

polarization in the exciting light. It can be shown that under these conditions the coherently scattered light with $|m - m'| = 1$ gives the only contribution to the signal which is neither disturbed by $\Delta m = 2$ crossings nor masked by incoherently scattered radiation. An isolated crossing signal $\Delta m = 1$ should have the shape of a dispersion curve. Fig. 3 shows the experimental results together with a theoretical signal curve.

hfs coupling constants

The experimental results of the observation of $\Delta m = 2$ and $\Delta m = 1$ crossings could be fitted by calculated curves with the hfs coupling constants (preliminary values) :

$$A = (18.8 \pm 0.3) \text{ Mc/sec}; \quad B = (2.9 \pm 0.4) \text{ Mc/sec.}$$

These values are in agreement with the results of the double resonance experiments within the error bars. From the ratio B/A the nuclear electric quadrupole moment of ^{23}Na can be derived 12 :

$$Q(^{23}\text{Na}) = (0.124 \pm 0.02) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$$

(without Sternheimer correction).

I like to thank Prof. Dr. H. KRÜGER for the continuous support of this work. Thanks are due to Dipl.-Math. W. SAUTTER of the Rechenzentrum der Universität Tübingen for programming, for the CDC 3200 computer, the calculated crossing signals. The financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft is gratefully acknowledged.

¹² H. KOPFERMANN, Kernmomente, 2. Aufl., Frankfurt a. M., Akademische Verlagsgesellschaft 1956.

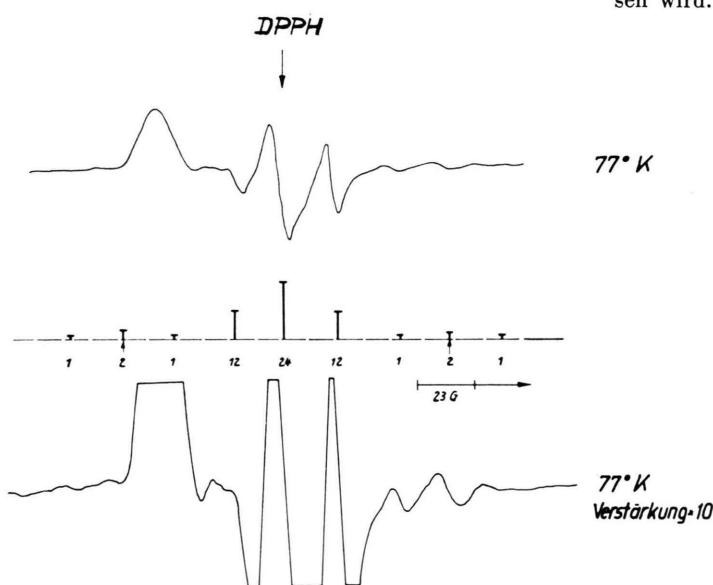
ESR-Nachweis eines aliphatischen zinnorganischen Radikals mit Zinn-Hyperfeinstruktur

G. LASSMANN und K. HÖPPNER

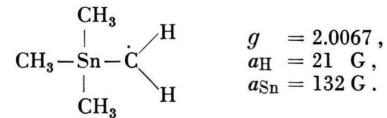
Institut für Biophysik und Institut für Angewandte Isotopenforschung der DAW zu Berlin *

(Z. Naturforsch. 23 a, 622–623 [1968]; eingegangen am 24. Februar 1968)

By γ -radiolysis of tetramethyltin at 77 °K a tin-organic free radical with Sn-hyperfine structure is formed with the following parameters g , a_{H} and a_{Sn} :



* 1115 Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70.



The observed Sn-coupling represents a tin 5s spin population of 2.3%.

Im Rahmen strahlenchemischer Untersuchungen zur Radikalbildung in röntgenbestrahlten zinnorganischen Verbindungen (1) wurde in bestrahltem, erstarrtem Tetramethylzinn bei 77 °K ein ESR-Spektrum gefunden, aus dem auf eine Beteiligung des Zinnatoms an der Hyperfeinstruktur (Hfs)-Wechselwirkung geschlossen wird.

Das in der Abb. 1 gezeigte ESR-Spektrum von bei 77 °K bestrahltem und gemessenem Tetramethylzinn ist stark asymmetrisch und hat eine Gesamtbreite von etwa 170 Gauß. Im Zentrum sind zwei starke Linien mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 2 im Abstand von 21 ± 1 Gauß von einander erkennbar. Die dritte dazugehörige Linie mit der relativen Intensität 1 ist von einer extrem asymmetrischen breiten Linie bei $g = 2,023$ teilweise verdeckt. Beiderseits des starken Triplets mit $g = 2,0067$ sind um etwa eine Größenordnung schwächere Satellitenlinien, ebenfalls als 1 : 2 : 1-Triplett erkennbar, die auf der Seite niedrigeren Feldes von der breiten Linie teilweise überlagert werden und nur angedeutet sind. Die Aufspaltung der Satellitenlinien beträgt 20 ± 1 Gauß und stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der des Haupttriplets überein.



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.

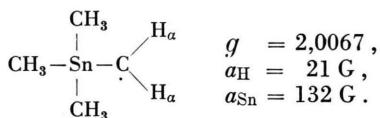
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die Intensitäten der entsprechenden Linien aus dem Haupttriplett und dem Satellitentriplett wurden zu 12 : 1 gemessen. Die Mittellinien der beiden Satellitentripplets haben gleichen Abstand zur starken Mittelkomponente. Ferner verschwinden beim Auftauen der Probe die Satelliten im gleichen Verhältnis wie die Hauptlinien¹.

Das 1 : 2 : 1-Triplett legt eine Wechselwirkung des Radikalelektrons mit zwei äquivalenten Protonen nahe, deren isotroper Anteil der Hfs von 21 Gauß für zwei α -Protonen typisch ist. Die Satelliten werden auf Grund obiger Befunde der Hfs-Wechselwirkung des Radikalelektrons mit dem Kernspin eines Zinnatoms zugeordnet.

Zwei Zinnisotope, ^{117}Sn und ^{119}Sn , die im natürlichen Isotopenverhältnis mit 7,67% bzw. 8,68% auftreten, besitzen beide den Kernspin 1/2 und ein magnetisches Moment von 0,9949 bzw. 1,041 Kernmagnetonen. Die übrigen haben keinen Kernspin oder spielen bei der Hfs wegen zu geringer Häufigkeit^{1a} keine Rolle. Da sich diese beiden Zinnisotope in ihrem magnetischen Moment nur geringfügig unterscheiden und den gleichen Kernspin besitzen, kann man im Falle polykristalliner Proben 16,35% der Zinn-Kerne als magnetisch wirksam ansehen. Die von diesen Zinnkernen stammenden verdoppelten Triplets, die als Satelliten in Erscheinung treten, sollten theoretisch 16,35% der Gesamtintensität betragen. Durch die Verdopplung kommen für eine Satellitengruppe nur 8,17% bzw. ein Intensitätsverhältnis von 1 : 12,2 in Frage, was mit dem experimentell gefundenen Verhältnis gut übereinstimmt.

Die dem ESR-Spektrum entnommene Dublettaufspaltung von $\bar{a}(\text{Sn}) = 132$ Gauß wird dem isotropen Anteil der Hfs vom Zinnkern zugeordnet. Das daraus konstruierte Balkenschema legt folgendes Radikal nahe:



Dabei ist das unpaarige Elektron an einem C-Atom lokalisiert und steht mit zwei äquivalenten α -Protonen mit 21 Gauß und dem in α -Stellung befindlichen Zinnatom mit 132 Gauß in Hfs-Wechselwirkung. Außerdem

¹ K. HÖPPNER u. G. LASSMANN, im Druck.

^{1a} ^{115}Sn : 0,3%.

² W. GORDY u. C. G. McCORMICK, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3243 [1956].

^{**} Eine Unterscheidung der beiden Zinnisotope ist wegen der Liniendichte der einzelnen Komponenten von ca. 5 Gauß im polykristallinen Zustand nicht möglich [$\bar{a}(\text{Sn})$ -Mittelwert der Isotope 117 und 119].

zeigt der g -Faktor von 2,0067, der für reine Kohlenstoffradikale zu hoch erscheint, einen Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung des Zinnatoms. Damit ist nach unserem Wissen erstmalig ein aliphatisches Kohlenstoffradikal mit einer Zinn-Hyperfeinstruktur nachgewiesen worden. Das von GORDY und McCORMICK² bereits 1956 beschriebene, aber nicht zufriedenstellend interpretierte Spektrum von Tetramethylzinn, das dem von uns erhaltenen Kurvenverlauf entspricht, wurde somit durch die Zuordnung zum oben beschriebenen Radikal erklärt.

Die Kopplungsparameter der beiden Zinnisotope ^{117}Sn und ^{119}Sn ** zu 132 Gauß im aliphatischen Kohlenstoffradikal in α -Position sind größer als die an aromatischen Zinnradikalen gemessene Zinn-Aufspaltung von 58,13 und 61,00 Gauß³. Das ist verständlich, denn in aliphatischen Radikalen ist auf Grund der stärkeren Lokalisierung des unpaarigen Elektrons eine größere Spindichte am Zinnatom zu erwarten als in aromatischen, in denen die Spindichte auf eine größere Anzahl Wechselwirkungspartner verteilt ist.

Die isotrope Zinn-Hfs-Kopplung erfolgt durch Wechselwirkung des ungepaarten π -Elektrons am Kohlenstoffatom über die $\text{Sn} - \text{C} - \sigma$ -Bindung mit dem Kernspin des Sn-Atoms. Diese $\equiv \text{Sn} - \text{C} < \sigma$ -Bindung entsteht durch Überlappung einer (2s) (2p)²-Hybridbahn des Kohlenstoffs mit einer (5s) (5p)³-Hybridbahn des Zinns. Die isotrope Sn-Kopplung ist somit ein direktes Maß für die Spindichte am Zinnatom in der 5s-Bahn.

ESR-Messungen am Sn^{3+} -Ion in ZnS ⁴, bei dem das ungepaarte Elektron am Zinnatom als reines 5s-Elektron vorliegt, ergaben eine Hfs-Aufspaltung von $a(^{117}\text{Sn}) = 5580$ Gauß und $a(^{119}\text{Sn}) = 5820$ Gauß mit $g = 2,0075$. (In theoretischen Berechnungen von Hfs-Parametern an Atomen mit einzelnen s-Elektronen^{5, 6} fand das Zinnatom bisher keine Berücksichtigung.)

Die im vorliegenden Fall gemessene Hfs-Kopplung von $\bar{a}(\text{Sn}) = 132$ Gauß ergibt einen s -Anteil der Spindichte am Zinnkern von 2,3% der Spindichte, die maximal möglich ist, wenn das ungepaarte Elektron als reines 5s-Elektron am Zinnatom lokalisiert wäre.

Die im Spektrum zusätzlich auftretende asymmetrische Linie bei 2,023 stammt von einem anderen Radikal, bei dem das unpaarige Elektron direkt am Sn-Atom lokalisiert ist¹.

³ H. B. STEGMANN u. K. SCHEFFLER, Tetrahedron Lett. **1964** (46) 3387.

⁴ K. SUGIBUCHI, Phys. Rev. **153**, 404 [1967].

⁵ I. R. MORTON, Chem. Rev. **64**, 453 [1964].

⁶ C. M. HURD u. P. COODIN, J. Phys. Chem. Solids **28**, 523 [1967].