

NOTIZEN

NMR investigations and nuclear magnetic moment of ^{33}S

O. Lutz, A. Nolle, and A. Schwenk

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **28a**, 1370–1372 [1973]; received 23 May, 1973)

The ratio of the Larmor frequencies of ^{33}S and ^{85}Rb has been measured and a magnetic moment for ^{33}S of $\mu(^{33}\text{S})$ in SO_4^{2-} in D_2O = 0.643 1028 (14) μ_N has been calculated.

^{33}S chemical shifts have been determined and the SO_4^{2-} ion in aqueous alkali sulfate solutions is proposed as ^{33}S NMR reference compound.

Introduction

The nuclear magnetic moment of ^{33}S has been determined in 1951 by Dharmatti and Weaver¹ by measuring the ratio of the Larmor frequencies of ^{33}S in CS_2 and ^{14}N in 3.2 normal HNO_3 with low accuracy, since ^{14}N is not a good reference nucleus because of the large chemical shifts, and the only few preliminary NMR investigations of ^{33}S showed also large chemical shifts and broad NMR lines².

Searching for better conditions we have at first done NMR measurements on ^{33}S mainly in aqueous solutions of alkali sulfates. We found that the NMR linewidths of ^{33}S in aqueous rubidium sulfate solutions are small and ^{85}Rb is a better reference nucleus than ^{14}N . Further, we measured the ratio of the Larmor frequencies of ^{33}S and ^{85}Rb in an aqueous Rb_2SO_4 solution and used the well known nuclear magnetic moment of ^{85}Rb ^{3,4} for calculating the nuclear magnetic moment of ^{33}S .

Experimental

^{33}S is the only sulfur isotope which has a non-zero spin of $I = 3/2$. It has a natural abundance of 0.74%. The consequence is a low relative sensitivity of the ^{33}S NMR signal, which is about $3 \cdot 10^{-7}$ in a 1.5 molal aqueous solution of Rb_2SO_4 compared with 1 for the proton NMR signal in this solution.

This fact and the quadrupolar broadened NMR lines of ^{33}S are the reasons for the scarceness of known NMR studies of ^{33}S ^{1,2,5-7}, though sulfur plays an important role in chemistry. But Fourier transform NMR spectroscopy is now a very appropriate method for studying the weak ^{33}S NMR signal in a reasonable time.

Reprint requests to Dr. O. Lutz, Physikalisches Institut der Universität Tübingen, Morgenstelle, D-7400 Tübingen.

The Larmor frequency of ^{33}S is about 5.906 MHz and that of ^{85}Rb is about 7.428 MHz in our magnetic field of 1.807 tesla, which is held constant with the aid of a ^7Li NMR probe⁸. Both signals have been observed by a Bruker B Kr 322s pulse spectrometer. For getting a reasonable signal-to-noise ratio an appropriate number of pulse responses has been summed by a Hewlett Packard signal analyzer type 5480A. The Fourier transformations were calculated by the CDC 3300 computer of the Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.

In our systematical investigations of the ^{33}S chemical shifts in aqueous solutions of Rb_2SO_4 and Cs_2SO_4 and for the measurement of the ratio of the Larmor frequencies of ^{33}S and ^{85}Rb we have observed the ^{33}S NMR signal by the QFT method⁹. Figure 1 shows a typical resonance curve. The full

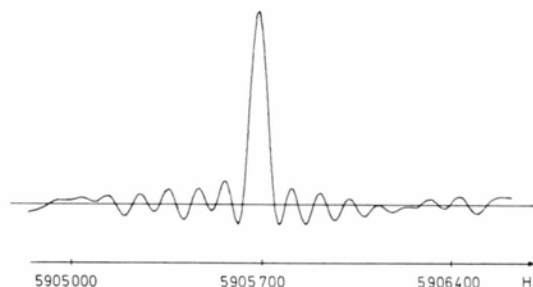


Fig. 1. Absorption curve of ^{33}S in a 4 molal Cs_2SO_4 solution in D_2O at a Larmor frequency of 5.905 682 MHz, within a measuring time of 12 min, measured by the QFT-technique⁹, using a pulse repetition frequency of 90 Hz.

halfwidth of 70 Hz of this absorption curve is due to the QFT technique. The achieved signal-to-noise ratio is about 30 within an accumulation time of 12 minutes. In pure CS_2 , in various concentrations of H_2SO_4 , and in aqueous solutions of CdSO_4 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, where the signals are broader than 70 Hz, we observed the free induction decay of the ^{33}S NMR signal.

The chemical shifts were measured relatively to an external standard by the sample substitution technique; we have chosen the NMR signal of ^{33}S in a 4 molal solution of Cs_2SO_4 in D_2O as our external standard. The chemical shift is given by $\delta = \nu_{\text{sample}} - \nu_{\text{standard}}$, a positive value means a shift to higher frequency at constant field. Cylindrical samples of 10 mm diameter were used, no bulk susceptibility corrections were made, since they are smaller than the other errors.

Concentrations are given as moles salt per 1000 g solvent. The temperature for all the measurements was (303 ± 3) K.

Chemical shifts of ^{33}S

Studying chemical shifts in NMR spectroscopy one prefers an intensive and narrow NMR line as a reference line. Further, it is of considerable value for the investigation of spectra if such a reference line is situated at either end of the spectrum. In a recent investigation Retcofsky et al.² have proposed the NMR signal of ^{33}S in CS_2 as a reference signal for ^{33}S , because they have found for carbon disulfide the narrowest ^{33}S resonance of the few investigated organic compounds. But the halfwidth is still about 300 Hz and the signal is situated almost in the middle of the range of the ^{33}S chemical shifts as far as it is known by now.

We have chosen a 4 molal solution of Cs_2SO_4 in D_2O as our reference standard. The reasons for this choice are: The linewidths of the ^{33}S signals of aqueous alkali sulfate solutions are very small compared with that of CS_2 , the solubility of Cs_2SO_4 is large enough for getting an acceptable signal within a reasonable time, and the Larmor frequency of this solution is the highest ^{33}S frequency at constant field of the measured ^{33}S NMR signals.

The results of our measurements, referred to the above reference standard, are given in Table 1. From this work and Ref.² we get the result that all

Table 1. ^{33}S chemical shifts in Hz referred to a 4 molal solution of Cs_2SO_4 in D_2O at a Larmor frequency of about 5.906 MHz.

Sample	Concentration mole salts per 1000 g solvent	Chemical shift in Hz	Line- width Hz
Rb_2SO_4 in D_2O	0.5; 1.0; 1.5	0 ± 5	70 ^a
Cs_2SO_4 in D_2O	0.5; 1.0; 2.0; 3.0	0 ± 5	70 ^a
CdSO_4 in D_2O	2.2	0 ± 5	130
H_2SO_4 in H_2O	10	-99 ± 64	500
H_2SO_4 in H_2O	4	-47 ± 24	340
CS_2	neat liquid	-1957 ± 21	360

^a this linewidth is due to the QFT-technique⁹, the natural linewidth is less than 40 Hz.

known chemical shifts have negative sign in our reference scale. Further there is no dependence of the Larmor frequency on the concentration and on the salt in the alkali sulfates within the limits of error of about 1 ppm. Therefore, the sulfur signal of the SO_4^{2-} ion in aqueous alkali sulfate solutions is a good reference standard for ^{33}S chemical shifts.

The ratio of the Larmor frequencies of ^{33}S and ^{85}Rb and the magnetic moment of ^{33}S

The ratio of the Larmor frequencies of ^{33}S and ^{85}Rb was determined in a 1.5 molal Rb_2SO_4 solution in D_2O . The Larmor frequencies were measured alternately in the same probe and sample at constant field only by varying the excitation frequency. 52 measurements of the ratio were carried out at four different days. The result is:

$$\nu(^{33}\text{S})/\nu(^{85}\text{Rb}) = 0.795\,0273(14).$$

The uncertainty is due to two times the standard deviation. The linewidth of the ^{85}Rb signal was about 300 Hz.

Using the ratio $\nu(^{85}\text{Rb})/\nu(^2\text{H}) = 0.628\,9736(3)$ of Ref.⁴ measured in a 6 molal solution of RbCl in D_2O , and taking into account the measured chemical shifts of ^{85}Rb of (15.2 ± 0.7) ppm and ^2H of (0 ± 0.2) ppm between the RbCl and Rb_2SO_4 solution, we derive the ratio:

$$\nu(^{33}\text{S})/\nu(^2\text{H}) = 0.500\,0436(10)$$

for the 1.5 molal Rb_2SO_4 solution.

Now we extrapolate this ratio for vanishing concentration of rubidium sulfate by regarding the concentration dependence of the Larmor frequencies of ^{33}S and ^2H on the rubidium sulfate concentration. These dependencies are small. The result is:

$$[\nu(^{33}\text{S})/\nu(^2\text{H})]_{\text{extrapol.}} = 0.500\,0436(11).$$

This result gives the ratio of the Larmor frequencies of ^{33}S in the SO_4^{2-} ion for vanishing concentration of salt and of ^2H in pure D_2O .

From this ratio we can derive a nuclear magnetic moment using $\nu(^2\text{H})/\nu(^1\text{H}) = 0.153\,506\,083(60)$ of Smaller¹⁰ and the uncorrected magnetic moment of the proton in water $\mu_{\text{P}} = 2.792\,709(17)\mu_{\text{N}}$ of Taylor et al.¹¹. We get:

$$\mu(^{33}\text{S in SO}_4^{2-} \text{ in D}_2\text{O}) = 0.643\,1028(14)\mu_{\text{N}}.$$

This moment is affected by the uncertainty of the magnetic moment of the proton and is not corrected for the magnetic shielding of ^{33}S in the hydrated SO_4^{2-} ion. The positive sign results from reference¹.

We get the same result, using our measured ratio of the Larmor frequencies, the magnetic moment of ^{85}Rb measured in free atoms by White et al.³ and the shielding constant of ^{85}Rb ⁴ in the Rb_2SO_4 solution.

The value of the magnetic moment of ^{33}S in CS_2 of Dharmatti et al.¹ $\mu(^{33}\text{S in CS}_2) = 0.642\,92(14)\mu_{\text{N}}$ is, if one takes into account the ^{33}S chemical shift

of -331 ppm, in agreement within the limits of error.

Acknowledgment

We thank Prof. Dr. H. Krüger for his continuous support of this work; we are indebted to B. Epperlein and G. Stricker for some preliminary ^{33}S measurements. We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for their financial support.

¹ S. S. Dharmatti and H. E. Weaver, Jr., Phys. Rev. **83**, 845 [1951].

² H. L. Retcofsky and R. A. Friedel, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6579 [1972].

³ C. W. White, W. M. Hughes, G. S. Hayne, and H. G. Robinson, Phys. Rev. **174**, 23 [1968].

⁴ O. Lutz and A. Nolle, Z. Naturforsch. **27 a**, 1577 [1972].

⁵ K. Lee, Phys. Rev. **172**, 284 [1968].

⁶ H. L. Retcofsky and R. A. Friedel, Appl. Spectrosc. **24**, 379 [1970].

⁷ H. D. Schultz, C. Karr, Jr., and G. D. Vickers, Appl. Spectrosc. **25**, 363 [1971].

⁸ J. Kaufmann and A. Schwenk, Z. Angew. Phys. **21**, 527 [1966].

⁹ A. Schwenk, J. Mag. Res. **5**, 376 [1971].

¹⁰ B. Smaller, Phys. Rev. **83**, 812 [1951].

¹¹ B. N. Taylor, W. H. Parker, and D. N. Langenberg, Rev. Mod. Phys. **41**, 375 [1969].

g_J -Faktor der Molekeln SnO und PbO und Anisotropie ihrer magnetischen Suszeptibilität

R. Honerjäger und R. Tischer

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1372–1373 [1973]; eingegangen am 6. Juni 1973)

Molecular g_J -Factor and Magnetic Susceptibility Anisotropy of SnO and PbO

The g_J -factor and the magnetic susceptibility anisotropy ξ_T have been measured for $^{120}\text{Sn}^{16}\text{O}$ and $^{208}\text{Pb}^{16}\text{O}$ in the vibrational state $v=0$:

$^{120}\text{Sn}^{16}\text{O}$ $g_J = -0,14631(38)$, $\xi_T/h = 1844(18)$ Hz/kG²,
 $^{208}\text{Pb}^{16}\text{O}$ $g_J = -0,16233(39)$, $\xi_T/h = 2598(18)$ Hz/kG².

The molecular quadrupole moment Θ and the asymmetry of the electronic charge distribution $\langle \sum (z_i^2 - x_i^2) \rangle$ are derived from the values of g_J , ξ_T , and the rotational constant B_0 .

Im Zuge einer systematischen Untersuchung der zweiatomigen IVa-VIa-Molekeln im $^1\Sigma$ Elektronengrundzustand haben wir den g_J -Faktor der Molekeln SnO und PbO sowie die Anisotropie ihrer magnetischen Suszeptibilität gemessen. In beiden Fällen wurde die Zeeman-Aufspaltung der Rotationslinie $J=0 \rightarrow 1$ der jeweils häufigsten Isotopenkombination, $^{120}\text{Sn}^{16}\text{O}$ (32,9%) und $^{208}\text{Pb}^{16}\text{O}$ (52,3%), im Schwingungsgrundzustand ($v=0$) ausgewertet. Da die beteiligten Kerne den Spin Null haben, existiert keinerlei Hyperfeinstruktur, und die Frequenz der beiden σ -Zeeman-Komponenten beträgt (vgl. ¹)

$$\nu_{\pm}(H) = \nu_0 \mp g_J (\mu_n/h) H - (1/5) (\xi_T/h) H^2. \quad (1)$$

Oberes (unteres) Vorzeichen gilt für den Übergang $m=0 \rightarrow +1$ ($m=0 \rightarrow -1$). Es bedeuten ν_0 die Frequenz der Rotationslinie $J=0 \rightarrow 1$ ohne H -Feld, H das angelegte Magnetfeld, h die Plancksche Konstante, g_J das molekulare gyromagnetische Verhältnis relativ zum Kernmagneton μ_n und $\xi_T = (1/3) (\xi_{\perp} - \xi_{\parallel})$ die Anisotropie der Magnetisierbarkeit der Molekel ($\xi_{\perp}$ und $\xi_{\parallel}$ sind die Magnetisierbarkeiten senkrecht bzw. parallel zur Kernverbin-

dungslinie). Die Intensität der beiden Zeeman-Linien beträgt ein Drittel von derjenigen der unaufgespaltenen Linie.

$$\chi_{\perp} - \chi_{\parallel} = N_A (\xi_{\perp} - \xi_{\parallel}) = 3 N_A \xi_T \quad (2)$$

ist die Anisotropie der molaren Suszeptibilität (N_A = Avogadro'sche Zahl). Die Interrelation

$$\frac{\Theta}{e} = \frac{I g_J}{M_p} + \frac{12 m_e c^2}{e^2} \xi_T \quad (3)$$

verknüpft g_J und ξ_T mit dem auf den Massenschwerpunkt bezogenen Quadrupolmoment Θ der elektrischen Ladungsverteilung in der Molekel. Es bedeuten e (>0) die Elementarladung, I das molekulare Trägheitsmoment, M_p und m_e die Protonen- bzw. Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit. Für eine zweiatomige Molekel mit Kernen der Ladungszahlen Z_a und Z_b gilt

$$\Theta/e = (Z_a z_a^2 + Z_b z_b^2) - \left\langle \sum_{i=1}^{Z_a+Z_b} (z_i^2 - x_i^2) \right\rangle. \quad (4)$$

z und x sind die Teilchenkoordinaten in einem molekel-festen (x, y, z) -Koordinatensystem mit Ursprung im Massenschwerpunkt und z -Achse parallel zur Kernverbindungsline. $\langle \sum (z_i^2 - x_i^2) \rangle$ ist ein Maß für die Asymmetrie der Elektronenverteilung.

Die Messungen wurden mit dem in ¹ beschriebenen Hochtemperatur-Mikrowellenspektrometer für Zeeman-Effekt-Messungen durchgeführt. Für die Messungen am Zinnoxid wurden aufgrund von früher ² gewonnenen Erfahrungen Absorptionszelle und Substanzbehälter aus 0,1 mm dickem Molybdänblech gefertigt. Das Zinnoxid wurde aus einem Gemisch von SnO- und CaF₂-Pulver verdampft. Bei der erforderlichen Meßtemperatur von etwa 850 °C betrug die Linienbreite $\Delta\nu = 250$ kHz ($2 \Delta\nu$ = volle Halbwertsbreite). Es wurde im Magnetfeldbereich von 17 bis 44 kG gemessen; die Linienaufspaltung variierte entsprechend zwischen 3,8 und 9,7 MHz. — Für die Messungen am Bleioxid wurden eine Ab-

sorptionszelle und ein Substanzbehälter aus 0,1 mm dickem Tantablech verwendet. Das Bleioxid wurde mit MgO-Pulver gepuffert. Bei Temperaturen zwischen 800 und 850 °C wurden Linienbreiten $\Delta\nu$ zwischen 150 und 200 kHz registriert. Die im Magnetfeldbereich von 39 bis 44 kG gemessene Linienaufspaltung betrug 9,7 bis 10,8 MHz. Die Messungen am Bleioxid gestalteten sich schwieriger als die am Zinnoxid. Die hohe thermische Zersetzungsrate der PbO-Molekeln beschränkte die verfügbare Meßzeit auf nur 5 bis 10 min. Das entstehende elementare Blei legiert mit dem heißen Tantablech: Zelle und Substanzbehälter werden spröde und verformen sich erheblich, so daß beide Teile nach einmaligem Gebrauch ausgewechselt werden mußten. — Durch koaxiale Auskleidung der Absorptionszelle mit Quarzglas konnte die thermische Zersetzungsrate der PbO-Molekeln vermindert und die verfügbare Meßzeit auf 30 min verlängert werden, jedoch entstanden dann Schwierigkeiten mit der Stark-Modulation. Das von der 100 kHz-Rechteckspannung zwischen den heißen Elektroden im Absorptionsraum hervorgerufene Modulationsfeld „setzt nicht auf Null auf“, obgleich die zugeführte Stark-Spannung diese Bedingung erfüllt. Man beobachtet, erkennbar an der Phasenlage, nur „Stark-Komponenten“. Moduliert man jedoch mit hinreichend kleiner Spannung (differentielle Modulation), so wird der Linienabstand $\nu_+ - \nu_-$ [vgl. Gl. (1)], und damit der g_J -Faktor, mit der angegebenen Genauigkeit gemessen, da die Modulationssteilheiten beider σ -Komponenten im Grenzfall verschwindenden elektrischen Feldes übereinstimmen. Bei Kenntnis der ungefähren Linienlage im Magnetfeld (aus g_J) ist es möglich, die endgültigen Messungen (insbesondere ξ_T) mit einer

Zelle ohne Quarzauskleidung trotz der Kürze der dann verfügbaren Meßzeit auszuführen.

Tab. 1. Molekelkonstanten für den Schwingungsgrundzustand $v=0$.

	$^{120}\text{Sn}^{16}\text{O}$	$^{208}\text{Pb}^{16}\text{O}$
$\nu_0(J=0 \rightarrow 1)$ [MHz]	21264,130 (11)	18368,141 (15)
g_J	-0,14631 (38)	-0,16233 (39)
ξ_T/h [Hz/kG ²]	1844 (18)	2598 (18)
$\chi_\perp - \chi_\parallel$ [10^{-6} erg/(G ² mol)]	22,1 (2)	31,1 (2)
Θ/e [Å ²]	-1,70 (5)	-1,54 (6)
$\langle \Sigma(z_i^2 - x_i^2) \rangle$ [Å ²]	25,01 (5)	28,64 (6)

Unsere Meßergebnisse für ν_0 (vgl. auch ³ und ⁴), g_J und ξ_T/h sind in der Tabelle zusammengestellt, desgl. die aus ihnen berechneten Molekelkonstanten $\chi_\perp - \chi_\parallel$, Θ/e und $\langle \Sigma(z_i^2 - x_i^2) \rangle$. Die Vorzeichen von g_J haben wir nicht gemessen, doch sind sie zweifelsfrei negativ, da sich nur dann ein vernünftiger Wert für das molekulare Quadrupolmoment Θ ergibt. Die angegebenen Werte für ν_0 , g_J und ξ_T/h sind nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus Einzelmessungen bei verschiedenen magnetischen Feldstärken bestimmt. Der in Einheiten der letzten Dezimalen angegebene Fehler folgt aus dem zu $(1/10)\Delta\nu$ angenommenen Meßfehler für die Frequenz der Einzellinie und der Anzahl der unabhängigen Messungen dieser Linie. Der statistische Fehler (Standardabweichung des Mittelwertes) war in jedem Falle mindestens um den Faktor 3 kleiner. — Zeeman-Effekt-Messungen am SiO, GeO und den IVa-Sulfiden sind in Arbeit.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹ R. Honerjäger u. R. Tischer, Z. Naturforsch. **28 a**, 458 [1973].

² J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann, R. Tischer u. T. Törring, Z. Naturforsch. **24 a**, 1222 [1969].

³ T. Törring, Z. Naturforsch. **22 a**, 1234 [1967].

⁴ T. Törring, Z. Naturforsch. **19 a**, 1426 [1964].