

Kernquadrupolresonanz in Molekülverbindungen

Von D. BIEDENKAPP und ALARICH WEISS

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1518—1521 [1964]; eingegangen am 11. August 1964)

In the molecular compounds: $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{X}$ [$\text{X} = \text{POCl}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$]; $2 \text{SbCl}_3 \cdot \text{X}$ ($\text{X} = \text{Benzene}$, Naphthalene, Biphenyl, p-Xylene); $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Dioxane}$; $\text{POCl}_3 \cdot \text{AsCl}_3$ the NQR-frequencies of Cl^{35} , Sb^{121} and Sb^{123} have been investigated at liquid nitrogen temperature. The shifts of the NQR-frequencies in these compounds, compared with the pure components, are discussed qualitatively.

Die von DEHMELT und KRÜGER¹ angegebene Methode zur Bestimmung von Kernquadrupolkopplungskonstanten in Festkörpern wurde in den letzten Jahren in einer Reihe von Untersuchungen zu Aussagen über die chemische Bindung herangezogen. Der Grund dafür liegt in der großen Empfindlichkeit der Kernquadrupolresonanzfrequenz eines Kernes gegenüber den den Kern umgebenden Ladungen. Änderungen im Ionen- oder Doppelbindungscharakter einer Bindung rufen erhebliche Frequenzverschiebungen hervor. So ist für den Kern eines kovalent gebundenen Chloratoms, Cl^{35} , eine KQR-Frequenz von etwa 55 MHz zu erwarten, während bei reiner Ionenbindung die Resonanzfrequenz von der Größe 0 bis 1 MHz, je nach der Ladungsverteilung in der Umgebung des Kernes, sein wird. Für das Studium der chemischen Bindung in Molekülverbindungen wurden bis jetzt vor allem die Untersuchungen der Spektren im UV, Sichtbaren und UR, sowie röntgenographische Kristallstrukturuntersuchungen herangezogen. Es erschien uns sinnvoll, Molekül-Komplexe mit der KQR-Methode zu studieren.

Wir haben einige kristallisierte Molekülkomplexe dargestellt und das KQR-Spektrum dieser Substanzen studiert. Die Experimente wurden mit einem Pendelrückkopplungsspektrometer nach DEAN² durchgeführt. Die Resonanzen wurden auf dem Oszillographenschirm beobachtet und die Frequenzen durch Überlagerung des KQR-Signals mit dem Signal von einem Frequenzmesser (WIK — Rohde & Schwarz) bestimmt. In Tab. 1 sind unsere Meßergebnisse aufgeführt. Zum Vergleich sind die Resonanzfrequenzen der reinen Ausgangsverbindungen mit aufgenommen. Alle Meßergebnisse beziehen sich auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 °K). Die Linienbreiten liegen bei den

von uns untersuchten Verbindungen zwischen 4 und 8 kHz für das Cl^{35} ; bei den Antimon-Resonanzen sind sie erheblich größer. In einigen Fällen wurden auch die Resonanzfrequenzen des Cl^{37} gemessen. Sie wurden in Tab. 1 nicht aufgeführt, da das Verhältnis $\text{Cl}^{35}/\text{Cl}^{37}$ im Rahmen der Meßgenauigkeit dem zu erwartenden Wert entspricht. Die Temperaturabhängigkeit der KQR-Frequenzen wurde ebenfalls an einigen Verbindungen studiert, jedoch nicht in Tab. 1 aufgeführt.

Aus Tab. 1 kann man entnehmen, daß die Frequenzverschiebungen in den Molekülverbindungen gegenüber den reinen Komponenten zum Teil beträchtlich sind. Besonders gilt dies für die Komplexe mit SnCl_4 . Die Verbindung $2 \text{POCl}_3 \cdot \text{SnCl}_4$ zeigt ein Cl^{35} -Spektrum, das aus zwei Gruppen besteht; die beiden Gruppen lassen sich eindeutig den am Phosphor bzw. den am Zinn gebundenen Chloratomen zuordnen. Beim Übergang negativer elektrischer Ladung von dem als Donator fungierenden POCl_3 zu dem als Akzeptor wirkenden SnCl_4 ist eine Abnahme des Ionencharakters der P — Cl-Bindung zu erwarten³ und dementsprechend eine Zunahme der KQR-Frequenz⁴. Entsprechend wird der Ionencharakter der Sn — Cl-Bindung durch die Zunahme der Elektronendichte am Sn zunehmen und die KQR-Frequenz des Cl^{35} abnehmen. Tatsächlich liegen die Cl^{35} -KQR-Frequenzen der POCl_3 -Gruppe des Komplexes um wenigstens 1,1 MHz höher als die des reinen POCl_3 (Tab. 1). Die Richtung der Verschiebung entspricht somit dem erwarteten Effekt; die Größe der Verschiebung schließt auch Kristallfeldeffekte als Ursache aus, da diese am Cl^{35} nach den bisherigen Erfahrungen in Molekülgittern nur Frequenzänderungen von etwa ± 200 kHz hervorrufen⁵.

¹ H. G. DEHMELT u. H. KRÜGER, *Naturwissenschaften* **37**, 111 [1950].

² C. DEAN u. M. POLLAK, *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 630 [1958].

³ J. C. SHELDON u. S. Y. TYREE, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4775 [1958]. — I. LINDQVIST, *Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds*, Springer-Verlag, Berlin 1963, S. 94.

⁴ C. H. TOWNES u. B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.* **17**, 782 [1949].

⁵ D. C. DOUGLASS, *J. Chem. Phys.* **32**, 1882 [1960].



Substanz	ν [MHz] $\pm 0,002$	Unter- suchter Kern	Signal Rauschen (Oszillo- graph)	Substanz	ν [MHz] $\pm 0,002$	Unter- suchter Kern	Signal Rauschen (Oszillo- graph)
Phosphoroxychlorid ^a	28,9835	Cl ³⁵		Antimontrichlorid	59,728	Sb ¹²¹	4
POCl ₃	28,9378	Cl ³⁵		SbCl ₃	39,108	Sb ¹²³	3
Zinntetrachlorid ^a	24,294	Cl ³⁵			20,9077 ^c	Cl ³⁵	
SnCl ₄	24,226	Cl ³⁵			19,3047 ^c	Cl ³⁵	
	24,140	Cl ³⁵		Benzol · 2SbCl ₃	59,774 ^d	Sb ¹²¹	1—2
	23,719	Cl ³⁵			59,602	Sb ¹²¹	1—2
2POCl ₃ · SnCl ₄	30,213	Cl ³⁵	5		38,566	Sb ¹²³	2
	30,117	Cl ³⁵	2—3		37,117	Sb ¹²³	2—3
	21,146	Cl ³⁵	3		20,509	Cl ³⁵	1—2
	19,807	Cl ³⁵	1—2		20,459	Cl ³⁵	2
	19,035	Cl ³⁵	1—2		20,349	Cl ³⁵	2
					20,068	Cl ³⁵	2
2 Diäthyläther · Zinn- tetrachlorid	19,473	Cl ³⁵	1—2		18,749	Cl ³⁵	1—2
2(C ₂ H ₅) ₂ O · SnCl ₄	19,435	Cl ³⁵	1—2		18,655	Cl ³⁵	1—2
Nitrobenzol · Zinn- tetrachlorid ^b				Naphthalin · 2SbCl ₃	59,462	Sb ¹²¹	4
C ₆ H ₅ NO ₂ · SnCl ₄	6 Linien bei 23,0	Cl ³⁵			36,100	Sb ¹²³	4
Arsentrichlorid ^a	25,406	Cl ³⁵			20,810	Cl ³⁵	4
AsCl ₃	25,058	Cl ³⁵			19,893	Cl ³⁵	3
	24,960	Cl ³⁵			19,187	Cl ³⁵	2—3
POCl ₃ · AsCl ₃	29,208	Cl ³⁵	6	Diphenyl · 2SbCl ₃	58,384	Sb ¹²¹	2
	29,168	Cl ³⁵	5		55,598	Sb ¹²¹	2
	29,154	Cl ³⁵	4		36,358	Sb ¹²³	2
	25,481	Cl ³⁵	3		35,260	Sb ¹²³	2
	25,125	Cl ³⁵	2		20,671	Cl ³⁵	1—2
	24,799	Cl ³⁵	2		20,378	Cl ³⁵	1—2
Quecksilber(II)- chlorid HgCl ₂	22,873	Cl ³⁵	5—6		19,667	Cl ³⁵	1—2
	22,521	Cl ³⁵	5—6		19,229	Cl ³⁵	1—2
Dioxan · HgCl ₂	21,196	Cl ³⁵	4		19,160	Cl ³⁵	2
					18,873	Cl ³⁵	1—2
				<i>p</i> -Xylol · 2SbCl ₃	58,268	Sb ¹²¹	3—4
					37,990	Sb ¹²³	3
					20,631	Cl ³⁵	3
					19,609	Cl ³⁵	2—3
					18,361	Cl ³⁵	2

^a R. LIVINGSTON, J. Phys. Chem. **57**, 496 [1953].^b H. G. DEHMELT, J. Chem. Phys. **21**, 380 [1953].^c T. C. WANG, Phys. Rev. **99**, 566 [1955].^d Bei 133° K. Bei 77° K dürfte diese Resonanz etwa bei 60,0—60,1 MHz liegen; eine genaue Vermessung war hier nicht möglich, da starke, von außen aufgefangene Signale in diesem Frequenzgebiet Störungen verursachen.

Tab. 1. KQR-Frequenzen von Molekülverbindungen und deren Komponenten bei 77 °K.

Noch stärker ist der Einfluß des Ladungsübergangs auf die KQR-Frequenzen der am Sn gebundenen Cl-Atome. Die Cl³⁵-KQR-Frequenzen im SnCl₄ liegen zwischen 24,3 und 23,7 MHz. Im Komplex erscheinen die entsprechenden Frequenzen zwischen 21,1 und 19,0 MHz. Die Richtung dieser Frequenzverschiebung entspricht ebenfalls den Erwartungen, die Größe liegt weit außerhalb des Bereichs möglicher Kristallfeldeffekte. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Cl³⁵-Resonanzfrequenzen ergab, daß die Resonanzlinien oberhalb 183 °K verschwinden; es tritt daher wahrscheinlich eine Phasenumwandlung zwischen 183 °K und 293 °K auf. Eine

Deutung des Spektrums auf Grund einer bei Zimmertemperatur bestimmten Kristallstruktur⁶ ist daher nicht vollständig durchzuführen.

Das Cl³⁵-KQR-Spektrum in der Molekülverbindung 2(C₂H₅)₂O · SnCl₄ besteht aus einem Dublett; die 4 Cl-Atome sind nahezu gleichwertig. Die Verschiebung der Cl³⁵-Resonanz ($\bar{\nu}$ = 19,45 MHz) gegenüber dem freien SnCl₄ ($\bar{\nu}$ = 24,10 MHz) ist beträchtlich. Aus den an dieser Verbindung und an dem Komplex 2 POCl₃ · SnCl₄ beobachteten Frequenzverschiebungen kann man den Schluß ziehen, daß POCl₃ und (C₂H₅)₂O etwa gleich große Donatoreigenschaften besitzen. Daß diese Donatoreigenschaften recht groß sind, zeigt ein Vergleich mit der mittleren Cl³⁵.

⁶ C. I. BRÄNDÉN, Acta Chem. Scand. **17**, 759 [1963].

Frequenz in $C_6H_5NO_2 \cdot SnCl_4$ (Tab. 1), wo die Verschiebung gegenüber reinem $SnCl_4$ nur 1,1 MHz beträgt.

Die zwischen $POCl_3$ und $AsCl_3$ im Verhältnis 1 : 1 auftretende Molekülverbindung bietet wie das $2 POCl_3 \cdot SnCl_4$ die Möglichkeit, KQR-Frequenzen des Chlors sowohl im Donator- als auch im Akzeptorteil des Moleküls zu untersuchen. Die Cl^{35} -KQR-Frequenzen der $POCl_3$ -Gruppe im Komplex liegen nur etwa 0,2 MHz höher als im reinen $POCl_3$; bei der $AsCl_3$ -Gruppe treten noch kleinere Verschiebungen gegenüber reinem $AsCl_3$ auf. Diese geringen Änderungen der Resonanzfrequenzen liegen innerhalb der möglichen Kristallfeldeffekte. Eine Zuordnung der bei 29 MHz liegenden Gruppe von Resonanzen zur $AsCl_3$ -Gruppe im Molekül bzw. der bei 25 MHz liegenden Gruppe zur $POCl_3$ -Gruppe erscheint äußerst unwahrscheinlich. KINELL u. Mitarbeiter⁷ zeigten mit Hilfe RAMAN-spektroskopischer Untersuchungen, daß in flüssigen Mischungen von $POCl_3$ und $AsCl_3$ nur eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung auftritt. Aus den geringen Verschiebungen der KQR-Frequenzen kann man schließen, daß auch im Festkörper die Komplexbildung im wesentlichen durch elektrostatische Kräfte hervorgerufen wird.

Eine weitere von uns untersuchte Komplexverbindung ist Dioxan $\cdot HgCl_2$. In Übereinstimmung mit der Kristallstruktur, die bei Zimmertemperatur (!) bestimmt worden ist⁸, tritt nur eine Cl^{35} -Frequenz auf, die gegenüber dem Mittel der beiden Cl^{35} -Resonanzen in $HgCl_2$ um 1,50 MHz nach niedrigeren Werten verschoben ist. Das Dioxan wirkt hier als relativ starker Donator.

Als zweite Gruppe von Molekülverbindungen wurden Komplexe von $SbCl_3$ mit aromatischen Systemen untersucht, in denen das Verhältnis von $SbCl_3$ zu Aromat 2 : 1 ist. Die Deutung der hier auftretenden Frequenzverschiebungen ist schwieriger als bei den vorher genannten Verbindungen, da bereits im reinen $SbCl_3$ zwei Cl^{35} -Frequenzen mit recht erheblichem, außerhalb von Kristallfeldeffekten liegendem Frequenzabstand auftreten. Im festen Zustand ist daher die dreizählige Symmetrie des Moleküls erniedrigt, möglicherweise durch intermolekulare Halogenbindung. Die Unterschiede der Cl^{35} -KQR-Frequenzen der Komplexe gegenüber reinem $SbCl_3$ können daher, falls man von den Kristallfeldeffekten ab-

sieht, sowohl durch Änderung der Sb-Cl-Bindung infolge der Donatoreigenschaft des aromatischen Systems als auch durch Änderung der Interhalogenbindung bei der Komplexbildung hervorgerufen werden. Im $C_6H_6 \cdot 2 SbCl_3$ wurden je zwei Resonanzen für die Übergänge $m = 3/2 \longleftrightarrow m = 1/2$ in den beiden Isotopen Sb^{121} und Sb^{123} sowie 6 Cl^{35} -Resonanzen beobachtet. Daraus folgt, daß die beiden $SbCl_3$ -Moleküle im Komplex ungleichwertig gebunden sind. Die gleiche Erscheinung tritt im Diphenyl $\cdot 2 SbCl_3$ auf, während in den Verbindungen

Naphthalin $\cdot 2 SbCl_3$ und p-Xylol $\cdot 2 SbCl_3$ nur eine $SbCl_3$ -Lage vorhanden ist. Das Frequenzgebiet, in dem die Cl^{35} -Resonanzen erscheinen, liegt bei den Komplexen niedriger als beim reinen $SbCl_3$. In den meisten Fällen sollten diese Verschiebungen außerhalb des Bereiches der Kristallfeldeffekte liegen. Ob sie auf die Akzeptoreigenschaft des $SbCl_3$ oder auf die Änderung der Interhalogenbindung zurückzuführen sind, muß offen bleiben. Die recht erhebliche Verschiebung der Sb^{123} -Frequenzen zu niedrigeren Werten kann zur Beurteilung der Komplexbildung nicht herangezogen werden, da die Kristallfeldeffekte für den Fall des Sb größer als 1 MHz sein können.

GRETSCHISCHKIN und KJUNZEL⁹ haben u. a. eine der beiden Sb^{121} -KQR-Frequenzen ($\nu_{1/2-3/2}$) in Benzol $\cdot 2 SbCl_3$ und Diphenyl $\cdot 2 SbCl_3$ als Funktion der Temperatur gemessen. Der Sprung im Frequenzgang der KQR in Diphenyl $\cdot 2 SbCl_3$, den die Autoren auf

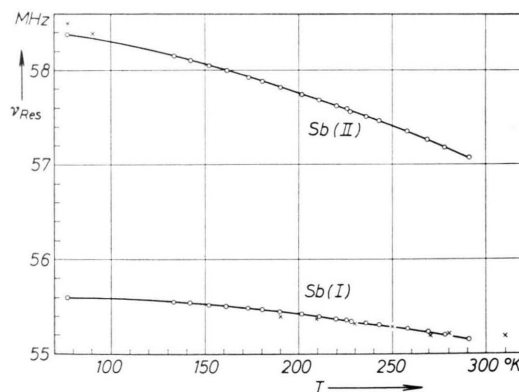


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der KQR-Frequenz des Sb^{121} ($\nu_{1/2-3/2}$) in Diphenyl $\cdot 2 SbCl_3$. \circ Eigene Meßwerte. \times Werte von GRETSCHISCHKIN und KJUNZEL (einer graphischen Darstellung entnommen).

⁷ P. O. KINELL, I. LINDQVIST u. M. ZACKRISSON, Acta Chem. Scand. **13**, 1159 [1959].

⁸ O. HASSEL u. J. HVOSLEF, Acta Chem. Scand. **8**, 1953 [1954].

⁹ W. S. GRETSCHISCHKIN u. I. A. KJUNZEL, Fiz. Tverd. Tela **5**, 948 [1963]; Zh. Strukt. Khim. **5**, 53 [1964]; Opt. Spectr. (USSR) **16**, 87 [1964].

eine Phasenumwandlung zurückführen, ist nach unseren Messungen der Temperaturabhängigkeit der beiden Resonanzfrequenzen von Sb^{121} in dieser Substanz nicht vorhanden. Er kann einfach durch einen Sprung von Sb(I) auf Sb(II) erklärt werden (Abb. 1).

Wir haben die Proben sowohl wie GRETSCHISCHKIN nach BRIDGMAN-STOCKBARGER als auch durch Zonen-

schmelze hergestellt. Bei der Zonenreinigung wurden farblose, im anderen Fall violette oder grünliche Kristalle erhalten. Die Meßergebnisse für die verschiedenen Proben unterscheiden sich nicht.

Herrn Professor WITTE danken wir für Diskussionen, dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für eine Sachbeihilfe.

Zur Messung langer transversaler kernmagnetischer Relaxationszeiten

Von R. HAUSER und F. NOACK

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1521—1526 [1964]; eingegangen am 15. September 1964)

Measurements of long transversal nuclear magnetic relaxation times T_2 exceeding 0.05–0.5 sec in low viscosity liquids are performed in most cases with the CARR-PURCELL-method³, as improved by GILL and MEIBOOM². The latter furnishes a compensating effect against maladjustments of the pulse lengths t_i in the CARR-PURCELL sequence, brought about by a $\pi/2$ phase shift of the radio frequency during the first pulse. This effect is investigated theoretically and experimentally for the second echo of a pulse sequence, where the compensation first occurs. For this purpose the influence of pulse lengths t_i , of the relaxation times T_1 and T_2 and of deviations from resonance $\Delta\omega$ is calculated explicitly. The results show that the $\pi/2$ phase shift necessary for the GILL-MEIBOOM method can be replaced by a small resonance shift. The effect of radiation damping is demonstrated experimentally.

Das mit nur zwei Hochfrequenzimpulsen arbeitende HAHNSche Spinechoverfahren¹, die sogenannte $90^\circ-180^\circ$ -Folge, ist in niederviskosen Flüssigkeiten, wie Wasser, Benzol etc., wegen der raschen Diffusion der Moleküle im inhomogenen Magnetfeld H_0 meist nur zur Messung von transversalen Relaxationszeiten T_2 unterhalb 0,05 bis 0,5 sec anwendbar. Die obere Grenze wird durch den Diffusionskoeffizienten der Substanz und durch die Homogenität des verwendeten Magneten bestimmt. Von den zur Vermeidung dieses Diffusionseinflusses vorgeschlagenen impulstechnischen Verfahren wird meist die von GILL und MEIBOOM² verbesserte Methode von CARR und PURCELL³ benützt (wegen weiterer Möglichkeiten vgl. ^{4,5}). Dabei wird ein zum konstanten Gleichfeld H_0 senkrecht Hochfrequenzfeld durch eine $90^\circ-180^\circ-180^\circ-\dots$ -Impulsfolge amplitudenmoduliert und während des 90° -Impulses zusätzlich um $\pi/2$ phasenmoduliert². Während durch die Amplitudenmodulation der Einfluß der Diffusion auf den Zerfall der transversalen Magnetisierung elimi-

niert wird³, führt die Phasenverschiebung zu einer Kompensation der Meßfehler, welche durch falsche Einstellung der 180° -Impulse entstehen. Diese Justierfehler sind wegen der Inhomogenität und Inkonzanz des Hochfrequenzfeldes sowie der begrenzten Einstellgenauigkeit der Impulslängen nie ganz vermeidbar.

Dieser Kompensationseffekt ist aus dem von GILL und MEIBOOM² angegebenen Vektormodell anschaulich, aber nur qualitativ zu erkennen. In der vorliegenden Arbeit wird er am zweiten Echo der Echoiserie, wo er zum ersten Mal auftritt, quantitativ untersucht.

1. Ergebnisse

Nach drei Hochfrequenzimpulsen treten i. allg. vier verschiedene Echos auf⁶, die in Abb. 1 schematisch dargestellt sind. Für den Kompensationseffekt ist bei den unten genannten Voraussetzungen nur die Interferenz zweier Echos verantwortlich, nämlich

¹ E. L. HAHN, Phys. Rev. **80**, 380 [1950].

² D. GILL u. S. MEIBOOM, Rev. Sci. Instrum. **29**, 688 [1958].

³ H. J. CARR u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. **94**, 630 [1954].

⁴ A. SHEV u. R. E. NORBERG, Rev. Sci. Instrum. **31**, 508 [1960].

⁵ H. PURSEY, Proc. Phys. Soc., Lond. **78**, 808 [1961].

⁶ A. LÖSCHE, Kerninduktion, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.