

Zusammenfassung

Es wird von Messungen der Spektren zweiwertiger Kupferionen in Lösungen berichtet. Bei Lösung von Kupfersulfat (Hydrat und Anhydrid) und Kupfertetraaminsulfat in Glycerin zeigen sich bei Abkühlung auf 90 °K vier bzw. sechs Hyperfeinstrukturlinien neben der bestehen bleibenden starken Hauptlinie. Diese stehen in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die H₂O-Gruppen hauptsächlich ionisch, die NH₃-Gruppen hauptsächlich kovalent an das zentrale Cu-Ion gebunden sind. Die Linienbreite der Hauptlinie nimmt mit abnehmender Temperatur ab, so daß auch in Lösungen die Spin – Gitter-Relaxation die gleiche Temperatur-

abhängigkeit wie in Kristallen aufweist. Die starke Abnahme der Linienbreite mit zunehmender Konzentration spricht für starke Austauschwechselwirkung.

Dem Direktor des physikalischen Instituts der Technischen Hochschule München, Herrn Prof. Dr. GEORG JOOS, danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Leider hat Herr Prof. Joos die Veröffentlichung nicht mehr erlebt, da er am 20. 5. 1959 unerwartet verstorben ist. Wir danken ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Deutschen Wissenschaftlichen Komitee der Research Corporation New York für die Bereitstellung von Mitteln.

Zum Stark-Effekt der Mikrowellen-Absorptionslinie des Methanols bei 19 967,3 MHz

VON HELMUT DREIZLER UND HEINZ DIETER RUDOLPH

Institut für physikalische Chemie der Universität
Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 14 a, 758 [1959]; eingegangen am 28. Juli 1959)

Wir haben den linearen STARK-Effekt der Absorptionslinie des Methanols bei 19 967,3 MHz experimentell untersucht. IVASH und DENNISON¹ berechneten den STARK-Effekt-Aufspaltungskoeffizienten B dieser Linie theoretisch zu $B = 22$ MHz/e. s. E., wobei

$$\Delta\nu = B M E \quad \text{ist;}$$

($\Delta\nu$ Frequenzablage des STARK-Satelliten in MHz, M magnetische Quantenzahl, E elektrische Feldstärke in elektrostatischen Einheiten).

Die experimentelle Untersuchung wurde mit einem Mikrowellenspektrographen mit STARK-Effekt-Rechteck-Modulation von 10,6 kHz durchgeführt. Die STARK-Feldstärke wurde dabei von 0 bis ca. 150 V/cm variiert ohne erkennbare Abweichung von der Linearität des STARK-Effekts. Aus 119 Frequenzmessungen der STARK-Satelliten bei verschiedenen Feldstärken wurde der Aufspaltungskoeffizient zu

$$B = 21,5_2 \text{ MHz/e. s. E.}$$

bestimmt. Die Frequenzmessung erfolgte dabei mit der Mikrowellen-Frequenzdekade FD 3 der Firma Schomandl K.G., München. Die Dekade liefert eine *kontinuierlich*

veränderliche quartzgenaue Meßfrequenz, die verzerrt und mit der zu messenden Frequenz gemischt wird; die Differenzfrequenz wird in einem schmalbandigen Verstärker zu Rastermarken verarbeitet, die mit wählbarem Markenabstand und in geeigneter Lage dem Bild der Absorptionslinie überlagert werden können. Die Meßgenauigkeit ist besser als 0,1 MHz. So konnten wir auch die Frequenz der untersuchten Linie um eine Dezimale genauer angeben als IVASH und DENNISON¹.

Außerdem haben wir die Berechnung des Aufspaltungskoeffizienten B bis zur zweiten Näherung getrieben. BURKHARD und DENNISON² nähern das CH₃OH-Molekül durch das Modell eines asymmetrischen Kreiseis mit innerer gehinderter Rotation an und stellen die Elemente der Energiematrix auf. Wir haben diese unter Verwendung der nach IVASH und DENNISON¹ verbesserten Molekülparameter für die Störungsrechnung benutzt und erhielten in erster Näherung $B = 22,26$, in zweiter Näherung $B = 21,88$ MHz/e. s. E. Die Abweichung von 1,5% vom experimentellen Wert dürfte einerseits durch das vereinfachte Molekülmodell, andererseits durch die begrenzte Genauigkeit der Messung der STARK-Feldstärke bedingt sein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für personelle und sachliche Unterstützung und Herrn Prof. Dr. W. MAIER, in dessen Abteilung wir die vorstehende Untersuchung durchgeführt haben.

¹ E. V. IVASH u. D. M. DENNISON, J. Chem. Phys. **21**, 1804 [1954].

² D. G. BURKHARD u. D. M. DENNISON, Phys. Rev. **84**, 408 [1951].

