

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. Naturforschg. **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 ± 0,5)°. Der Asymmetrieparameter des Feldgradienten hat einen Wert von 0,100 ± 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

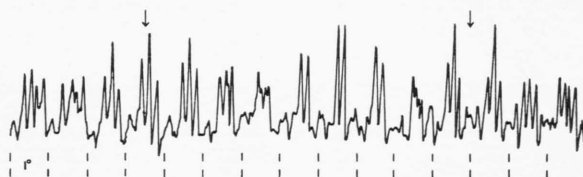


Abb. 1. Zwei benachbarte „zero-splitting“-Punkte.

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].



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.

und einen phasenempfindlichen Gleichrichter mit einem Schreiber registriert. Zum Aufsuchen der „zero-splitting“-Punkte wird die Einstellung des Kristalls zum Magnetfeld in Intervallen von 1° geändert. Abb. 1 zeigt ein Beispiel der beobachteten Kurven.

ZEEMAN-Apparatur

Das benutzte Magnetfeld von etwa 100 Gauß wird durch ein Paar HELMHOLTZ-Spulen erzeugt. Diese sind in einem Aluminiumkasten ($36 \times 36 \times 30 \text{ cm}^3$) um die horizontale Achse drehbar angeordnet. Um jede Störung der Homogenität des Magnetfeldes zu vermeiden, sind alle größeren Teile der Apparatur aus Aluminium, die Kleinteile aus Messing gearbeitet. Die HELMHOLTZ-Spulen (Abb. 2) sind an ihren Außenkanten mit zwei Gleitringen verbunden, die auf den an der Vorder- und Rückwand befestigten Tragringen laufen. Der vordere Gleitring kann durch ein Zahnrad von außen bewegt werden. Seine Stellung und damit die Einstellung der

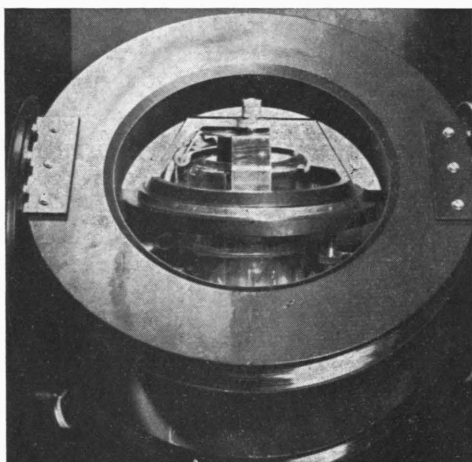


Abb. 2. Innenansicht der Apparatur.

HELMHOLTZ-Spulen kann durch ein Fenster in der Vorderwand gegen einen Nonius auf den Tragring abgelesen werden. In dem bei Drehung der HELMHOLTZ-Spulen freibleibenden Innenraum befinden sich zwei Ringe, die mit Stegen waagrecht an Vorder- und Rückwand befestigt sind. An den unteren Ring ist ein glockenförmiges Teil angeschraubt, das das Temperiergefäß* trägt, während in dem oberen Ring ein bewegliches Teil (siehe Abb. 2) läuft, das mit einer Klemmschraube das Probenrohr hält. Dieses Teil kann über das an ihm befestigte Innenzahnrad und ein Schneckengetriebe von außen um die vertikale Achse gedreht werden. Der Proben-Drehwinkel kann auf der auf dessen Außenseite eingeritzten Teilung durch ein zweites Fenster in der Vorderwand gegen einen an einem Teil des oberen Ringes angebrachten Nonius abgelesen werden.

Die Apparatur gestattet so eine Bestimmung der gegenseitigen Lage von Probe und Magnetfeld auf $0,1^\circ$

* Gefüllt mit Petroläther.

genau. Auf jede der beiden HELMHOLTZ-Spulen sind 1600 Windungen lackisolierter Kupferdraht von 0,8 mm Durchmesser gewickelt. Sie werden mit Gleichstrom (2 Amp., 60 Volt) gespeist. Die Hochfrequenzspule um die Probe ist mit einem kurzen HF-Kabel an das Spektrometer angeschlossen.

Ein Rührer sorgt für Temperaturhomogenität. Er wird über eine Transmission von außen angetrieben. Die Rührvorrichtung und die Probenspule sind an einer von dem oberen Ring getragenen Brücke befestigt.

Einkristall-Züchtung

Es wurde fraktioniertes, mit Molekularsieben getrocknetes ortho-Dichlorbenzol unter Vakuum in das Probenrohr (Abb. 3) eindestilliert. Der Einkristall wurde nach dem Temperaturgradienten-Verfahren von BRIDGMAN bei einer oberen Temperatur von -10° und einer unteren von -40° mit einer Geschwindigkeit von 2 cm/Tag gezogen.



Abb. 3. Probenrohr.

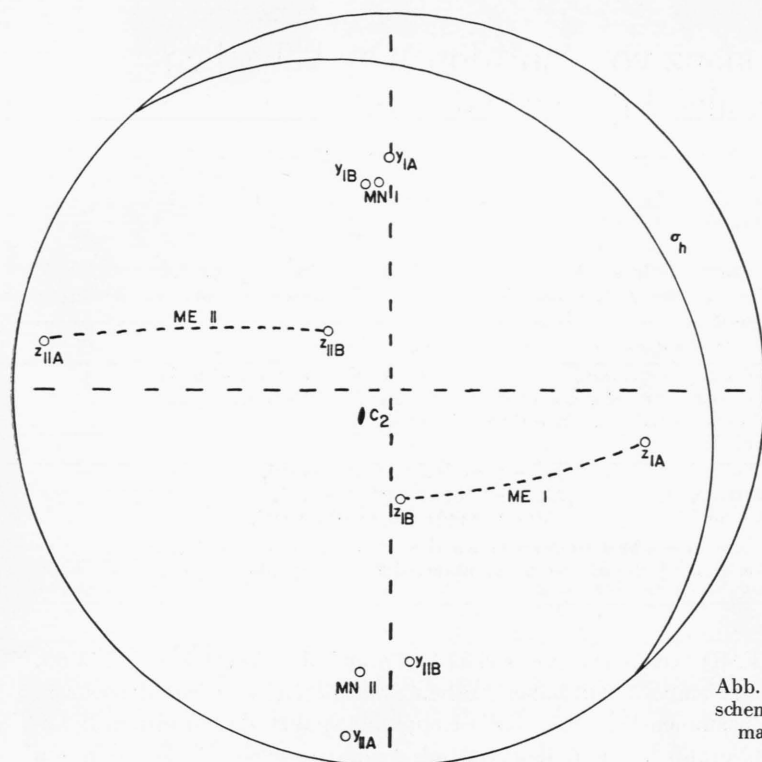
Ergebnisse

Bei -35° sind die beiden Resonanzfrequenzen von ortho-Dichlorbenzol 34,84 und 35,12 MHz. Es wurden je zwei „zero-splitting“-Kurven gefunden. Die 30 Meßpunkte pro Kurve wurden graphisch mit Hilfe des WULFFSchen Netzes und numerisch mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine (Zuse Z 23) ausgewertet. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse im Laborsystem. Die Lage der z- und y-Achsen der Feldgradientensensoren an den 4 physikalisch inäquivalenten Chloratomen der Elementarzelle ist in Abb. 4 dargestellt. Außerdem sind die gefundenen Symmetrieelemente eingezeichnet. Für den innermolekularen Feldgradientenwinkel berechnet man $64,7 \pm 0,5^\circ$. Die beiden Asymmetrieparameter sind: bei 34,84 MHz: $0,095 \pm 0,01$; bei 35,12 MHz: $0,105 \pm 0,01$.

Diskussion

Kristallstruktur

Da die Meßmethode automatisch ein Symmetriezentrum liefert, kann nur das Kristallsystem (monoklin) sicher bestimmt werden. Nimmt man das Molekül in Näherung als eben gebaut und symmetrisch an, so bildet die zweizählige Molekülachse einen Winkel von $48,8 \pm 1^\circ$ und die Molekülnormale einen Winkel von $65,2 \pm 1^\circ$ mit der zweizähligen Kristall-



		1	2	3	4
I	A	100,5	109,2	0,100	-25
II	A	82,3	314,2	0,095	-1
I	B	122,5	43,2	0,100	-7
II	B	72,7	20,3	0,110	-13

Tab. 1.

Spalte 1: Polwinkel ϑ } der z-Achse
 Spalte 2: Azimut φ } im Laborsystem,
 Spalte 3: Asymmetrieparameter,
 Spalte 4: Winkel des Längskreises ($\varphi =$
 const) durch die z-Achse mit dem
 Großkreis durch y- und z-Achse;
 A: Frequenz bei 34,84 MHz,
 B: Frequenz bei 35,12 MHz.

Abb. 4. Projektion der Ergebnisse auf dem WULFF'schen Netz. ME: Molekülebene; MN: Molekülnormale; C_2 : Zweizählige Achse; σ_h : Spiegelebene.

achse. Diese Werte sollten eine Ermittlung der Kristallstruktur sehr erleichtern.

Molekülstruktur

Für mehrere Multichlorbenzole wurde schon ebener Bau nachgewiesen^{2, 7}. Daß die y-Achse der hier beobachteten Feldgradiententensoren bei Beachtung der Meßfehler mit der Normalen der von je zwei z-Achsen gebildeten Ebene zusammenfallen, läßt sich bei dieser Konfiguration zwanglos erklären. Interpretiert man die Daten von BASTIANSEN und HASSEL³ für ebenen Bau, so erhält man einen Winkel von $65,3 \pm 0,5^\circ$ zwischen den beiden C-Cl-Bindungsrichtungen. Da der Winkel zwischen den entsprechenden Feldgradienten $64,7 \pm 0,5^\circ$ beträgt, ist der Winkel zwischen Feldgradientenrichtung und Bindungsrichtung kleiner als etwa $0,5^\circ$. COULSON und

STOCKER⁸ haben unter der Annahme von VANDER WAALS-Kräften 68° für den Bindungswinkel berechnet, was in der Größenordnung der Ablenkung mit den experimentellen Werten übereinstimmt. Bei einem Heraustreten der Chloratome aus der Ebene des Benzolringes wäre ein extrem großer Asymmetrieparameter zu erwarten. Die hier gemessenen Werte von 0,095 und 0,105 liegen aber nur geringfügig höher als bei para-Dichlorbenzol.

Resonanzfrequenz: Daß die Resonanzfrequenz von ortho-Dichlorbenzol um ca. 0,6 MHz höher ist als die von para-Dichlorbenzol, läßt sich durch die Einwirkung des benachbarten C-Cl-Dipols auf den Feldgradiententensor erklären. Unter der Annahme eines Dipolmomentes von 1,6 DB für diese Bindung und eines „anti-shielding“-Faktors⁹ von 30 erhält man eine Frequenzerhöhung um 0,7 MHz.

⁷ G. GAFNER, Acta Cryst. **13**, 702 [1960].

⁸ C. A. COULSON u. D. STOCKER, Mol. Phys. **2**, 397 [1959].

⁹ M. H. COHEN u. F. REIF, in: SEITZ-TURNBULL, Solid State Physics **5**, 321 [1957].