

Untersuchung der Kernquadrupolresonanz in den drei polymorphen Phasen der Mono-chloressigsäure

Von H. HARTMANN, H. SILLESCU und K. D. FUNKE

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. **18 a**, 974–977 [1963]; eingegangen am 27. Mai 1963)

An Einkristallen der drei polymorphen Phasen von Mono-chloressigsäure wurde die ZEEMAN-Aufspaltung der Kernquadrupolresonanzlinien studiert und dabei einige Aussagen über die Kristallstruktur gewonnen. Außerdem wurde die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen in allen drei Phasen untersucht.

Die Kernquadrupolresonanz von Cl^{35} in den drei festen Phasen der Mono-chloressigsäure wurde schon von NEGITA¹ untersucht. Er fand in der stabilen α -Phase wie schon vorher ALLEN² die zwei Resonanzlinien $\nu_{\alpha 1} = 34,973$ MHz und $\nu_{\alpha 2} = 35,524$ MHz (bei 19 °C). In den beiden metastabilen β - und γ -Phasen fand er je eine Resonanzlinie $\nu_{\beta} = 35,539$ MHz und $\nu_{\gamma} = 35,108$ MHz. Da bei Zimmertemperatur die ν_{β} -Linie sehr nahe bei der $\nu_{\alpha 2}$ -Linie und die ν_{γ} -Linie nahe bei der $\nu_{\alpha 1}$ -Linie liegt, vermutete NEGITA, daß in der α -Phase ein Gleichgewicht von zwei verschiedenen Konstellationen einer dimeren Chloressigsäure vorliege, wobei er für die β -Phase die Staffelform und für die γ -Phase die Schrägform annahm. Diese auch kristallographisch unverständlichen Annahmen wurden durch Untersuchungen der IR-Spektren nicht bestätigt. Vielmehr schloß NAKAMURA³ aus den IR-Spektren, daß in der α -Phase die Chloressigsäuremoleküle über Wasserstoffbrücken zu polymeren Ketten verknüpft sind und nur in der β - und γ -Phase dimere Moleküle vorliegen. Dagegen ist es nach POLIAKOVA und RASKIN⁴ auf Grund der RAMAN-Spektren nicht möglich, in der β -Phase dimere Moleküle anzunehmen, wenn man dies bei der γ -Phase annimmt.

Mit Hilfe der ZEEMAN-Aufspaltung der Kernquadrupolresonanzlinien⁵ lassen sich in einem Einkristall die Richtungen der Hauptachsen des Feldgradientensors an jedem untersuchten Atomkern bestimmen. Da diese Richtungen oft mit definierten Bindungsrichtungen im Molekül übereinstimmen,

lassen sich auf diesem Wege Aussagen über die Lage der Moleküle im Kristall gewinnen. Bei der Chloressigsäure ist die Richtung der z -Achse des Feldgradientensors am Chlorkern praktisch gleich der Richtung der C–Cl-Bindung. Es lassen sich daher in allen drei Phasen die Richtungen der C–Cl-Bindungen im Kristall bestimmen. GRECHISCHKIN⁶ hat an einem Einkristall der α -Phase von $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ die ZEEMAN-Aufspaltung der Kernquadrupolresonanz untersucht. Er erhielt jedoch keine Aussagen über die Kristallstruktur.

I. Experimenteller Teil

Die Einkristalle wurden nach dem Verfahren von BRIDGMAN⁷ aus der Schmelze gezogen. Die Schmelzpunkte der α -, β - und γ -Phase liegen bei 62,5 °C, 56,3 °C und 50,2 °C. Daher ist es möglich, an Stelle des meist benutzten Heizofens einfach ein doppelwandiges Glasrohr zu verwenden, dessen oberer und unterer Teil getrennt an je einen Umlauf-Thermostaten angeschlossen werden. Die Temperatur lag im oberen Teil des Glasrohres 5° über dem Schmelzpunkt der jeweiligen Phase⁸, im unteren Teil etwa 20° unter dem Schmelzpunkt. Das Proberöhrchen, in dem die Substanz eingeschmolzen war, wurde mit einer Geschwindigkeit von 2–3 mm/h von oben nach unten durch das Heizrohr bewegt. Die Proberöhrchen (Abb. 1) hatten einen Durchmesser von 16 mm und waren unten zu einer Kapillare von ca. 1 mm Durchmesser ausgezogen.

Um Einkristalle von den drei verschiedenen Phasen zu erhalten, wurde die Chloressigsäure im Proberöhrchen geschmolzen und zunächst in der unteren Spitze der Kapillare die gewünschte Phase erzeugt. Daraufhin

¹ H. NEGITA, J. Chem. Phys. **23**, 214 [1955].

² C. ALLEN, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 6074 [1952].

³ K. NAKAMURA, Nippon Kagaku Zasshi **79**, 1420 [1958].

⁴ I. D. POLIAKOVA u. Sh. Sh. RASKIN, Optika i Spektroskopija **IV**, No. 3, 220 [1959].

⁵ T. P. DAS u. E. L. HAHN, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York 1958.

⁶ V. S. GRECHISCHKIN, Zhur. Strukt. Khim. **3**, 597 [1963].

⁷ P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **60**, 303 [1925].

⁸ Bei höherer Temperatur entstanden besonders bei der γ -Phase während des Wachstums zahlreiche Hohlräume von einigen mm Durchmesser, die die Ausbildung brauchbarer Einkristalle verhinderten.



Abb. 1. Fläche (010) an einem Einkristall der β -Phase.

wurde durch Absenken des Proberöhrchens im Heizrohr ein Einkristall dieser Phase erhalten.

Die γ -Phase entsteht in der Kapillare beim Abkühlen der Schmelze an der Luft. Sie ist so instabil, daß sie sich schon durch plötzliche Temperaturänderungen von wenigen Graden unter Wärmeabgabe in die β -Phase umwandelt. Aus dieser erhält man die stabile α -Phase durch Abschrecken mit Eiswasser oder flüssiger Luft.

Zur Reinigung wurde die verwendete „Mono-chlor-essigsäure rein Erg.B. 6“ der Firma Merck im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet, dann an der Ölpumpe direkt in die Proberöhrchen destilliert und diese unter Vakuum abgeschmolzen.

Die Untersuchung der Kernquadrupolresonanz wurde mit einem Pendelrückkopplungsspektrometer^{9, 5} durchgeführt. Zur Erzeugung eines Magnetfeldes bis zu 100 G diente ein HELMHOLTZSches Spulenpaar von 28 cm Durchmesser.

II. Meßergebnisse und ihre Deutung

a) ZEEMAN-Aufspaltung

Es wurden an Einkristallen der drei Phasen von Mono-chloressigsäure die Winkel ϑ , φ bestimmt, bei denen die Aufspaltung des α, α' -Linienpaares⁵ gleich Null ist. Dabei sind ϑ und φ Polwinkel und Azimut in einem Laborsystem, das durch die experimentelle Anordnung gegeben ist. Die Transformation aus

dem Laborsystem in das Hauptachsensystem des Feldgradiententensors wurde in der stereographischen Projektion mit Hilfe des WULFFschen Netzes¹⁰ durchgeführt. Mit dieser graphischen Methode lassen sich leicht alle Winkel, die zur Bestimmung von Richtung und Betrag des Feldgradiententensors notwendig sind, mit hinreichender Genauigkeit (ca. $\pm 0,5^\circ$) bestimmen. Die Winkel ϑ , φ konnten im allgemeinen auf $\pm 1^\circ$ genau gemessen werden. In ungünstigen Fällen war die Genauigkeit geringer.

Die Einkristalle hatten die Form des Proberöhrchens, in dem sie gezogen wurden. An manchen Kristallen waren jedoch einige natürliche Kristallflächen zu erkennen und konnten mit Hilfe eines Zweikreis-Goniometers vermessen werden. Abb. 1 zeigt eine besonders schön ausgebildete Fläche an einem Einkristall der β -Phase.

α -Phase: Die α -Phase der Mono-chloressigsäure ist von SCHMELCHER¹¹ kristallographisch vermessen worden. Nach der röntgenographischen Untersuchung von WEISS¹² ist die Raumgruppe $C_{2h}^{52} - P2_1/c$ und es befinden sich 8 Moleküle in der Elementarzelle. Da das Symmetriezentrum jeden Feldgradiententensor in sich überführt, sollten in der Elementarzelle 4 Feldgradiententensoren mit verschiedenen Achsenrichtungen vorliegen. Tatsächlich konnten jeder der beiden Frequenzen ν_{a1} und ν_{a2} je zwei Feldgradiententensoren mit verschiedenen Achsenrichtungen zugeordnet werden. Die Winkel, welche die z -Achsen der Feldgradiententensoren miteinander bilden, sind in Tab. 1 zusammengestellt. z_1 und z_1' gehören zu ν_{a1} , z_2 und z_2' zu ν_{a2} . Durch die Lage der z -Achsen im Kristall sind die Lagen der zwei-zähligen Drehachse $b = [010]$ und der Symmetrieebene $m = (010)$, die zur Symmetrie C_{2h} gehören, eindeutig festgelegt. Um die Lage der a -

	ν_{a1}		ν_{a2}	
	z_1	z_1'	z_2	z_2'
z_1'	31 ± 3			
z_2	$85,5 \pm 2$	115 ± 3		
z_2'	$65,5 \pm 2$	$94,5 \pm 3$	35 ± 1	
a	146 ± 5	146 ± 5	75 ± 5	107 ± 5
b	74 ± 5	105 ± 5	$17,5 \pm 5$	$17,5 \pm 5$
c	44 ± 5	44 ± 5	89 ± 5	89 ± 5

Tab. 1.

⁹ H. HARTMANN u. K. D. FUNKE, erscheint in der Z. phys. Chem.
¹⁰ W. KLEBER, Einführung in die Kristallographie, 4. Aufl., VEB Verlag Technik, Berlin 1961, S. 38.

¹¹ SCHMELCHER, Z. Kristallogr. **20**, 115 [1892].

¹² M. WEISS, Acta Cryst. **12**, 76 [1959].

Achse und der *c*-Achse im Kristall zu bestimmen, wurde der untere Teil des Glasröhrchens vom Kristall abgetrennt und dieser einige Tage lang in eine übersättigte wäßrige Lösung von Chloressigsäure gebracht. Dabei wuchsen auf dem Kristall zahlreiche kleine Kristalle von einigen mm Größe auf, die fast alle die gleiche Orientierung hatten und goniometrisch vermessen werden konnten. Dadurch war eine eindeutige Bestimmung der Kristallachsen möglich. Die Winkel der Kristallachsen mit den *z*-Achsen der Feldgradiententensoren finden sich in Tab. 1.

β -Phase: In der β -Phase der Mono-chloressigsäure wurde nur eine starke Resonanzlinie beobachtet. Es besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß weitere Resonanzlinien wegen ihrer geringen Intensität nicht beobachtet werden konnten. Schließt man diesen Fall aus, so folgt, daß alle Moleküle kristallographisch äquivalent sind. Aus den ZEEMAN-Messungen ergeben sich zwei Feldgradiententensoren, deren *z*-Achsen einen Winkel von $(14,5 \pm 1)^\circ$ bilden. Da die Kristallklasse C_{2h} ist¹³, befinden sich demnach die Moleküle in der allgemeinen Punktlage und es liegen 4 oder 8 Moleküle in der Elementarzelle, je nachdem ob ein einfach oder ein zweifach primitives Gitter zugrunde gelegt wird.

Die β -Phase der Chloressigsäure ist von MIERS und ISAAK¹³ kristallographisch vermessen worden. Bei dem Einkristall, an dem unsere Messungen durchgeführt wurden (s. Abb. 1), traten drei Flächen auf. Rechts und links von der größeren Fläche lagen zwei kleinere Flächen, die mit der größeren die Winkel $(64 \pm 3)^\circ$ und $(66 \pm 3)^\circ$ bildeten. Aus den Messungen von MIERS und ISAAK folgt, daß die größere Fläche mit (010), die beiden anderen mit (110) und ($\bar{1}$ 10) identifiziert werden müssen. Damit ist die Lage der kristallographischen Achsen im Kristall eindeutig festgelegt. Die Winkel der *z*-Achsen der Feldgradiententensoren mit den kristallographischen Achsen finden sich in Tab. 2.

Auf Grund der Untersuchungen des IR-Spektrums wird angenommen³, daß in der β -Phase je zwei Moleküle über zwei Wasserstoffbrücken zu einer Ein-

	<i>z</i> ₂	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>z</i> ₁	$14,5 \pm 1$	54 ± 5	97 ± 1	$54,5 \pm 5$
<i>z</i> ₂		54 ± 5	$82,5 \pm 1$	$54,5 \pm 5$

Tab. 2.

¹³ H. A. MIERS u. F. ISAAK, Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. A 209, 341 [1909].

heit verbunden sind, wie es Abb. 2 zeigt. Der kleine Winkel der C—Cl-Bindungsrichtungen von $14,5^\circ$ deutet darauf hin, daß die auf Abb. 2 gezeichneten Atome nicht alle in einer Ebene liegen. Da die C—Cl-Bindungsrichtungen mit der *a*- und der *c*-Achse fast genau gleiche Winkel von 54° bzw. $54,5^\circ$ bilden, wäre es denkbar, daß die dimeren Moleküle in einer Ebene liegen, die durch die *b*-Achse und die Winkelhalbierende des Winkels $\beta = 108^\circ 15'$ ¹³ zwischen *a*- und *c*-Achse aufgespannt wird.

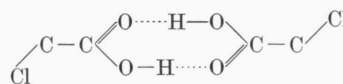


Abb. 2.

γ -Phase: In der γ -Phase der Mono-chloressigsäure wurde nur eine starke Resonanzlinie beobachtet. Dieser konnten auf Grund der ZEEMAN-Messungen zwei Feldgradiententensoren verschiedener Richtung zugeordnet werden, deren *z*-Achsen einen Winkel von

$$(57,5 \pm 1)^\circ$$

bilden.

Bei dem Einkristall, an dem die ZEEMAN-Messungen durchgeführt wurden, trat eine schön ausgebildete Fläche sowie eine parallele Gegenfläche auf. Die Flächennormale bildet sowohl mit *z*₁ als auch mit *z*₂ einen Winkel von

$$(44 \pm 5)^\circ,$$

liegt also in einer Symmetrieebene zwischen *z*₁ und *z*₂.

Nach MIERS und ISAAK¹³ kristallisiert die γ -Phase im monoklinen Kristallsystem. Auf Grund der ZEEMAN-Messungen befinden sich somit alle Moleküle in der allgemeinen Punktlage und es sind 2, 4 oder 8 Moleküle in der Elementarzelle, je nachdem ob ein einfach oder ein zweifach primitives Gitter für die Kristallklassen C_2 , C_s , bzw. C_{2h} zugrunde gelegt wird.

b) Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Kernquadrupolresonanzlinien wurde bei der α - und der β -Phase vom Schmelzpunkt bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs gemessen. Die γ -Phase konnte nicht tiefer als auf etwa -80°C abgekühlt werden. Dann trat selbst bei sehr vorsichtigem Abkühlen um etwa $0,3^\circ$ pro Minute Umwandlung in die β -Phase ein. Die Resonanzfrequenzen in Abhängigkeit von der Temperatur finden sich in Abb. 3. Auffällig ist ein star-

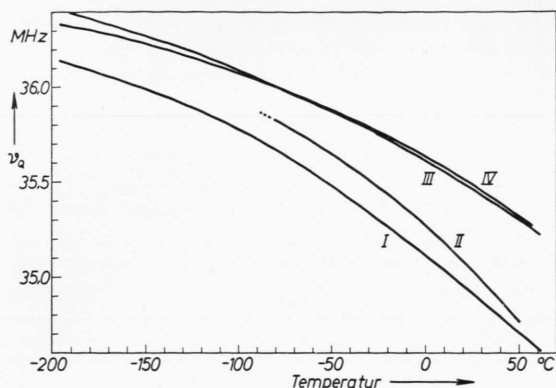


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Kernquadrupolresonanz in den drei Phasen der Mono-chloressigsäure.

Kurve I: $\nu_{\alpha 1}$ (α -Phase), II: ν_{γ} (γ -Phase),
III: $\nu_{\alpha 2}$ (α -Phase), IV: ν_{β} (β -Phase).

¹⁴ H. BAYER, Z. Phys. **130**, 227 [1951].

	$\nu_{\alpha 1}$	$\nu_{\alpha 2}$	ν_{β}	ν_{γ}
20 °C	3	6	8	6
-190 °C	12	12	20	—

Tab. 3.

kes Absinken der Resonanzfrequenzen bei höheren Temperaturen, das nicht erklärt werden kann, wenn man nach der BAYERSchen Theorie¹⁴ nur die harmonischen Molekülschwingungen berücksichtigt⁹.

In Tab. 3 ist das ungefähre Signal-Rausch-Verhältnis der Resonanzlinien für Zimmertemperatur und die Temperatur der flüssigen Luft angegeben. Bei der γ -Phase nahm das Signal-Rausch-Verhältnis beim Abkühlen ab. Bei -40 °C lag die Resonanzlinie gerade noch über dem Rauschen und blieb dann bis -80 °C etwa konstant.

ZEEMAN-Effekt der Kernquadrupolresonanz in ortho-Dichlorbenzol

Von H. HARTMANN und H. HAAS

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. **18 a**, 977—979 [1963]; eingegangen am 3. Juli 1963)

Die Winkelabhängigkeit des ZEEMAN-Effektes der Kernquadrupolresonanzen (³⁵Cl) eines Einkristalls von ortho-Dichlorbenzol wurde bei -35 °C vermessen. Das Kristallsystem ist monoklin. Die z-Achsen der Feldgradiententensoren im Molekül bilden einen Winkel von $(64,7 \pm 0,5)^\circ$. Der Asymmetrieparameter des Feldgradienten hat einen Wert von $0,100 \pm 0,01$. Die Winkelmeßeinrichtung wird beschrieben.

Kernquadrupolresonanzmessungen an Einkristallen gestatten wertvolle Rückschlüsse auf Richtung, Ionencharakter und Doppelbindungscharakter einer Bindung. Eine größere Zahl von Chlorbenzolen wurde schon vermessen^{1,2}. Da über die geometrische Struktur von ortho-Dichlorbenzol widersprechende Angaben in der Literatur gefunden werden^{3,4}, erschien seine Vermessung besonders interessant. Auch in bezug auf die unerwartet hohen Resonanzfrequenzen⁵ schien eine Bestimmung des Asymmetrieparameters wichtig. Da ortho-Dichlorbenzol einen Schmelzpunkt von -17° hat, mußte eine Winkelmeßapparatur für tiefe Temperaturen konstruiert werden.

Apparatur und Meßmethodik

Spektrometer

Zur Beobachtung der Kernquadrupolresonanzen wird ein Superregenerativoszillator nach DEAN⁶ mit von außen aufgegebener Pendelfrequenz (ca. 50 kHz) benutzt. Bei einer Modulationsfrequenz von 110 Hz werden die Resonanzen über einen Schmalbandverstärker

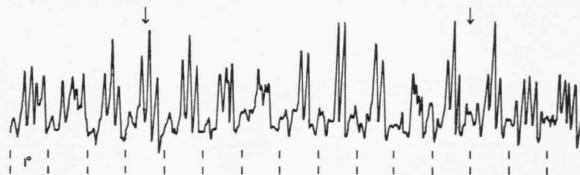


Abb. 1. Zwei benachbarte „zero-splitting“-Punkte.

¹ C. DEAN, Acta Cryst. **11**, 710 [1958].

² Y. MORINO u. M. TOJAMA, J. Phys. Soc., Japan **15**, 288 [1960].

³ O. BASTIANSEN u. O. HASSEL, Acta Chem. Scand. **1**, 489 [1947].

⁴ L. O. BROCKWAY, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2181 [1937].

⁵ P. J. BRAY, J. Chem. Phys. **25**, 813 [1956].

⁶ C. DEAN u. M. POLLAK, Rev. Sci. Instrum. **29**, 630 [1958].