

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 verschiedensten 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 Momentes von $\omega - \omega_H$ und von H_2 ist in den Abb. 2 und 3

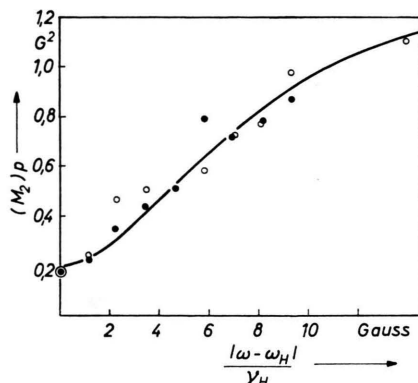


Abb. 2. Zweites Moment der ^{31}P -Resonanz als Funktion der Protonenresonanzfrequenz, $H_2 = 7,7$ Gauss. Dunkle Kreise: Meßpunkte für $\omega > \omega_H$, offene Kreise: $\omega < \omega_H$. Kurvenzug nach Gl. (3) gezeichnet.

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

Aus Abb. 3 erkennt man, daß die Bedingung

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

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 CCl_2 -Gruppe andere Kernquadrupolresonanz-Signale liefern als in einer 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.

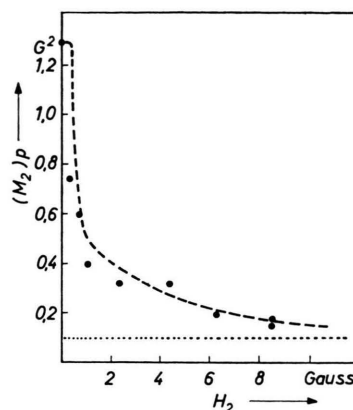


Abb. 3. Zweites Moment der ^{31}P -Resonanz in Abhängigkeit der Amplitude H_2 , $\omega = \omega_H$.

zur Herausdrängung der „Seitenlinien“ schon bei kleinen H_2 erfüllt ist: $(M_2)_{\text{P}}$ 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 $H_2^2 \gg (M_2)_{\text{H}} \approx 7,9 \text{ G}^2$.

Trotz intensiver Suche wurden keine Seitenbänder gefunden. Es wurde insbesondere im Bereich um $H_2 \approx 2 \text{ Gauss}$ 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 CaHPO_4 erhält man nach Abb. 2 und 3 folgendes Ergebnis:

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

K_2HPO_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 mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen hervorgeht — einwandfrei ein permanentes Dipolmoment besitzt.

Es liegen eine Reihe von Messungen der Kernquadrupolkopplungskonstanten an chlorierten Propanen vor^{1, 2}, 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 aufgenommen³.

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

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

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



| Substanz | Resonanzfrequenz MHz | Literaturangaben |
|--|--|---|
| CCl ₄ | 40,465—40,817 In diesem Bereich liegen 15 Linien | R. LIVINGSTON, J. Phys. Chem. 57 , 497 [1953] |
| C ₂ Cl ₆ | 40,551 40,685 40,714 40,761 | R. LIVINGSTON, J. Phys. Chem. 57 , 497 [1953] |
| CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ Cl | 32,968 | R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. 20 , 1170 [1952] |
| CH ₃ —CHCl—CH ₃ | 32,069 | R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. 20 , 1170 [1952] |
| CH ₂ Cl—CH ₂ —CH ₂ Cl | 32,952 33,130 | H. O. HOOPER u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. 33 , 336 [1960] |
| CH ₃ —CCl ₂ —CH ₃ | 34,883 | R. LIVINGSTON, J. Phys. Chem. 57 , 497 [1953] |
| CH ₂ Cl—CHCl—CH ₂ Cl | 34,677 34,838 35,026 | R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. 20 , 1170 [1952] |
| CHCl ₂ —CHCl—CHCl ₂ | 37,186 37,196 37,629 38,109 | H. O. HOOPER u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. 33 , 338 [1960] |
| CCl ₃ —CHCl—CCl ₃ | 40,200 | H. O. HOOPER u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. 33 , 338 [1960] |
| CCl ₃ —CCl ₂ —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. 33 , 338 [1960] |
| CCl ₃ —CCl ₂ —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 ± 10 kHz genau vermessen werden. Trotzdem gelang es, acht Linien eindeutig zu identifizieren und zu vermessen. Im folgenden sind die gemessenen Frequenzen aufgeführt:

| | |
|-------------------------|-------------------------|
| 40,637 MHz ± 10 kHz | 40,932 MHz ± 10 kHz |
| 40,750 MHz ± 10 kHz | 41,046 MHz ± 10 kHz |
| 40,765 MHz ± 10 kHz | 41,056 MHz ± 10 kHz |
| 40,850 MHz ± 10 kHz | 41,180 MHz ± 10 kHz |

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 CCl₂- und der CCl₃-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.