

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. HASENFRAZ, 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 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:

I $A=2472,29$ $B=2388,09$ $C=1280,25$ [MHz]

II $A=2430,30$ $B=2345,88$ $C=1235,00$ [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.

¹ 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 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.

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



$F = J + 7/2 \rightarrow J + 9/2$. Sein Ausdruck für die Frequenzverschiebung durch Quadrupolkopplung lautet:

$$\Delta \nu_Q = \beta(J) \cdot e Q V_{zz} \quad \text{mit}$$

$$\beta(J) = -3/4 \cdot \frac{(J+1)(J+2) + (4J+7)}{(2J+5)(2J+3)(J+2)(J+1)}.$$

Da $e Q V_{zz}$ unbekannt ist, läßt sich die Frequenzverschiebung von der Zentrifugalaufweitung nicht trennen. Setzt man für $e Q V_{zz}$ einen Wert von 40 MHz ein, dann

bleibt für D_J ein Betrag von der Größenordnung 100 Hz.

Die Untersuchungen werden mit dem Ziel einer vollständigen Strukturaufklärung mit rein mikrowellenspektroskopischen Daten fortgesetzt.

Herrn Professor Dr. H. HARTMANN sind wir für die günstigen Arbeitsbedingungen in seinem Institut zu großem Dank verpflichtet. Wir danken weiter Herrn Dr. CH. FEIGE für seine Unterstützung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Der Elastizitätsmodul der Legierung Pd:Ag = 77:23 in Abhängigkeit von ihrer Wasserstoffkonzentration

A. KÜSSNER *

Forschungslaboratorium der Siemens-AG in Erlangen
(Z. Naturforsch. 22 a, 289—291 [1967]; eingeg. am 26. Oktober 1966)

Die Frage nach dem Polarisationszustand der Wasserstoffatome in exotherm Wasserstoff absorbierenden Metallen ist umstritten. Besonders eingehend untersucht ist das System Palladium—Wasserstoff. Die meisten Autoren nehmen hier eine Dissoziation der absorbierten Wasserstoffatome in Protonen und Elektronen an¹. Anlaß hierfür sind in erster Linie die Überführung von Wasserstoffatomen innerhalb eines stromdurchflossenen Palladiumdrahtes zur Kathode^{2,3} und die Abnahme der magnetischen Suszeptibilität einer Palladiumprobe proportional der Konzentration des darin absorbierten Wasserstoffes^{4,5}. Die letztgenannte Erscheinung kann mit Hilfe der Elektronentheorie der Metalle verständlich gemacht werden durch die folgende Vorstellung⁶⁻⁸: das 4d-Elektronenband und das 5s-Band überlappen einander in der Weise, daß etwa 0,55 Elektronen pro Pd-Atom in das 5s-Band übergehen. Hierbei entstehen entsprechend viele Lücken im 4d-Band, welche infolge der hohen Eigenwertdichte in diesem Band die tatsächlich beobachtete hohe magnetische Suszeptibilität des reinen Metalls bewirken können. Das Absinken der magnetischen Suszeptibilität bei der Absorption von Wasserstoff kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Elektronen von den absorbierten Wasserstoffatomen abdissoziieren und die Lücken im 4d-Band auffüllen. Die magnetische Suszeptibilität ist auf Null abgesunken, wenn sich die untersuchte Probe vollständig in die β -Phase des Systems

umgewandelt hat. Hier werden sämtliche Lücken im 4d-Band als aufgefüllt angenommen. In Konkurrenz zu den von Wasserstoffatomen stammenden Elektronen können auch Elektronen von anderen Legierungspartnern — z. B. von Silberatomen — diese Lücken auffüllen und die magnetische Suszeptibilität der Probe wie auch ihr weiteres Absorptionsvermögen für Wasserstoff beeinflussen⁹. Die Aufweitung des kubisch flächenzentrierten Metallgitters in der unmittelbaren Umgebung eines eingelagerten Protons könnte über eine elastische Wechselwirkung die Attraktion anderer Protonen bewirken, wie sie nach der Gestalt der Isothermen im Zustandsdiagramm tatsächlich erwartet werden muß^{10,11}.

In neuerer Zeit sind Zweifel an dieser Vorstellung aufgetreten¹². Es erhebt sich die Frage nach dem Potentialverlauf und damit nach der Elektronendichte in der unmittelbaren Nähe des stark polarisierenden Protons im Metallgitter¹³. Daraus ergibt sich die weitere Frage, inwieweit Elektronen in der unmittelbaren Nähe eines in das Metallgitter eingelagerten Protons noch als freie Metallelektronen zu betrachten sind, d. h. an der Auffüllung der Elektronenbänder beteiligt sein können. — Der Vergleich der Elektronegativitäten von Protonen und Pd⁺-Ionen läßt eine negative Polarisation der Wasserstoffatome im Palladium erwarten¹⁴. Die H-Ionen-Radien in der β -Phase des Palladium—Wasserstoff-Systems stimmen sehr gut mit denen überein, die man in den Alkalimetallhydriden findet, in denen unbestritten H⁻-Ionen vorliegen¹⁴. Überdies deuten Messungen der spezifischen Wärmen¹⁵, der elektrischen Leitfähigkeiten und Thermospannungen¹⁶ sowie neutronenbeugungsanalytische Strukturbestimmungen¹⁶ auf die Existenz einer besonders stabilen Überstruktur mit der Zusammensetzung Pd₂H hin.

Die elektrische Überführung von Wasserstoffatomen innerhalb eines stromdurchflossenen Palladiumdrahtes zur Kathode braucht kein Beweis für deren Polarisierung.

* Neue Anschrift: Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein.

¹ D. P. SMITH, Hydrogen in Metals, University of Chicago Press 1958.

² A. COHEN u. K. SPERLING, Z. Phys. 83, 291 [1933].

³ C. WAGNER u. G. HELLER, Z. Phys. Chem. B 46, 242 [1940].

⁴ J. AHARONI u. F. SIMON, Z. Phys. Chem. B 4, 175 [1929].

⁵ B. SVENSSON, Ann. Phys. 18, 299 [1933].

⁶ N. F. MOTT u. H. JONES, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford University Press 1936, S. 200.

⁷ J. E. NAKHUTIN, J. Phys. Chem. USSR 36, 118 [1962].

⁸ G. H. NERNST, Diplomarbeit, Hamburg 1961.

⁹ H. BRODOWSKY u. E. POESCHEL, Z. Phys. Chem. Frankfurt 44, 143 [1965].

¹⁰ M. V. STACKELBERG u. P. LUDWIG, Z. Naturforsch. 19 a, 93 [1964].

¹¹ H. BRODOWSKY, Z. Phys. Chem. Frankfurt 44, 129 [1965].

¹² F. A. LEWIS, Platinum Met. Rev. 5, 21 [1961].

¹³ T. R. P. GIBB JR., Engelhard Techn. Bull. 7, 28 [1966].

¹⁴ T. R. P. GIBB JR., Primary Solid Hydrides in: Progress in Inorganic Chemistry (ed. A. COTTON), Vol. III, S. 315 ff., Interscience Publishers, New York—London 1962.

¹⁵ J. G. ASTON, Engelhard Techn. Bull. 7, 14 [1966].

¹⁶ A. I. SCHINDLER, Engelhard Techn. Bull. 7, 21 [1966].