

der Feldstärke theoretisch zu erwarten ist und das bei ähnlichen Untersuchungen an anderen Salzen im allgemeinen auch experimentell bestätigt wird. Der Wert $b/c = 0,17 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$ wurde den Meßergebnissen für kleine H_c angepaßt. Im vorliegenden Fall zeigt aber die gemessene Kurve bei hohen Feldstärken charakteristische Abweichungen von der theoretisch zu erwartenen. Sie nimmt mit wachsendem H_c keineswegs mehr monoton ab, sondern zeigt noch zwei Maxima. Ähnliche Anomalien von χ_{HF}/χ_0 wurden von VAN DEN BROEK, VAN DER MAREL und GORTER³ am monoklinen $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ gefunden; ihre Ursache ist noch ungeklärt.

Die Frequenzabhängigkeit der relativen Suszeptibilität $\chi/\chi_0 = \chi'/\chi_0 - \chi''/\chi_0$ wurde bei konstantem Magnetfeld H_c und verschiedenen konstanten Badtemperaturen gemessen. Mit den so erhaltenen Dispersionskurven des Realteils χ'/χ_0 wurde ein Relaxationsparameter $\tau_D = 1/\omega_D$ aus der Kreisfrequenz ω_D bestimmt, für die χ'/χ_0 auf den Mittelwert zwischen der relativen isothermen und der relativen Suszeptibilität für hohe Frequenzen abgesunken ist: $(\chi'/\chi_0)_D = \frac{1}{2}(\chi_T/\chi_0 + \chi_{\text{HF}}/\chi_0)$. Diese Parameter τ_D sind in Abb. 2 logarithmisch aufgetragen über der Feldstärke H_c . τ_D wächst mit H_c und erreicht ein Maximum bei etwa 1000 Oe. Bei höheren Feldstärken nimmt τ_D zunächst ab, um im Bereich der Anomalien von χ_{HF}/χ_0 erneut zuzunehmen. Aus dem

³ J. VAN DEN BROEK, L. C. VAN DER MAREL u. C. J. GORTER, Physica **25**, 371 [1959]. — J. VAN DEN BROEK, Diss. Leiden 1960.

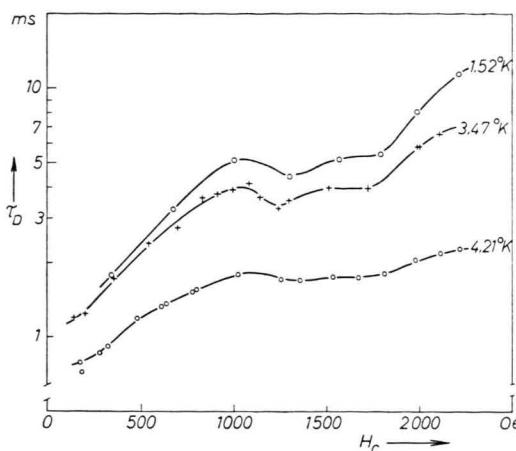


Abb. 2. Relaxationsparameter τ_D für verschiedene Temperaturen als Funktion der Feldstärke H_c .

Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werte τ_D in Abb. 2 folgt, daß τ_D für $T < 2^\circ\text{K}$ fast temperaturunabhängig ist. — Die Untersuchungen werden an Einkristallproben fortgesetzt.

Ich danke Herrn Prof. HELLWEGE für wertvolle Hinweise und Diskussionen und den Herren R. VON KLOT und C. KUZNIA für ihre Mithilfe bei den Messungen.

Mikrowellenspektrum und Quadrupolkopplungskonstante des $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{35}\text{Cl}$

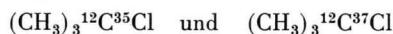
Von WERNER ZEIL, WOLFGANG HÜTTNER und WILHELM PLEIN

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Z. Naturforschg. **17 a**, 823—824 [1962]; eingegangen am 11. August 1962)

In früheren Arbeiten haben wir Mikrowellenspektren des Tertiärbutylbromids und Tertiärbutylchlorids vermessen^{1, 2}. Während es uns im Falle des Tertiärbutylbromids möglich war, die Quadrupolstruktur aufzulösen und für alle theoretisch zu erwartenen $F \rightarrow F+1$ -Übergänge die entsprechenden Linien zu beobachten und zuzuordnen, gelang uns dies mit der damaligen Anordnung im Falle des Tertiärbutylchlorids und des ebenfalls von uns vermessenen perdeuterierten Derivates desselben nicht. Aus diesem Grunde wurde die Rotationskonstante mit einem relativ großen Fehler von $\pm 0,5 \text{ MHz}$ angegeben. Die damalige Fehlergrenze war einerseits durch die Methode der Registrierung und andererseits durch die Methode der Frequenzmessung

gegeben. In der Zwischenzeit hat LIDE³ ebenfalls Teile des Mikrowellenspektrums des Tertiärbutylchlorids vermessen. Die von ihm erhaltenen Rotationskonstanten für die Isotopenmoleküle



stimmen im Rahmen der von uns früher angegebenen Fehlergrenze mit unseren Werten überein. Die Quadrupolkopplungskonstante wurde von LIDE nicht angegeben.

Nachdem wir das Auflösungsvermögen und die Genauigkeit der Frequenzmessung unseres Mikrowellenspektrographen wesentlich erhöht haben, ist es uns gelungen, die Quadrupoleinfstruktur für den Übergang $J=2 \rightarrow 3$ für den Fall des $(\text{CH}_3)_3^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}$ aufzulösen und zuzuordnen. Wir haben in Anlehnung an eine Arbeit von RUDOLPH⁴ die Registrierung der Spektren durch sehr langsame Durchstimmung des Klystrons bei ständiger Stabilisierung desselben mittels einer Mikrowellenfrequenzdekade FD-3 der Firma Schomann K.G., München, vorgenommen. Die Stabilisierung erfolgte mit Hilfe des Synkriminators FDS-3 derselben

¹ W. ZEIL, M. WINNEWISSE u. W. HÜTTNER, Z. Naturforschg. **16 a**, 1248 [1961].

² W. ZEIL, M. WINNEWISSE u. K. MÜLLER, Z. Naturforschg. **16 a**, 1250 [1961].

³ D. R. LIDE JR., Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale, University of Maryland, Juni 1962, Vortrag.

⁴ H. D. RUDOLPH, Z. angew. Phys. **13**, 401 [1961].



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.

This work has been digitized 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.

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.

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.

Firma. Zur Verstärkung der Oberwellen der Frequenzdekade wurde ein Ausgangsverstärker vom Typ FDV-1 verwandt. Die Frequenzänderung des Klystrons wurde über die Variation der Reflektorspannung durchgeführt, wobei der sogenannte C-Oszillator der Frequenzdekade mit einem Motor mit Spezialschaltgetriebe durchgestimmt wurde. Die Meßtemperatur betrug -70°C und wurde mittels eines Ultrakryostaten UK 70 M der Firma Meßgerätewerk Lauda K.G., Lauda/T., auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten.

Die Quadrupolkopplungskonstante wurde zu $-67,56\text{ MHz}$ ermittelt. Unsere Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt, die gleichzeitig die Zuordnung sowie die berechneten Frequenzen und die Abweichung der-

selben von den gemessenen Frequenzen enthält. Die Linien konnten mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1\text{ MHz}$ vermessen werden. Abb. 1 zeigt den wesentlichen Teil des registrierten Spektrums ohne die $K=0$ -Linien, die bei der verwandten STARK-Spannung praktisch nicht in Erscheinung treten.

Der Berechnung wurde die angegebene Quadrupolkopplungskonstante $eQq = -67,56\text{ MHz} \pm 0,5\text{ MHz}$ und ein Wert für die unverschobene Linie $\nu_0 = 18\,106,17 \pm 0,1\text{ MHz}$ zugrunde gelegt. Diesem ν_0 -Wert entspricht eine Rotationskonstante von $B_0 = 3017,69 \pm 0,01\text{ MHz}$. Dieser Wert stimmt exakt mit dem von LIDE³ angegebenen Wert überein. Bei der Berechnung wurden auch Quadrupoleffekte 2. Ordnung berücksichtigt.

Wie Tab. 2* zeigt, beobachten wir auch im Falle des Tertiärbutylchlorids ein Absinken der Quadrupolkopplungskonstante, was einer Zunahme an Ionencharakter

K	$F \rightarrow F+1$ $F \rightarrow F$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{35}\text{Cl}$		
		ν_{gemessen} (MHz)	$\nu_{\text{berechnet}}$ (MHz)	Δ (MHz)
2	$1/2 \rightarrow 3/2$	18 122,08	18 123,08	+1 *
1	$3/2 \rightarrow 3/2$	18 116,23	18 116,31	+0,08
2	$7/2 \rightarrow 9/2$	18 110,91	18 111,00	+0,09
1	$7/2 \rightarrow 7/2$			
1	$5/2 \rightarrow 5/2$	18 109,66	18 109,67	+0,01
1	$7/2 \rightarrow 9/2$	18 107,95	18 107,98	+0,03
0	$7/2 \rightarrow 9/2$	18 107,01	18 106,98	-0,03
0	$5/2 \rightarrow 7/2$			
2	$3/2 \rightarrow 5/2$	18 106,19	18 106,19	0,00
2	$3/2 \rightarrow 3/2$			
1	$5/2 \rightarrow 7/2$	18 103,76	18 103,75	-0,01
0	$3/2 \rightarrow 5/2$	18 102,76	18 102,79	+0,03
1	$1/2 \rightarrow 3/2$			
1	$7/2 \rightarrow 7/2$	18 095,24	18 095,32	+0,08
2	$5/2 \rightarrow 7/2$			
2	$5/2 \rightarrow 5/2$	18 094,20	18 094,12	-0,08

* Linie sehr breit, schlecht zu vermessen.

Tab. 1.

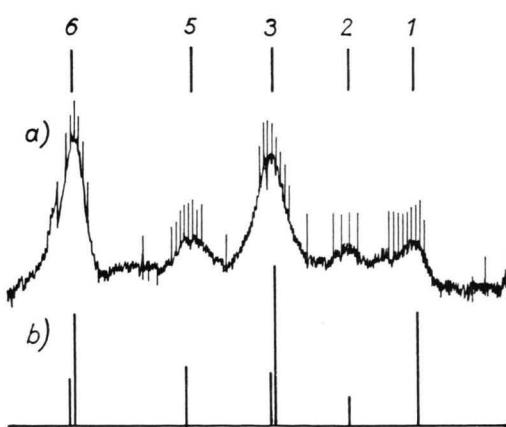


Abb. 1. a) Registrierkurve der Quadrupoleinstruktur des Überganges $J=2 \rightarrow 3$ des $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{35}\text{Cl}$ (Senkrechte Striche: eingeblendete Frequenzmarken). b) Berechnete Feinstruktur. Linie 1: 18110,91 MHz, 2: 18109,66 MHz, 3: 18107,95 MHz, 5: 18106,19 MHz, 6: 18103,76 MHz.

	$ eQq _{\text{fest}}$ in MHz	Ionen- charak- ter %	$ eQq _{\text{gas}}$ in MHz	Ionen- charak- ter %	Dipol- moment D
$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$	68,4 ^a	26,6	75,1 ^g	19,5	1,75
$\text{CH}_3\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$	66,0 ^b	28,2	71,2 ^k	23,6	1,90
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^{35}\text{Cl}$	64,2 ^b	31,5			2,04
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{35}\text{Cl}$	62,4 ^b	33,1	67,6 ^l	27,5	2,12
$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	528,9 ^c	19,2	577,0 ^g	12,0	1,67
$\text{CH}_3\text{CH}_2^{79}\text{Br}$	497,5 ^d	24,0			1,89
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^{79}\text{Br}$	—	—			2,04
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{79}\text{Br}$	467 ^e	28,6	511,6 ^h	21,8	2,21
$\text{CH}_3^{127}\text{J}$	1767,3 ^f	13,6	1931,5 ^g	9,9	1,51
$\text{CH}_3\text{CH}_2^{127}\text{J}$	1644,2 ^f	15,6			1,78
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^{127}\text{J}$	1572,8 ^f	19,4			1,94
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{127}\text{J}$	1550 ^e	20,6			2,15

^a R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. **19**, 1434 [1951].

^b R. LIVINGSTON, J. Phys. Chem. **57**, 496 [1953].

^c H. G. DEHMELT, Naturwiss. **37**, 398 [1950].

^d C. KOJIMA u. Mitarb., J. Chem. Phys. **21**, 1415 [1953].

^e A. SCHMITT u. W. ZEIL, Z. Elektrochem. **63**, 1009 [1959].

^f H. ZELDES u. R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. **21**, 1418 [1953].

^g W. GORDY, J. W. SIMMONS u. A. G. SMITH, Phys. Rev. **74**, 243 [1948].

^h W. ZEIL, M. WINNEWISER u. W. HÜTTNER, Z. Naturforsch. **16a**, 1248 [1961].

ⁱ diese Arbeit.

^j R. H. SCHWENDEMAN u. G. D. JACOBS, J. Chem. Phys. **36**, 1245 [1962]. Der Wert von $|eQq|_{\text{gas}}$ wurde unter der Annahme einer zylindersymmetrischen Ladungsverteilung berechnet.

Tab. 2.

der C-Halogenbindung entspricht, wenn man vom Methyldchlorid zum Tertiärbutylchlorid übergeht. Der Ionencharakter nimmt um 8% zu. Die Übereinstimmung der Zunahme zwischen gasförmigem und festem Zustand ist ebenso gut wie im Falle des Tertiärbutylbromids, so daß unsere frühere Aussage, daß der kristalline Zustand systematische Änderungen der Bindungseigenschaften nicht verfälscht, voll aufrechterhalten bleibt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen zum Bau des Mikrowellenspektrometers.

* Der Ionencharakter wurde mit der von W. GORDY in „Microwave Spectroscopy“ S. 280 angegebenen Gleichung berechnet, wobei für $\alpha = 0,15$ eingesetzt wurde.