

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

**Analyse von Kernresonanzspektren
in Einkristallen niedriger Symmetrie II:
 $\text{trans-}[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{trans-}[\text{Co en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$**

Von

H. HARTMANN, M. FLEISSNER, G. GANN und H. SILLESCU

In Einkristallen von $\text{trans-}[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{trans-}[\text{Co en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurden die Kernquadrupolkopplungstensoren am komplex gebundenen und am ionischen Chlor mit der Methode der konstanten Frequenzen aus der magnetischen Kernresonanz bestimmt. Die Ergebnisse wurden zur Abschätzung des Ionencharakters der Metall-Halogenbindung verwendet.

The nuclear quadrupole coupling tensor was determined for all chlorine nuclei in single crystals of $\text{trans-}[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{trans-}[\text{Co en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ from nuclear magnetic resonance data by the method of constant frequencies. The results were used to determine the approximate ionic character of the metal halogen bonds.

Appliquant la méthode des fréquences constantes aux résonances magnétiques nucléaires nous avons déterminé les tenseurs de couplage quadripolaire nucléaire du Cl complexé et ionique dans les monocristaux de $\text{trans-}[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{trans-}[\text{Co en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. A l'aide des résultats le caractère ionique des liaisons métal-chlore est évalué.

1. Züchtung der Einkristalle

a) $\text{trans-}[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Das salzsaure trans-Dichloro-diäthylendiamin-chrom (III)-chlorid wurde nach der Vorschrift von PFEIFFER [9] hergestellt. Da die Lösung des Komplexes in halbkonzentrierter Salzsäure selbst im Dunkeln rasch aquotisiert, haben wir den Einkristall im Wettlauf mit dem Zerfall der Lösung innerhalb von zwei Tagen folgendermaßen gezüchtet: In einem Erlenmeyerkölbchen befindet sich eine gesättigte Lösung des Komplexes in 12% Salzsäure. Der durchbohrte, an einem Platindraht aufgefädelte Impfkristall wird hineingehängt und das Kölbchen in einen P_2O_5 -Exsikkator gebracht. Der Trocknungsgrad des Phosphorpentoxyds wird durch Evakuieren des Exsikkators so eingestellt, daß die Lösung trotz des Zerfalls stets an $\text{trans-}[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ gesättigt bleibt und der Kristall nicht zu rasch wächst.

Ein Einkristall hat die Maße $12 \times 12 \times 16$ mm erreicht und ist trotz des schnellen Wachstums völlig transparent geblieben. Da die Kristalle an der Luft rasch verwittern, haben wir den Einkristall mehrmals mit Zaponlack eingestrichen.

b) $\text{trans-}[\text{Co en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Die Darstellung des salzsauren trans-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt(III)-chlorids sowie die Züchtung eines Einkristalls dieses Komplexes wurde in einer früheren Arbeit [3] beschrieben.

2. Kurven konstanter Frequenz

a) $\text{trans-}[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Nach der röntgenographischen Strukturanalyse von OI, KOMIYAMA und KUROYA [7] ist $C_{2h}^2 - P 2_1/c$ die Raumgruppe von $\text{trans-}[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Von den vier Feldgradiententensoren (FGT) des komplex gebundenen Chlors werden je zwei durch das Symmetriezentrum ineinander überführt. Dasselbe gilt für die vier FGT des ionischen Chlors.

Die verbleibenden zwei physikalisch inäquivalenten Lagen unterscheiden sich durch eine 180° -Drehung um die b -Achse.

In einem Einkristall von *trans*- $[\text{Cr en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ konnten wir nur je einen Kernresonanzübergang des komplex gebundenen und des ionischen Chlors beobachten. Für das komplex gebundene Chlor nahmen wir bei einer Resonanzfrequenz von 7,500 MHz die Kurven konstanter Frequenz bei drei verschiedenen Magnetfeldern auf, die den Lamorfrequenzen 4,0852, 4,4682 und 4,6597 MHz von Cl^{35} entsprechen. Beim ionischen Chlor wurden Kurven konstanter Frequenz bei verschiedenen Resonanzfrequenzen (4,600, 4,800, 4,925, 5,200 MHz) und bei zwei Magnetfeldern (Lamorfrequenzen: 4,883 und 4,977 MHz) vermessen.

b) *trans*- $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Nach der röntgenographischen Untersuchung von NAKAHARA, SAITO und KUROYA [6] ist *trans*- $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ isomorph mit dem

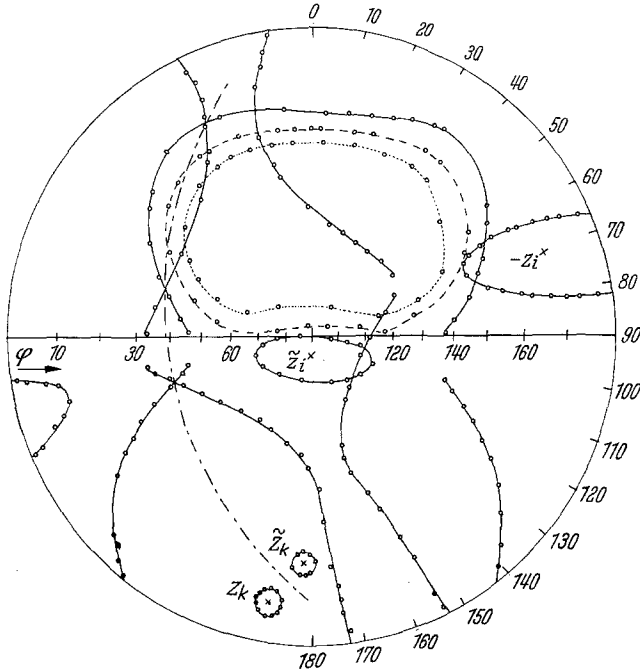


Fig. 1. Experimentelle Kurven konstanter Frequenz in *trans*- $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$: z -Achsen des ionischen Chlors: z_i, \tilde{z}_i ; z -Achsen des komplex gebundenen Chlors: z_k, \tilde{z}_k ; Magnetfeld: 11,985 kOe; Resonanzfrequenzen: 5,000 MHz (ausgezogene Linie), 4,900 MHz (gestrichelte Linie), 4,800 MHz (gepunktete Linie)

entsprechenden Chromkomplex. In einer früheren Arbeit [3] haben wir die reine Kernquadrupolresonanz und deren Zeeman-Aufspaltung untersucht. Dort haben wir für das komplex gebundene Chlor den vollständigen Quadrupolkopplungstensor, für das ionische Chlor die Quadrupolfrequenz und für Co^{59} die Quadrupolkopplungskonstante, den Asymmetrieparameter und die Richtung der z -Achse angegeben.

Mit der Methode der konstanten Frequenzen konnten wir nun auch für das ionische Chlor den vollständigen Quadrupolkopplungstensor ermitteln. Bei einem konstanten Magnetfeld (Lamorfrequenz: $\nu_L = 5,000$ MHz) haben wir drei Kurven bei den Resonanzfrequenzen $\nu_1 = 4,800$ MHz, $\nu_2 = 4,900$ MHz und $\nu_3 = 5,000$ MHz aufgenommen. Sie sind in Fig. 1 in stereographischer Projektion wiedergegeben.

Zur Überprüfung der Ergebnisse der Zeeman-Aufspaltung der Kernquadrupolresonanz [3] untersuchten wir die Kurven konstanter Frequenz für das komplex gebundene Chlor bei verschiedenen Feldern und Resonanzfrequenzen. In Fig. 1 sind als Beispiel zwei Kurven eingetragen, die jedoch nur zur Bestimmung der z -Achse des Feldgradiententensors geeignet sind.

3. Berechnung der Kopplungsparameter

Wir benutzen das in Teil I [4] beschriebene Minimierungsverfahren, um jenen Satz der Kopplungsparameter zu bestimmen, der die gemessenen Punkte optimal darstellt. Zunächst müssen wir die gemessenen Frequenzen den richtigen Übergängen im Termsystem des Hamiltonoperators zuordnen. Wie aus den Fig. 2 bis 5 von Teil I [4] hervorgeht, unterscheiden sich die einzelnen Übergänge in der Frequenz- bzw. Feldabhängigkeit der Kurven konstanter Frequenz charakteristisch, so daß man die richtige Zuordnung immer treffen kann. In unserem Fall sind bei beiden Komplexen die Kurven konstanter Frequenz für das komplex gebundene Chlor dem ($\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$)-Übergang, die Kurven für das ionische Chlor dem ($-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$)-Übergang zuzuordnen. (Die Quantenzahlen $m = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ beziehen sich auf den Grenzfall verschwindender Quadrupolkopplung.)

Näherungswerte der Kopplungsparameter, die als Ausgangsparameter in dem Minimierungsverfahren dienen, gewinnt man auf folgende Weise:

Trägt man die Meßpunkte in eine stereographische Projektion ein, so kann man in guter Näherung die Eulerschen Winkel ablesen, die die Lage des Hauptachsensystems des FGT zum Laborsystem festlegen. Dabei muß man die Symmetrie der Kurven berücksichtigen. Unter Umständen können Schwierigkeiten bei der Zuordnung der Achsen zu den Richtungen auftreten, da durch die Definition von e^2qQ/h und η eine bestimmte Konvention für die Bezeichnung der Achsenrichtungen festgelegt ist. Eine eindeutige Zuordnung läßt sich erreichen, wenn man die Kurven konstanter Frequenz bei mehreren verschiedenen Frequenzen oder Magnetfeldern aufnimmt und ihre Frequenz- bzw. Feldabhängigkeit untersucht. Weisen die Kurven wie beim komplex gebundenen Chlor nur eine geringe Exzentrizität auf, welches bedeutet, daß der Asymmetrieparameter klein ist, so kann man für den Kernspin $I = 1$ und $I = \frac{3}{2}$ die Tabellen von PARKER [8] zu Hilfe nehmen, um die Größe der Quadrupolkopplungskonstanten abzuschätzen. In den anderen Fällen variiert man die Quadrupolkopplungskonstante und den Asymmetrieparameter schrittweise und berechnet für die gemessenen Öffnungswinkel Θ in Richtung der x - und der y -Achse des FGT die zugehörigen Resonanzfrequenzen. Stimmen die berechneten Resonanzfrequenzen ungefähr mit den experimentellen überein, so hat man Näherungswerte für diese beiden Größen gefunden.

Als Näherungsgröße für den Hyperfeinstrukturtensor haben wir die Einheitsmatrix gewählt.

Steht für das Minimierungsverfahren kein sehr schneller Elektronenrechner zur Verfügung, so erweist es sich als zweckmäßig, die Minimierung mit ungefähr 25 Punkten zu beginnen. Man spart zusätzlich Rechenzeit, wenn man zunächst den Hyperfeinstrukturtensor nicht mitvariiert. Erst gegen Ende des Minimierungsverfahrens rechnet man mit der größtmöglichen Zahl von Meßpunkten, die in unserem Rechenprogramm auf 49 beschränkt ist. Nach etwa 20 Iterationsschritten hat die Abweichungsquadratsumme einen Wert erreicht, der der geschätzten Meßgenauigkeit entspricht. (Wir haben uns davon überzeugt, daß man auch mit einem anderen Satz von Ausgangsparametern die gleichen Endparameter erhält.)

Die Ergebnisse liegen zunächst im Laborsystem vor. Da sie im kristallographischen System benötigt werden, muß noch die Lage des kristallographischen

Systems zum Laborsystem ermittelt werden. Da sich die Kurven konstanter Frequenz der beiden physikalisch inäquivalenten Lagen in der Spiegelebene (010) schneiden müssen, konnten wir die Lage der kristallographischen *b*-Achse recht genau bestimmen. Die Lage der *c*-Achse kann nur auf etwa $\pm 2^\circ$ angegeben werden, da wegen der störenden Zaponlackschicht und der angegriffenen Kristallflächen kein Reflexionsgoniometer zur Justierung benutzt werden konnte.

4. Ergebnisse

a) *trans*- [Cr en₂ Cl₂] Cl · HCl · xH₂O. Für das komplex gebundene Chlor in *trans*- [Cr en₂ Cl₂] Cl · HCl · xH₂O haben wir folgende Ergebnisse erhalten:

Die Quadrupolkopplungskonstante des Cl³⁵ beträgt

$$\frac{e^2qQ}{h} = 20,55 \text{ MHz} .$$

Der Asymmetrieparameter hat den Wert

$$\eta = 0,073 .$$

Folgende Winkel legen die Achsenrichtungen des FGT fest:

$$\begin{aligned} z\text{-Achse: } \delta &= 83,5^\circ \pm 0,5^\circ, & \psi &= 13,0^\circ \pm 1,5^\circ \\ x\text{-Achse: } \delta &= 12,9^\circ \pm 1^\circ, & \psi &= 72,5^\circ \pm 2,5^\circ . \end{aligned}$$

Dabei bezeichnen wir mit δ den Winkel mit der kristallographischen *b*-Achse, mit ψ den Winkel, den die Projektion der Richtung auf die Ebene (010) mit der *c*-Achse bildet. Die *a*-Achse hat die Koordinaten $\delta = 90^\circ$, $\psi = 111,5^\circ$.

Den Hyperfeinstrukturtenor \mathcal{A} haben wir noch nicht mit befriedigender Genauigkeit bestimmen können. Für den isotropen Anteil der chemischen Verschiebung haben wir — übereinstimmend für die beiden physikalisch inäquivalenten Lagen — den Wert Spur ($\mathcal{A} - 1$) = -0,025% erhalten. Eine isotrope diamagnetische Verschiebung der gleichen Größenordnung ist von SHULMAN und KNOX [10] bei der Fluoreszenz in K₂NaCrF₆ beobachtet worden. Die Werte, die wir für die Anisotropie und die Hauptachsenrichtungen von \mathcal{A} erhalten haben, lassen sich jedoch nicht mit der Kristallstruktur von *trans*- [Cr en₂ Cl₂] Cl · HCl · xH₂O in Einklang bringen. Bei einer genaueren Bestimmung von \mathcal{A} werden wir ein Goniometer verwenden, dessen Teile aus Glas geschliffen sind. Außerdem soll der Magnetfeldbereich, in dem die Kurven konstanter Frequenz aufgenommen werden, verbreitert werden, da die chemische Verschiebung proportional zum Magnetfeld, die Quadrupolkopplung aber feldunabhängig ist. Schließlich wollen wir versuchen, das numerische Minimierungsverfahren noch zu verbessern.

Für das ionische Chlor beträgt die Quadrupolkopplungskonstante des Cl³⁵

$$\frac{e^2qQ}{h} = 5,26 \text{ MHz} .$$

Der Asymmetrieparameter hat den Wert

$$\eta = 0,902 .$$

Folgende Winkel bestimmen die Achsenrichtungen des FGT:

$$\begin{aligned} z\text{-Achse: } \delta &= 44,7^\circ \pm 1^\circ, & \psi &= 71,8^\circ \pm 1,5^\circ \\ x\text{-Achse: } \delta &= 132,2^\circ \pm 1^\circ, & \psi &= 97,0^\circ \pm 1,5^\circ . \end{aligned}$$

b) *trans*- [Co en₂ Cl₂] Cl · HCl · xH₂O. Für das ionische Chlor in *trans*- [Co en₂ Cl₂] Cl · HCl · xH₂O beträgt die Quadrupolkopplungskonstante des Cl³⁵

$$\frac{e^2qQ}{h} = 5,04 \text{ MHz}.$$

Der Asymmetrieparameter hat den Wert

$$\eta = 0,904.$$

Die aus diesen Werten berechnete Quadrupolfrequenz beträgt

$$\nu_Q = \frac{e^2qQ}{2h} \left(1 + \frac{1}{3}\eta^2\right)^{\frac{1}{2}} = 2,843 \text{ MHz}^*.$$

Sie ist um 0,5% kleiner als die in der Arbeit [3] angegebene gemessene Quadrupolfrequenz.

Die Achsenrichtungen des FGT werden durch folgende Winkel festgelegt:

$$\begin{aligned} z\text{-Achse: } \delta &= 40,0^\circ \pm 0,5^\circ, & \psi &= 69,5^\circ \pm 2^\circ \\ x\text{-Achse: } \delta &= 127,5^\circ \pm 1^\circ, & \psi &= 96,5^\circ \pm 2^\circ. \end{aligned}$$

Beim komplex gebundenen Chlor haben wir folgende Werte erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{e^2qQ}{h} &= 31,91 \text{ MHz}(31,85 \text{ MHz}) \\ \eta &= 0,200 \quad (0,224). \end{aligned}$$

Die in [3] aus Zeeman-Messungen der Quadrupolresonanz gewonnenen Ergebnisse sind in Klammern angegeben. Die berechnete Quadrupolfrequenz ist $\nu_Q = 16,066$ MHz. Sie ist um 0,05% größer als die gemessene Frequenz. Die Achsenrichtungen des FGT sind bestimmt durch:

$$\begin{aligned} z\text{-Achse: } \delta &= 84,0^\circ \pm 0,5^\circ, & \psi &= 11,5^\circ \pm 2^\circ \\ x\text{-Achse: } \delta &= 7,0^\circ \pm 2^\circ, & \psi &= 193^\circ \pm 5^\circ. \end{aligned}$$

c) *Anmerkung über die Genauigkeit der Ergebnisse.* Zur Überprüfung der Genauigkeit der mit der Methode der konstanten Frequenzen erhaltenen Ergebnisse ist ein Einkristall aus Hexamethylentetramin gezüchtet und die Stickstoffresonanz gemessen worden. In Hexamethylentetramin ist der Asymmetrieparameter η gleich Null. Die Kurven konstanter Frequenz müssen daher Kreise sein. Stehen die beiden Drehachsen des Goniometers nicht genau senkrecht oder ist eine Ungenauigkeit in der Winkelteilung vorhanden, so weichen die Kurven von der Kreisform ab und gestatten eine Beurteilung des Goniometer-Fehlers. Wir haben die Kurven konstanter Frequenz ($\nu = 3,760$ MHz; $\nu_L = 0,6146$ MHz) für alle vier Lagen des Stickstoffs aufgenommen und im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abweichung von der Kreisform gefunden. Die Rechnung ergibt einen Asymmetrieparameter von $\eta < 10^{-4}$ und eine Quadrupolkopplungskonstante, die weniger als 0,01% von dem Wert abweicht, der sich aus der reinen Kernquadrupolresonanz [2] ergibt. Die z-Achsen der vier Feldgradientensoren weisen auf Grund der Kristallsymmetrie in die vier Ecken eines Tetraeders und sollten daher einen Winkel von $109^\circ 28'$ miteinander bilden. Experimentell ergaben sich die sechs Winkel $109^\circ 30'$, $109^\circ 58'$, $109^\circ 56'$, $109^\circ 15'$, $108^\circ 56'$ und $109^\circ 15'$.

In dem Minimierungsverfahren werden theoretisch berechnete Frequenzen experimentellen Meßwerten angepaßt. Die Anpassung ist optimal, wenn die mittlere Frequenzabweichung $\delta\nu$ von der Größenordnung der Linienbreite $\Delta\nu$ ist. Für die verschiedenen Resonanzlinien ergaben sich die folgenden Werte:

$$\begin{array}{l} \textit{trans}- [\text{Cr en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O:} \\ \text{komplex geb. Cl}^{35}: \Delta\nu \approx 15 \text{ kHz} \quad \overline{\delta\nu} = 5 \text{ kHz} \\ \text{ionisches Cl}^{35}: \Delta\nu \approx 20 \text{ kHz} \quad \overline{\delta\nu} = 12 \text{ kHz} \end{array}$$

* In Ref. [3] fehlt in dieser Gleichung irrtümlicherweise der Faktor $\frac{1}{2}$.

<i>trans</i> -[Co en ₂ Cl ₂] Cl · HCl · <i>x</i> H ₂ O:	
komplex geb. Cl ³⁵ : Δν = 13 kHz	$\overline{\delta\nu} = 15$ kHz
ionisches Cl ³⁵ : Δν = 11 kHz	$\overline{\delta\nu} = 13$ kHz
Hexamethylentetramin (CH ₂) ₆ N ₄ : Δν = 3,9 kHz	$\overline{\delta\nu} = 3,4$ kHz.

5. Diskussion

Wir werten unsere Ergebnisse mit Hilfe der Theorie von TOWNES und DAILEY [11] aus und vergleichen sie mit den Ergebnissen einer früheren Arbeit [3], in der wir die Kernquadrupolkopplung in *trans*-[Co en₂ Cl₂] Cl · HCl · *x*H₂O und *trans*-[Co en₂ Br₂] Br · HBr · *x*H₂O untersucht haben.

Man erhält nach TOWNES und DAILEY für Halogenverbindungen vom Typ R-Hal die folgende Beziehung zwischen dem Feldgradienten und Parametern der Bindungstheorie

$$q = - (1 - i) (1 - s^2) q_{n10} + q_{ion} . \quad (1)$$

Für q_{n10} sind die Werte $q_{310} = -39,93 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ und $q_{410} = -67,0 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ einzusetzen, die für ein 3 p_z - bzw. ein 4 p_z -Elektron aus Atomstrahlresonanzdaten von Chlor und Brom erhalten werden [2]. Für den s -Anteil an der σ -Bindung setzen wir nach TOWNES und DAILEY $s^2 = 0,15$. q_{ion} ist der Beitrag der benachbarten Ionenladungen und i der Ionencharakter der σ -Bindung zwischen dem Zentralion und dem Halogen-Liganden.

Will man im Rahmen der Theorie von TOWNES und DAILEY den π -Charakter der Metall-Halogen-Bindung berücksichtigen, so führt man neben dem Ionencharakter i der σ -Bindung einen neuen Ionencharakter

$$I = i - II$$

ein, der sich auf die aus einem σ -Anteil und einem π -Anteil bestehende Bindung bezieht. Mit II wird der kovalente Charakter der π -Bindung bezeichnet. Für den Feldgradienten ergibt sich die Gleichung [2, 5]

$$q = - [(1 - I - II) (1 - s^2) - 0,5 II] q_{n10} + q_{ion} . \quad (2)$$

In Tab. 1 stellen wir für die drei strukturisomorphen Verbindungen die gemessenen und die nach einem Punktladungsmodell berechneten Feldgradienten am Ort des komplex gebundenen Halogens zusammen. Das Punktladungsmodell, nach dem wir die Komponenten q_{xx} , q_{yy} und q_{zz} berechnet haben, ist in unserer früheren Arbeit [3] beschrieben. Wir verwenden wieder die von BURNS und WIK-

Tabelle 1

($10^{-24} \cdot \text{cm}^3$)	$q_{\text{exp.}}$	q_{zz}	q_{xx}	q_{yy}	$4 q'_{zz}$	$1 + \gamma_{\infty} $
Cr en ₂ Cl ₂	7.48	0.4655	-0.1943	-0.2712	-0.033	10
Co en ₂ Cl ₂	11.59	0.4882	-0.1961	-0.2920	-0.033	10
Co en ₂ Br ₂	22.16*	0.4022	-0.1658	-0.2364	-0.033	35

* Berechnet unter der Annahme $\eta = 0$.

$q_{\text{exp.}}$: Gemessener FG am Ort des kompl. geb. Halogens.

q_{zz} , q_{xx} , q_{yy} : Komponenten des FGT nach dem Punktladungsmodell im Hauptachsensystem.

$4 q'_{zz}$: Abschätzung des Beitrages der Dipolmomente am Äthylendiamin zum Feldgradienten

$1 + |\gamma_{\infty}|$: Benutztter empirischer Sternheimer-Faktor [1].

NER [I] angegebenen empirischen Sternheimer-Faktoren, mit denen q_{xx} , q_{yy} , q_{zz} und $4 q'_{zz}$ (der geschätzte Beitrag der Dipolmomente am Äthylendiamin) noch zu multiplizieren sind, um den ionischen Anteil zum Feldgradienten zu erhalten. Schließlich ist noch zu beachten, daß die Ladungszahl + 3, die im reinen Ionenmodell für das Zentralion (Cr^{3+} oder Co^{3+}) einzusetzen ist, durch die kovalente Bindung verkleinert wird. Wir setzen wie in Ref. [3] $q_{ion} = \frac{1+2I}{3} [q_{ion}]_{I=1}$ und erhalten auf diese Weise aus (2)

$$q_{\text{exp.}} = - [(1 - s^2) (1 - I - II) - II/2] q_{n10} + \frac{1+2I}{3} (1 + |\gamma_{\infty}|) [q_{zz} + 4 q'_{zz}]_{I=1} \quad (3)$$

Der π -Bindungsanteil II der Metall-Halogen-Bindung läßt sich aus dem experimentell bestimmten Quadrupolkopplungstensor in den betrachteten Komplexen nicht entnehmen. Die Bestimmung des Hyperfeinstruktur tensors \mathcal{A} in *trans*- $[\text{Cr en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wird uns jedoch erlauben, für die Cr-Cl-Bindung einen Näherungswert für II anzugeben.

Um den Einfluß von II auf den Ionencharakter I abzuschätzen, haben wir I für $II = 0, 0,05$ und $0,10$ berechnet und die Ergebnisse in Tab. 2 eingetragen. Da SHULMAN und KNOX [10] aus der Hyperfeinstruktur in K_2NaCrF_6 $II = 0,049$ für den π -Charakter der Cr-F-Bindung erhalten, ist bei den in Tab. 2 aufgeführten

Tabelle 2

π -Bindungsanteil II	Ionencharaktere I		
	Cr en ₂ Cl ₂	Co en ₂ Cl ₂	Co en ₂ Br ₂
0	0,898	0,772	0,808
0,05	0,812	0,685	0,714
0,10	0,725	0,598	0,621

Komplexen mit einem π -Charakter unter 0,1 zu rechnen. Nimmt man an, daß II in den drei Komplexen vergleichbare Werte annimmt, so nimmt der Ionencharakter in der Reihenfolge $[\text{Cr en}_2 \text{Cl}_2]^+$, $[\text{Co en}_2 \text{Br}_2]^+$, $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]^+$ ab. Dieses Ergebnis entspricht der chemischen Erfahrung. Der Ionencharakter in $[\text{Co en}_2 \text{Br}_2]^+$ und $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]^+$ unterscheidet sich nach unsrer Rechnung nur wenig. Er ist jedoch in dem Br-Komplex selbst dann größer, wenn man die Unsicherheit der empirischen Sternheimer-Faktoren in Betracht zieht. Erst bei einem Verhältnis von 10:15 der Sternheimer-Faktoren von Cl^- und Br^- würde der Ionencharakter des Br-Komplexes unter dem des Cl-Komplexes liegen.

Wir danken Herrn M. HÜRTHLE, der das Gradientenprogramm zur Minimierung und die Programme zur Lösung der Gleichungen 3. und 4. Grades geschrieben hat und uns auch bei den übrigen Rechnungen behilflich war. Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die materielle Unterstützung durch Sach- bzw. Personalmittel.

Literatur

[1] BURNS, G., and E. G. WIKNER: Physic. Rev. **121**, 155 (1961).
 [2] DAS, T. P., E. L. HAHN: Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Sol. State Physics, Suppl. 1 (1958).

- [3] HARTMANN, H., M. FLEISSNER und H. SILLESCU: Theoret. chim. Acta **2**, 63 (1964).
- [4] — — — Theoret. chim. Acta. **3**, 347 (1965).
- [5] ITO, K., D. NAKAMURA, and M. KUBO: Inorg. Chem. **2**, 690 (1963).
- [6] NAKAHARA, A., Y. SAITO, and H. KUROYA: Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 331 (1952).
- [7] OI, S., Y. KOMIYAMA, and H. KUROYA: Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 354 (1960).
- [8] PARKER, P. M.: J. chem. Physics **24**, 1096 (1956).
- [9] PFEIFFER, P.: Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4283 (1904).
- [10] SHULMAN, R. G., and K. KNOX: Physic. Rev. Letters **4**, 603 (1960).
- [11] TOWNES, C. H., and B. P. DAILEY: J. chem. Physics **17**, 782 (1949); **23**, 118 (1955).

(Eingegangen am 5. Juli 1965)