

KIVELSON und WILSON⁶ angegebenen Ausdrückes für die Zentrifugalverzerrungskorrekturen asymmetrischer Kreisel und der unten in der letzten Spalte von Tab. 2 angegebenen Zentrifugalstörungen bei höheren Quantenzahlen J , läßt sich abschätzen, daß diese Korrekturen bei $J = 3 \rightarrow 4$ Linien innerhalb der Fehlergrenze liegen. Tieferen Frequenzbereiche waren uns experimentell nicht zugänglich.

Für die Trägheitsmomente $I_a^0 = h/8\pi^2 A^0$ usw. ergibt sich [in atomaren Masseneinheiten $\cdot \text{Å}^2$]

$$\begin{aligned} I_a^0 &= 126,0_1 \text{ aMe } \text{Å}^2, \\ I_b^0 &= 393,7_8 \text{ aMe } \text{Å}^2, \\ I_c^0 &= 518,8_7 \text{ aMe } \text{Å}^2. \end{aligned}$$

Das Planaritätskriterium A^0 beträgt

$$A^0 = -0,9 \text{ aMe } \text{Å}^2.$$

Diese geringfügige Abweichung vom ebenen Molekül ist auf Nullpunktsschwingungen zurückzuführen. Außerdem kann eine kleine Unebenheit durch die unvermeidlichen Meßfehler vorgetäuscht werden.

II

Tab. 2 zeigt einige R-Zweig-Übergangsfrequenzen bei höherer Drehimpulskonstanten J vom Nitrobenzolmolekül im Schwingungsgrundzustand. Die mit den oben ermittelten Rotationskonstanten berechneten Frequenzen des starren Moleküls weichen jetzt merklich von den experimentellen Werten ab. Die Größe der Differenzen liegt außerhalb der Fehlergrenzen und ist als Zentrifugalverzerrungseinfluß verständlich. Die Anpassung der 6 Konstanten in der schon erwähnten Formel⁶ mit Hilfe der Meßwerte gelang nicht, weil nur R-Übergänge vorlagen und damit der Rang des linearen Gleichungs-

Rotations- übergang $J_{K-1, K_1} \rightarrow J'_{K-1, K'1}$	experimentelle Werte Frequenz [MHz]	Fehler [MHz]	Frequenz d. starren Rotators [MHz]	Differenz [MHz]
$7_{2,6} \rightarrow 8_{2,7}$	17765	± 2	17767	- 2
$*7_{3,5} \rightarrow 8_{3,6}$	18239	± 6	18228	
$*7_{4,4} \rightarrow 8_{4,5}$			18233	
$*7_{5,3} \rightarrow 8_{5,4}$	18200	± 4	18187	+ 13
$*7_{6,2} \rightarrow 8_{6,3}$	18160	± 5	18159	+ 1
$*7_{6,1} \rightarrow 8_{6,2}$			18142	0
$*7_{7,1} \rightarrow 8_{7,2}$	18142	± 4	18142	
$*7_{7,2} \rightarrow 8_{7,3}$			18142	
$8_{0,8} \rightarrow 9_{0,9}$	18572	± 2	18587	- 15
$9_{2,7} \rightarrow 10_{2,8}$	23985	± 3	23973	+ 12
$9_{4,5} \rightarrow 10_{4,6}$	22972	± 3	22948	+ 24
$9_{4,6} \rightarrow 10_{4,7}$	22883	± 3	22865	+ 18

Tab. 2. Zum Einfluß der Zentrifugalverzerrungen.

systems sich als praktisch um 1 kleiner als die Zahl der Unbekannten erwies. Die direkte Koeffizientenberechnung nach der Theorie von KIVELSON und WILSON^{6,7} scheitert an der unzureichenden Kenntnis der Normalenschwingungen des Moleküls.

Ein großer Teil der Rotationslinien liegt wegen der geringen Asymmetrie ($\alpha \approx -0,8$) ziemlich dicht beieinander und ist im Hinblick auf die große Linienbreite, die zahlreichen Satelliten und die unterschiedlichen Zentrifugalstörungen schwer zu isolieren und z. Tl. unsicher zuzuordnen. Einige solcher Linien sind in Tab. 2 aufgenommen und durch einen Stern * gekennzeichnet.

⁶ D. KIVELSON u. E. B. WILSON, J. Chem. Phys. **20**, 1575 [1952].
⁷ D. KIVELSON u. E. B. WILSON, J. Chem. Phys. **21**, 1229 [1953].

Overhauser-Abagam-Effekt am $(\text{SO}_3)_2\text{NO}^-$ -Radikal in mittleren Magnetfeldern

Von W. MÜLLER-WARMUTH und P. PARIKH

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz (Z. Naturforsch. **15 a**, 86—87 [1960]; eingegangen am 18. Dezember 1959)

Wie zuerst OVERHAUSER¹ und in allgemeinerer Form ABAGAM² vorausgesagt haben, läßt sich in paramagnetischen Substanzen vielfach eine beträchtlich verstärkte Kernmagnetisierung erzielen, wenn man die Elektronenresonanz sättigt. Die Einstrahlung der elektronischen Spinsresonanzfrequenz kann nämlich über die Hyperfeinwechselwirkung die Kernspinrelaxation beeinflussen und zu einer starken Verschiebung des Gleichgewichtes führen. Das hat bei einem gleichzeitig durchgeföhrten Kernresonanzexperiment eine wesentliche Steigerung der Signalamplitude zur Folge.

Das in wässriger Lösung als freies Radikalion vorliegende Kaliumnitrosodisulfonat, $\text{K}_2(\text{SO}_3)_2\text{NO}$, besitzt eine auch in schwachen Magnetfeldern gut aufgelöste Hyperfeinstruktur. Die einzelnen Energieniveaus wurden nach der BREIT-RABI-Formel berechnet und in Abb. 1 dargestellt. Durch Wechselwirkung der Protonenspins des Lösungsmittels mit den Elektronenspins des paramagnetischen Ions tritt der OVERHAUSER-ABAGAM-Effekt auf, wenn man einzelne Elektronenübergänge sättigt. ABAGAM, COMBRISSON und SOLOMON³ sowie LANDESMAN⁴ haben das für die im Grenzfall starker Magnetfelder erlaubten Übergänge 1—6, 2—5 und 3—4 (vgl. Abb. 1) gezeigt. Im sehr schwachen Magnetfeld erhielten die Erstgenannten bei Sättigung des Übergangs 1—6 eine außerordentlich starke dynamische Kernmagnetisierung. Bei einer Einstrahlung der im „schwachen Feld“ von 2 Oe zwischen 55 und 60 MHz liegenden Elektronenresonanzübergänge 1—6, 2—6 und 2—5/3—6 konnten BÉNÉ und Mitarbeiter⁵ Vergröße-

¹ A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. **92**, 411 [1953].

² A. ABAGAM, Phys. Rev. **98**, 1729 [1955].

³ A. ABAGAM, J. COMBRISSON u. J. SOLOMON, C. R. Acad. Sci., Paris **245**, 157 [1957].

⁴ A. LANDESMAN, C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 1538 [1958].

⁵ J. M. ROCARD, D. ROUX, A. ERBEA u. G. BÉNÉ, Archives des Sciences de Genève **11**, 288 [1958].