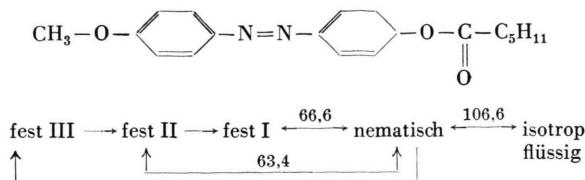


siert jedoch sehr langsam und ist gelegentlich mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur haltbar. Darstellung der Substanz nach KASTEN<sup>6</sup>.

**Nr. 3. [4'-Methoxy-azobenzol-4-oxy]-capronsäureester**



Die beiden instabilen Modifikationen entstehen beim Abschrecken der Schmelze. Darstellung der Substanz nach BÄTTENHAUSEN<sup>7</sup>.

Die Zustandsdiagramme (Abb. 1) wurden mikroskopisch mit Hilfe der Kontaktmethode und in Ergänzung

<sup>6</sup> W. KASTEN, Dissertation Halle (Saale) 1909.

<sup>7</sup> F. N. BÄTTENHAUSEN, Dissertation Halle (Saale) 1925.

dazu an Hand von Präparaten singulärer Konzentration untersucht (vgl. ARNOLD und SACKMANN<sup>8</sup>). Die eingetragenen Temperaturen der Minima der Umwandlungscurven wurden Kontaktpräparaten entnommen. Fp. = Schmelzpunkt, Klp. = Klärpunkt.

Falls instabile feste Modifikationen auftraten, schmolzen die Gemische tiefer als in den Zustandsdiagrammen verzeichnet. Die Mischungen innerhalb des ersten und dritten Systems kristallisierten so schwer, daß sie bei Zimmertemperatur erst nach wochenlangem Liegenlassen oder Animpfen mit der festen Substanz allmählich in den stabilen festen Zustand übergingen. Man kann also in derartigen Mischungen Untersuchungen im nematischen Zustand bereits bei Zimmertemperatur vornehmen. Die Möglichkeit der allmählichen Kristallisation ist jedoch erst oberhalb der in den Zustandsdiagrammen angegebenen Endschmelztemperaturen ausgeschlossen.

<sup>8</sup> H. ARNOLD u. H. SACKMANN, Z. phys. Chem. Leipzig **213**, 145 [1960].

## Kernresonanzuntersuchungen an Elektrolytlösungen

### I. Der Einfluß von Anionen und von paramagnetischen Kationen auf die Cs<sup>133</sup>-Kernresonanzlinie

O. LUTZ

Physikalisches Institut der Universität Tübingen  
(Z. Naturforsch. **22 a**, 286—288 [1967]; eingegangen am 2. Februar 1967)

Wie DEVERELL und RICHARDS<sup>1</sup> kürzlich berichteten, treten in Lösungen von Cäsiumhalogeniden und Cäsiumnitrat konzentrationsabhängige Verschiebungen der Cs<sup>133</sup>-Kernresonanzlinie auf.

Die Ergebnisse weiterer Untersuchungen der Cs<sup>133</sup>-Kernresonanz in wäßrigen Lösungen von Cäsiumsalzen und in CsCl-Lösungen, die FeCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> enthalten, werden im folgenden beschrieben.

Zur Messung wurde ein im hiesigen Institut gebautes Kernresonanzspektrometer<sup>2</sup> verwendet. Die Linien wurden durch Variation der Einstrahlfrequenz<sup>3</sup> (bei 18,1 kOe etwa 10,09 MHz) aufgenommen. Es wurde mit der Seitenbandmodulationsmethode<sup>4</sup> gearbeitet. Das Magnetfeld wird mittels einer Li<sup>7</sup>-Kernresonanzprobe konstant gehalten<sup>5</sup>. Die durch die Inhomogenität des Magneten bedingte Linienbreite war etwa 0,5 Hz. Um die bei paramagnetischen Proben schwierige Suszeptibilitätskorrektur<sup>6</sup> zu vermeiden, wurden kugelförmige Proben ( $\phi = 5$  mm) benutzt. Als äußerer Standard diente eine 8,13 molale CsCl-Lösung.

<sup>1</sup> C. DEVERELL u. R. E. RICHARDS, Mol. Phys. **10**, 551 [1966].  
<sup>2</sup> Wird veröffentlicht.

<sup>3</sup> Verwendung fand ein Frequenzgenerator XUA der Firma Rohde & Schwarz. Die Frequenz kann mit hoher Genauigkeit kontinuierlich geändert werden.

<sup>4</sup> W. MÜLLER-WARMUTH u. P. PARIKH, Z. Naturforschg. **16 a**, 1063 [1961].

<sup>5</sup> J. KAUFMANN u. A. SCHWENK, Z. angew. Phys. **21**, 527 [1966].

In Abb. 1 sind die chemischen Verschiebungen von CsCl, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und CsNO<sub>3</sub> aufgetragen. Die Frequenz, die sich durch Extrapolation der chemischen

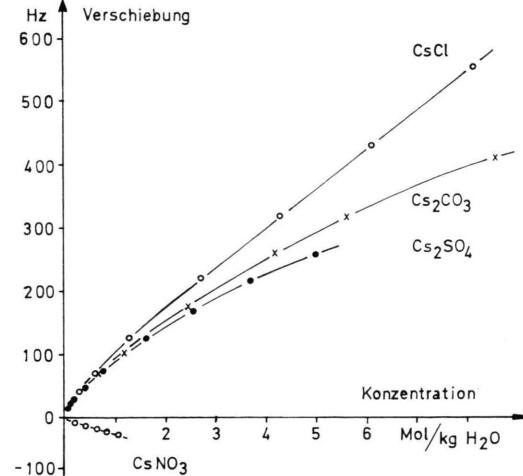


Abb. 1. Verschiebung der Cs<sup>133</sup>-Kernresonanzlinie in wäßrigen Lösungen von Cäsiumsalzen in Abhängigkeit von deren Konzentration. Als Ordinatennullpunkt wurde die Frequenz gewählt, die sich aus einer Extrapolation auf verschwindende Konzentration ergibt. (Es wurden nicht alle Punkte eingezeichnet, die bei kleinen Konzentrationen gemessen wurden.) Der Meßfehler ist wesentlich kleiner als die Größe der Meßpunkte angibt. Dies gilt für alle 3 Abbildungen.

<sup>6</sup> Da der Entmagnetisierungsfaktor der verwendeten Kugelproben bis zu 2% von  $4\pi/3$  abweichen kann, treten bei Proben mit hoher Suszeptibilität geringfügige Verschiebungen auf. Eine Korrektur wurde nicht angebracht, da diese Verschiebungen sehr klein gegen die sehr großen beobachteten Verschiebungen anderer Ursachen sind. Über die Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors der verwendeten Kugelproben wird an anderer Stelle berichtet.



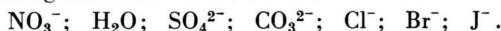
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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.

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.

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.

Verschiebung auf verschwindende Konzentration für alle Salze ergibt, wurde als Nullpunkt gewählt. Eine positive Verschiebung bedeutet eine Verschiebung zu höherer Frequenz; dies entspricht einer Verschiebung zu niedrigerem Feld bei Feldvorschub. Der Einfluß der Anionen ist beträchtlich; die abschirmende Wirkung ist beim  $\text{NO}_3^-$ -Ion am größten. Die von DEVERELL und RICHARDS<sup>1</sup> angegebene Reihenfolge in der abschirmenden Wirkung der Anionen lässt sich erweitern zu:



Derart große Verschiebungen können nicht allein auf eine Ion-Wasser-Wechselwirkung zurückgeführt werden, sondern sie werden vorwiegend durch eine Wechselwirkung der Ionen untereinander verursacht<sup>1</sup>.

Noch größere Verschiebungen treten bei Anwesenheit von paramagnetischen Ionen auf. Diese werden nach BLOEMBERGEN<sup>7</sup> durch eine skalare Wechselwirkung zwischen dem untersuchten Kern und den ungepaarten Elektronen des paramagnetischen Ions verursacht. Anschaulich heißt dies, daß durch ein ungepaartes Elektron des paramagnetischen Ions am Ort des untersuchten Kerns (hier des  $\text{Cs}^{133}$ -Kerns) ein Magnetfeld entsteht. In der Lösung gibt es dann zwei Arten von Cs-Ionen: solche, die sich innerhalb des Wirkungsbereichs und solche, die sich außerhalb des Wirkungsbereichs des paramagnetischen Ions aufhalten. Es sollten demnach zwei Kernresonanzlinien beobachtbar sein: eine breite, die den Cs-Ionen der ersten Art zuzuschreiben wäre und eine schmale, die von den Cs-Ionen der zweiten Art herrührt (Luz und MEIBOOM<sup>8</sup> fanden z. B. diese beiden Linien bei den Protonenresonanzen von Methanol bei Zusatz von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen). Im vorliegenden Fall findet jedoch ein rascher Austausch zwischen den beiden Umgebungen statt: es wird nur eine Linie beobachtet. Die Verschiebung und Breite dieser Linie hängen von der jeweiligen Zahl der Cs-Ionen in den beiden Umgebungen<sup>9</sup> und der Art des paramagnetischen Ions ab.

In Abb. 2 sind die Verschiebungen wiedergegeben, die beobachtet werden, wenn in 0,1 molalen Lösungen von  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$  die Konzentration von  $\text{CsCl}$  geändert wird. Auffallend ist der deutliche Unterschied zwischen den einzelnen paramagnetischen Ionen. Um sich eine Vorstellung von der Größe des Effektes der ungepaarten Elektronen machen zu können, wurde auch der Einfluß einer 0,1 molalen  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gemessen. Zum Vergleich ist der Verlauf der Verschiebung für die reine  $\text{CsCl}$ -Lösung eingezeichnet. Ist die Konzentration der paramagnetischen Ionen sehr groß, dann bleibt auch bei Lösungen, die nur 0,25 molal in  $\text{CsCl}$  sind, eine beträchtliche Verschiebung übrig (Kurven C und M).

Abb. 3 zeigt den Einfluß der Konzentration der paramagnetischen Ionen. Die  $\text{CsCl}$ -Konzentration ist konstant (3 molal). Die Resonanzfrequenz der 3 molalen  $\text{CsCl}$ -Lösung wurde als Nullpunkt gewählt. Der Einfluß der paramagnetischen Ionen nimmt in der Reihen-

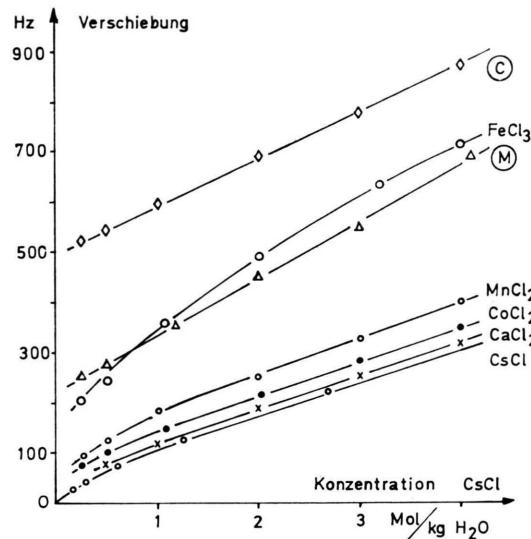


Abb. 2. Verschiebung der  $\text{Cs}^{133}$ -Kernresonanzlinie in wässrigen Lösungen von  $\text{CsCl}$  unter dem Einfluß von paramagnetischen Salzen und  $\text{CaCl}_2$ . Es wurde das Verhältnis der Zahl der paramagnetischen Ionen (bzw.  $\text{Ca}^{2+}$ ) zur Zahl der Wassermoleküle konstant gehalten: die Lösungen sind 0,1 molal in  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$ . M bedeutet Zusatz von  $\text{MnCl}_2$ : 0,3 Mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$ . C bedeutet Zusatz von  $\text{CoCl}_2$ : 1 Mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$ .

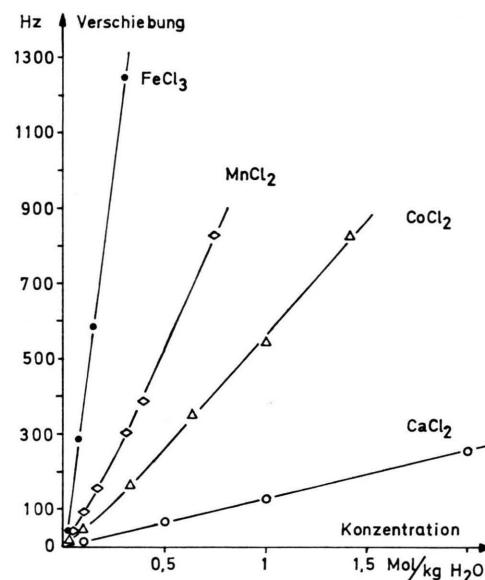


Abb. 3. Verschiebung der  $\text{Cs}^{133}$ -Kernresonanzlinie in 3 molalen  $\text{CsCl}$ -Lösungen als Funktion der Konzentration von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{FeCl}_2$ . Als Nullpunkt für die Verschiebung wurde die Resonanzfrequenz der 3 molalen  $\text{CsCl}$ -Lösung gewählt.

<sup>7</sup> N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **27**, 595 [1957].

<sup>8</sup> Z. LUZ u. S. MEIBOOM, J. Chem. Phys. **40**, 1066 [1964].

<sup>9</sup> T. J. SWIFT u. R. E. CONNICK, J. Chem. Phys. **37**, 307 [1962].

folge  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$  ab. FISTER und HERTZ<sup>10</sup> fanden bei ähnlichen Untersuchungen am  $\text{Na}^{23}$  und  $\text{Rb}^{87}$  eine Abnahme in der Reihenfolge:  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ . Am  $\text{Li}^7$  wurde allerdings eine Abnahme des Einflusses der paramagnetischen Ionen in der Reihenfolge  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$  beobachtet<sup>11</sup>.

Beachtenswert ist die Verschiebung von 123 ppm (d. h. 2,2 Oe), die bei einer 0,3 molalen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung auftritt. Dies entspräche einer Verschiebung von etwa 370 ppm pro Mol  $\text{FeCl}_3$ .

<sup>10</sup> F. FISTER u. H. G. HERTZ, Z. Phys. Chem. Neue Folge **40**, 253 [1964].

Zur weiteren Klärung der Verhältnisse werden derzeit Untersuchungen über Verschiebungen und Linienbreiten, die von anderen paramagnetischen Ionen der Übergangselemente und der Seltenen Erden verursacht werden, durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. KRÜGER danke ich für die stete Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ihre finanzielle Unterstützung.

<sup>11</sup> W. HASENFRATZ, G. HECKMANN, P. IHLENBURG, H. KRÜGER u. O. LUTZ, wird veröffentlicht.

### Mikrowellenspektrum von Trichlorsilan

R. HOLM und M. MITZLAFF

Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **22 a**, 288—289 [1967]; eingegangen am 6. Februar 1967)

Das Rotationsspektrum von  $\text{HSiCl}_3$  wurde mit einem STARK-Mikrowellenspektrographen (Modulationsfrequenz 20 kHz) im Bereich von 30 bis 40 GHz aufgenommen. Dabei beobachteten wir die Absorptionslinien folgender symmetrischer Isotopenspezies (vgl. Tab. 1):  $\text{HSi}^{28}\text{Cl}_3^{35}$ ,  $\text{HSi}^{28}\text{Cl}_3^{37}$ ,  $\text{HSi}^{29}\text{Cl}_3^{35}$ ,  $\text{HSi}^{30}\text{Cl}_3^{35}$ . Weiterhin gelang die Analyse des Überganges  $J=6 \rightarrow 7$  der beiden unsymmetrischen Spezies (I)  $\text{HSi}^{28}\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$  und (II)  $\text{HSi}^{28}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2^{37}$  (vgl. Tab. 2). Mit den daraus errechneten Rotationskonstanten:

$$\begin{array}{lll} \text{I} & A=2472,29 & B=2388,09 \quad C=1280,25 \quad [\text{MHz}] \\ \text{II} & A=2430,30 & B=2345,88 \quad C=1235,00 \quad [\text{MHz}] \end{array}$$

wurden einzelne Linien des Überganges  $J=7 \rightarrow 8$  vorhergesagt und gefunden.

	$J \rightarrow J+1$	$\nu$ in MHz	$B$ in MHz
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}_3^{35}$	$5 \rightarrow 6$	29 669,27	2472,439 *
	$6 \rightarrow 7$	34 617,41	2472,672 *
	$7 \rightarrow 8$	39 557,92	2472,369 *
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}_3^{37}$	$6 \rightarrow 7$	32 845,84	2346,131 *
	$7 \rightarrow 8$	37 537,67	2346,104
$\text{HSi}^{29}\text{Cl}_3^{35}$	$5 \rightarrow 6$	29 630,43	2469,202
	$6 \rightarrow 7$	34 568,73	2469,194
	$7 \rightarrow 8$	39 506,63	2469,164
$\text{HSi}^{30}\text{Cl}_3^{35}$	$5 \rightarrow 6$	29 592,96	2466,080
	$6 \rightarrow 7$	34 524,73	2466,052
	$7 \rightarrow 8$	39 455,87	2465,990

\* Übereinstimmung mit<sup>1</sup>.

Tab. 1. Rotationskonstanten der symmetrischen Spezies von Trichlorsilan.

<sup>1</sup> R. C. MOCKLER, J. H. BAILEY u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **21**, 1710 [1953].

In den symmetrischen Fällen hatten die Linien infolge der nicht aufgelösten Hyperfeinstruktur und K-Aufspaltung eine beachtliche Breite (ca. 5 MHz), so daß die Frequenzangaben auf  $\pm 0,5$  MHz genau sind. Dagegen ist in den beiden unsymmetrischen Fällen die K-Aufspaltung vollständig aufgelöst. Dadurch sind hier Einzellinien beträchtlich schmäler und somit genauer vermessbar.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, nehmen die Rotationskonstanten mit steigendem  $J$  ab. Dies ist nicht nur auf eine Zentrifugalverzerrung zurückzuführen. Nach der Theorie von WOLFE<sup>2</sup> gehört die intensivste HFS-Komponente eines Überganges  $J \rightarrow J+1$  zu  $K=1$  und

	Übergang	$\nu_{\text{ber}}$ in GHz	$\nu_{\text{gem}}$ in GHz
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$	$6_{42}-7_{52}$	33,83616	33,83611
	$6_{33}-7_{43}$	33,97413	33,97373
	$6_{43}-7_{53}$	33,99361	33,99360
	$6_{24}-7_{34}$	33,99935	33,99963
	$6_{34}-7_{44}$	33,99989	
	$6_{25}-7_{35}$	34,00626	34,00697
	$6_{15}-7_{25}$		34,05842
	$6_{52}-7_{62}$	38,86042	38,85952
	$7_{25}-8_{35}$	38,86045	38,86496
	$7_{35}-8_{45}$		38,86562
	$7_{16}-8_{26}$		38,86496
	$7_{26}-8_{36}$		
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2^{37}$	$6_{42}-7_{52}$	33,24630	33,24623
	$6_{33}-7_{43}$	33,38461	33,38430
	$6_{43}-7_{53}$	33,40413	33,40419
	$6_{24}-7_{34}$	33,40989	33,41031
	$6_{34}-7_{44}$	33,41043	
	$6_{25}-7_{35}$	33,41682	33,41703
	$6_{15}-7_{25}$		33,46910
	$6_{52}-7_{62}$	38,17606	38,17616
	$7_{34}-8_{44}$	38,17754	38,18633
	$7_{44}-8_{54}$		38,18676
	$7_{25}-8_{35}$		38,18679
	$7_{35}-8_{45}$		

Tab. 2. Absorptionsfrequenzen der unsymmetrischen Spezies von Trichlorsilan.

<sup>2</sup> P. N. WOLFE, J. Chem. Phys. **25**, 976 [1956].