

## Das Kernquadrupolresonanzspektrum des $\text{TeCl}_4$

Von ALBRECHT SCHMITT und WERNER ZEIL

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule Karlsruhe<sup>1</sup>

(Z. Naturforsch. **18 a**, 428 [1963]; eingegangen am 12. Februar 1963)

Im Zusammenhang mit unseren molekülphysikalischen Untersuchungen<sup>2</sup> an Verbindungen, deren Zentralatom eine  $\text{sp}^3\text{d}$ - bzw.  $\text{sp}^2\text{pd}$ -Hybridisierung aufweist, haben wir auch das Kernquadrupolresonanzspektrum des  $\text{TeCl}_4$ <sup>3</sup> vermessen. Die Struktur dieser Verbindung wurde von SHOMAKER und STEVENSON<sup>4</sup> mit Hilfe der Elektronenbeugungsmethode bestimmt. Unsere Untersuchungen wurden durchgeführt mit einem selbstgebauten Kernquadrupolresonanzspektrometer, das nach dem Prinzip eines Autodynoszillators arbeitet und die direkte Registrierung der Spektren mittels eines Schreibers vom Typ Enograph der Firma Rohde & Schwarz gestattet. Die Frequenzmessung erfolgte durch Kombination eines Empfängers vom Typ Funk 745 E 310 der Firma Siemens & Halske mit einem Frequenzmesser vom Typ WIK der Firma Rohde & Schwarz. Das genaue Meßverfahren sowie eine ausführliche Beschreibung des Spektrometers wird an anderer Stelle veröffentlicht. Die Temperatur des Bades, in das die Probe mit Oszillatorschule eintaucht, wurde mit Hilfe eines Widerstandsthermometers gemessen.

Tab. 1 zeigt die dem Isotop  $^{35}\text{Cl}$  zuzuschreibenden Kernquadrupolresonanzlinien. Die dem Isotop  $^{37}\text{Cl}$  entsprechenden Linien wurden ebenfalls beobachtet; sie liegen an der erwarteten Stelle. Die Fehler der Fre-

Resonanzfrequenz	Halbwertsbreite
$27,304 \text{ MHz} \pm 1 \text{ kHz}$	3–4 kHz
$27,370 \text{ MHz} \pm 1 \text{ kHz}$	3–4 kHz
$27,471 \text{ MHz} \pm 1 \text{ kHz}$	5–6 kHz
$27,926 \text{ MHz} \pm 1 \text{ kHz}$	5–6 kHz
$28,110 \text{ MHz} \pm 1 \text{ kHz}$	3–4 kHz
$28,461 \text{ MHz} \pm 1 \text{ kHz}$	3–4 kHz

Tab. 1. Kernquadrupolresonanzlinien des  $^{35}\text{Cl}$  in  $\text{TeCl}_4$  bei der Temperatur der flüssigen Luft.

quenzangabe sind unter Berücksichtigung des Fehlers der Temperaturmessung ermittelt. Die Tabelle enthält weiter die beobachteten Halbwertsbreiten.

Wie die Tabelle zeigt, besteht das Spektrum aus sechs Linien, die zu zwei Gruppen zusammengefaßt sind. Das Auftreten dieser beiden Gruppen läßt sich verstehen unter der Annahme, daß eine  $\text{sp}^2\text{pd}$ -Hybridisierung am Telluratomb vorliegt, d. h. daß je zwei Chloratome mit verschiedenen Bindungen an das Zentralatom gebunden sind. Ein ähnlicher Befund der Nicht-Äquivalenz der Bindungen wurde am  $\text{SF}_4$  durch Aufnahme des kernmagnetischen Resonanzspektrums der Fluoratome erhalten<sup>5</sup>. Die Halbwertsbreiten der Linien sind mit 3–4 kHz bzw. 5–6 kHz bemerkenswert klein.

Wir danken dem Bundesministerium für Atomkernenergie, das die Mittel zum Bau des Spektrometers und zur Durchführung der Untersuchungen zur Verfügung stellte.

<sup>1</sup> Anschrift: Laboratorium Dr. ZEIL, Hertzstr. 16, Westhochschule.

<sup>2</sup> a) H. A. BRUNE u. W. ZEIL, Z. phys. Chem., N.F. **32**, 384 [1962]; b) H. ROSZINSKI, R. DAUTEL u. W. ZEIL, Z. phys. Chem., N.F. 1963, im Druck.

<sup>3</sup> Herrn Dipl.-Chem. HAUKE KRISTINSSON danken wir für die Darstellung des Präparates.

<sup>4</sup> V. SHOMAKER u. D. P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1267 [1940].

<sup>5</sup> F. A. COTTON, J. W. GEORGE u. J. S. WAUGH, J. chem. Phys. **28**, 994 [1958].

## Elektronenspinresonanz-Untersuchungen an DPPH-Hydroperoxyd-Lösungen

Von K. MÖBIUS u. F. SCHNEIDER

AEG-Forschungsinstitut Reinickendorf, Berlin

(Z. Naturforsch. **18 a**, 428–430 [1963]; eingegangen am 26. Januar 1963)

Kürzlich berichteten UEDA, KURI und SHIDA<sup>1</sup> über Änderungen, die das Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektrum von DPPH-Lösungen (Diphenylpicrylhydrazyl) bei Zusatz von tertiären Hydroperoxyden (HPO) erfährt. Nach Zusatz von Cumolhydroperoxyd oder tertiärem Butylhydroperoxyd (tBHPO) beobachteten sie ein Triplett-Spektrum, das bei sauerstofffreien Lösungen im

Fall des tBHPO weiter in 17 Protonenhyperfeinstrukturlinien pro Komponente aufspaltete. Dieses Spektrum hat keine Ähnlichkeit mehr mit dem bekannten Hyperfeinstrukturspektrum des DPPH<sup>2</sup>. Ein Triplett-Spektrum mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 1 kann nur durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit einem einzigen Stickstoffkern entstehen. UEDA, KURI und SHIDA deuteten ihre Beobachtungen durch eine Änderung der Spindichte an den beiden Stickstoffkernen des DPPH-Moleküls vor und nach dem HPO-Zusatz durch Bildung eines DPPH-Komplexes, bei dem der tertiäre Kohlenstoff des HPO in meta-Stellung des Picrylringes angelagert wird. Bei Aufrechterhaltung der N–N-Bindung sollte allein durch sterische Hinderung das ungepaarte Elektron vom Picrylring mit dem daran ge-

<sup>1</sup> H. UEDA, Z. KURI u. S. SHIDA, J. Chem. Phys. **36**, 1676 [1962].

<sup>2</sup> Y. DEGUCHI, J. Chem. Phys. **32**, 1584 [1960].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

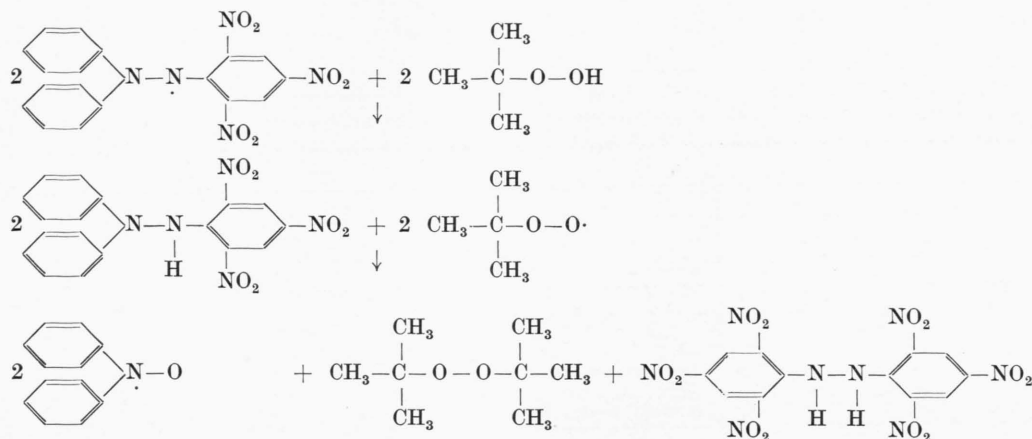
This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

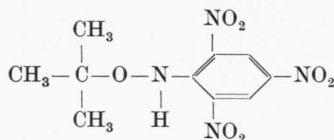
bundenen Stickstoffatom zurückgedrängt werden, so daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an diesem N-Kern verschwindet.

Diese Deutung halten wir für unwahrscheinlich. Wir glauben, daß die beobachtete Änderung der Spindichte

an den beiden N-Kernen die Folge einer chemischen Reaktion ist, bei der durch den HPO-Zusatz das DPPH unter Aufbrechung der N—N-Bindung zu dem freien Radikal Diphenylstickstoffoxyd ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>NO etwa nach folgender Reaktionskette oxidiert wird:



Das Peroxyradikal bricht die N—N-Bindung auf, wobei als Folgeprodukt neben dem Diphenylstickstoffoxyd (DPSO) an Stelle des Hydrazobenzols und Butylperoxyds auch eine Verbindung vom Typ



entstehen könnte.

Die ESR-Messungen zur Stützung dieser Hypothese wurden mit einem AEG-Spektrometer durchgeführt<sup>3</sup>. Das Spektrum von in reinem Cumol gelöstem DPPH besteht aus dem bekannten N<sup>14</sup>-Quintett. Bei beginnen-

der HPO-Bildung durch den Luftsauerstoff entsteht daneben das Triplet-Spektrum des DPPH-HPO-Produktes, das mit der Zeit auf Kosten des Quintett-Spektrums intensiver wird und zum Schluß allein übrigbleibt. Die Dauer dieses Vorganges ist stark von der HPO-Konzentration abhängig (bis zu einer Stunde). Das Triplet ist gegenüber dem DPPH-Spektrum um 10% zu kleineren Feldern hin verschoben.

Die Abbildungen 1 a und b zeigen die ESR-Spektren vom DPPH-tBHPO-Reaktionsprodukt und DPSO in sauerstofffreier Benzollösung. Das DPSO-Radikal wurde aus Diphenylamin nach der Methode von Hoskins<sup>4</sup> dargestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen beide Spektren bezüglich *g*-Faktor, Linienanzahl, Linienbreiten und Aufspaltungskonstanten überein (vgl. Tab. 1).

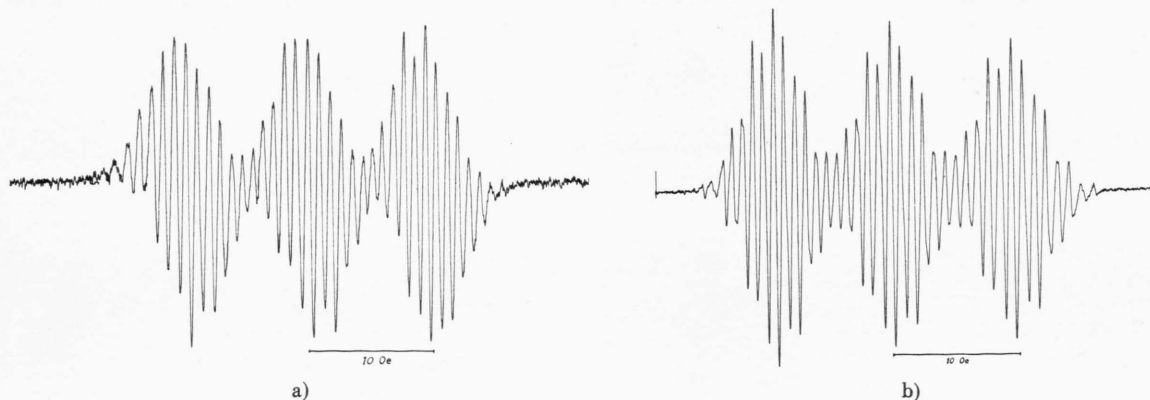


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des DPPH-tBHPO-Folgeproduktes, b) ESR-Spektrum des DPSO-Radikals.

<sup>3</sup> F. SCHNEIDER, AEG-Mitt. **52**, 498 [1962].

<sup>4</sup> R. HOSKINS, J. Chem. Phys. **25**, 788 [1956].

	DPPH-tBHPO	DPSO	Fehler
<i>g</i> -Faktor	2,0058	2,0057	$\pm 0,0001$
Linienzahl	39	39	—
Linienbreite $\Delta H$ (Oe)	0,46	0,45	$\pm 0,02$
Aufspaltungs- $a_N$ (Oe)	9,4	9,3	$\pm 0,1$
konstanten $a_H$ (Oe)	0,83	0,81	$\pm 0,02$

Tab. 1. ESR-Daten der Spektren in Abb. 1 a und b.

Da der von UEDA, KURI und SHIDA angenommene DPPH-Komplex rein qualitativ das gleiche ESR-Spektrum liefern würde, wurden als weitere unabhängige Bestimmungsmethode die sichtbaren und UV-Absorptionsspektren mit einem BECKMAN-Spektrometer aufgenommen. Bei höherer DPPH-Anfangskonzentration ist die DPPH-HPO-Lösung von tiefroter Farbe, die mit wachsender Verdünnung in gelb übergeht. Die gleichen Farbverhältnisse liegen beim DPSO-Radikal vor. Beide Radikale zeigten nicht nur die für die NO-Gruppe charakteristischen schwachen Absorptionen bei 3300 und 3400 Å<sup>5</sup>, sondern auch ein ausgeprägtes Maximum bei 2870 Å, das bei den Komponenten Benzol, DPPH und HPO nicht auftrat.

Die Hyperfeinstruktur der in Abb. 1 dargestellten ESR-Spektren mit je 39 Linien läßt sich in Übereinstimmung mit UEDA, KURI und SHIDA deuten, wenn man folgende rationale Verhältnisse zwischen den Aufspaltungskonstanten annimmt:

$$a_N = 11 a_{H0} = 11 a_{Hp} = 22 a_{Hm}.$$

Die Indizes bezeichnen die zu dem N<sup>14</sup>-Kern und zu den ortho-, meta- und para-Protonen gehörenden Aufspaltungsfaktoren.

Bei besserer Auflösung des Spektrums wird jedoch eine zusätzliche Struktur sichtbar (Abb. 2), die dadurch entsteht, daß  $a_{Hp} = a_{H0} \approx 2 a_{Hm}$  ist. Aus dem in Abb. 2 dargestellten Spektrum folgt

$$a_{Hp} = a_{H0} = (1,81 \pm 0,01) a_{Hm}.$$

Das mit den Werten  $a_N = 9,3$  Oe,  $a_{Hp} = a_{H0} = 1,50$  Oe und  $a_{Hm} = 0,83$  Oe gebildete theoretische Spektrum ist

<sup>5</sup> D. F. EVANS, J. Chem. Soc. 1957, 3885.

in der unteren Hälfte von Abb. 2 aufgetragen. Daß auch das Spektrum in Abb. 2 nicht vollständig aufgelöst erscheint, ist nicht apparativ, sondern chemisch bedingt.

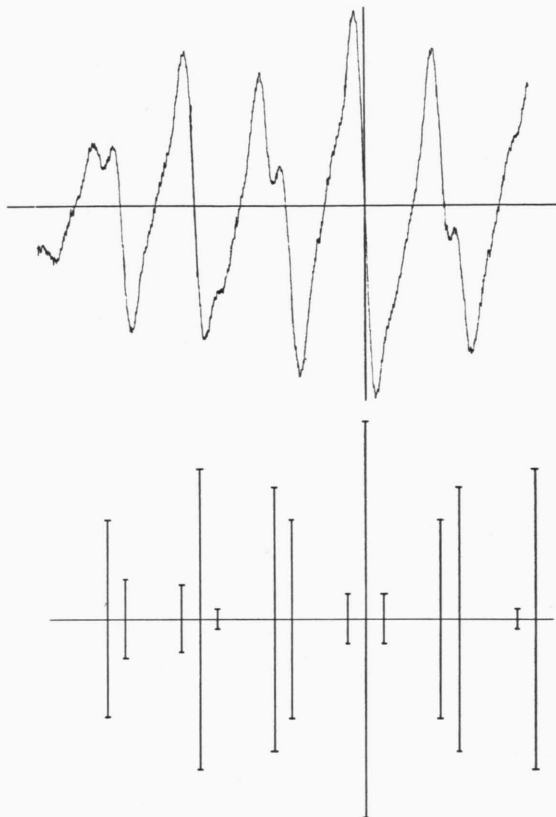


Abb. 2. Mittlere Gruppe des ESR-Spektrums von DPSO.

Unseren Dank für fördernde Diskussionen möchten wir Herrn Prof. Dr. R. HONERJÄGER (II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin) ausdrücken. Herrn Dr. H. GNICHTEL (Organisch-Chemisches Institut der Freien Universität) danken wir für seine Hilfe bei chemischen Problemen und für die Durchführung der optischen Absorptionsmessungen.