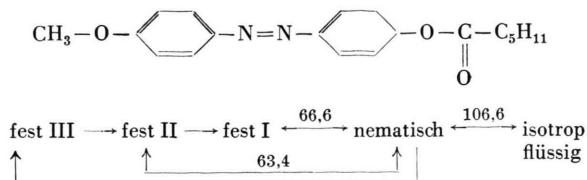


siert jedoch sehr langsam und ist gelegentlich mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur haltbar. Darstellung der Substanz nach KASTEN⁶.

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



Die beiden instabilen Modifikationen entstehen beim Abschrecken der Schmelze. Darstellung der Substanz nach BÄTTENHAUSEN⁷.

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

⁶ W. KASTEN, Dissertation Halle (Saale) 1909.

⁷ F. N. BÄTTENHAUSEN, Dissertation Halle (Saale) 1925.

dazu an Hand von Präparaten singulärer Konzentration untersucht (vgl. ARNOLD und SACKMANN⁸). Die eingetragenen Temperaturen der Minima der Umwandlungskurven 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.

⁸ 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 Cs¹³³-Kernresonanzlinie

O. LUTZ

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **22 a**, 286–288 [1967]; eingegangen am 2. Februar 1967)

Wie DEVERELL und RICHARDS¹ kürzlich berichteten, treten in Lösungen von Cäsiumhalogeniden und Cäsiumnitrat große konzentrationsabhängige Verschiebungen der Cs¹³³-Kernresonanzlinie auf.

Die Ergebnisse weiterer Untersuchungen der Cs¹³³-Kernresonanz in wässrigen Lösungen von Cäsiumsalzen und in CsCl-Lösungen, die FeCl₃, MnCl₂, CoCl₂ und CaCl₂ enthalten, werden im folgenden beschrieben.

Zur Messung wurde ein im hiesigen Institut gebautes Kernresonanzspektrometer² verwendet. Die Linien wurden durch Variation der Einstrahlfrequenz³ (bei 18,1 kOe etwa 10,09 MHz) aufgenommen. Es wurde mit der Seitenbandmodulationsmethode⁴ gearbeitet. Das Magnetfeld wird mittels einer Li⁷-Kernresonanzprobe konstant gehalten⁵. Die durch die Inhomogenität des Magneten bedingte Linienbreite war etwa 0,5 Hz. Um die bei paramagnetischen Proben schwierige Suszeptibilitätskorrektur⁶ zu vermeiden, wurden kugelförmige Proben ($\phi = 5$ mm) benutzt. Als äußerer Standard diente eine 8,13 molale CsCl-Lösung.

¹ C. DEVERELL u. R. E. RICHARDS, Mol. Phys. **10**, 551 [1966].

² Wird veröffentlicht.

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

⁴ W. MÜLLER-WARMUTH u. P. PARIKH, Z. Naturforsch. **16 a**, 1063 [1961].

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

In Abb. 1 sind die chemischen Verschiebungen von CsCl, Cs₂CO₃, Cs₂SO₄ und CsNO₃ aufgetragen. Die Frequenz, die sich durch Extrapolation der chemischen

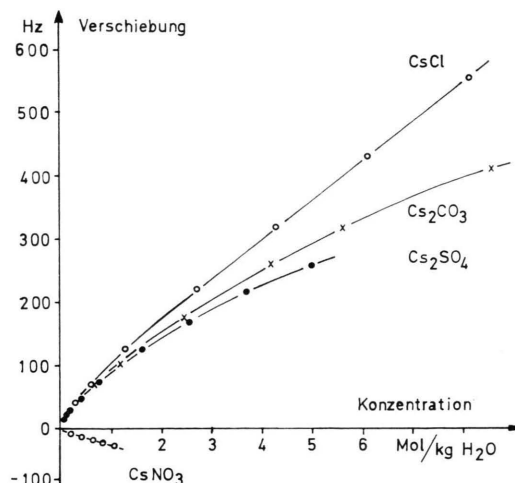
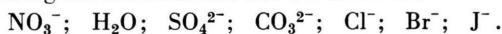


Abb. 1. Verschiebung der Cs¹³³-Kernresonanzlinie in wässrigen Lösungen von Cäsiumsalzen in Abhängigkeit von deren Konzentration. Als Ordinatennullpunkt wurde die Frequenz gewählt, die sich aus einer Extrapolation auf verschwindende Konzentration ergibt. (Es wurden nicht alle Punkte eingezeichnet, die bei kleinen Konzentrationen gemessen wurden.) Der Meßfehler ist wesentlich kleiner als die Größe der Meßpunkte angibt. Dies gilt für alle 3 Abbildungen.

⁶ 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.

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 NO_3^- -Ion am größten. Die von DEVERELL und RICHARDS¹ 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 verursacht¹.

Noch größere Verschiebungen treten bei Anwesenheit von paramagnetischen Ionen auf. Diese werden nach BLOEMBERGEN⁷ 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 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 MEIBOOM⁸ fanden z. B. diese beiden Linien bei den Protonenresonanzen von Methanol bei Zusatz von 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 Umgebungen⁹ und der Art des paramagnetischen Ions ab.

In Abb. 2 sind die Verschiebungen wiedergegeben, die beobachtet werden, wenn in 0,1 molalen Lösungen von CoCl_2 , MnCl_2 und FeCl_3 die Konzentration von 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 CaCl_2 -Lösung gemessen. Zum Vergleich ist der Verlauf der Verschiebung für die reine CsCl-Lösung eingezeichnet. Ist die Konzentration der paramagnetischen Ionen sehr groß, dann bleibt auch noch bei Lösungen, die nur 0,25 molal in CsCl sind, eine beträchtliche Verschiebung übrig (Kurven C und M).

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

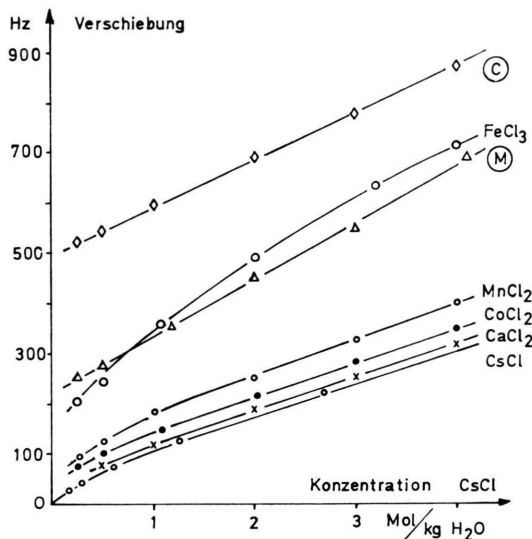


Abb. 2. Verschiebung der Cs^{133} -Kernresonanzlinie in wäßrigen Lösungen von CsCl unter dem Einfluß von paramagnetischen Salzen und CaCl_2 . Es wurde das Verhältnis der Zahl der paramagnetischen Ionen (bzw. Ca^{2+}) zur Zahl der Wassermoleküle konstant gehalten: die Lösungen sind 0,1 molal in CaCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 und FeCl_3 . M bedeutet Zusatz von MnCl_2 : 0,3 Mol/kg H_2O . C bedeutet Zusatz von CoCl_2 : 1 Mol/kg H_2O .

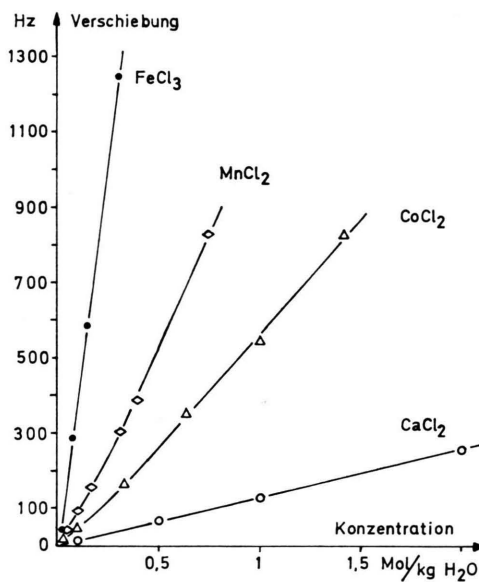


Abb. 3. Verschiebung der Cs^{133} -Kernresonanzlinie in 3 molalen CsCl-Lösungen als Funktion der Konzentration von CaCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 und FeCl_3 . Als Nullpunkt für die Verschiebung wurde die Resonanzfrequenz der 3 molalen CsCl-Lösung gewählt.

⁷ N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **27**, 595 [1957].

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

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

folge Fe^{3+} ; Mn^{2+} ; Co^{2+} ab. FISTER und HERTZ¹⁰ fanden bei ähnlichen Untersuchungen am Na^{23} und Rb^{87} eine Abnahme in der Reihenfolge: Fe^{3+} ; Mn^{2+} ; Cu^{2+} ; Ni^{2+} . Am Li^7 wurde allerdings eine Abnahme des Einflusses der paramagnetischen Ionen in der Reihenfolge Mn^{2+} ; Fe^{3+} ; Co^{2+} ; Cr^{3+} ; Cu^{2+} beobachtet¹¹.

Beachtenswert ist die Verschiebung von 123 ppm (d. h. 2,2 Oe), die bei einer 0,3 molalen FeCl_3 -Lösung auftritt. Dies entspräche einer Verschiebung von etwa 370 ppm pro Mol FeCl_3 .

¹⁰ 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.

¹¹ 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. Naturforsch. **22 a**, 288–289 [1967]; eingegangen am 6. Februar 1967)

Das Rotationsspektrum von 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:

$$\text{I} \quad A=2472,29 \quad B=2388,09 \quad C=1280,25 \text{ [MHz]}$$

$$\text{II} \quad A=2430,30 \quad B=2345,88 \quad C=1235,00 \text{ [MHz]}$$

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

	$J \rightarrow J+1$	ν 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 ¹.

Tab. 1. Rotationskonstanten der symmetrischen Spezies von Trichlorsilan.

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 asymmetrischen Fällen die K-Aufspaltung vollständig aufgelöst. Dadurch sind hier Einzellinien beträchtlich schmäler und somit genauer vermessen.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, nehmen die Rotationskonstanten mit steigendem J ab. Dies ist nicht nur auf eine Zentrifugalverzerrung zurückzuführen. Nach der Theorie von WOLFE² gehört die intensivste HFS-Komponente eines Überganges $J \rightarrow J+1$ zu $K=1$ und

	Übergang	ν_{ber} in GHz	ν_{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
	$6_{15}-7_{25}$		
	$6_{52}-7_{62}$	34,05842	34,05800
	$7_{25}-8_{35}$	38,86042	} 38,85952
	$7_{35}-8_{45}$	38,86045	
	$7_{16}-8_{26}$	} 38,86562	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
	$6_{15}-7_{25}$		
	$6_{52}-7_{62}$	33,46910	33,46878
	$7_{34}-8_{44}$	38,17606	} 38,17616
	$7_{44}-8_{54}$	38,17754	
	$7_{25}-8_{35}$	38,18676	} 38,18633
	$7_{35}-8_{45}$	38,18679	

Tab. 2. Absorptionsfrequenzen der unsymmetrischen Spezies von Trichlorsilan.

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

² P. N. WOLFE, J. Chem. Phys. **25**, 976 [1956].