \mu$) was combined with OBREIMOW's interferometric method of measuring refractive indices. The dispersion of the refractive indices of anthracene, tetracen, p-terphenyl, trans-stilbene, and plastic scintillator was determined in the visible and near ultraviolet spectral range.

OBREIMOW et al.¹ geben interferometrisch gemessene Dispersionskurven für Anthracen an. Bei einer direkten Messung von n_X mit einem Refraktometer erhielten die Autoren¹ von dem interferometrisch bestimmten Wert eine unerklärliche systematische Abweichung von ungefähr 1%.

WOLF² nahm bei verschiedenen Temperaturen Interferenzspektren an Anthracenplättchen auf. Bei der Auswertung übernimmt er zur Anpassung seiner Dispersionskurven Werte von OBREIMOW et al. nach WINCHELL³. WOLF berichtet von einer guten Übereinstimmung seiner Meßwerte mit denen von EICHIS⁴. EICHIS hat ihre Dispersionskurven für Anthracen aber ebenfalls an Meßwerte von OBREIMOW et al. angepaßt.

PLÜCKEBAUM⁵ bestimmte Dispersionskurven n_Y und n_Z für Anthracen nach der Prismenmethode an

einem geeignet zugeschnittenen und orientierten Einkristall. Seine Meßergebnisse, ungefähr 1% kleiner als die von OBREIMOW et al. angegebenen, sind in Abb. 2 und Tab. 1 der vorliegenden Arbeit mit aufgenommen worden.

1. Meßverfahren

Interferenzerscheinungen infolge Fresnelscher Beugung an der Kante transparenter Plättchen können nach OBREIMOW⁶ zur Bestimmung von Dispersionskurven verwendet werden. In kohärentem weißen Licht werden diese Interferenzen in der Umgebung der geometrischen Schattenlinie der Plättchenkante erst durch Spektralzerlegung sichtbar. Es werden so Interferenzspektren erhalten, in denen z. B. die Maxima bei Wellenlängen λ liegen, die durch Gl. (1)

¹ I. W. OBREIMOW, A. F. PRITCHOT'KO u. I. W. RODNIKOWA, Zhur. Eksp. Teoret. Fiz. **18**, 409 [1948].

² H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **13 a**, 414 [1958].

³ A. N. WINCHELL, Optical Properties of Organic Compounds, 2. Aufl., Academic Press Inc., New York 1954.

⁴ A. YU. EICHIS, Zhur. Eksp. Teoret. Fiz. **20**, 471 [1950].

⁵ W. PLÜCKEBAUM, unveröffentlicht.

⁶ I. W. OBREIMOW, Anwendung der Fresnelschen Beugung für physikalische und technische Messungen, Moskau 1945 (russ.).