

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Kernquadrupolkopplung in einigen Kobalt(III)-komplexen*

Von

HERMANN HARTMANN und HANS SILLESCU

Aus Messungen der magnetischen Kernresonanz (MKR) an Einkristallen von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ (I) und $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ (II) wurden die Quadrupolkopplungskonstanten e^2Qq/h von Co^{59} gewonnen. Ferner wurden die Linienbreiten $\Delta\nu$ der MKR in wäßrigen Lösungen von I, II und $\text{trans-}[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (III) gemessen.

Aus e^2Qq/h und $\Delta\nu$ wurden nach der Theorie der Quadrupolrelaxation in Flüssigkeiten die Korrelationszeiten τ_c der Komplexionen bestimmt. Diese wiederum wurden zusammen mit den ebenfalls gemessenen Linienbreiten der MKR von N^{14} in wäßrigen Lösungen von I, II und III benutzt, um e^2Qq/h von N^{14} zu erhalten.

Darüber hinaus wurden mittels geschätzter Korrelationszeiten und gemessener Linienbreiten der MKR von Co^{59} und N^{14} für eine größere Zahl von Co(III)-Komplexen Näherungswerte von e^2Qq/h erhalten. Auf Grund dieser Werte wird die Elektronenstruktur der Komplexionen diskutiert.

Die chemischen Verschiebungen der untersuchten Kernresonanzlinien werden angegeben. In einem Einkristall von I wurde die Anisotropie der chemischen Verschiebung bestimmt.

Nuclear quadrupole coupling constants e^2Qq/h of Co^{59} resulted from nuclear magnetic resonance (NMR) measurements on single crystals of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ (I) and $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ (II). NMR line-widths $\Delta\nu$ were measured in aq. solutions of I, II, and $\text{trans-}[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (III). The correlation times τ_c of the complex ions resulted from e^2Qq/h and $\Delta\nu$ with the theory of quadrupole relaxation in liquids. These τ_c -values were used to obtain e^2Qq/h of N^{14} from NMR line-width measurements of N^{14} in aq. solutions of I, II, and III.

Approximate values for e^2Qq/h were obtained from NMR line-width measurements of Co^{59} and N^{14} in a number of Co(III)-complexes with estimated correlation times. The electronic structure of the complex ions is discussed on the basis of the e^2Qq/h -values.

The measured chemical shifts of the NMR-lines are listed. In a single crystal of I the anisotropy of chemical shift has been determined.

Les constantes de couplage quadripolaire e^2Qq/h du ^{59}Co ont été tirées des mesures de la résonance nucléaire magnétique de monocristaux de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ (I) et $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ (II). En outre, la largeur $\Delta\nu$ des raies a été mesurée dans les solutions aqueuses de I, II et $\text{trans-}[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (III).

Les périodes de corrélation τ_c en ont été déduites d'après la théorie de la relaxation quadripolaire dans les liquides. Des τ_c et des $\Delta\nu$ du ^{14}N , mesurés dans les solutions de I, II et III, on calcule e^2Qq/h pour ^{14}N .

Des τ_c estimés et $\Delta\nu$ de ^{59}Co et ^{14}N mesurés pour plusieurs complexes du Co^{3+} s'obtiennent des valeurs approximatives de e^2Qq/h . Sur base de ces valeurs la structure électronique des ions complexes est discutée.

Les déplacements chimiques („chemical shift“) des raies de résonance examinées sont données. L'anisotropie du déplacement dans un monocristal de I a été déterminée.

I. Einleitung

Die Wechselwirkung des magnetischen Dipolmomentes $\gamma \hbar \vec{I}$ und des elektrischen Quadrupolmomentes Q eines Kobaltkernes mit seiner Umgebung wird

* Herrn Professor Dr. P. ROYEN zum 60. Geburtstag gewidmet.

durch einen Hamiltonoperator der Form [1]

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \vec{H} \cdot \vec{I} + \frac{e^2 Qq}{4 I (2 I - 1)} [3 I_z^2 - I (I + 1) + \eta (I_x^2 - I_y^2)] \quad (1)$$

beschrieben. I_x , I_y und I_z sind die Komponenten des Kernspins \vec{I} im Hauptachsensystem des Feldgradiententensors (FGT), dessen Komponenten durch

$$e q = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_{r=0} \quad \text{und} \quad \eta = \frac{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{r=0} - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_{r=0}}{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_{r=0}}$$

gegeben sind. V ist das elektrostatische Potential, das am Kern von der elektrischen Ladung in seiner Umgebung erzeugt wird. \vec{H} ist das am Ort des Kerns wirkende Magnetfeld.

Die Kernspinquantenzahl I hat für Co^{59} den Wert $7/2$. Durch Diagonalisierung des Hamiltonoperators (1) erhält man die Übergangsfrequenzen als Funktion der Winkel, die das Magnetfeld \vec{H} mit den Hauptachsen des FGT bildet.

In Flüssigkeiten wird die Kernresonanzfrequenz nur durch den ersten Summanden von (1) bestimmt. Die Relaxationszeiten und damit die Linienbreite sind dagegen praktisch vollständig durch den zweiten Summanden von (1) bestimmt. Die Linienbreite $\Delta \nu$ als Frequenzabstand zwischen den Stellen maximaler und minimaler Steigung der Kernresonanz-Absorptionskurve hängt nach der Gleichung

$$\Delta \nu = \frac{1}{\sqrt{3} \pi T_2} \quad (2)$$

mit der transversalen Relaxationszeit T_2 zusammen. Für T_2 ergibt sich in nicht zu viskosen Flüssigkeiten nach der Theorie der Quadrupolrelaxation [1]

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3 \pi^2}{10} \frac{2 I + 3}{I^2 (2 I - 1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \left(\frac{e^2 Qq}{\hbar} \right)^2 \tau_c \quad (3)$$

Somit ist

$$\Delta \nu = \frac{2 \pi}{49 \sqrt{3}} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \left(\frac{e^2 Qq}{\hbar} \right)^2 \tau_c \quad (3a)$$

wobei $I = 7/2$ gesetzt wurde.

Die Korrelationszeit τ_c ist eine durch die Struktur der Flüssigkeit bestimmte Konstante. Sieht man das Molekül näherungsweise als eine Kugel vom Radius a an, die sich in einer Flüssigkeit der Viskosität η_0 dreht, so ergibt die Theorie der Brownschen Bewegung für die Korrelationszeit nach P. DEBYE den Wert [1]

$$\tau_c = \frac{4 \pi \eta_0 a^3}{3 k T} \quad (4)$$

Für Flüssigkeiten läßt sich die Korrelationszeit τ_c aus Gl. (3) entnehmen, wenn T_2 aus einer Linienbreitemessung und die Quadrupolkopplung $\left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{e^2 Qq}{\hbar}$ aus Messungen in der festen Substanz bekannt ist. Ist umgekehrt τ_c aus Gl. (4) bekannt, so ist es möglich, die Quadrupolkopplung aus Linienbreitemessungen in Flüssigkeiten zu gewinnen. Untersuchungen dieser Art wurden von MASUDA und anderen [15, 5, 16, 18] an Cl^{35} , O^{17} und N^{14} -Verbindungen durch-

geführt. Es zeigte sich, daß die Korrelationszeiten nach der Debyeschen Gl. (4) etwa um eine Größenordnung größer sind als die Werte, die man aus (3a) erhält, wenn man die Quadrupolkopplungskonstante aus Messungen am festen Körper kennt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Quadrupolkopplung in einigen Kobalt(III)-Komplexen untersucht. Für relativ große und nahezu kugelförmige Komplexionen sollten die Näherungsannahmen des Debyeschen Modells (4) besonders gut erfüllt sein. Da im $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ wegen des kubischen Kristallgitters (siehe unten) auch im Kristall der FGT am Kobalt nur von den Liganden des Komplexions erzeugt wird, ist diese Substanz am ausführlichsten untersucht worden.

II. Experimenteller Teil

a) Messungen an Einkristallen

1. Aquo-pentammin-kobalt(III)-perchlorat $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

Die Verbindung wurde aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ nach der Vorschrift von HASSEL und BÖDTKER-NAESS [10] dargestellt. Einkristalle wurden in einem Plastikbecher von 250 ml Inhalt durch Verdunsten einer mit HClO_4 schwach angesäuerten wäßrigen Lösung des Komplexes gezüchtet. Nach 6 bis 8 Wochen hatten die regulären Oktaeder eine Kantenlänge von 15 bis 20 mm.

Der Kristall für die Messungen bei Zimmertemperatur wurde auf einen Goniometerkopf aus Plexiglas aufgeklebt und mit Hilfe eines zweikreisigen Reflexionsgoniometers so justiert, daß er um eine seiner Oktaederachsen drehbar war. Der Kristall für die Untersuchung der Kernresonanz in Abhängigkeit von der Temperatur wurde zu einem Zylinder von 10 mm Durchmesser geschliffen und auf einen Plexiglasstab so aufgeklebt, daß er ebenfalls um eine seiner Oktaederachsen gedreht werden konnte. Aus den Kernresonanzmessungen konnte entnommen werden, daß die Drehachse des zweiten Kristalls um 1 bis 2° von der kristallographischen a -Achse abwich.

Die Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ wurde durch HASSEL [9] aufgeklärt. Sie stimmt mit der Struktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ überein und geht aus dieser hervor, wenn man in jedem Komplexion willkürlich eine der NH_3 -Gruppen durch H_2O ersetzt. In $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ ist die Punktsymmetrie am Kobalt kubisch und damit der Feldgradient gleich Null. Dagegen herrscht im $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ am Kobalt tetragonale Symmetrie. Die z -Achse des FGT hat die Richtung der $\text{Co-H}_2\text{O}$ -Bindung, wenn man von der Störung durch die H_2O -Gruppen der benachbarten Ionen absieht, die wegen ihrer statistischen Verteilung makroskopisch nur einen Beitrag zur Linienbreite liefern. Nach den Strukturdaten von HASSEL [9] liegen die Achsen der $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ -Oktaeder parallel zu den Oktaederachsen des Kristalls. Daher gibt es im Kristall drei verschiedene Feldgradiententensoren, deren z -Achsen parallel zu den Kristallachsen liegen. Bei den Kernresonanzmessungen war eine der Kristallachsen parallel zur Magnetfeldrichtung \vec{H} , und damit die anderen beiden Achsen senkrecht zu \vec{H} orientiert.

Bei dieser Stellung des Kristalls wurden zwei Kernresonanzlinien des Co^{59} beobachtet*. Die eine Linie ν_{\parallel} war 11 kHz breit und lag in der Frequenz um 0,20 Prozent niedriger als die Co^{59} -Linie ν_0 einer wäßrigen Lösung des Komplexes. Die Breite der zweiten Linie ν_1 betrug 76 kHz bei einem Magnetfeld von 13 kOe und 67 kHz bei 15 kOe. Die Frequenz lag bei diesen Feldern um etwas weniger als 1 MHz über derjenigen der ersten Linie. ν_{\parallel} wurde den Co-Kernen zugeordnet, deren z -Achse parallel zu \vec{H} lag, während ν_1 den Co-Kernen mit $z \perp \vec{H}$ zugeordnet wurde. Die Frequenzen ν_0 , ν_{\parallel} und ν_1 stehen für verschiedene Magnetfelder zwischen 11 und 15 kOe in Tab. 1, Zeile 1 bis 3.

Bei einer Drehung des Kristalls um die a -Achse verschoben sich die Resonanzlinien, wie

* Die Kernresonanzmessungen wurden mit einem Breitlinienspektrometer (V-4200 B) der Firma Varian Associates, Palo Alto U. S. A., durchgeführt.

es nach (1) zu erwarten ist. Wegen des richtungsabhängigen Einflusses der statistisch verteilten H_2O -Moleküle nahm dabei die Linienbreite zu, so daß die Linien nach einer Drehung von 10 bis 15° im Rauschen verschwanden.

Die Temperaturabhängigkeit der Kernresonanzfrequenzen wurde mit dem V-4547-Zubehör zum Breitlinienspektrometer der Firma Varian zwischen -152°C und 50°C gemessen. Dabei wird die Temperatur der Probe durch einen beheizten oder gekühlten Stickstoffstrom geregelt. Die Ergebnisse der Messung stehen in Tab. 1. Beim Erwärmen der Probe auf 40 bis 50° nahm das Signal-Rausch-Verhältnis rasch ab, und die Resonanzlinien von Co^{59} verschwanden schließlich im Rauschen.

Um das Verschwinden der Linien zu verstehen, wurde die Protonenresonanz in polykristallinem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ bei Temperaturen bis zu 90°C untersucht. Dabei zeigte sich oberhalb von 30°C eine Linienverschmälerung, die durch eine Rotation der Komplexionen erklärt werden kann, wie sie von MURRAY und WAUGH [17] bei Hexammin-kobalt(III)-komplexen gefunden wurde.

2. Erdmannsches Salz $\text{trans-NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$

Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von JÖRGENSEN [12] dargestellt. Einkristalle wurden nach dem Temperaturdifferenz-Verfahren (KRÜGER-FINCKE) [20] aus einer Lösung des Komplexes in 1 proz. Essigsäure bei Zimmertemperatur gezüchtet. Nach etwa 2 Monaten hatte der Kristall, mit dem die Messungen durchgeführt wurden, die Maße $8 \times 8 \times 10$ mm.

Nach der röntgenographischen Strukturanalyse von KOMIYAMA [14] ist die Raumgruppe des Erdmannschen Salzes $D_2^2-P2_12_12_1$ und es ist $Z = 4$. Da das Kobalt sich in der 4-zähligen allgemeinen Punktlage befindet, ist der Betrag des FGT an allen vier Co-Kernen gleich, während die Richtungen der Hauptachsen verschieden sind. Dreht man den Kristall im Kernresonanzspektrometer um eine seiner rhombischen Achsen, so bilden die Hauptachsen von je zwei Feldgradientensensoren mit der Magnetfeldrichtung gleiche Winkel. Daher fallen ihre Kernresonanzlinien zusammen, und es treten im Spektrum nur noch die Linien von zwei Feldgradientensensoren verschiedener Achsenrichtung auf.

Es wurde das Kernresonanzspektrum in Abhängigkeit vom Drehwinkel bei Drehungen um die kristallographische a -Achse und b -Achse untersucht. Von den sieben nach Gl. (1) möglichen Resonanzlinien für jeden FGT konnte nur die „Zentrallinie“ ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) über größere Winkelbereiche untersucht werden. Jedoch selbst die Frequenz dieser Linie konnte in einigen Bereichen nicht vermessen werden, da die Linie zu schwach und über 50 kHz breit* war, und außerdem Überschneidungen mit anderen Kernresonanzübergängen des Kobalt auftraten.

Um wenigstens näherungsweise die Quadrupolkopplungskonstante bestimmen zu können, wurden die Winkel aufgesucht, bei denen die Frequenz der Zentrallinie ein Maximum durchläuft. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

b) Linienbreite der magnetischen Kernresonanz in Lösungen

Die Linienbreite der Co^{59} -Resonanzen in wäßrigen Lösungen wurde bei einem Magnetfeld von 10 kOe gemessen. Das Magnetfeld war mit der Resonanzlinie einer $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ -Lösung geeicht**, und die Geschwindigkeit der Magnetfeldvariation jeweils so eingestellt, daß die Resonanzlinie in 10 bis 15 min durchlaufen wurde. Die 1. Ableitung der Absorptionskurve wurde von einem Spannungsschreiber aufgezeichnet, so daß die Linienbreite als Abstand zwischen den Punkten maximaler und minimaler Steigung der Absorptionskurve auf dem Schreiberpapier bequem abgemessen werden konnte. Die Amplituden des Modulationsfeldes waren bei stark verdünnten Lösungen maximal etwas kleiner als die Linienbreite. Dadurch wurde ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis erzielt. Die Modulationsverbreiterung der Linie, die bei hohen Modulationsamplituden 20% der Linienbreite ausmachte, wurde durch eine mit konzentrierteren Lösungen gewonnene Eichkurve empirisch berücksichtigt [11].

Die Linienbreiten in wäßrigen Lösungen einer Reihe von Kobalt(III)-komplexen sind zusammen mit den ebenfalls gemessenen chemischen Verschiebungen in Tab. 5 zusammen-

* In einigen Winkelbereichen hatte die Linie die Form eines Dubletts.

** Zur Frequenzmessung stand eine Frequenzdekade FDM 1 der Firma Schomandl, München, zur Verfügung.

gestellt. Die angegebenen Linienbreiten sind jeweils Mittelwerte aus 3 bis 5 Messungen. Der Gehalt der Lösungen an Komplexsalz betrug nie mehr als etwa 10 Prozent. Bei diesen Konzentrationen war noch keine Konzentrationsabhängigkeit der Linienbreite zu beobachten.

Um die Abhängigkeit der Linienbreite von der Viskosität und vom Lösungsmittel zu untersuchen, wurden Lösungen von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ in wäßrigen Lösungen von Äthanol und Glycerin verschiedener Konzentration vermessen. Die Ergebnisse sind zusammen mit dem Wert für eine 28,6 proz. wäßrige Lösung von $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ in Fig. 2 aufgezeichnet. Die Viskositäten der Lösungen wurden mit einem einfachen Ostwaldschen Kapillarviskosimeter gemessen.

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite wurde in einer 10 proz. wäßrigen Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ gemessen. Für Temperaturen von 5 bis 76 °C ist in Fig. 3 die Linienbreite gegen den Quotienten aus Viskosität und absoluter Temperatur aufgetragen.

Die Linienbreiten und chemischen Verschiebungen der N^{14} -Resonanzen einiger Kobalt(III)-Komplexe sind in Tab. 6 aufgezeichnet. Wegen der geringen Signalintensität konnten nur Verbindungen mit einer Löslichkeit von mehr als etwa 5 Gew.-% untersucht werden.

Die vermessenen Substanzen wurden, soweit sie nicht im Handel erhältlich waren, nach bekannten Verfahren [7] dargestellt. Eine Probe von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. H. SIEBERT aus Clausthal-Zellerfeld zur Verfügung gestellt.

In $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]^{2+}$ konnte nur je eine N^{14} -Resonanzlinie beobachtet werden, die auf Grund der chemischen Verschiebung $\delta = (\nu_r - \nu)/\nu_r$ (ν_r = Frequenz in $4n \text{HNO}_3$) dem NH_3 -Stickstoff zugeordnet wurde. In $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ wurden 2 N^{14} -Resonanzlinien mit den chemischen Verschiebungen 0,036 und -0,012 Prozent gegen HNO_3 gefunden. Die Linie, deren chemische Verschiebung mit 0,036 Prozent etwas höher als die des NH_4^+ -Ions* liegt, wurde dem komplex gebundenen NH_3 zugeordnet, während die andere Linie, die mit $\delta = -0,012$ Prozent zwischen den Werten für das NO_2^- -Ion und der NO_2 -Gruppe in organischen Nitroverbindungen liegt, der komplex gebundenen NO_2 -Gruppe zugeordnet wurde.

In $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ wurden zwei einander überlappende N^{14} -Resonanzlinien** vergleichbarer Intensität gefunden. Die chemischen Verschiebungen und Linienbreiten konnten nur grob abgeschätzt werden.

III. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

a) Quadrupolkopplung in Einkristallen

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

Aus den Kernresonanzfrequenzen von Tab. 1 lassen sich die Quadrupolkopplungskonstanten bestimmen, wenn man die Eigenwerte des Hamiltonoperators (1) und Übergangsfrequenzen für angenommene e^2qQ -Werte ausrechnet und mit den gemessenen Werten vergleicht. Legt man das Magnetfeld in die Richtung der x -Achse und dividiert Gl. (1) durch e^2qQ , so erhält man für $I = 7/2$ und $\eta = 0$

$$\mathcal{H}' = \frac{\mathcal{H}}{e^2qQ} = -\frac{1}{8}R(I_+ + I_-) + \frac{1}{28}I_z^2 - \frac{3}{16}$$

mit $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ und

$$R = \frac{4\gamma\hbar H}{e^2qQ} = \frac{4\hbar\nu_L}{eQq} \quad (5)$$

* Die chemischen Verschiebungen betragen für NH_4^+ , NH_3 , $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ und NO_2^- 0,0348; 0,0290; -0,0026 und -0,0254 Prozent [HOLDER, B. E., und M. P. KLEIN: J. Chem. Phys. **23**, 1956 (1955)].

** Die Ursache für das Auftreten zweier Co^{59} -Resonanzlinien in $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ wird ausführlich diskutiert in einer Arbeit von GASSER, R. P. H., und R. E. RICHARDS: Mol. Phys. **3**, 163 (1960).

Tabelle 1

| T ($^{\circ}\text{K}$) | ν_0 (MHz) | ν_{11} (MHz) | ν_1^0 (MHz) | ν_1 (MHz) | $\frac{e^2 Q q}{h}$ (MHz) |
|----------------------------|---------------|------------------|-----------------|---------------|---------------------------|
| 298 | | 11,607 | 11,642 | 12,600 | 54,8 |
| 298 | 13,038 | 13,012 | 13,051 | 13,948 | 54,8 |
| 298 | 15,076 | | 15,091 | 15,900 | 54,6 |
| 298 | | 14,292 | 14,336 | 15,180 | 54,8 |
| 266 | | 14,284 | 14,328 | 15,180 | 55,1 |
| 232 | | 14,279 | 14,323 | 15,180 | 55,3 |
| 182 | | 14,269 | 14,313 | 15,180 | 55,7 |
| 121 | | 14,240 | 14,284 | 15,180 | 56,7 |
| 0 (extrapoliert) | | | | | 57,6 |

Kernquadrupolkopplung in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ (Einkristall).

ν_0 : Kernresonanzfrequenz von Co^{59} in wässriger Lösung.

$\nu_{\mathbf{k}}$: Kernresonanzfrequenz von Co^{59} im Einkristall für $\vec{H} \parallel z$.

ν_1 : Kernresonanzfrequenz von Co^{59} im Einkristall für $\vec{H} \perp z$.

ν_1^0 : Lamorfrequenz von Co^{59} korrigiert für $\vec{H} \perp z$

Die Anisotropie der chemischen Verschiebung am Kobalt wurde berücksichtigt, indem in (5) die Lamorfrequenz ν_L durch die im Anhang definierte Frequenz ν_1^0 , die sich geringfügig von ν_L unterscheidet, ersetzt wurde. Die Eigenwerte der

8×8 -Matrix $\langle M' | \mathcal{H}' | M \rangle^*$ wurden für R -Werte von 0,5 bis 2,0 in Schritten von 0,1 mit einer elektronischen Rechenmaschine ZUSE Z 23 berechnet.

Zum Vergleich wurden die Eigenwerte von \mathcal{H}' mit Hilfe der Störungsrechnung 2. Ordnung $[I]$ berechnet. In Fig. 1 ist in Einheiten $e^2 Q q / h$ die Verschiebung der Zentrallinie $\nu_1 - \nu_1^0$ gegen R aufgetragen. Bei Kurve A ist ν_1 die Frequenz des $1/2 \leftrightarrow -1/2$ -Übergangs nach der Störungsrechnung 2. Ordnung. Bei Kurve B ist

$$\nu_1 = \frac{e^2 Q q}{h} \left[E'_{-\frac{1}{2}} - E'_{\frac{1}{2}} \right]$$

mit den Eigenwerten $E'_{-\frac{1}{2}}$ und $E'_{\frac{1}{2}}$ von \mathcal{H}' .

Wegen des Einflusses der Torsionsschwingungen des Komplexions auf das zeitliche Mittel des FGT [3] ist die im Kristall bei Zimmertemperatur gemessene Quadrupolkopplungskonstante kleiner als der Wert im freien Komplexion. Daher wurde die Temperaturabhängigkeit der Frequenz ν_1 gemessen (Tab. 1) und in

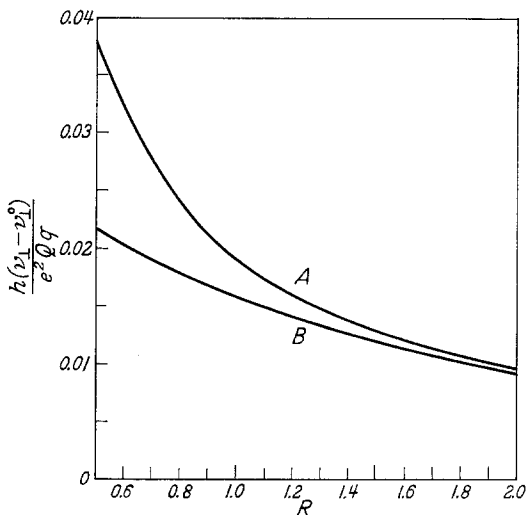


Fig. 1. Verschiebung der Zentrallinie in Einheiten $e^2 Q q / h$ für $I = 7/2$, $\eta = 0$ und $\theta = 90^\circ$ A nach der Störungsrechnung 2. Ordnung B exakt

* Einzelheiten siehe z. B. in Ref. [4].

Tab. 3 der extrapolierte Wert für die Quadrupolkopplungskonstante am absoluten Nullpunkt eingetragen.

2. trans-NH₄ [Co (NO₂)₄ (NH₃)₂]

Zur Berechnung eines Näherungswertes für die Quadrupolkopplungskonstante am Kobalt im Erdmannschen Salz wird zunächst die Annahme gemacht, daß der Asymmetrieparameter η gleich Null ist. Dreht man den Kristall um eine Achse senkrecht zum Magnetfeld, so durchläuft die Frequenz des $1/2 \leftrightarrow -1/2$ -Übergangs ein Maximum ν_1 , wenn die z -Achse des FGT senkrecht auf der Magnetfeldrichtung steht. Für die Drehung des Kristalls um die kristallographische a - und b -Achse sind die Frequenzen ν_1 zusammen mit den Kernresonanzfrequenzen ν_0 einer wäßrigen Lösung des Erdmannschen Salzes in Tab. 2 eingetragen. Aus diesen Frequenzen wurde e^2Qq/h berechnet, wie es beim [Co (NH₃)₅ H₂O] (ClO₄)₃ beschrieben wurde. Als Mittelwert ergibt sich

$$e^2Qq/h = 32,7 \text{ MHz.}$$

Mit Hilfe der Störungsrechnung zweiter Ordnung erhält man einen Wert für e^2Qq/h , der nur um 3 Prozent niedriger liegt ($R \approx 1,7$).

Tabelle 2

| Drehachse | Drehwinkel | | ν_0 (MHz) | ν_1 (MHz) | $\frac{e^2 Q q}{h}$ (MHz) |
|-----------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|---------------------------|
| | φ_1 (°) | φ_2 (°) | | | |
| <i>a</i> | 55 | 125 | 14,277 | 14,607 | 32,35 |
| <i>b</i> | 317 | 43 | 14,352 | 14,694 | 33,05 |

Kernquadrupolkopplung in NH₄ [Co (NO₂)₄ (NH₃)₂] (Einkristall).

a, *b*, *c* : kristallographische Achsen.

φ_1, φ_2 : Winkel der Magnetfeldrichtung \vec{H} mit der kristallographischen c -Achse für die Orientierungen des Kristalls, bei denen die Frequenz der Zentrallinie ein Maximum (ν_1) durchläuft.

ν_0, ν_1 : siehe Tab. 1.

Aus den in Tab. 2 angegebenen Winkeln lassen sich die Richtungen der z -Achsen der Feldgradiententensoren im Kristall entnehmen. Die Co-NH₃-Richtungen der Komplexionen im Kristall sind aus den Kristallstrukturdaten von KOMIYAMA [14] bekannt. In Tab. 4 sind die Winkel für eine der vier kristallographisch äquivalenten Richtungen eingetragen. Die Co-NH₃-Richtung wurde mit ζ , die Richtung der z -Achse des FGT mit z_1 bezeichnet. Die geringe Abweichung der z_1 -Richtung von der ζ -Richtung deutet schon darauf hin, daß der größte Teil des Feldgradienten am Kobalt von den Liganden erzeugt wird.

Der Beitrag der Umgebung des Komplexions, den wir als Gitterbeitrag bezeichnen wollen, wurde mit Hilfe eines Punktladungsmodells näherungsweise berechnet. Die [Co (NO₂)₄ (NH₃)₂]⁻- und (NH₄)⁺-Ionen wurden durch Punktladungen mit den Ladungszahlen -1 am Kobalt und $+1$ am NH₄-Stickstoff dargestellt. Dieses Punktgitter erzeugt am Ort des Kobaltkernes einen FGT, dessen Komponenten im kristallographischen Achsensystem mit φ_{kl}^G ($k, l = 1, 2, 3$) bezeichnet werden. Die φ_{kl}^G wurden durch numerische Summation mit der ZUSE Z 23 wie in Ref. [8] berechnet. Dabei wurde als Sternheimer-Faktor [21] der nach WIKNER und DAS [24] geschätzte Wert $1 + |\gamma_\infty| \approx 8$ angenommen.

Der von den Liganden des $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^-$ -Ions am Kobaltkern erzeugte FGT kann wegen der tetragonalen Symmetrie des Ions rotationssymmetrisch angenommen werden; die z -Achse ist dann identisch mit der Co-NH_3 -Richtung. Einen solchen FGT kann man sich formal als von einer Punktladung der Ladungszahl f erzeugt denken, die an einem der NH_3 -Stickstoffatome sitzt. Wir bezeichnen die Komponenten dieses FGT mit $f\varphi_{kl}^L$. Für die Komponenten des FGT am Kobaltkern, der von dem Punktgitter und von den Liganden erzeugt wird, erhält man so

$$\varphi_{kl} = (1 + |\gamma_\infty|) [\varphi_{kl}^G + f\varphi_{kl}^L]; \quad k, l = 1, 2, 3.$$

Der Tensor φ_{kl} wurde für verschiedene Werte des Parameters f mit Hilfe der elektronischen Rechenmaschine auf Hauptachsen transformiert. Der Parameter f wurde so bestimmt, daß für die z -Komponente q_{zz} des auf Hauptachsen transformierten Tensors φ_{kl} die Quadrupolkopplungskonstante e^2Qq_{zz}/h gleich dem experimentellen Wert von 32,7 MHz wird. Die Rechnung ergab

$$\begin{aligned} f &= 1,09 \\ q_{zz} &= 2,328 \cdot 10^{24} \text{cm}^{-3} \\ \eta &= (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz} = 0,159. \end{aligned}$$

Die formale Ladung am NH_3 -Stickstoff der Ladungszahl $f = 1,09$ erzeugt am Kobalt den Feldgradienten

$$q_{zz}^L = 2,128 \cdot 10^{24} \text{cm}^{-3}.$$

Der Wert

$$e^2Qq_{zz}^L/h = 29,8 \text{ MHz}$$

wurde als Quadrupolkopplungskonstante des freien Komplexions in Tab. 3 eingetragen.

Die Richtung der z -Achse des auf Hauptachsen transformierten Tensors φ_{kl} wurde mit z'_1 bezeichnet und die Winkel mit den kristallographischen Achsen in Tab. 4 eingetragen. Der Winkel (z'_1, b) weicht von (z_1, b) um $3,9^\circ$ ab und damit noch stärker als der Winkel (ζ, b) der Co-NH_3 -Richtung. Da bei der Berechnung von φ_{kl} das $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^-$ -Ion durch nur eine Punktladung dargestellt wurde, ist diese Abweichung nicht erstaunlich. Eine ungenaue Berechnung des Gitterbeitrags bringt jedoch nur einen kleinen Fehler in e^2Qq_{zz}/h , da das Gitter mit weniger als 10 Prozent zum gesamten Feldgradienten beiträgt. Der berechnete Wert für den Asymmetrieparameter ist ungenauer, da η wesentlich durch den Gitteranteil bestimmt wird. Es darf jedoch angenommen werden, daß $\eta < 0,2$ ist.

Um abzuschätzen, wie groß der Fehler in der Quadrupolkopplungskonstanten ist, wenn man sie unter der Annahme $\eta = 0$ aus den in Tab. 2 angegebenen Frequenzen ν_0 und ν_1 be-

Tabelle 3

| | $\frac{e^2 Q q}{h}$ (MHz) | $\Delta \nu$ (kHz) | $\tau_c \cdot 10^{12}$ (sec) | a (Å) |
|---|---------------------------|--------------------|------------------------------|---------|
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ | 57,6 | 2,43 | 9,95 | 2,22 |
| $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^-$ | 29,8 | 0,94 | 14,25 | 2,50 |
| $\text{trans-}[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]^+$ | 75,8 | 7,8 | 18,35 | 2,72 |

Kernquadrupolkopplung in den freien Komplexionen.

$\frac{e^2 Q q}{h}$: Quadrupolkopplungskonstante, berechnet aus Messungen am Einkristall.

$\Delta \nu$: Linienbreite in der wäßrigen Lösung.

τ_c : Korrelationszeit, berechnet aus Gl. (3a).

a : Komplexionenradius, berechnet aus Gl. (3a) und (4).

rechnet, wurde nach der Störungsrechnung 2. Ordnung für $\eta = 0,2$ und $e^2Qq/h = 32,7$ MHz aus den in der Arbeit von VOLKOFF [23] angegebenen Gleichungen die Verschiebung $\nu_1 - \nu_0$ für die Grenzfälle $\vec{H} \parallel x$ und $\vec{H} \perp x$ ausgerechnet. Die Rechnung ergibt für e^2Qq/h eine maximale Fehlerschranke von $\pm 4,3$ MHz.

Tabelle 4

| | a | b | c |
|---------|------|------|------|
| ζ | 51,4 | 61,7 | 51,4 |
| z_1 | 48,7 | 64,5 | 52,0 |
| z'_1 | 50,8 | 60,6 | 53,2 |

Winkel der Richtungen ζ , z_1 und z'_1 mit den kristallographischen Achsen in $\text{NH}_4 [\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$.

ζ : Richtung der Co-NH₃-Bindung im Kristall.

z_1 : Richtung der z-Achse des FGT im Kristall (experimentell).

z'_1 : Richtung der z-Achse des FGT für das Komplexion (berechnet).

3. trans-[Co en₂ Cl₂] Cl · HCl · xH₂O

Für diese Verbindung wurde die Quadrupolkopplungskonstante, der Asymmetrieparameter und die Richtung der z-Achse des FGT am Kobalt aus der Arbeit Ref. [8] übernommen. Die Richtungen der x- und y-Achsen sind noch nicht bekannt.

Um einen Näherungswert für die Quadrupolkopplungskonstante des freien [Co en₂ Cl₂]⁺-Ions zu erhalten, wurde näherungsweise angenommen, daß der FGT des Komplexions rotationssymmetrisch ist. Darauf wurde wie beim Erdmannschen Salz eine formale Ladung f an einem der Chlorkerne des Komplexions angenommen und wie oben berechnet. Es ergab sich

$$f = -4,29$$

und damit

$$e^2Qq_{zz}^L = 75,8 \text{ MHz}$$

für den Wert der Quadrupolkopplungskonstanten des freien [Co en₂ Cl₂]⁺-Ions (Tab. 3).

b) Quadrupolkopplung und Korrelationszeiten in wäßrigen Lösungen

Die im vorhergehenden Abschnitt bestimmten Quadrupolkopplungskonstanten von [Co (NH₃)₅ H₂O]³⁺, [Co (NO₂)₄ (NH₃)₂]⁻ und trans-[Co en₂ Cl₂]⁺ gestatten es, mittels (3a) aus den gemessenen Linienbreiten der Co⁵⁹-Resonanz die Korrelationszeiten dieser Komplexionen in wäßrigen Lösungen zu berechnen. Mit diesen Korrelationszeiten erhält man aus (4) im Rahmen des Debyeschen Modells die Radien a der Komplexionen. Diese Radien sollten unabhängig von der Temperatur der Lösung, konstant für Lösungen verschiedener Zusammensetzung und Viskosität und außerdem mit den aus Röntgenstrukturdaten erhältlichen Ionenradien verträglich sein. In Tab. 3 und den Fig. 2 und 3 sind die Ergebnisse einer experimentellen Untersuchung dieser Forderungen der Theorie zusammengestellt.

Die nach (3a) und (4) berechneten Ionenradien (Tab. 3) a sind durchweg kleiner als es nach den Kristallstrukturdaten zu erwarten wäre. So ergibt sich zum Beispiel aus den Kristallstrukturdaten von HASSEL [9] in [Co (NH₃)₅ H₂O] J₃ für

das Komplexion ein Radius von 3,2 Å, wenn man für das J⁻-Ion einen Radius von 2,2 Å annimmt. Mit diesem Radius findet man aus (4) eine Korrelationszeit von $\tau_c = 29,8 \cdot 10^{-12}$ sec, die etwa dreimal so groß ist wie der experimentell bestimmte Wert $\tau_c = 9,95 \cdot 10^{-12}$ sec aus Tab. 3. Die Abweichung ist aber nicht so groß wie bei den von MASUDA und anderen [15, 5, 16, 18] untersuchten Verbindungen. Dort sind die theoretisch zu erwartenden Korrelationszeiten meist etwa zehnmal so groß wie die experimentellen Werte.

Obwohl die Absolutwerte der Komplexionenradien zu klein sind, werden aber die Größenunterschiede zwischen den Komplexionen qualitativ richtig wiedergegeben. Daher erscheint die Annahme berechtigt, daß bei ähnlich gebauten Co(III)-Komplexen, für die keine Einkristallmessungen vorliegen, die Korrelationszeiten in Anlehnung an Tab. 3 auf etwa 10 Prozent genau geschätzt werden

Tabelle 5

| | $-\delta$ (%) | $\Delta\nu$ (kHz) | a (Å) | $\tau_c \cdot 10^{12}$ (sec) | A (MHz) |
|---|---------------|-------------------|---------|------------------------------|-----------|
| [Co (NH ₃) ₅ H ₂ O] (ClO ₄) ₃ | 0,910 | 2,43 ± 0,1 | 2,22 | 9,95* | 57,6 |
| [Co (NH ₃) ₅ CN] (ClO ₄) ₂ · 1/2H ₂ O | 0,670 | 1,83 ± 0,15 | 2,25 | 10,35 | 48,8 |
| [Co (NH ₃) ₅ OH] (NO ₂) ₂ | 0,912 | 1,15 ± 0,05 | 2,25 | 10,35 | 38,8 |
| [Co (NH ₃) ₅ Cl] Cl ₂ | 0,884 | 0,95 ± 0,1 | 2,25 | 10,35 | 35,2 |
| [Co (NH ₃) ₅ SO ₃] ₂ SO ₃ · 2 H ₂ O | 0,603 | 0,43 ± 0,04 | 2,25 | 10,35 | 23,7 |
| [Co (NH ₃) ₅ NO ₂] Cl ₂ | 0,762 | 0,17 ± 0,02 | 2,25 | 10,35 | 14,9 |
| cis-[Co (NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] Cl | 0,728 | 0,27 ± 0,03 | 2,30 | 11,05 | 18,2 |
| trans-[Co (NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] Cl | 0,722 | 0,27 ± 0,03 | 2,30 | 11,05 | 18,2 |
| trans-[Co (NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃] | 0,697 | 0,48 ± 0,04 | 2,40 | 12,6 | 22,7 |
| NH ₄ [Co (NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄] | 0,688 | 0,94 ± 0,05 | 2,50 | 14,25* | 29,8 |
| [Co (NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] (ClO ₄) ₃ | 0,998 | 2,61 ± 0,15 | 2,19 | 9,54 | 61,5 |
| [Co (NH ₃) ₄ CO ₃] NO ₃ · 1/2H ₂ O | 0,973 | 0,70 ± 0,1 | 2,30 | 11,05 | 29,3 |
| trans-[Co en ₂ (NO ₂) ₂] NO ₂ | 0,657 | 0,64 ± 0,05 | 2,72 | 18,35 | 21,8 |
| trans-[Co en ₂ Cl ₂] Cl | | 7,8 ± 0,5 | 2,72 | 18,35* | 75,8 |
| cis-[Co en ₂ Cl ₂] Cl** | | 5,1 ± 0,5 | 2,72 | 18,35 | 61,4 |

Quadrupolkopplungskonstanten von Co⁵⁹ aus den Kernresonanz-Linienbreiten in wäßriger Lösung.

δ : chemische Verschiebung gegen eine wäßr. Lsg. von K₃ [Co (CN)₆].

$\Delta\nu$: Linienbreite.

a, τ_c : Komplexionenradius und Korrelationszeit, geschätzt nach Tab. 3.

A : Konstante $(1 + 1/3 \eta^2)^{-1/2} e^2 Qq/h \sim e^2 Qq/h$.

können. Diese Annahme liegt den Zahlenwerten von Tab. 5 zugrunde, in der die Quadrupolkopplungskonstanten für eine größere Zahl von Co(III)-Komplexen angegeben werden.

Die aus der Quadrupolkopplung am Kobalt gewonnenen Korrelationszeiten von [Co (NH₃)₅ H₂O]³⁺, [Co (NH₃)₂ (NO₂)₄]⁻ und trans-[Co en₂ Cl₂]⁺ wurden benutzt, um die Quadrupolkopplungskonstanten von N¹⁴ in diesen Komplexen aus Linienbreitemessungen der magnetischen Kernresonanz am Stickstoff in wäßrigen Lösungen zu berechnen. Die Ergebnisse stehen zusammen mit den Werten für eine Reihe weiterer Komplexe, in denen die Korrelationszeit geschätzt wurde, in Tab. 6. In den Komplexionen vom Typ [Co (NH₃)₅ X] ist vermutlich der

* aus Tab. 3.

** Linienbreite extrapoliert aus Messungen in 1n und 2n HCl.

Feldgradiententensor an der NH_3 -Gruppe in trans-Stellung verschieden von den Werten für die vier NH_3 -Gruppen in cis-Stellung zu X. Die in Tab. 6 angegebenen Quadrupolkopplungskonstanten sind demnach Mittelwerte.

Für Komplexionen mit Liganden verschiedener Größe wie $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]^+$ oder $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ wäre eine Beschreibung durch das Modell eines abgeplatteten bzw. gestreckten Rotationsellipsoids an Stelle eines Kugelmodells günstiger. An die Stelle des Debyeschen Ausdrucks (4) tritt dann eine Korrelationszeit, die von dem Winkel ϑ der z-Achse des Feldgradiententensors mit der Hauptachse des Rotationsellipsoids und vom Achsenverhältnis des Ellipsoids abhängt. Zum Beispiel ist dann im $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ -Ion die Korrelationszeit für den Stickstoffkern der NO_2 -Gruppe verschieden von der Korrelationszeit für den NH_3 -Stickstoff und für Kobalt. SHIMIZU hat [19] die Korrelationszeit in Abhängigkeit vom Win-

Tabelle 6

| | δ (%) | $\Delta \nu$ (kHz) | a (Å) | $\tau_c \cdot 10^{12}$ (sec) | A (MHz) |
|--|---------------|--------------------|---------|------------------------------|-----------|
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ | 0,045 | $0,37 \pm 0,03$ | 2,25 | 10,35 | 3,62 |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}] (\text{ClO}_4)_3$ | 0,043 | $0,21 \pm 0,02$ | 2,22 | 9,95 | 2,70 |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2] (\text{ClO}_4)_3$ | 0,042 | $0,21 \pm 0,02$ | 2,19 | 9,54 | 2,85 |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{CO}_3] \text{NO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ | 0,040 | $0,25 \pm 0,02$ | 2,25 | 10,35 | 2,98 |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{NO}_2] \text{Cl}_2$ | 0,039 | $0,29 \pm 0,03$ | 2,25 | 10,35 | 3,21 |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{CN}] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ | 0,042 | $0,20 \pm 0,02$ | 2,25 | 10,35 | 2,67 |
| $\text{Na} [\text{Co}(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_4]$ | 0,036 | $0,17 \pm 0,03$ | 2,50 | 14,25 | 2,09 |
| | -0,012 | $0,7 \pm 0,15$ | | | 4,25 |
| trans- $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl}$ | 0,039 | $0,32 \pm 0,03$ | 2,72 | 18,35 | 2,53 |
| $[\text{Co en}_3] \text{Cl}_3$ | 0,038 | $0,60 \pm 0,1$ | 2,9 | 22,1 | 3,16 |
| $\text{K}_3 [\text{Co}(\text{CN})_6]$ | 0,007 | $0,57 \pm 0,1$ | 2,6 | 16,0 | 3,62 |
| $\text{Na}_3 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ | $\sim -0,006$ | $0,65 \pm 0,3$ | | | 3,9 |
| | $\sim -0,02$ | $0,45 \pm 0,2$ | | | 3,2 |
| NH_3 (gasf.) ^a | | | | | 4,0842 |
| NH_3 (fest) ^b | | | | | 3,57 |
| $(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ (fest) ^c | | | | | 4,06 |

Quadrupolkopplungskonstanten von N^{14} aus den Kernresonanz-Linienbreiten in wäßriger Lösung

δ : chemische Verschiebung gegen $4n \text{HNO}_3$.

$\Delta \nu$, a , τ_c , A : siehe Tab. 5.

^a GUNTHER-MOHR, G. R., R. L. WHITE, A. L. SCHAWLOW, W. E. GOOD, and D. K. COLES: Phys. Rev. **94**, 1184 (1954).

^b O'KONSKI, C. T., and T. J. FLAUTT: J. Chem. Phys. **27**, 815 (1957).

^c ABE, Y., and S. KOJIMA: J. Phys. Soc. Japan **17**, 720 (1962).

kel und vom Achsenverhältnis des Rotationsellipsoids berechnet. Die Ergebnisse erlauben eine Abschätzung des Fehlers der unter Annahme eines Kugelmodells berechneten Quadrupolkopplungskonstanten in den Tab. 5 und 6. Nimmt man an, daß bei den Komplexionen das Achsenverhältnis n des Rotationsellipsoids innerhalb der Grenzen $1/2 < n < 2$ liegt, so liegen nach der Arbeit von SHIMIZU [19] die relativen Abweichungen der Korrelationszeiten von denen für das Kugelmodell unter 10 Prozent. Der relative Fehler für die Quadrupolkopplungskonstanten, der durch die Annahme einer Kugel an Stelle eines Ellipsoids für das Komplexion zustande kommt, liegt somit wegen $e^2 Qq/h \sim \tau_c^{-1/2}$ unter 5 Prozent.

Linienbreiten der magnetischen Kernresonanz von Co^{59} bei verschiedenen Viskositäten sind in Fig. 2 aufgezeichnet. Auf der Ordinate ist $\Delta \nu / \Delta \nu_0$ aufgetragen, wobei mit $\Delta \nu_0$ die Linienbreite einer verdünnten wäßrigen Lösung des untersuchten Komplexes bezeichnet wird. Die ausgezogene Gerade gibt die Linienbreite in Abhängigkeit von der Viskosität nach der Gleichung

$$\frac{\Delta \nu}{\Delta \nu_0} = \frac{\eta_0}{\eta_0(\text{H}_2\text{O})}$$

an, die aus (3a) und (4) folgt. $\eta_0(\text{H}_2\text{O}) = 0,894 \cdot 10^{-2}$ Poise ist die Viskosität von Wasser bei 25 °C. Die starken Abweichungen von dieser Geraden, die in äthanolhaltigen und glyzerinhaltigen Lösungen gefunden werden, zeigen, daß die Korrelationszeit wesentlich von der Struktur des Lösungsmittels und nicht nur von der Viskosität abhängt. Die Linienbreite in einer 28,6 proz. wäßrigen Lösung von trans-[Co en₂ Cl₂] Cl liegt der Geraden am nächsten.

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ist für eine 10 proz. wäßrige Lösung von [Co (NH₃)₅ H₂O] (ClO₄)₃ in Fig. 3 angegeben. Die ausgezogene Ge-

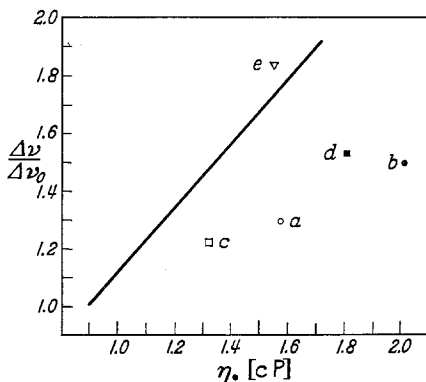


Fig. 2

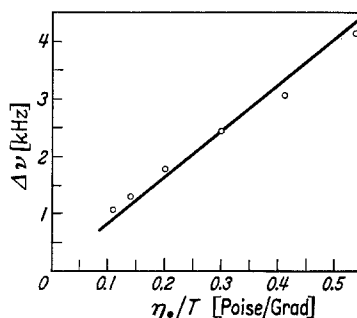


Fig. 3

Fig. 2. Linienbreite in Abhängigkeit von der Viskosität: Lösung von [Co (NH₃)₅ H₂O] (ClO₄)₃ in wässr. Lösungen von 15 (25) Vol. Proz. Äthanol: a (b) von 15 (25) Vol. Proz. Glycerin: c (d) Lösung von 28,6 Proz. trans-[Co en₂ Cl₂] Cl in H₂O: e

Fig. 3. Linienbreite in Abhängigkeit von der Temperatur: Wässr. Lösung von [Co (NH₃)₅ H₂O] (ClO₄)₃

rade zeigt die Linienbreite in Abhängigkeit von η_0/T , wie sie für $a = 2,22 \text{ \AA}$ nach (3a) und (4) zu erwarten wäre. Die experimentellen Punkte werden überraschend gut durch diese Gerade approximiert. Trägt man auf Grund einer Gleichung der Form

$$\Delta \nu = \Delta \nu_0 e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

den Logarithmus der Linienbreite gegen $1/T$ auf, so ergibt sich eine „Aktivierungsenergie“ ΔE von 3,55 Kcal verglichen mit 3,65 Kcal für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Wasser. O'REILLY und SCHACHER [18] fanden für die Temperaturabhängigkeit der Cl³⁵-Linienbreiten in einer 6-molaren wäßrigen Lösung von NaClO₃ eine „Aktivierungsenergie“ von nur 1,5 Kcal.

IV. Diskussion der chemischen Bindungsverhältnisse

Die physikalischen Größen, die in Komplexen mit Kernresonanzmethoden gewonnen werden, hängen alle von der Elektronenstruktur der Komplexionen ab.

Daher sind sie von großem Wert für die Überprüfung von Modellen, die zur Darstellung der Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen entwickelt werden.

In der Ligandenfeldtheorie [2] geht man von der Näherungsannahme aus, daß man in einem Komplexion die Elektronen der Ligandenhülle und des Zentralions getrennt behandeln kann. Die optischen und magnetischen Eigenschaften des Zentralions lassen sich dann durch den Stark-Effekt des von den Liganden erzeugten elektrischen Feldes (Ligandenfeld) erklären. Die Stärke des Ligandenfeldes läßt sich jedoch nicht aus einfachen elektrostatischen Vorstellungen über die Ligandenstruktur erklären. Es ist zum Beispiel nicht möglich, die spektrochemische Reihe mit den verschiedenen Ladungen, Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten der Liganden in Beziehung zu bringen.

Ebenso lassen sich die Quadrupolkopplungskonstanten bzw. Feldgradienten am Kobalt in den Komplexen der Tab. 5 nicht verstehen, wenn man von der Annahme ausgeht, daß sich die Liganden durch Punktladungen oder Dipole approximieren lassen. Denn in diesem Falle müßten, wie man leicht nachrechnen kann, die Feldgradienten von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]$ und $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ dem Betrage nach gleich sein. Dies ist nach Tab. 5 für $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ näherungsweise erfüllt nicht aber für $\text{X} = \text{NO}_2$. Außerdem müßten die Beträge der Feldgradienten von $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$ und $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ einander gleich und doppelt so groß sein wie bei $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$. Die in Tab. 5 angeführten Quadrupolkopplungskonstanten erfüllen diese Forderungen nicht einmal näherungsweise. Die große Diskrepanz, die zwischen den Forderungen eines elektrostatischen Modells für die Liganden und der Erfahrung besteht, läßt vermuten, daß in den untersuchten Komplexionen ziemlich starke Wechselwirkungen der Liganden untereinander bestehen.

Bei den meisten untersuchten Komplexionen sind die Quadrupolkopplungskonstanten am Kobalt sehr klein verglichen etwa mit dem Wert von 170 MHz, den VOITLÄNDER und LONGINO [22] in $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ gefunden haben. Daher scheint die Symmetrie der Elektronenhülle in der Umgebung des Kobaltkerns nicht stark von der Oktaedersymmetrie abzuweichen.

Zur Diskussion der Quadrupolkopplung von N^{14} in komplex gebundenem Ammoniak und Äthylendiamin ist ein Vergleich mit den Quadrupolkopplungskonstanten in den freien Molekülen nützlich. Daher sind in Tab. 6 die Konstanten $(1 + 1/3 \eta^2)^{1/2} \cdot e^2Qq/h$ auch für gasförmiges und festes NH_3 und festes $(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ angeführt. (In NH_3 ist $\eta = 0$, in $(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ ist $\eta = 0,313$.) Die anomal starke Verminderung von e^2Qq/h beim Übergang von NH_3 in den festen Zustand ist von O'KONSKI und FLAUTT durch die Ausbildung einer starken Wasserstoffbrückenbindung zum freien Elektronenpaar des Stickstoffs erklärt worden. Bei dem ebenfalls untersuchten $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ist e^2Qq/h in der festen Substanz nur um etwa 5 Prozent niedriger als im freien Molekül.

Die Quadrupolkopplungskonstante von komplex gebundenem NH_3 ist im $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Ion etwa genau so groß wie im festen NH_3 . Auch hier scheint demnach das NH_3 -Molekül „ammonium-ähnlicher“ zu werden durch eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit dem Zentralion. Das gleiche gilt für die Verminderung der Quadrupolkopplungskonstanten in komplex gebundenem Äthylendiamin. Die großen Unterschiede in den Quadrupolkopplungskonstanten

von N^{14} in Kobaltamminen mit verschiedenen Liganden (Tab. 6) lassen jedoch vermuten, daß die Verminderung von e^2Qq/h (bzw. $[1 + 1/3 \eta^2]^{1/2} e^2Qq/h$ für $\eta \neq 0$) beim Einbau von NH_3 in das Komplexion nicht allein durch eine Wechselwirkung mit dem Zentralion zustandekommt. Eine merkliche Wechselwirkung der Liganden untereinander müßte sich bei Kobaltamminen mit verschiedenen Liganden in einem wesentlich von Null verschiedenen Asymmetrieparameter am Stickstoff zeigen. Es sind bis jetzt jedoch keine Kernquadrupolresonanzen von N^{14} in festen Kobaltamminen, die eine Messung von η erlauben, bekannt geworden.

Ein wesentlicher Einfluß von benachbarten Punktladungen auf den FGT am Stickstoff ist nur denkbar, wenn man einen großen Sternheimer-Faktor für das komplex gebundene NH_3 annimmt. Zum Beispiel erzeugt eine Punktladung der Ladungszahl $+3$ im Abstand von 2 \AA am Stickstoffkern eine Quadrupolkopplungskonstante von nur $e^2Qq/h \approx 0,25 \text{ MHz}$, wenn man für das Quadrupolmoment von N^{14} den Wert von $0,94 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ einsetzt, den KATO [13] durch eine LCAO-MO-Berechnung des Feldgradienten aus der Quadrupolkopplungskonstanten von N^{14} in NH_3 gewonnen hat und den Sternheimer-Faktor gleich eins setzt.

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

Anisotropie der chemischen Verschiebung in $[Co(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, besteht bei einem Magnetfeld von etwa 13 kOe zwischen der Kernresonanzfrequenz ν_0 in einer wäßrigen Lösung und der Frequenz $\nu_{||}$ ($H \parallel z$ -Achse) in einem Kristall von $[Co(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$ eine Differenz von 26 kHz. Justierfehler des Kristalls ergeben in $\nu_{||}$ eine Unsicherheit von etwa 5 kHz, so daß die Differenz $\nu_0 - \nu_{||}$ auf etwa 20 Prozent genau angegeben werden kann. Aus der Verschiebung von ν_0 gegenüber der Frequenz ν_r einer wäßrigen Lösung von $K_3[Co(CN)_6]$ ergab sich die chemische Verschiebung von $[Co(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$ in wäßriger Lösung zu

$$\delta_0 = \frac{\nu_r - \nu_0}{\nu_r} = -0,910 \text{ \%} .$$

Da die chemische Verschiebung in oktaedrischen Komplexen nach FREEMAN, MURRAY und RICHARDS [6] der optischen Frequenz des $A_{1g} - T_{1g}$ -Überganges proportional ist, darf aus der praktisch gleichen Farbe des $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ -Ions in der wäßrigen Lösung und im Kristall der Schluß gezogen werden, daß sich die chemische Verschiebung in beiden Medien nur unwesentlich unterscheidet. Dies wurde am Beispiel des $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$ verifiziert durch eine Messung der chemischen Verschiebung in polykristallinem Material. Sie unterscheidet sich von dem Wert in einer wäßrigen Lösung des Komplexes nur um 0,003 Prozent. Die Fehlergrenze der Messung liegt bei etwa 0,02 Prozent. Daher wurde auch im $[Co(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$ die chemische Verschiebung δ_0 in der wäßrigen Lösung gleich der mittleren chemischen Verschiebung

$$\bar{\delta} = \frac{1}{3} (\delta_{||} + 2 \delta_{\perp})$$

im Kristall gesetzt. Dabei ist $\delta_{||}$ die z -Komponente, δ_{\perp} die x - bzw. y -Komponente des Tensors der chemischen Verschiebung, der wegen der tetragonalen Symmetrie des Komplexions symmetrisch ist. $\bar{\delta}$ ist also ein Drittel der Spur des Tensors. Aus den Frequenzen ν_0 , $\nu_{||}$ und aus der chemischen Verschiebung $\delta_0 = \bar{\delta}$ ergibt sich

$$\delta_{||} = - (0,706 \pm 0,04) \text{ \%}$$

und

$$\delta_{\perp} = - (1,012 \pm 0,04) \text{ \%} .$$

Aus den Frequenzen ν_{11} und den Komponenten δ_{11} und δ_1 der chemischen Verschiebung wurden nach der Gleichung

$$\nu_1^0 = \nu_{11} \frac{1 + \delta_1}{1 + \delta_{11}}$$

die in Tab. 1 angegebenen Werte ν_1^0 berechnet.

Literatur

- [1] ABRAGAM, A.: The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, Clarendon Press, 1961
- [2] BALLHAUSEN, C. J.: Introduction to Ligand Field Theory, New York: McGraw-Hill, 1962
- [3] BAYER, H.: Z. Phys. **130**, 227 (1951).
- [4] BLOOM, M., L. B. ROBINSON, and G. M. VOLKOFF, Can. J. Phys. **36**, 1286 (1958)
- [5] CHRIST, H. A., and P. DIEHL: Eindhoven, Colloque Ampere, 1962
- [6] FREEMAN, R., G. R. MURRAY, and R. E. RICHARDS: Proc. roy. Soc. (London) **A 242**, 455 (1957).
- [7] GMELIN: Handb. anorg. Chem. **59B**, Berlin: Verlag Chemie, 1932
- [8] HARTMANN, H., M. FLEISSNER, und H. SILLESCU: Theoret. chim. Acta **2**, 63 (1964).
- [9] HASSEL, O.: Norsk. Geol. Tidsskrift, **10**, 92 (1928).
- [10] HASSEL, O., u. G. BÖDTKER-NAESS: Z. anorg. allg. Chem. **174**, 24 (1928).
- [11] HERTZ, H. G.: Z. El. Chem. **65**, 36 (1961).
- [12] JÖRGENSEN, S. M.: Z. anorg. allgem. Chem. **17**, 477 (1898).
- [13] KATO, Y.: J. chem. Physics **34**, 619 (1961).
- [14] KOMIYAMA, Y.: Bull. chem. Soc. (Japan) **30**, 13 (1957).
- [15] MASUDA, Y.: J. phys. Soc. Japan **11**, 670 (1956).
- [16] MONIZ, W. B., and H. S. GUTOWSKY: J. chem. Physics **38**, 1155 (1963).
- [17] MURRAY, G. R., and J. S. WAUGH: J. chem. Physics **29**, 207 (1958).
- [18] O'REILLY, D. E., and G. E. SCHACHER: J. chem. Physics **39**, 1768 (1963).
- [19] SHIMIZU, H.: J. chem. Physics **40**, 754 (1964).
- [20] SMAKULA, A.: Einkristalle, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1962
- [21] STERNHEIMER, R. M.: Phys. Rev. **84**, 244 (1951).
- [22] VOITLÄNDER, J., and R. LONGINO: Naturwiss. **46**, 664 (1959).
- [23] VOLKOFF, G. M.: Can. J. Phys. **31**, 820 (1953).
- [24] WIKNER, E. G., and T. P. DAS: Phys. Rev. **109**, 360 (1958); **123**, 2070 (1961).

(Eingegangen am 4. August 1964)