

wurden durch Integration der im "Computer of Averaging Transients" nach 20 Signaldurchgängen gespeicherten Ableitungskurven der Phosphorabsorption erhalten. Für die gespeicherte Information wurde ein für die verschiedenen Anwendungen brauchbares elektronisches Rechenmaschinen-Programm ausgearbeitet, das die Parameter der Spektren, wie z. B. relative Intensität und zweites Moment, liefert. Die Rechenmaschine ermittelt darüber hinaus die Nulllinie, integriert und zeichnet das Ergebnis. Durch die Integration wird das Rauschen nochmals ausgemittelt.

Die Abhängigkeit des beobachteten zweiten Moments von  $\omega - \omega_H$  und von  $H_2$  ist in den Abb. 2 und 3

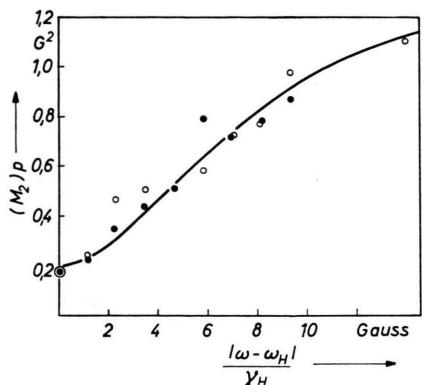


Abb. 2. Zweites Moment der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz als Funktion der Protonenresonanzfrequenz,  $H_2 = 7,7$  Gauss. Dunkle Kreise: Meßpunkte für  $\omega > \omega_H$ , offene Kreise:  $\omega < \omega_H$ . Kurvenzug nach Gl. (3) gezeichnet.

dargestellt. Die Meßpunkte in Abb. 2 lassen sich durch Gl. (3) mit  $H_2 = 7,7$  Gauss und einem konstanten Anteil von  $0,2$  Gauß $^2$  beschreiben (gezeichnete Kurvenverlauf). Dieser konstante Anteil ist noch etwas größer als  $(M_2)_{P-P}$ , da nach Abb. 3 die vollständige Ausmittlung bei  $7,7$  Gauß noch nicht erreicht ist.

Aus Abb. 3 erkennt man, daß die Bedingung

$$H_2^2 \gg (M_2)_{P-H}$$

### Das Kernquadrupolresonanz-Spektrum des Oktachlorpropans ( $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_3$ )

WERNER ZEIL und BERNHARD HAAS

Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Ulm \*  
(Z. Naturforsch. 23 a, 1225—1226 [1968]; eingegangen am 12. Juni 1968)

In der vorliegenden Untersuchung sollte festgestellt werden, ob Chloratome in einer  $\text{CCl}_2$ -Gruppe andere Kernquadrupolresonanz-Signale liefern als in einer  $\text{CCl}_3$ -Gruppe. Dies konnte man zunächst annehmen, da die analogen Protonenresonanz-Signale in der Kern-

\* Gültige Anschrift: 75 Karlsruhe 21, Hertzstr. 16, Bau 35.

\*\* Die Substanz wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. F. KORTE (Shell Grundlagenforschungs-Institut Schloß Birlinghoven, jetzt Universität Bonn) zur Verfügung gestellt.

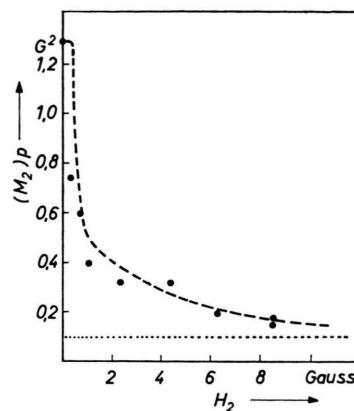


Abb. 3. Zweites Moment der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz in Abhängigkeit der Amplitude  $H_2$ ,  $\omega = \omega_H$ .

zur Herausdrängung der „Seitenlinien“ schon bei kleinen  $H_2$  erfüllt ist:  $(M_2)_P$  verringert sich anfangs sehr rasch. Die nachfolgende langsamere Abnahme, die genähert proportional  $H_2^2$  gegen einen Grenzwert erfolgt, zeigt die „Sättigung“ der Protonenresonanz an. Die zu Gl. (3) führenden Überlegungen gelten ja nur für  $H_2^2 \gg (M_2)_{H} \approx 7,9$  G $^2$ .

Trotz intensiver Suche wurden keine Seitenbänder gefunden. Es wurde insbesondere im Bereich um  $H_2 \approx 2$  Gauß gesucht, weil man hier nach Abb. 3 eine klare Trennung von der verbleibenden Zentrallinie erwartete und andererseits die Intensität nach Gl. (4b) noch nicht allzu klein sein sollte. Die Flächen unter den Resonanzkurven blieben im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert.

Für  $\text{CaHPO}_4$  erhält man nach Abb. 2 und 3 folgendes Ergebnis:

$$(M_2)_{P-P} = 0,1 \text{ G}^2 \quad \text{und} \quad (M_2)_{P-H} = 1,2 \text{ G}^2.$$

$\text{K}_2\text{HPO}_4$  zeigte ein ähnliches Verhalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung einer Sachbeihilfe zur Beschaffung des "Time Averaging Computer" zu besonderem Dank verpflichtet.

magnetischen Resonanz-Spektroskopie verschieden sind und andererseits z. B. Propan — wie aus mikrowellen-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht — einwandfrei ein permanentes Dipolmoment besitzt.

Es liegen eine Reihe von Messungen der Kernquadrupolkopplungskonstanten an chlorierten Propänen vor<sup>1, 2</sup>, jedoch ist gerade das für diese Fragestellung besonders interessante Oktachlorpropan bisher noch nicht untersucht worden. Wir haben aus diesem Grunde die Kernquadrupolresonanz-Spektren dieser Verbindung \*\* mit unserem selbst gebauten Kernquadrupolresonanz-Spektrometer aufgenommen<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. **20**, 1170 [1952]; J. Phys. Chem. **57**, 497 [1953].

<sup>2</sup> H. O. HOOPER u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. **33**, 336 [1960]

<sup>3</sup> A. SCHMITT, J. MENNICKE u. W. ZEIL, unveröffentlicht; siehe auch W. ZEIL u. B. HAAS, Z. Naturforsch. **22 a**, 2012 [1967]



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 digitized 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.

Substanz	Resonanzfrequenz MHz	Literaturangaben
$\text{CCl}_4$	40,465 – 40,817 In diesem Bereich liegen 15 Linien	R. LIVINGSTON, J. Phys. Chem. <b>57</b> , 497 [1953]
$\text{C}_2\text{Cl}_6$	40,551 40,685 40,714 40,761	R. LIVINGSTON, J. Phys. Chem. <b>57</b> , 497 [1953]
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$	32,968	R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. <b>20</b> , 1170 [1952]
$\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$	32,069	R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. <b>20</b> , 1170 [1952]
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$	32,952 33,130	H. O. HOOPER u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. <b>33</b> , 336 [1960]
$\text{CH}_3 - \text{CCL}_2 - \text{CH}_3$	34,883	R. LIVINGSTON, J. Phys. Chem. <b>57</b> , 497 [1953]
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{Cl}$	34,677 34,838 35,026	R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. <b>20</b> , 1170 [1952]
$\text{CHCl}_2 - \text{CHCl} - \text{CHCl}_2$	37,186 37,196 37,629 38,109	H. O. HOOPER u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. <b>33</b> , 338 [1960]
$\text{CCl}_3 - \text{CHCl} - \text{CCl}_3$	40,200	H. O. HOOPER u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. <b>33</b> , 338 [1960]
$\text{CCl}_3 - \text{CCL}_2 - \text{CHCl}_2$	38,267 39,140 39,754 39,900 40,440 41,186 41,276	H. O. HOOPER u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. <b>33</b> , 338 [1960]
$\text{CCl}_3 - \text{CCl}_2 - \text{CCl}_3$	40,637 40,750 40,765 40,850 40,932 41,046 41,056 41,180	diese Arbeit

Die Messungen wurden bei der Temperatur der Flüssigen Luft durchgeführt. Es ergab sich ein sehr linienreiches Spektrum, jedoch waren die Linien schwach und konnten infolgedessen nur auf  $\pm 10$  kHz genau vermessen werden. Trotzdem gelang es, acht Linien eindeutig zu identifizieren und zu vermessen. Im folgenden sind die gemessenen Frequenzen aufgeführt:

$$\begin{array}{ll} 40,637 \text{ MHz} \pm 10 \text{ kHz} & 40,932 \text{ MHz} \pm 10 \text{ kHz} \\ 40,750 \text{ MHz} \pm 10 \text{ kHz} & 41,046 \text{ MHz} \pm 10 \text{ kHz} \\ 40,765 \text{ MHz} \pm 10 \text{ kHz} & 41,056 \text{ MHz} \pm 10 \text{ kHz} \\ 40,850 \text{ MHz} \pm 10 \text{ kHz} & 41,180 \text{ MHz} \pm 10 \text{ kHz}. \end{array}$$

Bezüglich der aufgeworfenen Fragestellung läßt sich das Ergebnis folgendermaßen interpretieren:

Der Frequenzbereich, in dem die Liniengruppe gefunden wurde, ist so eng — er beträgt kaum mehr als 0,5 MHz —, so daß hier lediglich Kristallfeldeffekte für die Aufspaltungen verantwortlich gemacht werden können. Es lassen sich also die Chlorkerne der  $\text{CCl}_2$ - und der  $\text{CCl}_3$ -Gruppierungen nicht unterscheiden.

Berücksichtigt man den Schwerpunkt der gemessenen Linien, so liegt dieser bei Oktachlorpropan im Vergleich zu allen anderen chlorierten Propanen am höchsten, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht. Die Frequenzen liegen im Bereich der Kernquadrupolresonanz des Hexachloräthans und des Tetrachlorkohlenstoffs, übertreffen jedoch mit einigen ihrer Linien beide Substanzen.

Die in der Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse lassen nur den Schluß zu, daß die Lage der Chlor-Resonanzen im Kernquadrupolresonanz-Spektrum von der Gesamtzahl der Chloratome in einem Chlorkohlenwasserstoff bestimmt werden und nicht von der speziellen Lage der Chloratome im Molekül abhängen. Offensichtlich findet durch das stark elektronegative Chlor eine Ladungsverschiebung über die gesamte Molekülkette statt, die den Ionencharakter der einzelnen Bindungen weitgehend ausgleicht.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für Förderung dieser Arbeit.