

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

## Untersuchung der Quadrupolkopplung in salzsaurem trans-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt(III)-chlorid

Von

H. HARTMANN, M. FLEISSNER und H. SILLESCU

Es wird die Quadrupolkopplung in trans-[Co en<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl · HCl · xH<sub>2</sub>O untersucht. Die Quadrupolkopplungskonstante des komplex gebundenen Chlors beträgt  $\frac{e^2 qQ}{h} = 31,85$  MHz, der Asymmetrieparameter ist  $\eta = 0,224$ . Für Cl und Co wurden die Achsenrichtungen der Feldgradiententensoren im Kristall bestimmt. Der Ionencharakter der Co-Cl-Bindung ergibt sich bei der Auswertung der Messungen nach der Theorie von TOWNES und DAILEY zu 75 bis 80%. Der Beitrag des Kristallgitters zum Feldgradienten wurde mit einem Punktladungsmodell berechnet.

The quadrupole coupling in trans-[Co en<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl · HCl · xH<sub>2</sub>O has been investigated. The quadrupole coupling constant of the chlorine in the complex is 31,85 MHz, the asymmetry parameter  $\eta = 0.224$ . For Cl and Co the principal axes of the field gradient tensor in the crystal have been determined. The application of the TOWNES and DAILEY theory to our results gives an ionic character of 75 to 80% for the Co-Cl bond. The contribution of the crystal lattice to the field gradient was calculated by a point charge model.

Nous avons examiné le couplage quadripolaire dans le trans-[Co en<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl · HCl · xH<sub>2</sub>O. La constante de couplage quadripolaire du chlore complexé est de 31,85 MHz, le paramètre d'asymétrie  $\eta = 0,224$ . Pour Cl et Co les axes tensoriels du gradient de champ dans le cristal ont été déterminés. Les valeurs expérimentales donnent un caractère ionique de la liaison Co-Cl de 75 à 80%, au cadre de la théorie de TOWNES et DAILEY. Un modèle à charges ponctuelles est usé pour le calcul de la contribution du réseau au gradient de champ.

### I. Einleitung

Der Hamiltonoperator, welcher der Energie der Wechselwirkung eines elektrischen Kernquadrupolmomentes mit Ladungen in seiner Umgebung zugeordnet ist, hat die Form [1]

$$H_Q = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2)].$$

$q$  und  $\eta$  sind durch die Komponenten des auf Diagonalform gebrachten Feldgradiententensors gegeben. Die Komponenten des Feldgradiententensors im Hauptachsensystem sind  $\left| \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right| \geq \left| \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right| \geq \left| \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right|$ , wobei  $V$  das elektrostatische Potential des Feldes am Kernort ist. Die größte Komponente  $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$  nennt man  $eq$ ; der Asymmetrieparameter  $\eta$  wird durch den Ausdruck

$$\eta = \frac{\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}}{\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}} \text{ definiert.}$$

$I_z$ ,  $I_+ = I_x + iI_y$ ,  $I_- = I_x - iI_y$  sind die Komponenten des Kernspins im Hauptachsensystem des Feldgradiententensors.  $Q$  ist das Quadrupolmoment des Kerns.

Quadrupoleffekte kann man studieren, indem man durch ein elektromagnetisches Wechselfeld magnetische Dipolübergänge zwischen den Kernorientierungsenergieniveaus induziert. Dem „reinen“ Kernquadrupolresonanzspektrum lassen sich nur die Konstanten  $\frac{e^2 q Q}{h}$  und  $\eta$  entnehmen, und selbst beide Konstanten nur dann, wenn  $I \neq \frac{3}{2}$  ist. Will man die Lage der Hauptachsen des Feldgradiententensors im Kristall feststellen oder bestimmen, welchen Wert der Asymmetrieparameter im Falle  $I = \frac{3}{2}$  hat, so ist es notwendig, durch Anlegen eines äußeren Feldes eine Vorzugsrichtung zu schaffen. Der Hamiltonoperator setzt sich dann aus zwei Gliedern zusammen: der magnetischen Wechselwirkungsenergie mit dem Operator  $H_M$  und der Quadrupolwechselwirkungsenergie mit dem Operator  $H_Q$ . Somit ist [1]

$$H = H_Q + H_M \quad \text{mit } H_M = -(\vec{\mu} \cdot \mathfrak{H}).$$

$\vec{\mu}$  ist das magnetische Dipolmoment des Atomkernes. Führt man Zeemanmessungen durch, so kann man den Einfluß des schwachen Magnetfeldes als Störung von  $H_Q$  betrachten und die Eigenwerte mit Hilfe der Störungsrechnung ermitteln.

Die Bedeutung des Feldgradiententensors für die Diskussion von Fragen der chemischen Bindung soll am Beispiel des Chlors (Kernspin  $I = \frac{3}{2}$ ) erläutert werden. Im  $Cl^-$  Ion ist die Ladungsverteilung der Elektronenhülle kugelsymmetrisch. Daher verschwindet der Feldgradient am Ort des Kerns. Im  $Cl$ -Atom erzeugt die Elektronenlücke in der  $3p$ -Schale am Kernort einen endlichen Feldgradienten. Nach Atomstrahlungsmessungen [10] hat die Quadrupolkopplungskonstante  $\frac{e^2 q Q}{h}$  für das  $Cl$ -Atom einen Wert von 109,75 MHz. Bei typisch kovalenten organischen Chlorverbindungen  $R-Cl$  liegt  $\frac{e^2 q Q}{h}$  etwa zwischen 60 und 80 MHz.

Bei den mehr ionischen anorganischen Chlorverbindungen sind die Werte von  $\frac{e^2 q Q}{h}$  meist viel kleiner. Es ist anzunehmen, daß in jeder vernünftigen Definition des Ionencharakters einer  $R-Cl$ -Bindung die Reihe fallender Quadrupolkopplungskonstanten mit der Reihe ansteigender Ionencharaktere übereinstimmt. Quantitative Aussagen über den Ionencharakter einer  $R-Cl$ -Bindung sind bis jetzt nur im Rahmen einer Theorie von TOWNES und DAILEY [17] gemacht worden, auf die weiter unten noch eingegangen wird.

Eine Bestimmung des Ionencharakters der Bindung des Zentralions in einem typischen Komplex der Übergangsmetalle mit den Liganden sollte zur Klärung der Bindungsverhältnisse in Komplexen beitragen.

## II. Experimenteller Teil

### 1. Hilfsmittel

Die kernmagnetischen Messungen wurden mit einem käuflichen Spektrometer der Reihe VF-16 der Firma Varian Associates, Palo Alto, ausgeführt. Das Spektrometer arbeitet nach der Blochschen Methode der gekreuzten Spulen mit Zeeman-Modulation. Dasselbe Spektrometer wurde zum Suchen der Kernquadrupolresonanzen verwandt [9]. Die Zeeman-Messungen wurden mit einem Superregenerativoszillator nach DEAN [5] mit von außen aufgegebener Pendelfrequenz ausgeführt.

Das salzsaure trans-Dichloro-diäthylendiaminkobalt(III)-chlorid wurde nach der in „Inorganic Synthesis“ Bd. 2 angegebenen Vorschrift hergestellt, die auf die Arbeit von JØRGENSEN zurückgeht. Die beiden Einkristalle wurden nach dem Krüger-Fincke-Prinzip aus einer Lösung des Komplexes in halbkonzentrierter Salzsäure gezüchtet. Nach etwa 6 Wochen hatte einer der beiden Kristalle die Maße  $8 \times 15 \times 16$  mm erreicht. Da die Substanz an der Luft sehr rasch verwittert, wurden die Einkristalle mehrmals mit Zaponlack eingestrichen. Die Einkristalle wurden auf zwei Goniometerköpfe aus Plexiglas aufgeklebt und auf einem zweikreisigen Reflexionsgoniometer so justiert, daß wir in der Lage waren, die Kristalle um die  $b$ - oder  $a'$ -Achse zu drehen.

Die numerischen Rechnungen wurden mit einer elektronischen Rechenmaschine Zuse Z 23 durchgeführt.

### 2. Quadrupoleffekte im starken Magnetfeld

Zunächst wurde am  $[Co en_2 Cl_2] Cl \cdot HCl \cdot xH_2O$  die Kernresonanz im starken Magnetfeld untersucht. Den auftretenden Verschiebungen konnten wir entnehmen, daß die Quadrupolwechselwirkungsenergie nicht mehr als kleine Störung der Zeeman-Energie angesehen werden kann. Eine Analyse der Spektren nach VOLKOFF entfiel demnach. Schon beim ionischen Chlor betrug die maximale Verschiebung der Zentrallinie mehr als 10% der Larmorfrequenz. Eine Analyse mit Hilfe der „Methode der Energiemomente“ nach PARKER und BROWN [2] ließ sich beim ionischen Chlor durchführen, denn alle drei Übergänge lagen in dem uns zugänglichen Frequenzbereich von 2 bis 16 MHz.

Da im vermessenen Kristall die Kernresonanzübergänge von  $Cl^{35}$ ,  $Cl^{37}$  und  $Co^{59}$  vorliegen, ist es schwierig, die drei Übergänge des ionischen Chlors aufzufinden. Man bildet aus drei Frequenzen, von denen man annimmt, daß sie dem ionischen Chlor zuzuordnen sind, die Energieterme, die nach PARKER und BROWN die folgende Form haben:

$$F_4 = \frac{1}{4} (\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3)$$

$$F_3 = \frac{1}{4} (\nu_1 + 2\nu_2 - \nu_3)$$

$$F_2 = \frac{1}{4} (\nu_1 - 2\nu_2 - \nu_3)$$

$$F_1 = \frac{1}{4} (-3\nu_1 - 2\nu_2 - \nu_3).$$

Dabei ist stets  $S_1 = \sum_i F_i = 0$ , und es muß, wie in [2] gezeigt wird,

$$S_2 = \sum_i (F_i)^2 = g_{1(I)} \cdot \nu_0^2 + g_{2(I)} \cdot \nu_Q^2 (1 + \frac{1}{3} \eta^2)$$

$$\text{mit } \nu_Q = \frac{3}{2I(2I-1)} \frac{e^2 q Q}{h}, \nu_0 = \frac{|\gamma_N|}{2\pi} H_0 \text{ (Larmorfrequenz),}$$

$$g_{1(I)} = \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1), g_{2(I)} = \frac{1}{60} (2I-1) \cdot g_{1(I)} \cdot (2I+3),$$

unabhängig von der Stellung des Kristalls im Raum sein. Ergibt die Nachprüfung diese notwendige Konstanz, so war die Zuordnung richtig und man kann aus den bei einer Stellung des Kristalls gemessenen Übergangsfrequenzen die reine Quadrupolfrequenz berechnen:

$$\nu_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \left( 1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right)^{\frac{1}{2}} = (S_2 - 5 \nu_0^2)^{\frac{1}{2}}.$$

In Tab. 1 sind einige Werte von  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  für das ionische Chlor zusammengestellt.

Tabelle 1

$\theta_b$	$\nu_1$ (MHz)	$\nu_2$ (MHz)	$\nu_3$ (MHz)	$\nu_Q$ (MHz)
150°	4,9602	5,1120	5,4763	2,865
144°	4,9202	5,4150	5,2290	2,870
40°	4,5025	5,9567	5,2233	2,870

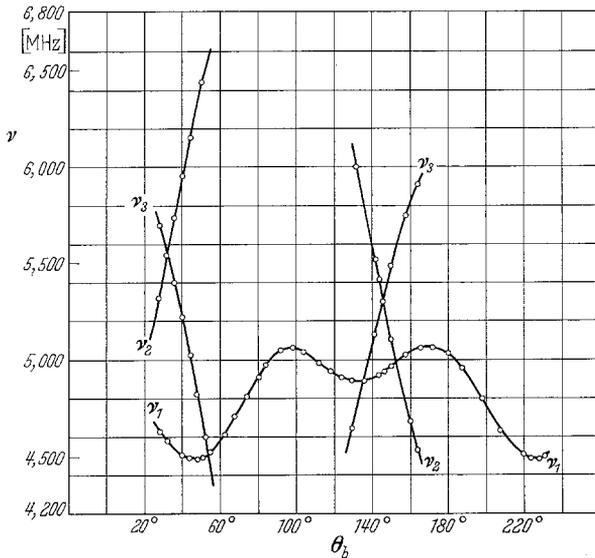


Fig. 1. Kernresonanzfrequenzen für das ionische Chlor in Abhängigkeit vom Drehwinkel  $\theta_b$

Die Larmorfrequenz betrug 5,000 MHz. Das entspricht einem Feld von  $H_0 = 11984$  Gauß.  $\theta_b$  gibt den Drehwinkel bei Drehungen um die  $b$ -Achse an. ( $\theta_b = 168^\circ$  bedeutet:  $c$ -Achse  $\perp H_0$ .) Weitere Meßpunkte sind in Fig. 1 eingetragen.

### 3. Reine Quadrupolresonanz

Die reinen Kernquadrupolresonanzfrequenzen von  $Cl^{35}$ ,  $Cl^{37}$  und  $Co^{59}$  konnten sowohl in den Einkristallen als auch im polykristallinen Material ermittelt werden. Im einzelnen erhielten wir folgende Werte (in MHz) [8]:

komplex gebundenes Chlor

$$\nu_{(Cl^{35})} = 16,058 \quad (S/R)_p = 8$$

$$\nu_{(Cl^{37})} = 12,656 \quad (S/R)_E = 7$$

ionisch gebundenes Chlor

$$\nu_{(Cl^{35})} = 2,858 \quad (S/R)_E = 8$$

$$\nu_{(Cl^{37})} = 2,252 \quad (S/R)_E = 2$$

Kobalt

$$\nu_{(Co^{59})} \left\{ \begin{array}{l} \frac{7}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2} = 15,296 \quad (S/R)_p = 50 \\ \frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2} = 10,001 \quad (S/R)_p = 20 \\ \frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2} = 5,979 \quad (S/R)_p = 10 \end{array} \right.$$

$(S/R)_E$  gibt das Signal-Rausch-Verhältnis für den Einkristall und  $(S/R)_p$  dieselbe Größe für das polykristalline Material an.

Für  $Co^{59}$  erhält man aus den drei gemessenen Übergangsfrequenzen die Quadrupolkopplungskonstante

$$\frac{e^2 qQ}{h} = (71,73 \pm 0,05) \text{ MHz}$$

und den Asymmetrieparameter

$$\eta = 0,222 \pm 0,002.$$

Bei der Berechnung dieser Werte wurden die Tabellen von COHEN [4] benutzt. Der Wert der Resonanzfrequenz für das ionische Chlor stimmt mit dem Wert in Tab. 1 überein, welcher mit Hilfe der „Methode der Energiemomente“ berechnet worden ist.

Wir nahmen die Linien auf, indem wir den Drehkondensator des Senders langsam mit der Hand durchdrehten und die am Schreiber eintretende Spannungsänderung registrierten. Die  $Cl^{37}$ -Linie des ionischen Chlors konnte jedoch nur beobachtet werden, wenn wir die Frequenz mittels eingebauter Kapazitätsdioden änderten\*.

#### 4. Zeeman-Aufspaltung der Quadrupolresonanzen

Da wir dem reinen Kernquadrupolresonanzspektrum im Falle des Kernspins  $I = \frac{3}{2}$  weder den Asymmetrieparameter noch die Hauptachsenrichtungen des Feldgradiententensors entnehmen können, untersuchten wir die Zeeman-Aufspaltung der Quadrupolfrequenzen. Diese Messungen führten wir mit einem Superregenerativoszillator aus. Die erhaltenen „zero-splitting“-Punkte für das komplex gebundene Chlor wurden graphisch mit Hilfe des Wulffschen Netzes und numerisch mit Hilfe der elektronischen Rechenmaschine ausgewertet. So erhält man für den Asymmetrieparameter den Wert

$$\eta = 0,224 \pm 0,02.$$

Somit erhalten wir aus der Gleichung

$$\frac{e^2 qQ}{h} = \frac{2 \nu_Q}{\sqrt{1 + \frac{1}{3} \eta^2}},$$

wenn wir für  $\nu_Q$  die gemessene reine Quadrupolresonanz  $\nu_Q = 16,058$  MHz einsetzen, den Wert der Quadrupolkopplungskonstanten zu

$$\frac{e^2 qQ}{h} = (31,85 \pm 0,05) \text{ MHz}.$$

Die Winkel der Hauptachsenrichtungen mit den kristallographischen Achsen sind zusammen mit den übrigen Ergebnissen in Tab. 2 zusammengestellt.

Der  $\psi$ -Winkel beim  $Co^{59}$  wurde aus der Verschiebung der Zentrallinie im kernmagnetischen Resonanzspektrum gewonnen.

\* Wir danken Herrn Dipl.-Phys. G. GANN, der den dazu notwendigen Umbau des Spektrometers vorgenommen hat.

Tabelle 2

	$\nu$ (MHz)	$\eta$	$\frac{e^2 q Q}{h}$ (MHz)	$\varphi$ ( $^\circ$ )	$\vartheta$ ( $^\circ$ )	$\delta$ ( $^\circ$ )	$\varepsilon$ ( $^\circ$ )
I	16,058	$0,224 \pm 0,02$	$31,85 \pm 0,05$	$5,0 \pm 2$	$11,0 \pm 2$	$6,4 \pm 2$	$94 \pm 4$
II	15,296	$0,222 \pm 0,002$	$71,73 \pm 0,05$	$6,3 \pm 2$	$11,5 \pm 2$	—	—

I  $Cl^{35}$  (komplex gebunden)

II  $Co^{59}$  (Übergang  $\frac{7}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$ )

$\varphi$  Neigungswinkel der  $z$ -Achse des Feldgradiententensors gegen die Ebene (010).

$\vartheta$  Winkel, den die Projektion dieser Richtung auf die Ebene (010) mit der  $c$ -Achse bildet.

$\delta$  Winkel der  $x$ -Achse des Feldgradiententensors mit der kristallographischen  $b$ -Achse.

$\varepsilon$  Winkel der  $y$ -Achse des Feldgradiententensors mit der kristallographischen  $a'$ -Achse.

### III. Theoretischer Teil

#### 1. Der Feldgradient nach der Theorie von TOWNES und DAILEY

Die Berechnung des Feldgradienten läßt sich bereits bei relativ kleinen Molekülen nur durchführen, wenn man zu ziemlich groben Näherungsannahmen greift. Eine Theorie, die den Feldgradienten in Molekülen schon mit wenigen justierbaren Parametern zu beschreiben gestattet, ist von TOWNES und DAILEY [17] entwickelt worden. Die Näherungsannahmen, die dabei eingeführt werden, sind besonders eingehend bei Halogenverbindungen diskutiert worden. Man erhält nach TOWNES und DAILEY [17] speziell für Chlorverbindungen vom Typ  $R-Cl$  die folgende Beziehung zwischen dem Feldgradienten und Parametern der Bindungstheorie:

$$q = -(1-i)(1-s^2)q_{310} + q_{ion}. \quad (1)$$

Die Ableitung von (1) wird im Anhang kurz beschrieben und die vorkommenden Begriffe erläutert.

Setzt man nach TOWNES und DAILEY [17]  $s^2 = 0,15$  und  $q_{310} = -39,93 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ , so erhält man für das komplex gebundene Chlor in  $[Co en_2 Cl_2] Cl \cdot HCl \cdot xH_2O$  aus (1) den Wert

$$q = (1-i)0,85 \cdot 39,93 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3} + q_{ion}. \quad (2)$$

Nimmt man mit GORDY [7]  $s^2 = 0$  an, so erhält man

$$q = (1-i)39,93 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3} + q_{ion}. \quad (3)$$

#### 2. Berechnung des ionischen Anteils des Feldgradienten nach dem Punktladungsmodell

Der Berechnung des Anteils  $q_{ion}$  in (1) legten wir ein Punktladungsmodell mit der Ladungszahl +3 am Kobaltatom, -1 an allen Chloratomen und +1 an den Protonen von  $HCl$  zugrunde. Dann ist das elektrostatische Potential durch folgenden Ausdruck gegeben

$$V(r) = \sum_j e_j \sum_i \frac{1}{|r - r_{ij}|}. \quad (4)$$

Die Summe  $i$  läuft über alle Ionen des Kristalls mit der Ladung  $e_j$ . Für den Feldgradienten am Ort eines Atomkernes erhält man

$$\varphi_{xx} \equiv \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{r=0} = \sum_j e_j \sum_i \frac{3 x_{ij}^2 - r_{ij}^2}{r_{ij}^5}, \quad \varphi_{xy} \equiv \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right)_{r=0} = \sum_j e_j \sum_i \frac{3 x_{ij} y_{ij}}{r_{ij}^5}. \quad (5)$$

Entsprechende Ausdrücke ergeben sich für die übrigen Komponenten des Feldgradiententensors.

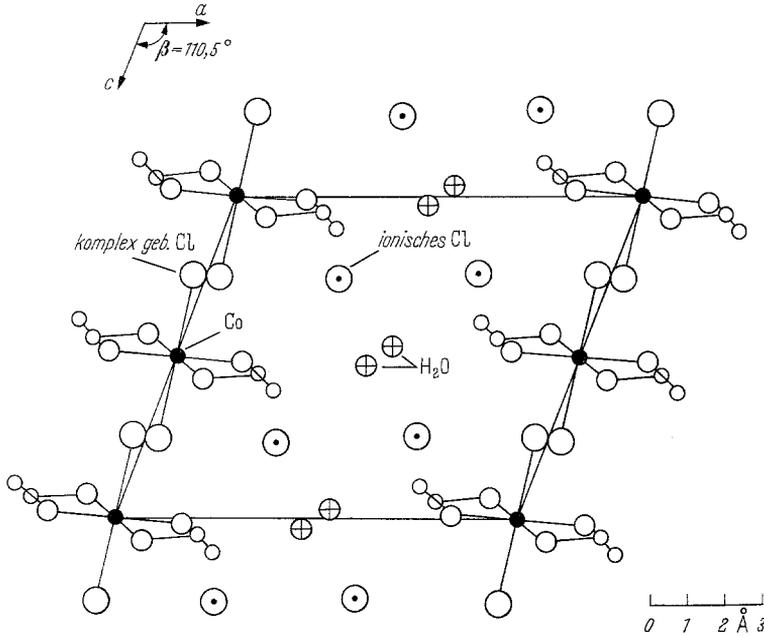


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur auf die Ebene (010)

Bevor wir auf die Berechnung der Gittersummen eingehen, möchten wir kurz die Kristallstruktur des Komplexes referieren, wie sie aus der röntgenographischen Untersuchung von A. NAKAHARA et al. [13] bekannt ist.

Die Substanz kristallisiert in einem monoklinen Gitter mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Raumgruppe ist  $C_{2h}^5 - P2_1/c$ . Die Gitterdimensionen sind  $a = 10,68 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,89 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,09 \text{ \AA}$  mit  $\beta = 110^\circ 26'$ . Die Kobaltatome nehmen spezielle Punktlagen ein  $\left( 0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$ . Das auffallendste Merkmal des Kristallgitters ist seine Schichtstruktur parallel zur Ebene (100). Die Figuren 2 und 3 geben die Kristallstruktur, projiziert auf (010) und (100), wieder.

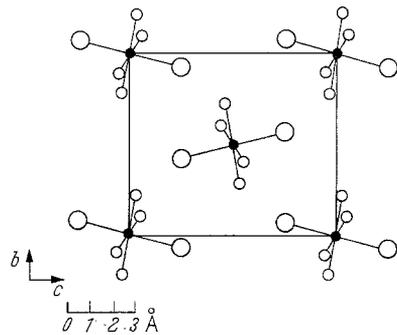


Fig. 3. Projektion einer Schicht von  $(Co en_2 Cl_2)^+$  auf die Ebene (100)

Die Feldgradiententensoren für die beiden Kobaltionen unterscheiden sich nur durch ihre Hauptachsenrichtungen; von den Feldgradiententensoren des Chlors werden je zwei durch das Symmetriezentrum ineinander übergeführt. Für

die beiden Protonen von *HCl* nahmen wir die Punktlagen  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$  und  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$  an, wie es von A. NAKAHARA et al. [13] vorgeschlagen wurde.

Zur vollständigen Bestimmung des Feldgradiententensors müssen mindestens fünf Komponenten berechnet werden, wenn die Hauptachsen nicht schon durch die Kristallsymmetrie festgelegt sind. Wir berechneten die sechs Komponenten  $\varphi_{xx}, \varphi_{yy}, \varphi_{zz}, \varphi_{xy}, \varphi_{xz}$  und  $\varphi_{yz}$  um eine gewisse Kontrolle zu haben, wie weit die Näherungswerte  $\varphi_{xx}, \varphi_{yy}, \varphi_{zz}$  die Poissonsche Gleichung erfüllen. Bei der Summation der einzelnen Reihen benutzten wir Kugeloberflächen als Summationsgrenzen. Als Konvergenzradius wählten wir  $r_{\max} = 60 \text{ \AA}$ ; auf diese Weise berücksichtigten wir den Beitrag von über 15000 Ionen. Um einen Überblick zu bekommen, wie gut die einzelnen Reihen konvergieren, ließen wir uns die Beiträge der Ionen in

Tabelle 3

	<i>i</i>	$q_{zz}$ ( $10^{-24} \cdot \text{cm}^3$ )	$q_{xx}$ ( $10^{-24} \cdot \text{cm}^3$ )	$q_{yy}$ ( $10^{-24} \cdot \text{cm}^3$ )	$\tilde{\eta}$	$\vartheta_{FG}$	$\vartheta_{Co-Cl}$	$\varphi_{FG}$	$\varphi_{Co-Cl}$
$Co^{+3}$	1,00	— 0.272921	0.105984	0.166874	0,223	9,8	9,2	14,0	14,1
$Cl^{-1}$ (komplex)	1,00	0.482886	— 0.193318	— 0.289636	0,199	7,9	9,2	15,6	14,1
$Cl^{-1}$ (ionisch)	1,00	— 0.019907	0.002401	0.017628	0,764	41,5	—	14,5	—
$Co^{+2,5}$	0,75	— 0.200765	0.071961	0.128732	0,283	10,5	9,2	14,2	14,1
$Cl^{-0,75}$ (komplex)	0,75	0.404605	— 0.154309	— 0.250320	0,237	7,7	9,2	15,6	14,1
$Co^{+2,0}$	0,50	— 0.128682	0.029644	0.082807	0,413	11,6	9,2	16,0	14,1
$Cl^{-0,5}$ (komplex)	0,50	0.326335	— 0.115067	— 0.211247	0,294	7,5	9,2	15,6	14,1

*i* Ionencharakter.

$q_{zz}, q_{xx}, q_{yy}$  Komponenten des Feldgradiententensors nach dem Punktladungsmodell im Hauptachsensystem.

$\tilde{\eta}$  Asymmetrieparameter nach dem Punktladungsmodell.

$\varphi_{FG}$  Neigungswinkel der *z*-Achse des Feldgradiententensors gegen die Ebene (010).

$\vartheta_{FG}$  Winkel den die Projektion dieser Richtung auf die Ebene (010) mit der *c*-Achse bildet.

$\varphi_{Co-Cl}, \vartheta_{Co-Cl}$  Die entsprechenden Winkel für die *Co-Cl*-Bindungsrichtung.

den letzten drei Kugelschalen, die eine Dicke von 5 Å hatten, von der Rechenmaschine getrennt ausdrucken. Dabei zeigte sich, daß die drei letzten Kugelschalen weniger als 1<sup>0</sup>/<sub>00</sub> zum Wert des Feldgradienten beitrugen. Nur beim ionischen Chlor lag die Abweichung bei 1%. Nach der Berechnung des Feldgradiententensors im kristallographischen Achsensystem schloß sich eine Transformation auf Hauptachsen an. Das Programm gestattete die Berechnung der Eigenwerte und der Eigenvektoren. Wir konnten somit auch die Richtungen der Hauptachsen im Kristall festlegen. Die Summe der Eigenwerte erfüllte die Poissonsche Gleichung  $\Delta\varphi = 0$  auf etwa 0,3<sup>0</sup>/<sub>00</sub> (bzw. auf etwa 0,6<sup>0</sup>/<sub>00</sub> beim ionischen Chlor). Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Unter der Annahme eines Ionencharakters der *Co-Cl*-Bindung von 75% (50%) wurden die Feldgradienten für Kobalt und das komplex gebundene Chlor noch

einmal berechnet. Dabei wurde also für  $Co$  die Ladung  $+2,5$  ( $+2,0$ ) und für das komplex gebundene  $Cl$  die Ladung  $-0,75$  ( $-0,5$ ) angenommen. (Ergebnisse siehe Tab. 3.)

Bei der Berechnung des Feldgradienten wurden noch keine induzierten oder permanenten Dipolmomente am Äthylendiamin berücksichtigt. Zur Abschätzung der Größenordnung des Beitrags der Dipolmomente zum Feldgradienten des komplex gebundenen Chlors wurden vier Punktdipole am Ort der Stickstoffatome des Komplexes angenommen. Ein Wert von  $4,8 D$  für das Dipolmoment des Äthylendiamins dürfte mit seiner Polarisierbarkeit und seinem permanenten Dipolmoment verträglich sein. Bezeichnet man den  $Co-N$ -Abstand mit  $a$ ,  $Co-Cl$  mit  $b$  und  $Cl-N$  mit  $r$ , so ist

$$q'_{zz} = \frac{a\mu}{r^3} (3r^2 - 15b^2) \quad (6)$$

der Beitrag eines auf das Kobalt hinggerichteten Dipolmomentes. Bei  $a = b = 2 \text{ \AA}$  erhält man für vier Dipole

$$4q'_{zz} = -\frac{1}{30} \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}. \quad (7)$$

Dies sind etwa 10% des Anteils der übrigen Ionen. Die Größe des Beitrags der Äthylendiaminmoleküle zum Asymmetrieparameter kann nur schlecht abgeschätzt werden.

Wir müssen nun noch eine Polarisierung der inneren Elektronenschalen des Chloranions durch das Feld der äußeren Ladungen berücksichtigen. Um den endgültigen am Chlorkern bestehenden Feldgradienten zu erhalten, hat man nach STERNHEIMER [6, 14] den aus dem elektrostatischen Modell gewonnenen Wert mit einem Polarisationsfaktor  $(1 + |\gamma_\infty|)$  zu multiplizieren. Dieser Faktor ist nach verschiedenen Näherungsverfahren berechnet worden. Man erhält Werte, die in der Umgebung von 50 liegen. BURNS und WIKNER [3] haben mit Hartree-Fock-Funktionen die diamagnetische Suszeptibilität des  $Cl^-$  berechnet und nach Einführung eines Skalenfaktors diesen so variiert, daß die berechnete mit der in Ionengittern gemessenen Suszeptibilität übereinstimmt. Man erhält so eine „kontrahierte“ H. F.-Funktion, mit der man den Sternheimer-Faktor berechnen kann. BURNS und WIKNER erhalten auf diese Weise für  $\gamma_\infty$  einen Wert von  $-27,04$ . Auch dieser Wert stimmt jedoch noch nicht mit den Polarisationsfaktoren überein, die man benötigt, um die experimentell bestimmten Quadrupolkopplungskonstanten in Ionenkristallen zu erklären. Daher schlagen BURNS und WIKNER für den Polarisationsfaktor des  $Cl^-$  einen empirischen Wert von etwa 10 vor, der am besten die bisher zugänglichen experimentellen Ergebnisse erklärt. Mit diesem Wert von 10 erhält man für den Feldgradienten in  $[Co en_2 Cl_2] Cl \cdot HCl \cdot xH_2O$  einen Wert von

$$q_{ion} = 10 (q_{zz} + 4q'_{zz}). \quad (8)$$

Da die unmittelbar benachbarten Ionen beinahe den gesamten Feldgradienten verursachen, genügen die Werte für  $q_{zz} + 4q'_{zz}$  im Bereich eines Ionencharakters  $0,5 \leq i \leq 1$  in guter Näherung der Beziehung

$$q_{zz} + 4q'_{zz} = \frac{1+2i}{3} (q_{zz} + 4q_{zz})_{i=1} \quad (9)$$

Dies zeigt auch ein Vergleich mit den Werten  $i = 0,5$  und  $i = 0,75$  in Tab. 3,

#### IV. Diskussion der Ergebnisse

Zur Berechnung des Ionencharakters  $i$  setzt man den aus (6) bis (9) erhaltenen Wert von  $q_{\text{Ion}}$  in (2) bzw. (3) ein und bekommt für die Quadrupolkopplungskonstante nach der Theorie von TOWNES und DAILEY (in MHz)

$$\begin{aligned} \frac{e^2 q Q}{h} &= \left[ 0,85(1-i) \cdot 39,93 + \frac{1+2i}{3} 10 (q_{zz} + 4 q'_{zz})_{i=1} \right] \frac{e^2 Q}{h} \\ &= 0,85(1-i) \cdot 109,75 + \frac{1+2i}{3} 12,3614. \end{aligned}$$

Nimmt man dagegen nach GORDY  $s^2 = 0$  an, so erhält man

$$\frac{e^2 q Q}{h} = (1-i) 109,75 + \frac{1+2i}{3} 12,3614.$$

Setzt man nun für die Quadrupolkopplungskonstante den gemessenen Wert von 31,85 MHz ein, so ergibt die Rechnung die in Tab. 4 verzeichneten Zahlen für den Ionencharakter.

Tabelle 4

	$i$	$\eta$ (berechnet)	$\eta$ (experimentell)
TOWNES, DAILEY ..	0,771	0,070	0,224 $\pm$ 0,02
GORDY .....	0,808	0,072	0,224 $\pm$ 0,02

Interpoliert man nach Tab. 3 die Komponenten  $q_{xx}$ ,  $q_{yy}$  des Feldgradienten nach dem Punktladungsmodell für  $i = 0,771$  und  $i = 0,808$ , so erhält man, wenn man den Beitrag  $-(1-i)(1-s^2)q_{310}$  aus (1) mit in Betracht zieht, die berechneten Asymmetrieparameter in Spalte 2 der Tab. 4. Ein Vergleich mit dem experimentellen Wert zeigt, daß unser Näherungsmodell den hohen Asymmetrieparameter von 0,224 nur zum Teil erklären kann. Bei einem Ionencharakter von  $i = 1$  würde der theoretische Wert  $\eta = 0,199$  dem gemessenen am nächsten kommen; man muß jedoch auch mit der Möglichkeit rechnen, daß durch eine Wechselwirkung mit den Äthylendiaminmolekülen ein Beitrag zum Asymmetrieparameter zustande kommen kann.

Unsere Meßergebnisse lassen keine quantitativen Aussagen über den  $\pi$ -Charakter der *Co-Cl*-Bindung zu. Aus diesem Grunde wurde der Beitrag des  $\pi$ -Bindungsanteils zum Feldgradienten am Chlor bei der Berechnung des Ionencharakters  $i$  noch nicht berücksichtigt. Der  $\pi$ -Bindungsanteil würde den Ionencharakter verkleinern. K. ITO et al. [13a] konnten bei der Berechnung des Ionencharakters der *Ir-Cl*-Bindung aus Kernquadrupolresonanz-Messungen an  $K_2IrCl_6$  den  $\pi$ -Bindungsanteil aus einer Arbeit von J. OWEN über die Hyperfeinstruktur der Elektronenspinresonanz in dieser Verbindung entnehmen.

Es ist aufschlußreich, unsere Ergebnisse mit den Messungen von W. W. SIMMONS et al. [15] am  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  zu vergleichen. Nach den Kristallstrukturdaten von I. MIZUNO [12] kann man diese Verbindung als  $trans-[Co(H_2O)_4 Cl_2] \cdot 2 H_2O$  auffassen. Der *Co-Cl*-Abstand beträgt 2,43 Å, während im  $[Co en_2 Cl_2] Cl \cdot HCl \cdot x H_2O$  2,33 Å gemessen wurden. W. W. SIMMONS et al. fanden bei 4,2° K eine Kernquadrupolresonanzfrequenz von 5,54 MHz, die sich nach ihren Angaben gut mit einem reinen Ionenmodell erklären läßt.

Zur Zeit werden in unserem Institut weitere Verbindungen vom Typ  $(Me\ a_2\ X_2)^+$  untersucht ( $Me = Co, Cr, \text{ usw.}, a = en, pn; X = Cl, Br$ ).\*

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (H. S.) dankt für Personalmittel, die das Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung bereitgestellt hat.

### Anhang

Zur Berechnung des Feldgradienten am Chlorkern in  $R-Cl$ -Verbindungen kann man nach TOWNES und DAILEY [17] wie folgt vorgehen. Man vernachlässigt die Elektronenwechselwirkung und nimmt für das freie Chloratom in der Konfiguration  $3s^2p^5$  als  $z$ -Komponente des Feldgradiententensors den Wert  $q_{310} = -39,93 \cdot 10^{24}\text{ cm}^{-3}$  an, der von JACCARINO und KING [10] für das atomare Chlor aus Atomstrahlungsmessungen gewonnen wurde.

Im Molekül  $R-Cl$  schreibt man unter der Annahme von  $sp$ -Hybridisierung für den Zustand des bindenden Elektrons

$$\psi_{Cl} = p\psi_{310} + s\psi_{300}. \tag{A 1}$$

Die  $z$ -Achse wird also in die  $R-Cl$ -Bindungsrichtung gelegt ( $\psi_{(pz)} = \psi_{310}$ ).

Von den nichtbindenden Elektronen des Chlors befinden sich je zwei in den Zuständen

$$\psi_s = p\psi_{300} - s\psi_{310}, \quad \psi_{311} \text{ und } \psi_{31-1}.$$

Im Rahmen der LCAO-MO-Theorie wird die Moleküleigenfunktion, die von den beiden Elektronen der  $R-Cl$ -Bindung besetzt wird, als Linearkombination von  $\psi_{Cl}$  und Atomeigenfunktionen der übrigen Atome des Moleküls angenommen. Schreibt man für diese Moleküleigenfunktionen

$$\psi_{RCI} = a\psi_{Cl} + b\psi_R, \tag{A 2}$$

so steht  $b\psi_R$  stellvertretend für die Linearkombinationen der übrigen Atomeigenfunktionen. Die Normierung von  $\psi_{Cl}$  und  $\psi_{RCI}$  ergibt

$$p^2 + s^2 = 1 \text{ bzw. } a^2 + b^2 = 1. \tag{A 3}$$

Dabei wird angenommen, daß man das Überlappungsintegral  $S = \int \psi_R^* \psi_{Cl} d\tau$  vernachlässigen kann. Die Fehler, die man bei der Vernachlässigung des Überlappungsintegrals und der Elektronenwechselwirkung macht, haben entgegengesetztes Vorzeichen [11]. Definiert man nach TOWNES und DAILEY [17] den Ionencharakter der  $R-Cl$ -Bindung durch den Ausdruck

$$i = a^2 - b^2, \tag{A 4}$$

so erhält man mit (A 3)

$$a^2 = \frac{1}{2}(1 + i). \tag{A 5}$$

Da keine Elektronenwechselwirkung berücksichtigt wird, kann man die  $z$ -Komponente  $q$  des Feldgradienten als Summe von Einelektronenintegralen schreiben, also ist  $q = \sum_{\nu=1}^N q_{\nu}$ , wenn  $N$ -Elektronen zum Feldgradienten beitragen.

Für jedes der beiden Elektronen in  $\psi_{RCI}$  erhält man einen Beitrag

$$q_{RCI} = \int (q)_{op} | \psi_{RCI} |^2 d\tau$$

\* Anmerkung bei der Korrektur:

Inzwischen wurden in  $\text{trans-}[Co\ en_2\ Br_2]\ Br \cdot HBr \cdot xH_2O$  die folgenden Kernquadrupolresonanzfrequenzen gefunden:

$$\nu(Co^{59}) \left\{ \begin{array}{l} \frac{5}{2} \longleftrightarrow \frac{7}{2} = 15,503 \text{ MHz} \\ \frac{3}{2} \longleftrightarrow \frac{5}{2} = 10,104 \text{ MHz} \end{array} \right.$$

$$\nu(Br^{79}) = 127,34 \text{ MHz}$$

$$\nu(Br^{81}) = 106,38 \text{ MHz}.$$

zum Feldgradienten. Setzt man  $\psi_{RCI}$  aus (A 2) ein, so folgt

$$q_{RCI} = a^2 q_{CI} + 2 abq_{R,RCI} + b^2 q_R \approx a^2 q_{CI}. \quad (\text{A } 6)$$

Es wird als Abkürzung  $q_A \equiv \int (q)_{Op} |\psi_A|^2 d\tau$  und  $q_{A,B} \equiv \int (q)_{Op} \psi_A^* \psi_B d\tau$  geschrieben. Die Vernachlässigung der beiden letzten Summanden in (A 6) ist um so mehr gerechtfertigt, je größer der Ionencharakter  $i$  der Bindung ist.

Aus (A 1), (A 5) und (A 6) folgt, da  $q_{300} = 0$  ist,

$$q_{RCI} = a^2 p^2 q_{310} = \frac{1}{2} (1+i) (1-s^2) q_{310}. \quad (\text{A } 7)$$

Jedes der beiden nichtbindenden Elektronen im Zustand  $\psi_s$  liefert einen Beitrag von

$$q_s = s^2 q_{310}, \quad (\text{A } 8)$$

während die vier nichtbindenden  $p$ -Elektronen einen Beitrag von je

$$q_{311} = q_{31-1} = -\frac{1}{2} q_{310} \quad (\text{A } 9)$$

liefern, solange man keinen  $\pi$ -Bindungsanteil berücksichtigt. Gleichung (A 9) folgt aus der allgemeinen Beziehung [16]  $q_{nlm} = \left(1 - \frac{3m^2}{l(l+1)}\right) q_{n0}$ . Schließlich ist bei stark ionischen Verbindungen noch der in III, 2 berechnete Beitrag  $q_{ion}$  der benachbarten Ionenladungen zu berücksichtigen.

Addiert man die Beiträge (A 7), (A 8), (A 9) und  $q_{ion}$ , so erhält man für den Feldgradienten am Chlorkern

$$q = 2 q_{RCI} + 2 q_s + 4 q_{311} + q_{ion} = - (1-i) (1-s^2) q_{310} + q_{ion}. \quad (\text{A } 10)$$

Einen etwaigen  $d$ -Anteil an der  $R$ - $Cl$ -Bindung [18] kann man berücksichtigen, indem man an die Stelle von  $s^2$  in (A 10) den Ausdruck  $s^2 - d^2$  setzt.

## Literatur

- [1] ABRAGAM, A.: The principles of nuclear magnetism. Oxford: University Press 1961.
- [2] BROWN, L. C., and P. M. PARKER: Phys. Rev. **100**, 1764 (1955).
- [3] BURNS, G., and E. G. WIKNER: Phys. Rev. **121**, 155 (1961).
- [4] COHEN, M. H.: Phys. Rev. **96**, 1278 (1954).
- [5] DEAN, C., and M. POLLAK: Rev. Sci. Instr. **29**, 630 (1958).
- [6] FOLEY, H. M., R. M. STERNHEIMER and D. TYCKO: Phys. Rev. **93**, 734 (1954).
- [7] GORDY, W.: Discussions Faraday Soc. **19**, 14 (1955).
- [8] HARTMANN, H., M. FLEISSNER und H. SILLESCU: Naturwissenschaften **50**, 591 (1963).
- [9] HAERING, R. R., and G. M. VOLKOFF: Can. J. of Phys. **34**, 577 (1956).
- [10] JACCARINO, V., and J. G. KING: Phys. Rev. **83**, 471 (1951).
- [11] LUCKEN, E. A. C.: Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 123 (1963).
- [12] MIZUNO, I.: J. Phys. Soc. Japan **15**, 1412 (1960).
- [13] NAKAHARA, A., Y. SAITO and H. KUROYA: Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 331 (1952).
- [13a] ITO, K., D. NAKAMURA, K. ITO, and M. KUBO: Inorg. Chem. **2**, 690 (1963).
- [14] STERNHEIMER, R. M.: Phys. Rev. **130**, 1423 (1963).
- [15] SYMMONS, W. W., W. A. ROBINSON and W. J. O'SULLIVAN: Bull. Amer. Phys. Soc. II, **6**, No. 4, 363 (1961).
- [16] TOWNES, C. H.: Handbuch der Physik **XXXVIII/1**, 412. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.
- [17] —, and B. P. DAILEY: J. Chem. Phys. **17**, 782 (1949); **23**, 118 (1955).
- [18] WHITEHEAD, M. A., and H. H. JAFFÉ: J. Chem. Phys. **34**, 2204 (1961).

(Eingegangen am 15. November 1963)