

Untersuchungen über die magnetische Kernresonanz von Alkalikernen in wäßriger Lösung

O. LUTZ

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 23 a, 1202—1209 [1968]; eingegangen am 17. Mai 1968)

The NMR signals of the nuclei ^2H , ^6Li , ^7Li , ^{23}Na , ^{87}Rb and ^{133}Cs have been investigated in aqueous solutions. The ratios of the Larmor-frequencies of these alkali nuclei relative to ^2H have been measured with high accuracy. Because the Larmor-frequencies depend on the concentration of the aqueous solutions, an extrapolation to vanishing concentration was made. From these ratios of Larmor-frequencies, a magnetic moment for the alkali nuclei has been derived and has been compared with the available nuclear magnetic moments from atomic beam or optical pumping experiments. The difference in the magnetic moments results from the shielding of the alkali nuclei by the water molecules around the ions. The shielding constants are: $\sigma(\text{Rb}^+) = -(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ and $\sigma(\text{Cs}^+) = -(3.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ relative to the free ion.

The shift of the ^{133}Cs NMR line as a function of the concentration of aqueous solutions of Cs-salts is given in detail. The influence of the chlorides of some elements in the iron group and of some lanthanide elements on the position of the ^{133}Cs NMR line is shown.

Die Larmor-Frequenz der Kerne der Alkalielemente hängt in wäßriger Lösung von der Konzentration der gelösten Alkalosalze ab^{1, 2}. Paramagnetische Ionen, die den Lösungen zugesetzt werden, verbreitern nicht nur die Resonanzlinie der Alkalikerne, sondern verursachen auch eine u. U. beträchtliche Verschiebung^{3—5}.

Bei der Bestimmung der magnetischen Dipolmomente der Kerne der Alkalielemente mit der kernmagnetischen Resonanzmethode wurden diese Effekte im allgemeinen nicht genügend berücksichtigt^{6—8}.

Um den Fehler, der bei der Nichtbeachtung der obigen Effekte gemacht wird, vermeiden zu können, wurden die Kernresonanzsignale der Kerne ^2H , ^6Li , ^7Li , ^{23}Na , ^{87}Rb und ^{133}Cs in wäßrigen Lösungen von Alkalosalzen systematisch untersucht.

Am Beispiel des ^{133}Cs -Kerns wird in dieser Arbeit über die Abhängigkeit der ^{133}Cs -Resonanzlinie von

der Konzentration wäßriger Cs-Salzlösungen berichtet. Der Einfluß der diamagnetischen Ionen Ca^{2+} und La^{3+} , sowie der paramagnetischen Ionen Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} und Dy^{3+} auf die ^{133}Cs -Resonanzlinie wurde untersucht.

Das Verhältnis der Larmor-Frequenzen der Alkalikerne ^6Li , ^7Li , ^{23}Na , ^{87}Rb und ^{133}Cs zur Larmor-Frequenz des Deuterons in schwerem Wasser wurde mit hoher Genauigkeit in Lösungen definierter Konzentration gemessen. Die Larmor-Frequenzverhältnisse werden für verschwindende Konzentration der Salze angegeben. Werden die hieraus errechenbaren magnetischen Dipolmomente der Kerne mit solchen verglichen, die mit anderen Methoden an freien Ionen oder Atomen gewonnen wurden^{9—12}, so kann die absolute chemische Verschiebung der Alkalikerne in Wasser ermittelt werden. Die experimentell bestimmte absolute chemische Verschiebung wird theoretischen Werten gegenübergestellt^{13—15}.

¹ J. C. HINDMAN, J. Chem. Phys. **36**, 1000 [1962].

² C. DEVERELL u. R. E. RICHARDS, Mol. Phys. **10**, 551 [1966].

³ W. C. DICKINSON, Phys. Rev. **81**, 717 [1951].

⁴ F. FISTER u. H. G. HERTZ, Z. Phys. Chem. Frankfurt **40**, 253 [1964].

⁵ W. HASENFRATZ, G. HECKMANN, P. IHLENBURG u. O. LUTZ, Z. Naturforsch. **22a**, 583 [1967].

⁶ H. E. WALCHLI, ORNL-1775 [1954].

⁷ W. E. BLUMBERG, J. EISINGER u. M. P. KLEIN, Phys. Rev. **124**, 206 [1961].

⁸ Außer den unter ^{6, 7} zitierten Arbeiten sind noch weitere ältere Untersuchungen bekannt. Für diese gilt das oben gesagte ebenso. Eine Zusammenstellung dieser Daten findet sich in: G. H. FULLER u. V. W. COHEN, Nuclear Moments; Appendix 1 to Nuclear Data Sheets, National Academy of Sciences, Oak Ridge 1965.

⁹ H. FIGGER, D. SCHMITT u. S. PENSELIN, Actes du Colloque International du CNRS sur la Structure Hyperfine Magnétique des Atoms et des Molécules, Paris 1966, p. 355.

¹⁰ C. W. WHITE, W. M. HUGHES, G. S. HAYNE u. H. G. ROBINSON, Bull. Am. Phys. Soc. **12**, 507 [1967].

¹¹ G. S. HAYNE, C. W. WHITE, W. M. HUGHES u. H. G. ROBINSON, Bull. Am. Phys. Soc. **13**, 20 [1968].

¹² L. C. BALLING, Phys. Rev. **163**, 114 [1967].

¹³ D. IKENBERRY u. T. P. DAS, J. Chem. Phys. **43**, 2199 [1965].

¹⁴ D. W. HAFEMEISTER u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **44**, 3584 [1966].

¹⁵ D. IKENBERRY u. T. P. DAS, J. Chem. Phys. **45**, 1361 [1966].

¹⁶ Y. YAMAGATA, J. Phys. Soc. Japan **19**, 10 [1964].



Zusammen mit YAMAGATAS Werten¹⁶ für die relative chemische Verschiebung der Kerne ^{87}Rb und ^{133}Cs in Alkalihalogenidkristallen lässt sich die absolute chemische Verschiebung dieser Kerne in den Kristallen angeben.

1. Apparatur und Meßmethode

Zur Messung wurde ein am hiesigen Institut gebautes Kernresonanzspektrometer (s. Blockschaltbild Abb. 1) benutzt. Das Magnetfeld von 18,07 kOe (Variante Magnet V 4012 A) wurde mit einer ^7Li -Kernresonanzprobe konstant gehalten¹⁷. Die Larmor-Frequenz der untersuchten Kerne liegt bei diesem Feld im Frequenzbereich von 10 MHz bis 30 MHz (s. Tab. 1).

Kern	^2H	^6Li	^7Li	^{23}Na	^{87}Rb	^{133}Cs
Resonanzfrequenz	11,810	11,322	29,900	20,351	25,174	10,091
in MHz						

Tab. 1. Resonanzfrequenz der untersuchten Kerne bei einem Magnetfeld von 18,07 kOe.

Als sehr stabiler und kontinuierlich variabler Oszillator für die Einstrahlzfrequenz wurden die Frequenzgeneratoren XUA und XUB von Rohde & Schwarz verwendet; der Frequenzvorschub (0,1 Hz/sec bis 100 Hz/sec) wurde durch einen elektromotorischen Antrieb mit veränderbarem Zahnradgetriebe vorgenommen. Zur Messung der Einstrahlzfrequenz diente ein Wandel & Göttermann-Frequenzzähler FZ 2.

Zur Beobachtung der Kerninduktion wurde ein Probenkopf mit Kreuzspulenanordnung benutzt. Dabei konnte der Einstrahl- und der Empfangskanal innerhalb kurzer Zeit auf die Larmor-Frequenz der einzelnen Kerne abgestimmt werden.

Dem äußeren Magnetfeld H_0 wurde durch Zusatzspulen ZS 1 ein kleines niederfrequentes Magnetfeld überlagert, dessen Frequenz quarzgenau und in Schritten von 1 Hz beliebig wählbar war (Schomann d1-Frequenzgenerator ND 99 k, 0 bis 110 kHz). Dadurch war es möglich, sowohl mit der Seitenbandmodulationsmethode¹⁸ bei höheren Modulationsfrequenzen (z. B. 691 Hz), als auch mit der Abtastmethode mit niedrigen Modulationsfrequenzen (z. B. 29 Hz) zu arbeiten. Als phasenempfindlicher Gleichrichter fand der Lock-in-Amplifier JB 5 von Princeton Applied Research Verwendung (Frequenzbereich 1,5 Hz bis 150 kHz). Die durch kontinuierliche Änderung der Einstrahlzfrequenz aufgenommenen Resonanzlinien bzw. Spektren wurden auf einem schnellen Kompensations-Schreiber registriert.

Durch Anlegen einer sägezahnförmigen Spannung an weitere Zusatzspulen ZS 2 konnte dem H_0 -Feld ein sehr niederfrequentes Magnetfeld (0,01 Hz bis 1 Hz) überlagert werden. Diese Spannung wurde einem Wavelet-Funktionsgenerator Type 105 entnommen, welcher gleichzeitig die x-Ablenkung eines Oszilloskopographen ansteuerte, auf welchem das Kernresonanzsignal beobachtet wurde. Dieses Verfahren wurde nur zur schnellen Auffindung des Feldortes größter Homogenität und zu Justierzwecken verwendet.

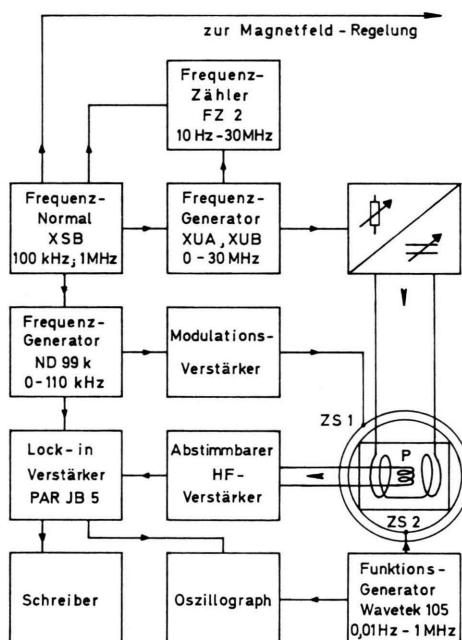


Abb. 1. Blockschaltbild des verwendeten Kernresonanzspektrometers. Die Zusatzspulen ZS 1 und ZS 2 sind auf den Probenkopf P montiert; die kugel- oder zylinderförmigen Proben können durch eine Preßluftturbine in Rotation versetzt werden.

Die Frequenzgeneratoren XUA, XUB und ND 99 k, der Frequenzzähler und die Referenzfrequenz für die Magnetfeldregelung wurden alle von demselben Quarzoszillator XSB von Rohde & Schwarz angesteuert. Die durch die Inhomogenität des Magneten bedingte Linienbreite war z. B. bei der ^{133}Cs -Resonanz einer wäßrigen CsCl-Lösung bei 10,09 MHz etwa 0,5 bis 1 Hz bei Verwendung rotierender Kugelproben von ungefähr 5 mm Durchmesser. Es wurden vorwiegend Kugelproben verwendet; bei diesen ist eine Suszeptibilitätskorrektur – wie frühere Messungen zeigten – vermeidbar oder sehr klein¹⁹. Es wurde mit einem äußeren Standard gemessen; die Meßprobe und die Referenzprobe wurden hintereinander in das Spektro-

¹⁷ J. KAUFMANN u. A. SCHWENK, Z. Angew. Phys. **21**, 527 [1966].

¹⁸ W. MÜLLER-WARMUTH u. P. PARikh, Z. Naturforsch. **16a**, 1063 [1961].

¹⁹ W. HASENFRATZ, P. IHLENBERG u. O. LUTZ, Z. Naturforsch. **22a**, 585 [1967].

meter gebracht und die jeweilige Resonanzfrequenz bestimmt. Für jeden Kern wurde eine definierte Referenzprobe benutzt; bei ^{133}Cs war dies z. B. eine 8,13-molare CsCl-Lösung. Der Frequenzvorschub und die Zeitkonstante des phasenempfindlichen Gleichrichters wurden so eingestellt, daß bei der zu untersuchenden Probe ein gutes Signal-Rauschverhältnis erzielt wurde. Typische Werte sind: Frequenzvorschub 0,3 Hz/sec und Zeitkonstante 0,1 sec.

Die Arbeitstemperatur betrug meist $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Die chemische Verschiebung δ wird als Differenz der Resonanzfrequenzen von Meßprobe und Referenzprobe angegeben. Positives δ bedeutet also eine Verschiebung zu höherer Frequenz bei konstantem Feld.

2. Die chemische Verschiebung des ^{133}Cs -Kerns in wäßrigen Lösungen von Cäsiumsalzen²⁰

DEVERELL und RICHARDS² berichteten kürzlich, daß in wäßrigen Lösungen von etlichen Cäsiumsalzen große konzentrationsabhängige Verschiebungen auftreten. In der vorliegenden Arbeit wurden weitere Cäsiumsalze untersucht, um unter anderem die günstigsten Salze für die Bestimmung der in Kapitel 4 beschriebenen Frequenzverhältnisse zu finden.

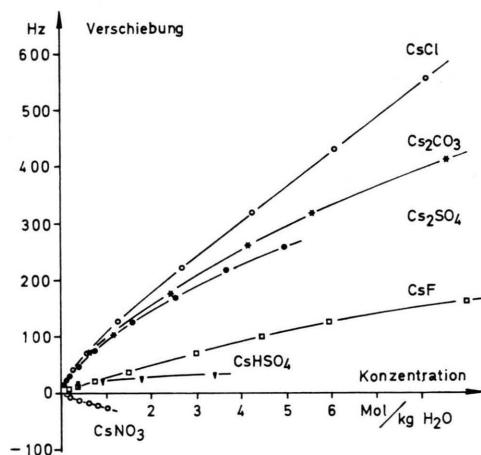


Abb. 2. Verschiebung der ^{133}Cs -Kernresonanzlinie in wäßrigen Lösungen von Cäsiumsalzen in Abhängigkeit von deren Konzentration. Als Ordinatennullpunkt wurde die Larmor-Frequenz gewählt, die sich aus der Extrapolation auf verschwindende Konzentration ergibt (s. auch Abb. 3). Wegen der Übersichtlichkeit wurden nicht alle Punkte eingezeichnet, die bei kleinen Konzentrationen gemessen wurden. Das folgende gilt auch für Abb. 3, 4 und 5: 1. Eine positive Verschiebung bedeutet, daß die Larmor-Frequenz der entsprechenden Probe größer ist als die als Nullpunkt gewählte Frequenz bei festgehaltenem Feld. 2. Wenn keine Fehlerbalken angegeben sind, ist der Fehler so klein, daß keine Fehlerbalken eingezeichnet werden konnten. 3. Es wurde immer mit kugelförmigen Proben gemessen.

²⁰ Ein Teil der in Kapitel 2 und 3 beschriebenen Ergebnisse wurde in einer kurzen Notiz veröffentlicht: O. LUTZ, Z. Naturforsch. **22a**, 286 [1967].

In Abb. 2 sind die beobachteten Verschiebungen von CsCl, Cs_2CO_3 , Cs_2SO_4 , CsF, CsHSO_4 und CsNO_3 in wäßrigen Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Salze wiedergegeben. Die Verschiebung kann mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ Hz angegeben werden.

Die Frequenz, die sich durch Extrapolation der Resonanzfrequenzen der einzelnen Lösungen auf verschwindende Konzentration ergibt, wurde nachträglich als Nullpunkt gewählt; die Unsicherheit bei der Wahl des Nullpunktes beträgt ± 5 Hz (s. Abb. 3). Die Verschiebung der bei der Messung verwendeten 8,13 molalen CsCl-Referenzlösung beträgt dann zum Beispiel $\delta = (536 \pm 5)$ Hz, bezogen auf die Resonanzfrequenz eines nur durch Wasser beeinflußten Cs^+ -Ions.

Dies bedeutet eine relative Abschirmkonstante²¹ von $\sigma = (-0,532 \pm 0,005) \cdot 10^{-4}$. Ein Cs^+ -Ion, das nur durch Wasser abgeschirmt wird, hat zum Vergleich eine absolute chemische Verschiebung von $\sigma = (-3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ relativ zum freien Ion, wie in Kapitel 5 gezeigt wird.

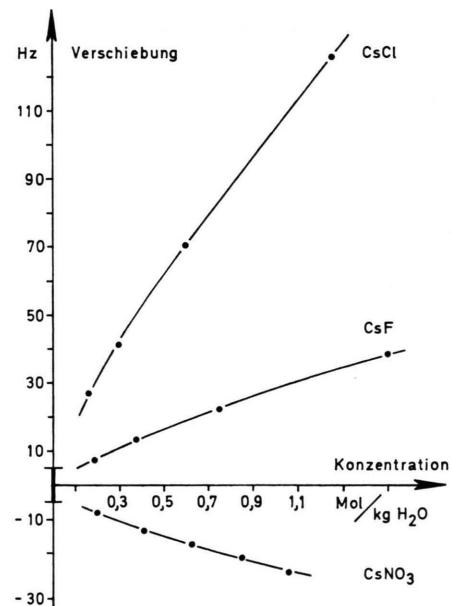


Abb. 3. Abhängigkeit der Verschiebung der ^{133}Cs -Kernresonanzlinie in wäßrigen Lösungen von Cäsiumsalzen bei kleinen Konzentrationen. Die bei der Extrapolation auf verschwindende Konzentration angenommene Fehlerschranke von ± 5 Hz ist eingezeichnet.

²¹ Die Abschirmkonstante σ ist bei Frequenzvariation: $\sigma = -(\nu_{\text{Probe}} - \nu_0)/\nu_0$; ν_0 ist die jeweilige Bezugsfrequenz.

Aus Abb. 2 kann entnommen werden, daß der Einfluß der Anionen recht beträchtlich und sehr verschieden groß ist. Alle untersuchten Anionen — mit Ausnahme des Nitrations — verschieben die Cs-Resonanzlinie zu höherer Frequenz, d. h. das Magnetfeld am Kernort wird größer. Die negative Verschiebung, die durch das NO_3^- -Ion hervorgerufen wird, bedeutet nur, daß obiger Effekt beim H_2O -Molekül größer ist als beim NO_3^- -Ion.

Die Wechselwirkung der Cs-Ionen untereinander scheint gering zu sein. Dies kann aus einer Untersuchung des Einflusses von einer Reihe von Alkalichloriden²², von CaCl_2 und von LaCl_3 (s. Abb. 4 und Abb. 5) auf die Verschiebung der Cs-Resonanzlinie in CsCl -Lösungen geschlossen werden. Unabhängig von der Art des Kations tritt bei gleichem Anion und gleicher Anionenkonzentration ungefähr dieselbe Verschiebung auf. Für die Verschiebung der Cäsiumlinie sind also vorwiegend die Wassermoleküle und die Anionen verantwortlich.

Ein Vergleich der Abschirmung des Cs^+ -Ions in verschiedenen Umgebungen relativ zum freien Ion zeigt, daß bei zunehmender Konzentration der Lösungen auf einen teilweisen Ersatz der Wassermoleküle durch Anionen als Wechselwirkungspartner geschlossen werden kann:

Cs^+ -Ion in Wasser

$$\sigma = -3,4 \cdot 10^{-4},$$

Cs^+ -Ion in 8 molaler wäßriger CsCl -Lösung

$$\sigma = -3,9 \cdot 10^{-4},$$

Cs^+ -Ion im CsCl -Kristall (s. Kap. 5)

$$\sigma = -5,7 \cdot 10^{-4}.$$

Zu einer quantitativen Erfassung müßten die dynamischen Verhältnisse in der Ionenlösung bekannt sein; die beobachtete Lage der Kernresonanzlinie stellt einen Mittelwert der Larmor-Frequenzen in den verschiedenen möglichen Umgebungen, in denen sich das untersuchte Ion befinden kann, dar.

Erwähnenswert ist die Tatsache, daß bei allen bisher in wäßrigen Lösungen untersuchten Alkalikerne (s. auch Ref. ² und ³²) die Reihenfolge in der abschirmenden Wirkung der verschiedenen Anionen die gleiche ist. Eine Vergrößerung des Magnetfeldes am Kernort bei der Anionenreihe F^- , Cl^- , Br^- , J^- (s. auch Ref. ²) zeigt sich ebenso bei der chemischen Verschiebung der Alkalikerne in den entsprechenden Halogenkristallen¹⁶.

²² W. HASENFRATZ u. O. LUTZ, unveröffentlichte Ergebnisse.

²³ J. REUBEN u. D. FIAT, Chem. Commun. 1967, 729.

²⁴ J. EPPERLEIN u. O. LUTZ, unveröffentlichte Ergebnisse.

3. Der Einfluß von paramagnetischen Ionen auf die ^{133}Cs -Kernresonanzlinie

Bei sehr vielen früheren Kernresonanzuntersuchungen zur Bestimmung von magnetischen Kerndipolmomenten wurden den zu untersuchenden Proben paramagnetische Ionen zugefügt, um die Kernresonanzlinien zu verbreitern. Obwohl schon DICKINSON³ festgestellt hatte, daß unter dem Einfluß von paramagnetischen Ionen Verschiebungen der Lagen der Kernresonanzlinien der Kerne ^1H , ^2H , ^7Li und ^{19}F in wäßrigen Lösungen auftreten können, wurde dieser Effekt meist nicht berücksichtigt. Neuerdings untersuchten FISTER und HERTZ⁴ die ^7Li , ^{23}Na - und ^{87}Rb -Resonanz der Chloride bei Anwesenheit von Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} . Eine detaillierte Untersuchung am ^7Li -Kern wurde kürzlich veröffentlicht⁵. In wäßrigen Lösungen der Chloride der Seltenen Erden wurden vor kurzer Zeit die ^1H -, ^2H - und ^{35}Cl -Resonanzlinien beobachtet²³⁻²⁵.

Werden zu wäßrigen Lösungen von CsCl paramagnetische Ionen zugegeben, so treten bei der Cs-Kernresonanzlinie beträchtliche Verschiebungen auf. Bei diesem Kern kann ein solcher Effekt besonders gut beobachtet werden, weil dieser Kern z. B. in wäßrigen CsCl -Lösungen sehr große longitudinale Relaxationszeiten (10...30 sec) hat. Die Cs-Linie wird selbst bei beträchtlichen Konzentrationen der paramagnetischen Ionen noch nicht sehr breit, so daß die Lage des Resonanzmaximums mit großer Genauigkeit angegeben werden kann.

3-molare Lösungen von CsCl wurden jeweils die Chloride der Übergangselemente Fe, Mn, Co, Ni und Cu in verschiedener Konzentration zugesetzt. Die dabei gewonnenen Ergebnisse zeigt Abb. 4. Auffallend ist die sehr unterschiedliche Verschiebung, die bei den einzelnen Salzen auftritt. Der Einfluß vom diamagnetischen CaCl_2 wurde ebenfalls gemessen. Dadurch läßt sich klären, welcher Anteil der Verschiebung durch die besondere Elektronenkonfiguration der paramagnetischen Ionen verursacht wird.

Die Verschiebungen der ^{133}Cs -Resonanzlinie, die durch die Salze der Übergangselemente hervorgerufen werden, dürfen nur zu einem Teil dem Einfluß der Wassermoleküle und der Anionen zugeordnet werden. Die diamagnetischen Salze CaCl_2 und LaCl_3

²⁵ F. BARBALAT-REY, G. BÉNÉ u. M. PETER, Helv. Phys. Acta 40, 787 [1967].

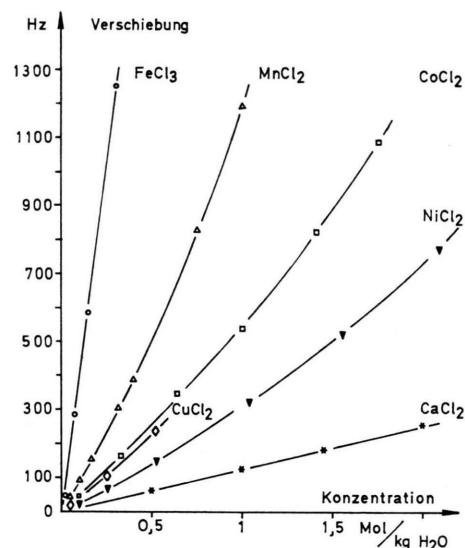


Abb. 4. Verschiebung der ¹³³Cs-Kernresonanzlinie in 3-molaren wässrigen CsCl-Lösungen als Funktion der Konzentration der zugegebenen Salze FeCl₃, MnCl₂, CoCl₂, CuCl₂, NiCl₂ und CaCl₂.

(s. Abb. 5) zeigen wesentlich kleinere Effekte²⁶. An den sehr viel größeren Verschiebungen sind die ungeraden Elektronen der Ionen in den 3d-Zuständen beteiligt. Es tritt eine Wechselwirkung zwischen dem untersuchten Kern und den ungeraden Elektronen des paramagnetischen Ions auf^{27, 28}, d. h. daß am Ort des Cs-Kerns ein Magnetfeld entsteht, das von den ungeraden Elektronen der paramagnetischen Ionen herrührt.

Da nicht jeder Cs-Kern immer mit einem paramagnetischen Ion in Wechselwirkung steht, kommt die Verschiebung und die Breite der beobachteten Linie durch eine zeitliche Mittelung über die jeweiligen Aufenthaltsorte des Cs-Ions zustande²⁹. Zur Bestimmung der Kopplungskonstante der Wechselwirkung müßte die Zahl der im Mittel mit den paramagnetischen Ionen in Wechselwirkung stehenden Cs-Ionen bekannt sein; diese Zahl hängt stark von den sehr unterschiedlichen komplexbildenden Eigenschaften der Ionen ab. Weitere Untersuchungen, wie die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen und der Relaxationszeiten der Alkalikerne, könnten hier zu einer detaillierteren Aussage führen.

Die Wirkung der Chloride von etlichen Seltenen Erden auf die Verschiebung der Cs-Linie wurde in

einer weiteren Meßreihe untersucht. In Abb. 5 ist das Ergebnis dieser Untersuchungen über den Einfluß des diamagnetischen LaCl₃ und der paramagnetischen CeCl₃, NdCl₃, GdCl₃ und DyCl₃ auf jeweils 3-molare CsCl-Lösungen dargestellt. Es fällt auf, daß praktisch alle Salze den gleichen Effekt zeigen; nur beim GdCl₃ scheint eine etwas größere Verschiebung aufzutreten. Besonders bemerkenswert ist, daß kein Unterschied zwischen dem diamagnetischen LaCl₃ und den paramagnetischen Chloriden der Seltenen Erden auftritt. Ein Vergleich mit Abb. 4 zeigt, daß sich die Verschiebungen bei LaCl₃ und CaCl₂ etwa wie 3 : 2 verhalten. Die in Abb. 5 dargestellten Ver-

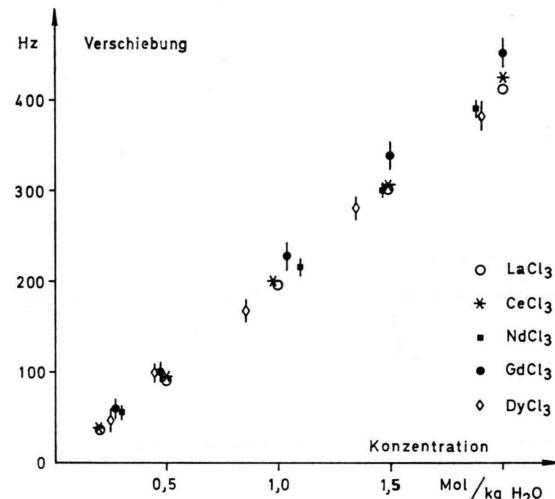


Abb. 5. Verschiebung der ¹³³Cs-Kernresonanzlinie in 3-molaren wässrigen Lösungen von CsCl als Funktion der Konzentration der zugegebenen Chloride der Seltenen Erden Lanthan, Cer, Neodym, Gadolinium und Dysprosium. Obwohl mit Kugelproben, deren Formfaktor bekannt war, gemessen wurde, mußte hier wegen der zum Teil sehr hohen Suszeptibilitäten der Lösungen eine kleine Suszeptibilitätskorrektur angebracht werden (s. Ref. ¹⁹).

schiebungen müssen überwiegend dem Einfluß der Wassermoleküle und der Anionen zugeschrieben werden. Bei den Seltenen Erden befinden sich die ungeraden Elektronen in den 4f-Zuständen. Zwischen diesen ungeraden Elektronen der Ionen der Seltenen Erden und dem Cs-Kern tritt höchstens eine sehr geringe Wechselwirkung auf.

²⁶ H. M. McCONNELL u. R. E. ROBERTSON, J. Chem. Phys. **29**, 1361 [1958].

²⁷ N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **27**, 595 [1957].

4. Die Larmor-Frequenzverhältnisse³⁰ der Alkalikerne ^6Li , ^7Li , ^{23}Na , ^{87}Rb und ^{133}Cs relativ zu ^2H

In definierten Lösungen von Salzen der Alkali-elemente Li, Na, Rb und Cs in schwerem Wasser wurde das Larmor-Frequenzverhältnis

$$\nu(\text{Alkali})/\nu(^2\text{H})$$

gemessen. Dabei wurde bei konstantem Magnetfeld in derselben Probe unmittelbar nacheinander die Kernresonanzlinie des Alkalikernes und die Kernresonanzlinie des Deuterons aufgenommen. Die Einstrahlfrequenz wurde mit einem Frequenzzähler während der Aufzeichnung der Resonanzkurven registriert. Die Linienbreiten waren – bis auf die der ^{87}Rb -Linie – sehr klein, obwohl alle Kerne ein Quadrupolmoment besitzen. Die durch die Inhomogenität des Magneten bedingten Linienbreiten waren für ^6Li , ^7Li , ^{133}Cs und ^2H etwa 0,5 bis 1,5 Hz. Die Linienbreite von ^{23}Na betrug etwa 7 Hz, was mit T₂-Messungen von EISENSTADT und FRIEDMAN³¹ gut übereinstimmt. Die ^{87}Rb -Linie war etwa 80 Hz breit. Es wurden jeweils 20 bis 30 Messungen des Frequenzverhältnisses durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Kern	Salz	Konzentration* <i>f</i>	$\nu(\text{Alkali})/\nu(^2\text{H})$
^6Li	LiCl	0,203	0,958 660 272 (18)**
^7Li	LiCl	0,046	2,531 731 59 (5)
^{23}Na	NaCl	0,043	1,723 175 30 (5)
^{87}Rb	RbCl	0,122	2,131 584 10 (12)
^{133}Cs	CsNO ₃	0,0073	0,854 436 101 (15)

$$* f = \frac{\text{Zahl der gelösten Alkalionen}}{\text{Zahl der Lösungsmittelmoleküle}}$$

Lösungsmittel: D₂O + Octadeuterodioxan im Molverhältnis 70 : 1.

** Der Fehler ist der einfache mittlere quadratische Fehler des Ergebnisses.

Tab. 2. Frequenzverhältnisse $\nu(\text{Alkali})/\nu(^2\text{H})$ in den untersuchten Lösungen.

Da die Larmor-Frequenz der Alkalikerne von der Konzentration der Alkalialzlösungen abhängt, mußte für die Kerne ^6Li , ^7Li , ^{23}Na und ^{87}Rb diese Abhängigkeit der Larmor-Frequenz bei etlichen Sal-

zen untersucht werden, so wie dies für den Fall des ^{133}Cs im Kapitel 2 beschrieben wurde. Für ^6Li , ^7Li und ^{23}Na ist die konzentrationsabhängige Verschiebung gering^{32, 2}; beim ^{87}Rb ist sie wie beim ^{133}Cs recht beachtlich (s. auch Ref. ²).

Da auch die Lage der Deuteriumresonanz des schweren Wassers durch die gelösten Alkalialalte beeinflußt wird, wurde dem schweren Wasser etwas Octadeuterodioxan (1,4 Mol-Proz.) als innerer Standard zugesetzt. Nach Untersuchungen von FRATIELLO und DOUGLASS³³ wird die Dioxanlinie durch gelöste Ionen praktisch nicht beeinflußt. So konnte auch die Verschiebung der ^2H -Linie des schweren Wassers in Abhängigkeit von der Konzentration der gelösten Alkalialalte bestimmt werden. Diese Verschiebung ist für kleine Salzkonzentrationen sehr gering.

Aus Diagrammen der Art der Abb. 2 und 3 konnte die Larmor-Frequenz eines jeden Alkalikernes für „unendlich kleine Konzentration“ relativ zur Deuterium-Larmor-Frequenz des reinen schweren Wassers ermittelt werden. Besonders günstig wirkte sich dabei die Tatsache aus, daß die konzentrationsabhängige Verschiebung bei allen Alkalinitraten negativ ist.

Das Verhältnis der so gewonnenen Larmor-Frequenz ist in Tab. 3 aufgeführt. Der Fehler röhrt von der Unsicherheit der Extrapolation auf „unendlich kleine Konzentration“ her. In Abb. 3 ist deren Größe für den ungünstigen Fall des ^{133}Cs -Kerns eingezeichnet.

Kern	$[\nu(\text{Alkali})/\nu(^2\text{H})]_{\text{Extrap.}}$
^6Li	0,958 659 9 (2)*
^7Li	2,531 731 4 (3)
^{23}Na	1,723 174 6 (4)
^{87}Rb	2,131 541 9 (15)
^{133}Cs	0,854 437 7 (5)

* Der Fehler röhrt von der Unsicherheit bei der Extrapolation auf die Konzentration Null her (siehe z. B. Abb. 3).

Tab. 3. Verhältnis der Larmor-Frequenzen für verschwindende Konzentration der Alkalialalte in schwerem Wasser.

5. Die absolute chemische Verschiebung der Rb⁺- und Cs⁺-Ionen in Wasser

Das Magnetfeld am Kernort eines Alkalions, für das die Larmor-Frequenz des Kernes ein direktes

³⁰ Die Ergebnisse wurden in einer kurzen Notiz publiziert: O. LUTZ, Phys. Letters **25 A**, 440 [1967].

³¹ M. EISENSTADT u. H. L. FRIEDMAN, J. Chem. Phys. **44**, 1407 [1966].

³² P. IHLENBURG u. O. LUTZ, unveröffentlichte Ergebnisse.

³³ A. FRATIELLO u. D. C. DOUGLASS, J. Chem. Phys. **39**, 2017 [1963].

Maß ist, wird bei „unendlich kleiner Konzentration“ nur durch die eigenen Elektronen des betrachteten Kernes und durch die das Ion umgebenden und beeinflussenden Wassermoleküle verändert. Aus den in Tab. 3 aufgeführten Frequenzverhältnissen für „unendlich kleine Konzentration“ wurden mit $\nu(^2\text{H})/\nu(^1\text{H}) = 0,153\ 506\ 083$ (60) von SMALLER³⁴ und dem unkorrigierten magnetischen Moment des Protons in Wasser $\mu_p = 2,792\ 68$ (2) μ_N nach COHEN und DUMOND³⁵ die magnetischen Momente der Kerne berechnet. Die so gewonnenen magnetischen Momente sind in Tab. 4 angegeben.

Kern	μ (Alkali) uncorr.*
⁶ Li	0,821 942 3 (4) μ_N
⁷ Li	3,256 009 3 (13) μ_N
²³ Na	2,216 140 5 (9) μ_N
⁸⁷ Rb	2,741 333 (2) μ_N
¹³³ Cs	2,564 042 (2) μ_N

* Alle magnetischen Dipolmomente sind mit der Unsicherheit des magnetischen Momentes des Protons behaftet.

Tab. 4. Magnetische Dipolmomente von Alkalikernen in Einheiten des Kernmagnetons. Zur Berechnung wurden die in Tab. 3 angegebenen Larmor-Frequenzverhältnisse benutzt. Es wurde keine diamagnetische Korrektur angebracht.

Durch einen Vergleich dieser Werte mit magnetischen Momenten, die mit Atomstrahl- oder Optischen Pump-Experimenten an freien Atomen bestimmt wurden, kann die absolute chemische Verschiebung der Alkalionen in Wasser ermittelt werden. Ergebnisse solcher Experimente, die die erforderliche Genauigkeit haben, liegen derzeit nur für ⁸⁷Rb und ¹³³Cs vor. Es sind dies:

$\mu(^{87}\text{Rb})_{\text{unkorr}} = 2,740\ 80$ (4) μ_N von PENSELIN u. Mitarb.⁹,

$\mu(^{87}\text{Rb})_{\text{unkorr}} = 2,740\ 79$ (4) μ_N von BALLING¹²,

$\mu(^{87}\text{Rb})_{\text{unkorr}} = 2,740\ 765$ (17) μ_N und

$\mu(^{133}\text{Cs})_{\text{unkorr}} = 2,563\ 169$ (15) μ_N von ROBINSON u. Mitarb.^{10, 11}.

Zur Berechnung der Werte von BALLING und ROBINSON u. a. wurden die g_J -Faktoren von PENSELIN und Mitarb.³⁶ und $m_p/m_e = 1836,096$ (11) von COHEN und DUMOND³⁵ benutzt.

³⁴ B. SMALLER, Phys. Rev. **83**, 812 [1951].

³⁵ E. R. COHEN u. J. W. M. DUMOND, Rev. Mod. Phys. **37**, 537 [1965].

³⁶ K. D. BÖKLEN, W. DANKWORT, E. PITZ u. S. PENSELIN, Z. Phys. **200**, 467 [1967].

³⁷ G. MALLI u. S. FRAGA, Theoret. Chim. Acta, Berlin **5**, 275 [1966].

Durch einen Vergleich mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten (Tab. 4) ergibt sich für die absolute Abschirmung der positiven Ionen von Rb und Cs in Wasser relativ zu den freien Ionen:

$$\sigma(\text{Rb}^+) = (-2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4},$$

$$\sigma(\text{Cs}^+) = (-3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}.$$

Da die Kernresonanzdaten an Ionen gemessen wurden, während die Vergleichszahlen an freien Atomen bestimmt wurden, wäre noch ein Unterschied in der diamagnetischen Abschirmung zwischen dem freien Ion und dem freien Atom zu berücksichtigen. Nach neueren Rechnungen von MALLI und FRAGA³⁷ ist diese Differenz klein. Die diamagnetischen Abschirmungen für die Rb- und Cs-Atome betragen nach MALLI und FROESE³⁸:

$$\sigma_{\text{dia}}(\text{Rb}) = 33,668 \cdot 10^{-4}, \quad \sigma_{\text{dia}}(\text{Cs}) = 57,802 \cdot 10^{-4}.$$

Für die Rb⁺- und Cs⁺-Ionen gilt nach FISCHER-FROESE³⁹:

$$\sigma_{\text{dia}}(\text{Rb}^+) = 33,630 \cdot 10^{-4}, \quad \sigma_{\text{dia}}(\text{Cs}^+) = 57,768 \cdot 10^{-4}.$$

Der Unterschied kann also vernachlässigt werden.

IKENBERRY und DAS¹³ haben die Abschirmung eines Rb⁺-Ions in Wasser berechnet. Sie verwendeten dazu den für die Berechnung der Abschirmung in Kristallen benutzten Formalismus von KONDO und YAMASHITA⁴⁰. Bei dem der Rechnung zugrunde liegenden Modell sind sechs Wassermoleküle oktaedrisch um das Rb-Ion angeordnet; das Sauerstoffatom des Wassermoleküls ist dem Rb-Ion benachbart. IKENBERRY und DAS¹³ erhielten für das Rb⁺-Ion in Wasser relativ zum freien Ion:

$$\sigma(\text{Rb}^+) = -0,65 \cdot 10^{-4}.$$

Für die Abschirmung des Cs⁺-Ions in Wasser ergeben sich nach IKENBERRY und DAS¹⁵ Werte zwischen

$$\sigma(\text{Cs}^+) = -0,60 \cdot 10^{-4} \text{ und } \sigma(\text{Cs}^+) = -0,29 \cdot 10^{-4}.$$

Die Ursache der mäßigen Übereinstimmung mit den experimentellen Werten dürfte in dem relativ einfachen statischen Modell für die Flüssigkeit zu suchen sein.

Mit den experimentellen absoluten chemischen Verschiebungen der Rb⁺- und Cs⁺-Ionen in Wasser

³⁸ G. MALLI u. C. FROESE, Intern. Sympos. Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solid-State, Sanibel Island, Florida, January 16th–21th, 1967.

³⁹ C. FISCHER-FROESE, private Mitteilung.

⁴⁰ J. KONDO u. J. YAMASHITA, J. Phys. Chem. Solids **10**, 245 [1959].

kann die absolute chemische Verschiebung dieser Alkaliionen in den bisher untersuchten Halogenkristallen relativ zum freien Ion angegeben werden. Es werden die Messungen von YAMAGATA¹⁶, welcher als Referenzlösungen sehr verdünnte Alkalialkalzlösungen verwendete, zugrunde gelegt:

$\sigma(\text{Rb}^+)$ in:	$\sigma(\text{Cs}^+)$ in:
RbF	$-2,9 \cdot 10^{-4}$
RbCl	$-3,2 \cdot 10^{-4}$
RbBr	$-3,6 \cdot 10^{-4}$
RbJ	$-3,8 \cdot 10^{-4}$
CsF	$-5,0 \cdot 10^{-4}$
CsCl	$-5,7 \cdot 10^{-4}$
CsBr	$-6,2 \cdot 10^{-4}$
CsJ	$-6,6 \cdot 10^{-4}$

YAMAGATA hat bei seinen Messungen keinen Fehler angegeben.

Herrn Prof. Dr. H. KRÜGER danke ich für die stete Förderung und die Unterstützung bei dieser Arbeit. — Für apparative Hinweise bin ich den Herren Dr. J. KAUFMANN und Dipl.-Phys. A. SCHWENK zu Dank verpflichtet; ebenso danke ich den übrigen Mitarbeitern, die beim Bau des Spektrometers mitgewirkt haben — Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte in dankenswerter Weise Mittel zur Verfügung.

EPR-Untersuchung der *g*-Faktoren und Chlor-Hyperfeinstrukturen von gelösten aliphatischen Radikalen

K. MÖBIUS und K. HOFFMANN

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, Berlin 33

und M. PLATO

AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt/M.-Niederrad

(Z. Naturforsch. 23 a, 1209—1213 [1968]; eingegangen am 24. Mai 1968)

For a series of alkyl radicals we have measured the electron *g* factors and hfs splitting constants by EPR methods. The isotropic chlorine hfs constants are discussed in terms of the Karplus-Fraenkel formula $a_{\text{Cl}} = Q_{\text{ccl}}^{\text{Cl}} \varrho_c + Q_{\text{cic}}^{\text{Cl}} \varrho_{ci}$. The results indicate that $\varrho_{ci} = \Delta(\text{Cl}) \varrho_c^\pi$ with $\Delta(\text{Cl}) = 0.16$. From this and Fischer's $\Delta(X_i)$ parameters for the other substituents, effective $\sigma\pi$ -parameters could be determined to be

$$|\bar{Q}_{\text{ccl}}^{\text{Cl}}| = |a_{\text{Cl}}|/\varrho_c^\pi = 4.7 \text{ Oe} \quad \text{and} \quad |\bar{Q}_{\text{cic}}^{\text{Cl}}| = |a_{\text{Cl}}|/\varrho_{ci}^\pi = 29 \text{ Oe}.$$

There exists a proportional relationship between the *g* factor shift Δg^{Cl} due to chlorine substituents and $\sum_{\text{Cl}} \varrho_{ci}^\pi$ from which $\Delta E_{\text{n} \rightarrow \pi}^{\text{Cl}} = 15.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ was determined.

Nur in wenigen Fällen^{1–6} gelang es bisher, an aromatischen π -Elektronenradikalen eine Chlor-Hyperfeinstruktur aufzulösen. Der Grund liegt vorwiegend darin, daß die beiden Chlorisotope Cl³⁵ und Cl³⁷ bei einem Kernspin von 3/2 nur ein kleines magnetisches Moment [$\mu(\text{Cl}^{35}) = 0,821 \mu_K$; $\mu(\text{Cl}^{37}) = 0,683 \mu_K$] besitzen. Deshalb muß für die gleiche isotrope Hfs-Aufspaltung am Kernort eine um den Faktor 10 größere ungepaarte Spindichte $|\Psi(0)|^2$ als bei Protonen [$\mu(\text{H}^1) = 2,793 \mu_K$; $I = 1/2$] vorliegen. Zusätzlich sind die Cl-Hfs-Linien isotopieverbreitert, da die beiden natürlichen Chlorisotope

Cl³⁵ und Cl³⁷ im Verhältnis 3 : 1 vorkommen und ihre magnetischen Momente nur so wenig voneinander verschieden sind. (Die zusätzliche elektrische Quadrupolwechselwirkung der Chlor-Kerne mit dem ungepaarten Elektron ist stark anisotrop und wird — ebenso wie die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Kernen und dem ungepaarten Elektron — in Flüssigkeiten durch schnelle Molekülrotationen weitgehend ausgemittelt.)

Große Chlor-Hfs-Aufspaltungen lassen sich dagegen an σ -Radikalen, wie z. B. den Iminoxyradikalen RR'C=NO[·], beobachten⁷, bei denen direkte Über-

¹ T. C. HOLLOCHER, N. M. TOONEY u. R. ADMAN, Nature **197**, 74 [1963].

² B. T. ALLEN u. W. VANNESTE, Nature **204**, 991 [1964].

³ P. B. AYSCOUGH, F. P. SARGENT u. R. WILSON, J. Chem. Soc. **1963**, 5418.

⁴ M. BALLESTER u. J. RIERA, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4505 [1964].

⁵ L. H. PIETTE, M. OKAMURA, G. P. RABOLD, R. T. OGATA, R. E. MOORE u. P. J. SCHEUER, J. Phys. Chem. **71**, 29 [1967].

⁶ M. BROZE u. Z. LUZ, J. Phys. Chem. **71**, 3690 [1967].

⁷ R. O. C. NORMAN u. B. C. GILBERT, J. Phys. Chem. **71**, 17 [1967].