

Kompressibilität des flüssigen Äthylens ist insofern bemerkenswert, als die Modellvorstellungen für einfache Flüssigkeiten zu einer gleichmäßigen Abnahme von β_T mit zunehmendem Druck führen. Eine Analyse von publizierten Kompressibilitätsdaten verschiedener Flüssigkeiten hat jedoch gezeigt, daß in einer ganzen Reihe von Fällen bei der Auftragung von β_T gegen p ein Wendepunkt auftritt. In einigen Fällen kann man innerhalb des Bereichs, für den Messungen vorliegen, sogar mehrere derartige Wendepunkte beobachten (Abb. 2).

Im Rahmen der Gittertheorie des flüssigen Zustands kann die isotherme Kompressibilität in zwei Anteile aufgeteilt werden. Der geometrische Anteil β_{geom} ist durch die Verringerung der intermolekularen Abstände bedingt, während der „strukturelle Anteil“ β_{str} Strukturumwandlungen berücksichtigt, die bei zunehmendem Druck auftreten können. Für den geometrischen Anteil ist ein Verlauf in Abhängigkeit von dem Druck zu erwarten, der im wesentlichen von der Form des intermolekularen Abstoßungs-Potentials abhängt. Die Auftragung von β_{geom} gegen p sollte daher monoton und ohne Wendepunkte verlaufen. Der strukturelle Anteil β_{str} dagegen wird in Druckbereichen, bei denen durch

Unterschreiten eines kritischen Wertes des den Molekülen zur Verfügung stehenden Volumens Strukturumwandlungen auftreten, Extremwerte oder Wendepunkte aufweisen. Hierbei kann es sich auch um den Übergang einer Translationsbewegung in eine intermolekulare Schwingung oder einer Rotationsbewegung in eine Torsionsschwingung handeln. Man würde erwarten, daß in diesen Fällen die aufgewendete molare Kompressionsarbeit in der Größenordnung von $\frac{1}{2} NkT$ pro Freiheitsgrad liegt. Dies ist auch der Fall.

Die Existenz verschiedener flüssiger Phasen wurde bisher lediglich bei nematischen und smektischen Flüssigkeiten beobachtet. Diese Erscheinungen beschränken sich allerdings auf Flüssigkeiten, die aus größeren Molekülen mit einem ganz bestimmten Aufbau bestehen. Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, daß auch bei Flüssigkeiten, die aus relativ einfachen unpolaren Molekülen bestehen, Struktureffekte auftreten können, die sich im Kompressibilitäts-Verlauf bemerkbar machen.

Herrn Professor HAUL bin ich für die Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Mittel zu Dank verpflichtet.

Elektrisches Dipolmoment und Mikrowellenrotationspektrum von SiS

J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN und T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1422—1423 [1969]; eingegangen am 15. Juli 1969)

Stark effect measurements on pure rotational transitions of SiS are described. Measurements on the ground vibrational state of the most abundant molecule resulted in the following electric dipole moment:

$$^{28}\text{Si}^{32}\text{S}: \mu_0 = (1,73 \pm 0,06) \text{ D.}$$

Due to improved resolution and sensitivity of the spectrometer, the rotational spectrum was measured in more detail and with greater accuracy than previously. The derived rotational constants, Y_{01} , Y_{11} , Y_{21} , and Y_{02} , are reported.

Zuvor haben wir über die Messungen des elektrischen Dipolmoments und des Rotationspektrums von GeO und GeS¹ sowie von PbO, PbS, SnO und SnS² berichtet. Durch die vorliegende Arbeit werden die Untersuchungen in der Klasse der (IV/VI)-Verbindungen fortgesetzt. Die von uns beschriebenen Absorptionzellen¹ wurden wiederverwendet.

Zur Bestimmung des elektrischen Dipolmoments wurde in der heizbaren Absorptionzelle die Stark-Komponente $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$ des ²⁸Si³²S im Schwingungsgrundzustand beobachtet. Spannungen zwischen 540 und 720 V ergaben Linienverschiebungen von 0,54 bis 1,05 MHz

gegenüber dem ungestörten Übergang. Zur Eichung der Geometrie der Zelle wurde wieder der Übergang $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$ des ¹³³Cs¹⁹F (Dipolmoment $\mu_0 = 7,8839(9) \text{ D}^3$ benutzt.

Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Tab. 1 aufgeführt. Der angegebene Fehler des Mittelwertes enthält den Fehler der Eichung und Spannungsmessung sowie den Fehler der Frequenzmessung. Zur Kontrolle wurden auch Messungen in der Molekülstrahlordnung¹ am Übergang $J, |M| = 1,1 \rightarrow 2,2$ durchgeführt, deren Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit dem in Tab. 1 angegebenen Mittelwert sind. Nach Fertigstellung der Dipolmomentmessung wurde uns eine Arbeit von MURTY und CURL⁴ über die Bestimmung des elektrischen Dipolmoments von PbS, SnS und SiS bekannt. Zwischen ihren und unseren Resultaten für PbS und SnS bestehen — wie schon in ² erwähnt —

$\mu(\text{D})$	$\mu(\text{D})$
1,69	1,75
1,67	1,73
1,68	1,77
1,70	1,75
1,78	1,69
1,79	1,71
1,77	
Mittelwert	
$\mu = (1,73 \pm 0,06) \text{ D}$	

Tab. 1. Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments des ²⁸Si³²S im Schwingungsgrundzustand am Rotationsübergang $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$. Als Eichsubstanz diente CsF.

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Dr. J. HOEFT, II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstr. 20.

¹ J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN, R. TISCHER, T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **24 a**, im Druck.

² J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN, R. TISCHER, T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **24 a**, im Druck.

³ A. J. HEBERT, F. J. LOVAS, C. A. MELENDRES, C. D. HOLLOWELL, T. L. STORY, Jr., u. K. STREET, Jr., J. Chem. Phys. **48**, 2824 [1968].