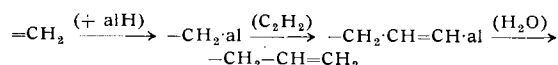
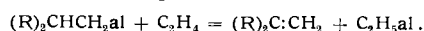


In dieser Addition von Aluminiumalkylen an Acetylen besitzen wir eine Möglichkeit, um beliebige Olefine mit der Gruppe =CH_2 am Ende auf dem Wege



in homologe Olefine mit 2 C-Atomen mehr überzuführen, allerdings nur mit der Maximalausbeute von $33\frac{1}{3}\%$. Der Rest der Olefine wird hydriert. Die Reaktionsfolge könnte wenig sinnvoll erscheinen, da man mit Äthylen in Kombination mit der durch Nickel katalysierten Verdrängung dasselbe (wenn auch nur unter Bildung statistischer Mischungen mehrerer Homologer) erreicht. Die Reaktion des Acetylens ergänzt aber die des Äthylens sehr glücklich: Aluminium-Verbindungen der Form $(\text{R})_2\text{CHCH}_2\text{Al}$ addieren ja, wie in Abschnitt V beschrieben, Äthylen nicht, sondern geben die Verdrängungsreaktion

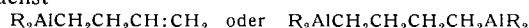


Deshalb kann man derartige verzweigte Reste am Aluminium mit Äthylen nicht weiter „aufbauen“. Mit Acetylen dagegen tritt (wenn auch nur mit $\frac{1}{3}$ der Reste am Aluminium) die normale Addition ein. So konnte z. B. aus Methylstyrol — $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C:CH}_2$ — ohne jede Schwierigkeit der Kohlenwasserstoff $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{CH:CH}_2$ hergestellt werden. Von diesem ausgehend könnte man dann (nach Addition von AlH) wieder den normalen Aufbau mit Äthylen vornehmen.

XI. Das Problem der aluminiumorganischen Synthese bifunktioneller Verbindungen

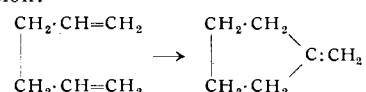
Im vorigen Abschnitt sind eine Reihe zweiwertiger Aluminium-Verbindungen erwähnt worden, deren Struktur allerdings eine Verwendung zur Synthese echter bifunktioneller Verbindungen nicht zuließ. Ein — bisher hypothetisches — Additionsprodukt von Acetylen an Aluminium-

hydrid der Form $(\text{CH}_2\text{:CH})_3\text{Al}$ würde bei normaler Reaktionsfähigkeit mit Äthylen Aluminiumalkyle der allgemeinen Formel $(\text{CH}_2\text{:CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n)_3\text{Al}$ liefern, woraus dann nach den ausführlich beschriebenen Prinzipien Diolefine der Art $\text{CH}_2\text{:CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH:CH}_2$ oder ungesättigte Alkohole $\text{CH}_2\text{:CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ werden könnten. Etwas derartiges ist bisher noch nicht gelungen. Auch die naheliegende Idee, aus Butadien und Dialkyl-aluminiumhydriden zunächst



herzustellen und diese bifunktionellen Verbindungen dann mit Äthylen zu verlängern, hat sich nicht verwirklichen lassen.

Diallyl läßt sich nicht in eine zweiwertige Aluminium-Verbindung umwandeln, sondern gibt mit Dialkyl-aluminiumhydriden sehr rasch das intramolekulare Analogon der Olefindimerisation:



Methylen-cyclopentan ist auf diesem Wege leicht zugänglich. Wahrscheinlich würden sich aber derartige Reaktionswege beschreiten lassen, wenn man von höheren Homologen des Diallyls ausginge, für die jedoch eine einfache Synthese bisher fehlt. Auch andere denkbare Wege (z. B. über die Addition von AlH an Alkoholate des Allylalkohols) sind durch mancherlei Komplikationen verbaut. So ist den Versuchen, die aluminiumorganische Synthese auf bifunktionelle Verbindungen anzuwenden, vorläufig der Erfolg versagt geblieben.

Trotz dieser Einschränkung haben die in diesem Aufsatz beschriebenen Reaktionen die metallorganische Synthese erheblich erweitert und ihr Gebiete erschlossen, die ihr bisher unzugänglich waren.

Eingegangen am 28. Mai 1956 [A 746]

Elektronen- und Kernresonanz als Methode der Molekelforschung

Von Doz. Dr. K. H. HAUSSER, Heidelberg

Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

Apparative Fortschritte der letzten Jahre haben die Messung von Elektronen-Resonanzen und magnetischen Kernresonanzen zu Verfahren werden lassen, deren Bedeutung gerade für den Chemiker rasch wächst. Mit Hilfe der Elektronen-Resonanzmessung ist es z. B. möglich, Bindungsfragen, Elektronenverteilungen in komplizierten organischen Verbindungen sowie Fragen des Reaktionsgeschehens nachzugehen. Die Anwendungsmöglichkeiten der kern-magnetischen Resonanz sind noch vielseitiger. Die „chemische Verschiebung“ macht die Kernresonanz zu einem wirkungsvollen Werkzeug für den Analytiker. Strukturaufklärung, Wasserstoff-Brücken, chemischer Austausch und das Auftauchen innerer Freiheitsgrade in Kristallen und Kunststoffen sind einige der wichtigsten Anwendungsgebiete. Die Verwendung von Kernquadrupol-Resonanz-Messungen zur Lösung von chemischen Problemen ist noch weniger weit fortgeschritten.

Einleitung

Für die Untersuchung der Struktur von Molekeln haben schon seit langer Zeit physikalische Methoden wie z. B. die Spektroskopie, die Beugung von Röntgen- und Elektronenstrahlen, Messungen des Dipolmomentes, der Leitfähigkeit und der magnetischen Eigenschaften große Bedeutung erlangt. Eine der ältesten und wichtigsten Methoden, die Spektroskopie, hat im letzten Jahrzehnt durch die technische Entwicklung neue Impulse bekommen, — der Ausbau der Mikrowellentechnik während des Krieges er-

möglichte ein Vordringen in dieses für die Rotationsspektren so wichtige Frequenzgebiet. Aber darüber hinaus konnten, aufbauend auf der von I. I. Rabi und Mitarbeitern entwickelten Hochfrequenzspektroskopie an Atom- und Molekularstrahlen die Übergänge zwischen Zeemann-Niveaux bei festen Körpern und Flüssigkeiten direkt gemessen werden. Man bezeichnet diese magnetischen Dipol-übergänge zwischen Feinstrukturtermen, die auf der Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen paramagnetischer Verbindungen mit einem äußeren Magnetfeld beruhen, als

Elektronenresonanz oder auch als paramagnetische Resonanz (EPR). Die experimentelle Ausführung gelang zuerst *Zavoisky* 1945. Seit dieser Zeit hat sich die Elektronenresonanz zu der bei weitem empfindlichsten Methode zum Nachweis paramagnetischer Substanzen wie z. B. freier Radikale entwickelt.

1946 konnten unabhängig voneinander *Purcell* und *Bloch* mit den Methoden der Kernresonanz-Absorption bzw. Kern-Induktion Übergänge zwischen Hyperfeinstrukturtermen unmittelbar messen, die auf der Wechselwirkung der magnetischen Momente der Atomkerne mit einem äußeren Magnetfeld beruhen. Eine solche direkte Messung ist mit viel größerer Genauigkeit möglich als optische Hyperfeinstruktur-Untersuchungen, bei denen man die Term-aufspaltung als Differenz zweier sehr viel größerer Größen erhält. Dadurch war nicht nur eine viel bessere Bestimmung der magnetischen Momente vieler Atomkerne möglich, sondern es zeigte sich auch bald, daß es keineswegs gleichgültig ist, in welchem Kristall oder welcher Molekel bzw. an welcher Stelle in der Molekel ein untersuchter Kern eingebaut ist. Damit war der nächste Schritt gegeben: Aus den kleinen Verschiebungen der Lage von Kernresonanz-Linien und aus ihrer Feinstruktur konnten Schlüsse auf den Bau der betreffenden Molekeln gezogen werden.

In dieser Arbeit werden in einem ersten Abschnitt die physikalischen Grundlagen des Verfahrens kurz dargestellt und dann an einigen Beispielen Anwendungen auf Fragen der Molekelforschung erläutert. Der zweite Abschnitt enthält die allgemeinen Grundlagen und Anwendungsbeispiele der kern-magnetischen Resonanz (KMR). In einem dritten Abschnitt werden schließlich die rein elektrischen Resonanzerscheinungen behandelt, die bei solchen Kernen auftreten, die ein elektrisches Kernquadrupolmoment besitzen. Bei der Darstellung wird bewußt auf ausführlichere theoretische Erörterungen und Rechnungen verzichtet und dafür der Schwerpunkt auf das qualitative Verständnis der Erscheinungen und auf die Anwendungsbeispiele gelegt.

I. Elektronenresonanz (EPR)

A. Allgemeine Grundlagen

Um die physikalischen Grundvorgänge möglichst einfach und übersichtlich zu gestalten, wollen wir die ungepaarten Elektronen der paramagnetischen Verbindungen zunächst als isolierte, unabhängige Teilchen betrachten und Wechselwirkungen dieser Teilchen untereinander und mit den übrigen Elektronen und Kernen der Molekeln bzw. Kristalle in höherer Näherung als Störung betrachten. Jedes Elektron ist gekennzeichnet durch einen Spin $s = 1/2$ und durch ein magnetisches Moment μ_s . Bringt man ein solches Teilchen in ein homogenes magnetisches Gleichfeld H_0 , so wird durch das Feld eine Kraft auf das Teilchen ausgeübt, die bestrebt ist, sein magnetisches Moment und damit seinen Spinvektor in die Feldrichtung zu drehen. Eine Fortsetzung dieser klassischen Betrachtungsweise ergibt, daß das Teilchen dieser Kraft seitlich ausweicht und, genau wie ein mechanischer Kreisel unter dem Einfluß der Schwerkraft, eine Präzessionsbewegung um die Achse des äußeren Feldes ausführt, die gewöhnlich *Larmor-Präzession* genannt wird. Fügt man noch ein zweites hochfrequentes Magnetfeld H_1 senkrecht zum Gleichfeld H_0 hinzu, so tritt Resonanz auf, wenn die Frequenz des H_1 -Feldes ν gleich der Frequenz der *Larmor-Präzession* wird.

Quantenmechanisch betrachtet sehen diese Vorgänge folgendermaßen aus: Ein Teilchen mit dem Spin $1/2$ kann sich auf Grund der Quantenbedingungen nur in zwei Richtungen zum Feld einstellen, wobei die Einstellung „parallel“

zum Feld die niedrigere Energie hat. Ist der Energieunterschied zwischen beiden Termen ΔE , so werden durch ein hochfrequentes Magnetfeld H_1 magnetische Dipolübergänge zwischen diesen beiden Termen in beiden Richtungen induziert, wenn dessen Frequenz ν der Gleichung genügt:

$$h\nu = \Delta E \quad (1)$$

Dies würde jedoch allein noch nicht zu einem beobachtbaren Effekt ausreichen, weil sich bei vielen Teilchen die Übergänge von unten nach oben (Absorption) und von oben nach unten (erzwungene Emission) gegenseitig aufheben*). Zum Auftreten eines meßbaren Effektes ist noch das Vorhandensein des Relaxationsmechanismus notwendig, der für die Herstellung des thermischen Gleichgewichtes zwischen dem Spinsystem und der Umgebung sorgt. Im Moment des Einschaltens des äußeren Magnetfeldes H_0 sind die beiden Energieniveaus zunächst gleich besetzt, die Anzahl der Teilchen N^- mit dem Spin „parallel“ zu H_0 ist gleich derjenigen N^+ mit „antiparallelem“ Spin, das Spinsystem hat die „Temperatur unendlich“. Im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung dagegen ist die Besetzung des oberen Niveau N^+ um den *Boltzmann-Faktor* geringer als diejenige des unteren Niveau N^- .

$$N^+ = N^- \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2)$$

Die Wirkungsweise des Relaxationsmechanismus kann nur kurz angedeutet werden. Die Energie des Spinsystems wird in einer bestimmten Zeit, der sogenannten thermischen oder longitudinalen Relaxationszeit T_1 , in Wärmeenergie umgewandelt. Dies geschieht vor allem auf dem Wege über die Spin-Bahnkopplung oder bei Molekeln in Σ -Zuständen, deren ungepaartes Elektron kein Bahnmoment besitzt, durch die Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander zusammen mit der thermischen Bewegung der Molekeln, vgl. S. 738. Ein anderer besonders interessanter Relaxationsmechanismus liegt bei den Leitungselektronen von Metallen, z. B. bei den Alkalien, vor. Bei diesen liefert die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den magnetischen Momenten der Kerndipole den Hauptanteil des Relaxationsmechanismus; dabei werden die Kernspins in ganz erheblichem Maße ausgerichtet (*Overhauser-Effekt*)¹⁾. Bei der Elektronenresonanz ist wegen des relativ großen magnetischen Moments des Elektrons und wegen der dementsprechend großen magnetischen Wechselwirkung unter normalen Versuchsbedingungen (nur in sehr kleinen äußeren Feldern, $H_0 \sim 1$ Oe, können Sättigungserscheinungen infolge von zu großem T_1 auftreten) stets ein ausreichender Relaxationsmechanismus vorhanden. Zum Unterschied davon muß bei der später zu besprechenden kern-magnetischen Resonanz in manchen Fällen künstlich die Relaxationszeit herabgesetzt werden, z. B. durch Zugabe paramagnetischer Ionen, um den Unterschied in der Besetzung der einzelnen Niveaus und damit die Voraussetzung für das Vorhandensein eines meßbaren Signals auch bei dauernder Einstrahlung des H_1 -Feldes aufrechtzuerhalten.

Die Einstellung des thermischen Gleichgewichts mit der Umgebung mit Hilfe des Relaxationsmechanismus bewirkt also, daß dem Spinsystem so lange Energie entzogen und in Wärme umgewandelt wird, bis die *Boltzmann-Verteilung* erreicht ist. Umgekehrt ist das magnetische Hochfrequenzfeld H_1 bestrebt, dem Spinsystem Energie zuzuführen und die *Boltzmann-Verteilung* in Richtung

*) Die spontane Emission, die in der optischen Spektroskopie die entscheidende Rolle spielt, kann hier wegen der geringen Übergangswahrscheinlichkeit für magnetische Dipolstrahlungen und wegen des kleinen Energieunterschiedes zwischen den beteiligten Termen völlig vernachlässigt werden.

1) A. Overhauser, Physic. Rev. 92, 411 [1953].

auf eine Gleichverteilung abzuändern. Experimentell beobachten kann man nur diese Energieabgabe durch das H_1 -Feld in Form einer Absorptionskurve.

Die bis jetzt qualitativ betrachteten Vorgänge sollen jetzt noch etwas quantitativ ausgeführt werden, um zu sehen, welche Frequenzen und Intensitäten zu erwarten sind. Ein Elektron mit dem Spin $s = \frac{1}{2}$ besitzt ein magnetisches Moment $\mu_s = g_e \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} \mu_B$; die Projektion dieses magnetischen Moments auf die Richtung des äußeren Feldes beträgt $\frac{g_e}{2} \mu_B$. Dabei ist g_e der sogenannte g-Faktor des Elektrons und $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ die Einheit des magnetischen Moments im atomaren Bereich, das sogenannte *Bohrsche Magneton*. (e und m_e = Ladung bzw. Masse des Elektrons, \hbar = Plancksche Konstante dividiert durch 2π und c = Lichtgeschwindigkeit). Die Energie „parallel“ zum äußeren Feld E_p beträgt demnach $-\frac{g_e}{2} \mu_B H_0$, diejenige „antiparallel“ $E_a = +\frac{g_e}{2} \mu_B H_0$, die Energiedifferenz ΔE also $g_e \mu_B H_0$ (vgl. Bild 1). Die Bedingung für die Frequenz des hoch-

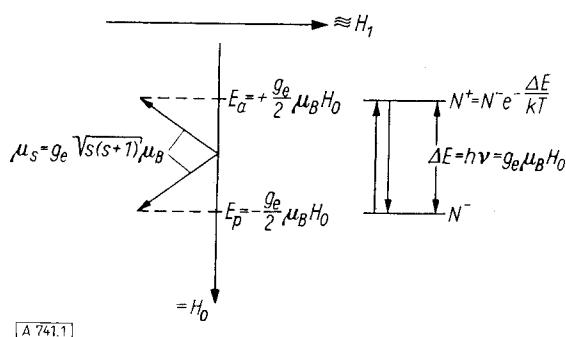


Bild 1
Schematische Darstellung der Elektronenresonanz

requenten Magnetfeldes ν , bei der Resonanz auftritt, ergibt sich danach und nach (1) zu

$$h\nu = \Delta E = g_e \mu_B H_0 \quad (3)$$

Aus dieser Beziehung kann man folgendes entnehmen: die Energiedifferenz ΔE ist der magnetischen Feldstärke H_0 proportional. Um ein starkes Signal zu erreichen, muß man also die Feldstärke möglichst groß machen, weil nur dann der *Boltzmann*-Faktor und damit der Besetzungsunterschied zwischen den beiden Niveaus genügend groß wird. Weiterhin ergibt sich, daß mit steigender Feldstärke H_0 auch die Resonanzfrequenz ν des H_1 -Feldes steigt. Durch Einsetzen der Konstanten in (3) ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der in MHz gemessenen Resonanzfrequenz des H_1 -Feldes und der magnetischen Feldstärke H_0 .

$$\nu(\text{MHz}) = 2,8026 H_0(\text{Oersted}) \quad (4)$$

Aus (4) kann man leicht berechnen, daß bei gut herstellbaren Magnetfeldern von der Größenordnung 10^4 Oersted die Resonanzfrequenz bei ca. 30000 MHz liegt, was etwa 1 cm-Wellenlänge entspricht. Die Elektronenresonanz erfordert also den relativ großen Aufwand der Mikrowellentechnik.

Beim Übergang von (3) auf (4) ist für den g-Faktor der Wert des freien Elektrons eingesetzt, $g_e = 2,0023$. Diese Bestimmung des g-Faktors ist ein Ergebnis der Elektronenresonanz von allgemein physikalischer Bedeutung; vorher hatte man lange Zeit infolge der geringeren Meßgenauigkeit aller anderen Methoden angenommen, der g-Faktor des freien Elektrons sei genau 2.

B. Experimentelle Methodik

Hier kann die experimentelle Ausführung von Elektronenresonanz-Messungen nur ganz kurz angedeutet werden; für alle weitergehenden Angaben muß auf die Spezialliteratur²⁾ verwiesen werden. Indessen darf der experimentelle Aufwand nicht unterschätzt werden und der Aufbau einer Apparatur, die die im folgenden beschriebene Empfindlichkeit besitzt und zur Auflösung von Hyperfeinstrukturen geeignet ist, setzt eine erhebliche Erfahrung auf dem Gebiet der Mikrowellentechnik und Elektronik voraus. (Ein vollständiges Elektronenresonanz-Spektrometer mit Magnet und allem Zubehör dürfte in absehbarer Zeit von der Firma Varian Ass.; Palo Alto, California, USA, angeboten werden, Preis etwa 40000 Dollar).

Die wichtigsten Grundelemente eines Elektronenresonanz-Spektrometers sind in Form eines Blockschaltbildes in Bild 2 zusammengestellt. Als HF-Generatoren zur Herstellung des hochfrequenten H_1 -Feldes werden fast ausschließlich Klystrons verwendet. Die Hochfrequenzenergie wird vom Sender über einen Wellenleiter zu einem

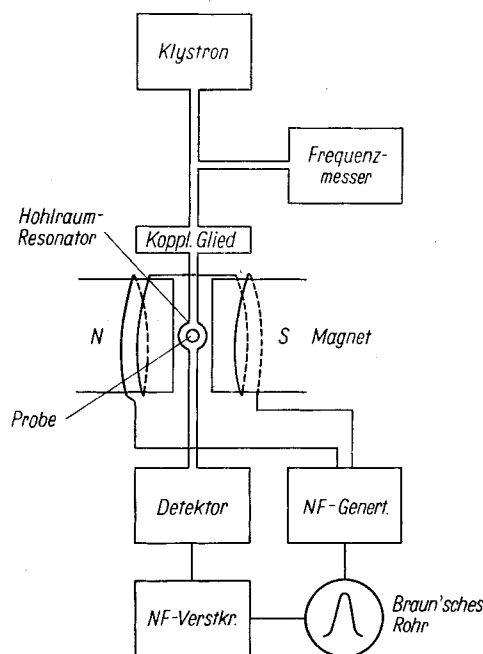
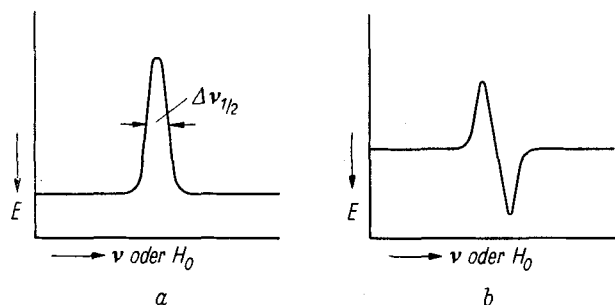


Bild 2
Blockdiagramm eines Elektronenresonanz-Spektrographen

Hohlraumresonator geleitet, der sich zwischen den Polen eines Magneten zur Erzeugung des magnetischen Gleichfeldes H_0 befindet. Ein dazwischen geschaltetes Koppelglied verhindert eine Rückwirkung des Hohlraumresonators auf die Sendefrequenz. Zur Aufnahme einer Resonanzkurve könnte man prinzipiell entweder die Frequenz ν des hochfrequenten H_1 -Feldes oder die Feldstärke H_0 variieren. Da eine Variation der Sendefrequenz des Klystrons prinzipielle technische Schwierigkeiten macht, geht man den zweiten Weg und variiert das H_0 -Feld durch zwei zusätzliche *Helmholtz*-Spulen, die von einem Niederfrequenzgenerator gespeist werden, dessen Ausgangsspannung auch gleichzeitig an die Horizontalablenkungsplatten eines Kathodenstrahloszillographen gelegt wird. Bei jedem Durchgang durch die Resonanz wird Hochfrequenzenergie in der zu untersuchenden paramagnetischen Probe absorbiert; die durch den Detektor gleichgerichtete Hoch-

²⁾ B. Bleaney u. K. W. H. Stevens, Rep. Progr. Physics 16, 108 [1953].

frequenzenergie geht also im Takt der Niederfrequenzmodulation durch ein Minimum. Sie wird dann über einen Niederfrequenzverstärker den senkrechten Ablenkplatten des Oszillographen zugeführt. Man erhält auf diese Weise eine Absorptionskurve von der in Bild 3a dargestellten Form.



A 741.3

Bild 3

Absorptionskurve (a) und Dispersionskurve (b), schematisch

Zur Messung von sehr kleinen Substanzmengen oder sehr großen magnetischen Verdünnungen sind zahlreiche Modifizierungen der Meßapparaturen entwickelt worden, z. B. unter Verwendung von Hochfrequenzbrücken (magisches T). Die Grenze der Nachweisempfindlichkeit ist dadurch gegeben, daß sich das gemessene Signal noch aus dem Rausch-Pegel herausheben muß. Da die Rauschleistung der Wurzel aus der Bandbreite Δf des Empfangssystems proportional ist, muß man bei äußersten Ansprüchen an die Nachweisempfindlichkeit die Bandbreite so gering wie möglich machen; mit Schmalbandverstärkern erreicht man ohne allzugroßen Aufwand etwa $1/100$ Hz. Die Vergrößerung der Empfindlichkeit muß man jedoch mit einer entsprechenden Verlangsamung der Messung bezahlen. Man benötigt nämlich für eine einigermaßen getreue Wiedergabe der Absorptionskurve für einen Resonanzdurchgang etwa das Zehnfache der reziproken Bandbreite, d. h. für $\Delta f = 1/100$ Hz. etwa $1/4$ h. An Stelle eines Oszillographen benutzt man in diesem Fall ein Registriergerät.

Der in solchen hochempfindlichen Schmalband-Verstärker-Anordnungen meist verwandte phasenempfindliche „lock-in“-Detektor, auf dessen Wirkungsweise hier nicht eingegangen werden kann, liefert statt der Absorptionskurve deren erste Ableitung, also eine Kurve von der Form des Bildes 3b.

Die Fläche unter der Absorptionskurve ist der Anzahl der ungepaarten Elektronen proportional. Den Abstand $\Delta\nu$ zwischen den Punkten, bei denen die Absorption die Hälfte ihres Maximalwertes erreicht, bezeichnet man als Halbwertsbreite oder kurz Breite einer Absorptionslinie. Da man, wie oben erwähnt, aus experimentellen Gründen meistens die Frequenz ν konstant läßt und H_0 variiert, wird die Halbwertsbreite außer in Hz auch häufig in Oersted angegeben; beides läßt sich mit Hilfe von (4) leicht ineinander umrechnen.

Die Linienbreiten der Elektronenresonanz liegen wegen der starken Wechselwirkung zwischen den magnetischen Dipolen in der Größe von einigen 100 Oersted; durch magnetische Verdünnung läßt sich die Linienbreite jedoch stark herabsetzen. In bestimmten Fällen, wie sie besonders bei freien Radikalen und noch ausgeprägter bei Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak vorliegen, treten jedoch in Folge der „Austauschverschärfung“ sehr schmale Linien von der Größenordnung 1 Oe auf. C. A. Hutchison und R. C. Pastor³⁾ haben an Kalium in flüssi-

gem Ammoniak bei $H_0 \approx 3000$ Oe 0,1 Oe Linienbreite gemessen und bei $H_0 \approx 3$ Oe sogar nur 0,02 Oersted.

Da sich bei gleicher Fläche unter der Absorptionskurve eine schmale Linie viel besser aus dem Rausch-Pegel heraushebt als eine breite, ist die Grenze der Nachweisempfindlichkeit in starkem Maße von der Linienbreite abhängig. Mit der gegenwärtigen Technik können bei ca. 1 Oe Linienbreite 10^{-11} Mol, d. h. etwa 10^{13} ungepaarte Elektronen in einer Probe von ca. 1 cm^3 , noch mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Über den qualitativen Nachweis paramagnetischer Substanzen und die quantitative Bestimmung der Anzahl der ungepaarten Elektronen durch Integration der Absorptionskurve hinaus liefert eine Messung der Frequenz ν des H_1 -Feldes bei Kenntnis von H_0 nach (3) den g-Faktor des ungepaarten Elektrons in der betreffenden Verbindung. Da die Absolut-Messung von H_0 mit der notwendigen Genauigkeit sehr schwierig ist, beschränkt man sich in der Praxis im allgemeinen auf Relativ-Messungen mit bestimmten Standard-Substanzen. Für die Elektronenresonanz hat sich dabei das *Goldschmidtsche* Radikal, 1,1-Diphenyl-2-pikryl-hydrazyl, als Standardsubstanz eingebürgert. Es ist nicht sehr schwer herzustellen und relativ beständig; eine polykristalline Probe ergibt eine scharfe Linie von etwa 2 Oe Halbwertsbreite; der in verschiedenen Laboratorien mit großer Genauigkeit bestimmte g-Faktor beträgt 2,0036, wobei der Fehler kleiner als 0,0001 ist.

C. Anwendungsbeispiele

Viele Elektronenresonanz-Messungen wurden an den Salzen der Übergangselemente und der Seltenen Erden ausgeführt. Aus diesen Untersuchungen konnten Erkenntnisse besonders über die Symmetrieeigenschaften der kristallinen Felder der untersuchten paramagnetischen Salze gewonnen werden. Einen ausgezeichneten Überblick gibt die zusammenfassende Darstellung von D. Bleaney und K. W. H. Stevens²⁾. Wir beschränken uns hier auf die an freien Radikalen gewonnenen Ergebnisse, weil diese für den Chemiker am interessantesten sind.

Untersucht man freie Radikale in polykristalliner Form, so erhält man ähnlich wie beim *Goldschmidtschen* Radikal eine relativ schmale Resonanzlinie; in allen bisher bekannten Fällen liegt der g-Faktor nur sehr wenig über dem des freien Elektrons $g_0 = 2,0023 < g_{\text{Rad}} < g_e (1 + 0,003)$. Bei Messungen an verdünnten Lösungen ($c < 10^{-3}$ Mol/l) beobachtet man dagegen in vielen Fällen eine Aufspaltung der Elektronenresonanz in mehrere Linien. Diese Aufspaltung beruht auf der Kopplung zwischen dem magnetischen Moment des ungepaarten Elektrons und den magnetischen Momenten der in der Molekel vorhandenen Kerne.

1. Semichinone

Bild 4b zeigt die von J. E. Wertz und J. L. Vivo⁴⁾ aufgenommene Elektronenresonanz von p-Semichinon. Der experimentelle Befund läßt sich vollständig deuten, wenn man die Aufspaltung der Resonanzlinien auf Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den Kernmomenten der Protonen zurückführt. Beim p-Semichinon befinden sich alle Protonen in gleichwertigen Stellungen in der Molekel, sie sind „äquivalent“, d. h. der Kopplungsparameter zwischen dem ungepaarten Elektron und den magnetischen Momenten der Protonen (^1H , Kernspin $I = 1/2$, vgl. weiter unten) ist für alle Protonen gleich. In diesem Fall kann man die Spins der vier Protonen zu einem resultierenden Spin $I = 2$ zusammensetzen und erhält infolge der

³⁾ C. A. Hutchison u. R. C. Pastor, Rev. mod. Physics 25, 285 [1953]; J. chem. Physics 21, 1959 [1953].

⁴⁾ J. E. Wertz u. J. L. Vivo, J. chem. Physics 23, 2441 [1955].

fünf Einstellungsmöglichkeiten zu einer gegebenen Vorzugsrichtung — hier der Richtung des magnetischen Moments des ungepaarten Elektrons — entsprechend den magnetischen Quantenzahlen $m_I = 0, \pm 1, \pm 2$ eine Aufspaltung beider Elektronenterme in je fünf Hyperfeinstrukturterme. Dabei ist zu beachten, daß beim unteren Elektronenterm umgekehrte Termfolge auftritt wegen der Umkehrung der Richtung des Elektronenspins. Man erhält so das in Bild 4a dargestellte Termschema. Unter Berücksichtigung der bei der Elektronenresonanz*) allgemein gültigen Auswahlregel $\Delta m_I = 0$ erwartet man fünf Linien in äquidistanten Abständen in Übereinstimmung mit dem Experiment (Bild 4b). Das Intensitätsverhältnis, das sich aus den statistischen Gewichten der einzelnen Hyperfeinstrukturterme zu 1:4:6:4:1 ergibt, steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis.

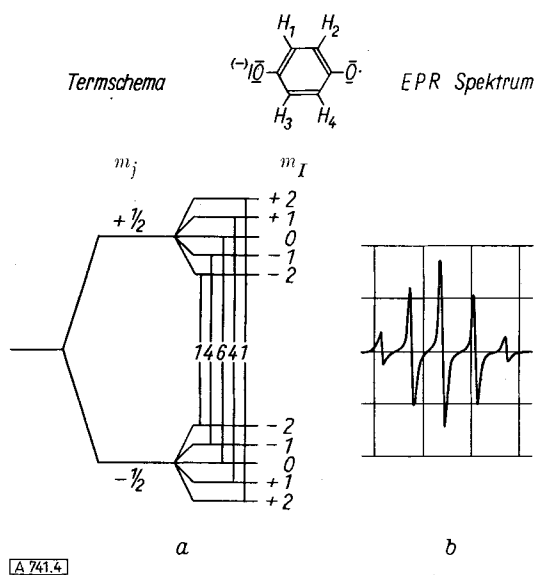


Bild 4

Termschema (a) und Elektronenresonanz(EPR)-Spektrum (b) von p-Semichinon nach Wertz und Vivo⁴⁾

o-Semichinon wurde entsprechend von R. Hoskins⁵⁾ untersucht. Bei diesem ist die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den beiden in p-Stellung zu den O-Atomen befindlichen Protonen etwa 4mal so groß wie diejenige mit den beiden o-ständigen. Man kann in diesem Fall die Spins der beiden äquivalenten paraständigen Protonen zu einem resultierenden Gesamtspin $I_1 = 1$ mit dem Kopplungsparameter a_1 zusammensetzen und ganz entsprechend die Spins der beiden untereinander ebenfalls äquivalenten o-ständigen Protonen zu dem resultierenden Gesamtspin I_2 , der auch 1 ist, jedoch den Kopplungsparameter $a_2 \sim a_1/4$ besitzt. Daraus ergibt sich das in Bild 5a dargestellte Termschema. Unter Beachtung der Auswahlregel für die Übergänge zwischen den Elektronentermen $\Delta m_{I_1} = 0$ und $\Delta m_{I_2} = 0$ und der statistischen Gewichte der einzelnen Terme erhält man neun Linien in drei Gruppen mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:1:2:4:2:1:2:1. Die in Bild 5b aufgetragene experimentell gemessene Elektronenresonanz steht damit in voller Übereinstimmung; die Abstände zwischen den Schwerpunkten der drei Liniengruppen, die durch den Kopplungsparameter a_1 bestimmt werden, betragen etwa 4 Oe, während der durch a_2 bestimmte Abstand zwischen den Einzellinien einer Gruppe etwa 1 Oe ist.

⁵⁾ R. Hoskins, ebenda 23, 1975 [1955].

*) Eine Ausnahme hiervon bildet nur die Elektronenresonanz von Leitungselektronen in Metallen, bei der Übergänge mit $\Delta m_I = +1$ auftreten (Overhauser-Effekt¹⁾).

Außer diesen beiden hier etwas ausführlicher geschilderten Elektronenresonanz-Messungen sind von verschiedenen Autoren eine ganze Reihe substituiert p- und o-Semichinone untersucht worden. Alle Ergebnisse lassen sich

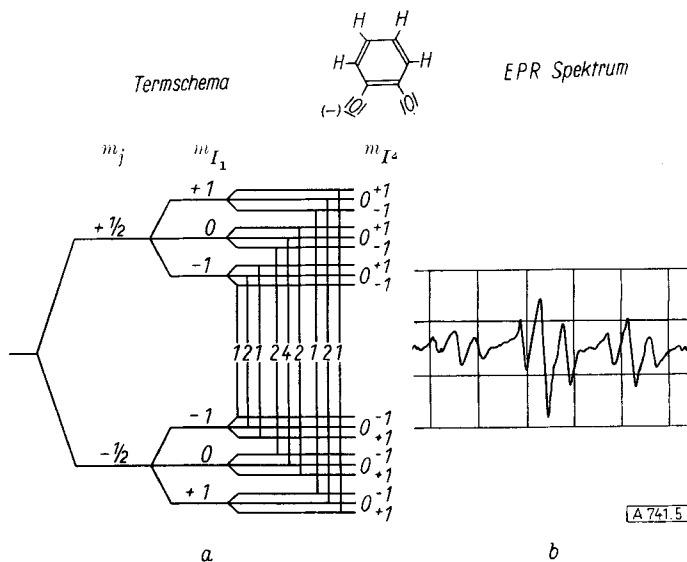


Bild 5

Termschema (a) und Elektronenresonanz(EPR)-Spektrum (b) von o-Semichinon nach Hoskins⁵⁾

in der für die unsubstituierten Verbindungen dargestellten Form durch magnetische Kopplungen zwischen den Kernspins der Protonen und dem ungepaarten Elektron deuten, wobei in den einzelnen Fällen mehr oder weniger verschiedene Kopplungsparameter a_n angenommen werden müssen.

Besonders übersichtlich sind die Elektronenresonanz-Messungen von Wertz und Vivo⁴⁾ an Cl-substituierten p-Semichinonen. Das Chlor besitzt zwar auch ein magnetisches Kernmoment, dessen wirksamer Wert μ_T/I (vgl. (8a) S. 737) ist jedoch um etwa eine Zehnerpotenz kleiner als derjenige des Protons und führt deshalb nicht zu einer auflösbaren Aufspaltung. Beim schrittweisen Ersetzen der

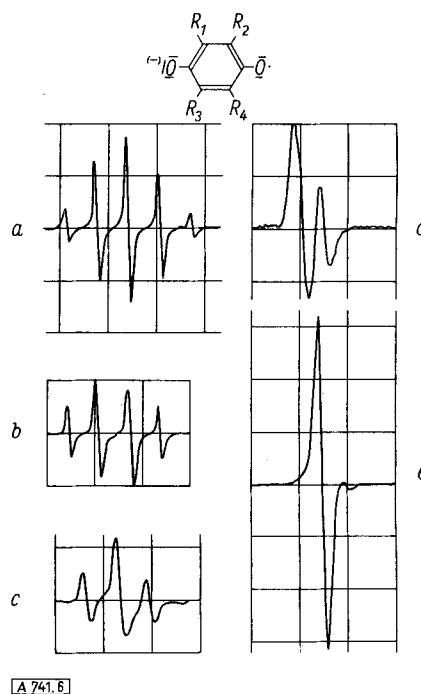


Bild 6

Elektronenresonanz-Spektrum von p-Semichinon (a) sowie von Monochlor- (b), 2,3-Dichlor- (c), Trichlor- (d) und Tetrachlor-p-semichinon- (e) nach Wertz und Vivo⁴⁾

Wasserstoffatome durch Cl nimmt infolgedessen die Anzahl der Linien ab, bis beim Trichlor-p-semichinon nur noch 2 Linien auf Grund der Kopplung mit dem Spin $1/2$ des einzigen Protons (Bild 6d) und beim Tetrachlor-p-semichinon schließlich nur noch eine einfache Resonanzlinie (Bild 6e) übrig bleibt.

B. Venkataraman und G. K. Fraenkel⁶⁾ untersuchten eine Reihe von Methyl-substituierten p-Semichinonen. Beim Duro-semichinon erhielten sie 13 Linien entsprechend der Kopplung mit den 12 äquivalenten Methylprotonen. Beim Tolu-p-semichinon sowie beim 2,5- und 2,6-Methyl-p-semichinon ergaben sich relativ komplizierte Aufspaltungen mit 20 und mehr Einzellinien.

Hoskins⁵⁾ ersetzte beim o-Semichinon eines der zu den Sauerstoffatomen in o-Stellung befindlichen H-Atome durch einen Phenyl-Rest. Das Resultat der Elektronenresonanz-Messung ist in Bild 7 dargestellt; das aus sieben Linien bestehende Spektrum läßt sich vollständig deuten durch Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron und den Spins der 3 Protonen des Semichinon-Ringes, wenn man diesen Kopplungsparameter a_1 , a_2 und a_3 zuordnet, die sich wie 5:4:1 verhalten. Eine Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den Protonen des Phenyl-Restes wird also nicht beobachtet. Dasselbe Ergebnis erhielt Wertz bei der Substitution eines p-Semichinons durch einen Phenyl-Rest; auch dabei wurde keine Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den Phenyl-Protonen beobachtet.

Die Größe der Wechselwirkungsenergie zwischen einem Elektron und einem Kern ist einmal dem magnetischen

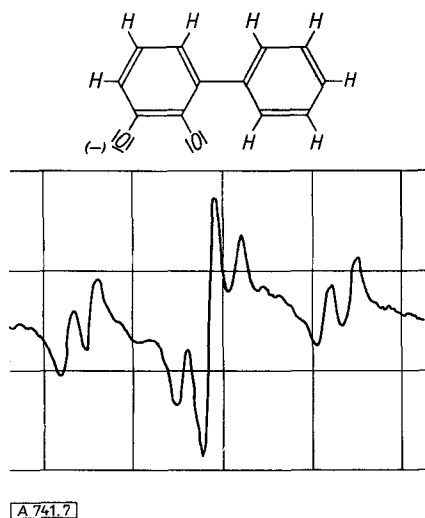


Bild 7
Elektronenresonanz-Spektrum von 3-Phenyl-o-semichinon nach Hoskins⁵⁾

Moment des Kernes μ_1 dividiert durch dessen Spin I , zum andern aber der Größe ψ^2 , dem Quadrat der Eigenfunktion des Elektrons in der Nähe des betreffenden Kernes proportional (genauer proportional ψ^2 über $1/r^3$ gemittelt). Dies ist der allgemeine Fall, der für alle Kopplungen zwischen Kernen und den ungepaarten Radikalelektronen gilt. Bei Protonen in organischen Molekeln scheint aber ein noch komplizierterer Kopplungsmechanismus vorzuliegen⁷⁾, bei dem die Elektronendichte des ungepaarten Elektrons in der Nähe des Kohlenstoff-Kernes, an den das Proton gebunden ist, eingeht. Eine ausführlichere theoretische Behandlung dieses Übertragungsmechanismus geben H. M. McConnell⁸⁾ und R. Bersohn⁹⁾.

⁶⁾ B. Venkataraman u. G. K. Fraenkel, ebenda 23, 588 [1955].

⁷⁾ H. S. Jarret u. G. J. Sloan, ebenda 22, 1783 [1954].

⁸⁾ H. M. McConnell, J. chem. Physics 24, 764 [1956].

⁹⁾ R. Bersohn, ebenda 24, 1066 [1956].

Wertz¹⁰⁾ zog aus dem experimentellen Ergebnis den Schluß, daß der substituierte Phenyl-Ring erheblich gegen den Semichinon-Ring verdreht ist, weil bei ebener Lage eine stärkere Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen der beiden Ringe und damit auch eine größere

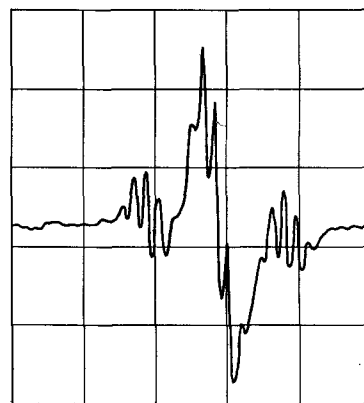
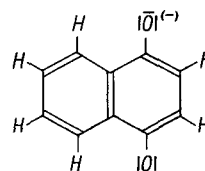


Bild 8
Elektronenresonanz-Spektrum von 1,4-Naphtho-semichinon nach Wertz und Vivo¹⁰⁾

Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons im Phenyl-Ring zu erwarten wäre. Um die Richtigkeit dieser Vorstellung zu prüfen, suchte er nach einem System, bei dem die ebene Lage erzwungen ist und wählte dafür eine Verbindung mit annelliertem Benzol-Ring, das 1,4-Naphtho-semichinon. Das Ergebnis der Messung der Elektronenresonanz (Bild 8) steht in Übereinstimmung mit der Erwartung: Es ergeben sich drei Liniengruppen mit einem Schwerpunktabstand von etwa 3 Oe durch Kopplung mit dem resultierenden Spin 1 der beiden Protonen in 2- und 3-Stellung; jede dieser Gruppen ist wieder aufgespalten in fünf Einzellinien mit etwa 0,3 Oe Abstand infolge der geringeren, aber doch noch merklichen Kopplung mit dem Spin 2 der vier äquivalenten Protonen des annellierten Ringes.

2. Triphenylmethyl und ähnliche Verbindungen

Eine andere Gruppe von Untersuchungen befaßt sich mit dem Triphenylmethyl und den beiden mit ihm isoelektronischen negativen bzw. positiven Ionen mit einem B- bzw. N-Atom als Zentralatom. Vom letzteren Typ wurden von O. R. Gilliam, R. I. Walter und V. W. Cohen¹¹⁾ verschiedene Triarylamminium-Salze untersucht, bei denen in p-Stellung Methoxyl- bzw. Phenyl-Gruppen substituiert waren. Sie erhielten drei Linien mit etwa 10 Oe Abstand auf Grund der Kopplung des Radikalelektrons mit dem Kernspin $I = 1$ des ^{14}N -Kernes. Analog zu diesem Ergebnis fanden S. I. Weissman, J. Townsend, D. E. Paul und G. E. Pake¹²⁾ beim negativen Ion des Natrium-trimesityl-bor vier Maxima infolge Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem Spin $3/2$ des häufigsten ^{11}B -Isotops. Beim gewöhnlichen Triphenylmethyl bekommt man nur eine einfache Resonanzlinie, weil der zu etwa 99% vor-

¹⁰⁾ J. E. Wertz u. J. L. Vivo, ebenda 24, 479 [1956].

¹¹⁾ O. R. Gilliam, R. I. Walter u. V. W. Cohen, ebenda 23, 1540 [1955].

¹²⁾ S. I. Weissman, J. Townsend, D. E. Paul u. G. E. Pake, ebenda 21, 2227 [1953].

handene ^{12}C den Kernspin $I = 0$ besitzt. S. I. Weissman und J. C. Snowden¹³⁾ umgingen diese Schwierigkeit, indem sie eine Probe untersuchten, bei der das zentrale Kohlenstoffatom zu 53% aus dem Isotop ^{13}C mit dem Kernspin $I = 1/2$ bestand. Erwartungsgemäß erhielten sie drei Linien, eine mittlere, die von den zu 47% vorhandenen Radikalen mit ^{12}C als Zentralatom herrührt, und symmetrisch dazu auf beiden Seiten zwei Linien mit einem Abstand voneinander von ungefähr 22 Oe durch die Kopplung mit dem Spin $1/2$ des ^{13}C -Kernes.

Dieses Ergebnis wirft die Frage des Charakters der Eigenfunktion des ungepaarten Elektrons auf. Nach Berechnungen von E. Hückel¹⁴⁾ hatte man allgemein angenommen, daß die Bindungen am Zentralatom sp^2 -Bastard-Bindungen sind und dementsprechend das ungepaarte Elektron eine reine p-Eigenfunktion besitzt; die Stabilität dieser Radikale bzw. Radikalsalze wurde auf die große Anzahl mesomerer Grenzstrukturen zurückgeführt. Es erhebt sich die Frage, ob die Elektronendichte einer reinen p-Eigenfunktion in der Nähe des Kernes zur Erklärung der beobachteten Kopplung ausreicht oder ob man eine Beimischung von etwas s-Eigenfunktion annehmen muß, die in der Nähe des Kernes eine ungefähr 2 Größenordnungen größere Elektronendichte hat. Weissman¹²⁾ schätzt beim Trimesitylbor-Anion den zur Erklärung der beobachteten Aufspaltung notwendigen s-Charakter der Eigenfunktion des Radikal-Elektrons auf ca. 1%. Gilliam, Walter und Cohen¹¹⁾ schließen bei den Triarylamminiumsalzen sogar auf einen erheblichen Anteil s-Charakter des ungepaarten Elektrons und auf eine entsprechend merkliche Abweichung der Bindungen am Zentralatom von der sp^2 -Bastardisierung und damit von der ebenen Lage dieser drei Bindungen. Dieser letzte Schluß geht jedoch nach Ansicht des Referenten etwas zu weit; eine Beimischung von der Größenordnung von 1% s-Charakter dürfte wohl auch für diese Verbindungen ausreichen. Gegen eine erhebliche Abweichung von der sp^2 -Bastardisierung der Bindungen sprechen sowohl sterische Gesichtspunkte als auch die Tatsache, daß die zur Stabilisierung des Systems notwendige Resonanzenergie bei ebener Lage ein Maximum hat.

Untersucht man gewöhnliches Triphenylmethyl mit einer Apparatur von höchstem Auflösungsvermögen, so erhält man nach H. S. Jarret und G. J. Sloan⁷⁾ 18–21 Gruppen von je vier Linien, die offenbar auf der Kopplung des Radikal-Elektrons mit den Protonenspins beruhen und noch nicht vollständig erklärt sind. Eine entsprechende

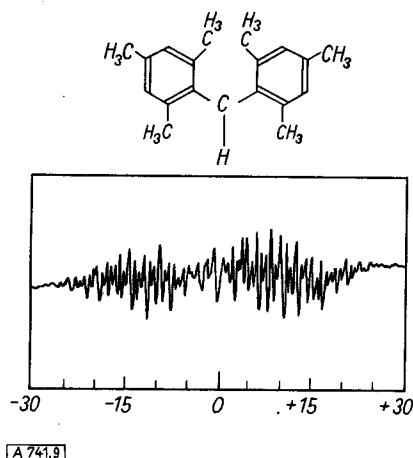


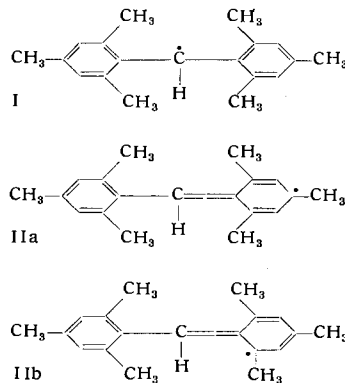
Bild 9

Elektronenresonanz-Spektrum von Dimesitylmethyl nach Jarret und Sloan⁷⁾

¹³⁾ S. I. Weissman u. J. C. Snowden, J. Amer. chem. Soc. 75, 503 [1953].

¹⁴⁾ E. Hückel, Z. Physik 83, 632 [1933].

Untersuchung des Dimesitylmethyls ergab zwei Gruppen von vielen Einzellinien (Bild 9), wobei die beiden Gruppen offenbar durch Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem Spin des Methyl-Protons entstehen. Eine genauere Deutung der Einzellinien würde in diesem Fall eine Abschätzung des statistischen Gewichts der Grenzstruktur I im Verhältnis zu Strukturen von der Art IIa oder IIb gestatten. Qualitativ kann man aus Bild 9 ablesen, daß die Elektronendichte des Radikal-Elektrons am Zentralatom bei weitem am größten ist, daß also die Grenzstruktur I gegenüber allen anderen möglichen stark bevorzugt ist, in Übereinstimmung mit den Berechnungen von E. Hückel¹⁴⁾.



3. Diphenyl-pikryl-hydrazyl

Das als Standardsubstanz so beliebte 1,1-Diphenyl-2-pikryl-hydrazyl (Goldschmidtsches Radikal, im folgenden kurz „Hydrazyl“) wurde besonders eingehend bearbeitet. Untersuchungen der Hyperfeinstruktur an verdünnten Lösungen wurden von drei Arbeitsgruppen, von C. A. Hutchison, R. G. Pastor und A. C. Kowalski¹⁵⁾, von H. S. Jarret¹⁶⁾ und von C. Kikuchi und V. W. Cohen¹⁷⁾ ausgeführt. Es ergab sich eine Aufspaltung in fünf äquidistante Linien von etwa 10 Oe Abstand, wobei die mittlere am stärksten und die beiden äußeren am schwächsten waren. Bei einem sehr ähnlichen Radikal, dem Pikryl-N-aminocarbazyl (kurz „Carbazyl“), das sich nur durch eine Bindung zwischen den beiden Phenyl-Ringen vom Hydrazyl unterscheidet, wurden sieben Linien gefunden. Jarret untersuchte schließlich noch ein drittes Radikal, bei dem eine der o-ständigen NO_2 -Gruppen durch eine SO_3 -Gruppe ersetzt war, und fand neun Linien.

Die beobachteten Hyperfeinstrukturen lassen sich vollständig durch die Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den Kernspins der beiden Stickstoff-Atome erklären. Die Kopplung mit einem ^{14}N -Kern, $I = 1$, sollte zu drei Linien und mit zwei ^{14}N -Kernen im allgemeinen Fall zu neun Linien führen. Zu einem detaillierteren Verständnis gelangt man, wenn man nach Kikuchi und Cohen zwischen dem Radikal-Elektron und den beiden Stickstoff-Kernen I_1 und I_2 zwei Kopplungsparameter a_1 bzw. a_2 einführt. Die Term aufspaltung als Funktion des Verhältnisses a_1/a_2 mit den magnetischen Quantenzahlen m_{I_1} und m_{I_2} als Parameter ist in Bild 11 aufgetragen. Man ersieht daraus, daß im allgemeinen 9 Terme vorhanden sind, die sich jedoch im speziellen Fall $a_1 = 2a_2$ auf 7 und für $a_1 = a_2$ auf 5 Terme reduzieren. Für diesen letzten Fall z. B. erhält man mit den Auswahlregeln $\Delta m_{I_1} = 0$ und $\Delta m_{I_2} = 0$ fünf Linien mit einem Intensitätsverhältnis wie 1:2:3:2:1.

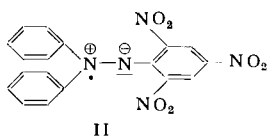
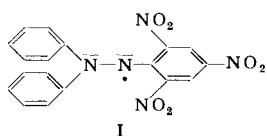
¹⁵⁾ C. A. Hutchison, R. C. Pastor u. A. C. Kowalski, J. chem. Physics 20, 534 [1952].

¹⁶⁾ H. S. Jarret, ebenda 21, 761 [1953].

¹⁷⁾ C. Kikuchi u. V. W. Cohen, Physic. Rev. 93, 394 [1954].

Aus diesen Ergebnissen können folgende Schlüsse auf die Elektronenverteilung in den untersuchten Molekeln gezogen werden: 1.) Die Elektronendichte bzw. Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons erstreckt sich nicht auf die ganze Molekel, sondern bleibt hauptsächlich auf die beiden N-Atome konzentriert. In der Sprache der Valenzstrukturen bedeutet dies, daß die beiden Grenzstrukturen I und II im Grundzustand gegenüber allen anderen denkbaren, die das Radikal-Elektron an den C-Atomen der Benzol-Ringe enthalten, ganz wesentlich bevorzugt sind. Wenn das nämlich nicht der Fall wäre, müßten auf Grund der Kopplung mit den Protonen viel mehr Linien vorhanden sein.

2.) Beim Carbazyl ist das Radikal-Elektron unsymmetrisch auf die beiden Stickstoff-Atome verteilt, die Elektronendichte ist an dem einen etwa doppelt so groß wie an dem anderen. Dabei ließe sich aus diesem Versuch nur durch Einbau des seltenen Isotops ^{15}N an einer definierten Stelle in der Molekel bestimmen, an welchem N-Atom die Elektronendichte des ungepaarten Elektrons größer ist. Beim Hydrazyl dagegen ist das Radikal-Elektron symmetrisch auf die beiden N-Atome verteilt, die beiden mesomeren Grenzstrukturen I und II haben im Grundzustand etwa das gleiche statistische Gewicht.



Diese überraschende Tatsache, daß die polare Struktur II das gleiche statistische Gewicht besitzt wie die unpolare I ist durch die Elektronen-anziehende Wirkung der NO_2 -Gruppen bedingt.

Kikuchi und Cohen¹⁷⁾ untersuchten auch Einkristalle von Hydrazyl und Carbazyl. Es ergab sich eine Anisotropie des g-Faktors. In Abhängigkeit von der Orientierung der Kristallachsen zum äußeren Feld H_0 verschob sich die Lage der Resonanz bei einer Feldstärke von ca. 8000 Oe um etwa 6 Oe beim Carbazyl und um etwa 3,6 Oe beim Hydrazyl; die Größe dieser Verschiebung war der äußeren Feldstärke H_0 proportional. Die Autoren zogen daraus den Schluß, daß die Anisotropie des g-Faktors wahrscheinlich auf die anisotrope Suszeptibilität der Benzol-Ringe zurückzuführen ist. Demnach müßte eine Orientierung der Ringebenen senkrecht zum H_0 -Feld ein Maximum des diamagnetischen Zusatzfeldes und damit eine maximale Verschiebung der Resonanz zu hohen Feldstärken ergeben. Zu einer genauen Prüfung dieser sehr plausiblen Vorstellung wäre eine Strukturanalyse der Elementarzellen der Einkristalle notwendig.

4. Verschiedene Beispiele

Außer den oben genannten Substanzen wurden zahlreiche andere paramagnetische Verbindungen vermessen. Viele kompliziertere Linienstrukturen konnten noch nicht vollständig gedeutet werden, so z. B. die 13 Triplets, insgesamt 39 Linien, die S. I. Weissman¹⁸⁾ an Wursters Blaupercchlorat fand. W. G. Nielsen und G. K. Fraenkel¹⁹⁾ konnten Elektronenresonanz am Bianthron oberhalb etwa 200 °C sowohl in fester Form als auch in Lösung nachweisen. Bianthron zeigt bekanntlich sowohl Thermochromie²⁰⁾ als auch Photochromie²¹⁾. Da Nielsen und Fraenkel keine quantitativen Angaben machen und da der photo-

chrome Zustand bisher noch nicht auf Elektronenresonanz untersucht wurde, scheint die Frage nach der Natur dieser beiden Zustände noch nicht endgültig geklärt zu sein.

Ein interessantes Resultat erhielten C. Pastor und J. Turkevich²²⁾ bei der Untersuchung der Elektronenresonanz von Additionsverbindungen von Kalium an verschiedene aromatische Ringsysteme wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, usw. Sie fanden einen linearen Zusammenhang zwischen der Linienbreite der Elektronenresonanz und der Resonanzenergie der aromatischen Verbindung in dem Sinne, daß mit zunehmender Resonanzenergie die Linienbreite abnimmt. Dieser Effekt könnte darauf beruhen, daß mit zunehmender Anzahl der π -Elektronen in der Molekel die Austausch-Wechselwirkung zwischen ihnen und damit die Austausch-Verschärfung (vgl. oben) zunimmt. Wenn sich dieses Ergebnis bestätigt, so hätte man damit ein Mittel, die Resonanzenergie unbekannter Verbindungen relativ zu einer bekannten direkt experimentell zu messen.

Neuerdings haben verschiedene Autoren damit begonnen, auch diamanetische Verbindungen der Untersuchung mittels Elektronenresonanz zugänglich zu machen, indem sie durch Bestrahlung der untersuchten Substanzen mit energiereichen Strahlen künstlich Radikalzentren herstellten. Diese experimentelle Methodik steht noch im Anfang ihrer Entwicklung; als Beispiel dafür sollen hier die Messungen von W. B. Ard, H. Shields und W. Gordy²³⁾ an Röntgen-bestrahltem Polyfluoräthylen besprochen werden. Sie erhielten bei frisch bestrahlten Proben oder bei solchen, die nach der Bestrahlung im Vakuum oder in einer Stickstoff-Atmosphäre aufbewahrt wurden, eine Aufspaltung der Elektronenresonanz in acht Linien. Sie führen dies auf Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den Kernspins von sieben Fluor-Atomen (^{19}F , $I = 1/2$, vgl. unten), wahrscheinlich durch Wechselwirkung mit den p-Elektronenpaaren der Fluor-Atome, zurück. In Luft oder Sauerstoff aufbewahrte Proben dagegen besitzen außer den genannten Linien noch eine weitere etwa in der Mitte, die mit der Zeit zunimmt; zwei Wochen nach der Bestrahlung wurde nur noch diese zentrale Linie beobachtet. Die Ursache für dieses merkwürdige Verhalten scheint darin zu liegen, daß durch die Bestrahlung C-C-Bindungen aufgebrochen werden und sich wegen der Kontraktion der Ketten nicht wieder schließen können. In die so entstehenden Löcher scheint O_2 einzudringen und das ungepaarte Elektron irgendwie festzulegen; dieser Sauerstoff scheint für die zentrale Resonanzlinie verantwortlich zu sein. Um diese ziemlich verwickelten Verhältnisse im einzelnen zu klären, sind wohl noch weitere Untersuchungen notwendig.

Gordy, Shields und Ard²⁴⁾ haben auch begonnen, biologisches Material nach Röntgenbestrahlung auf Elektronenresonanz zu untersuchen; bis jetzt liegen Meßresultate an Proteinen und Aminosäuren vor. Zum Unterschied von Elektronenresonanz-Messungen an diesen durch Bestrahlung künstlich hervorgerufenen Radikalen haben J. Commoner, J. Townsend und G. E. Pake²⁵⁾ natürlich vorkommende Radikale in verschiedenem biologischem Material entdeckt. Ihre vorläufigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß freie Radikale bei den Stoffwechsel- und Wachstumsvorgängen eine Rolle spielen. Auch ein Zusammenhang mit der Photosynthese scheint zu bestehen; es zeigte sich, daß die Radikalkonzentration in Blättern davon abhängig ist, mit wieviel Licht die Blätter

¹⁸⁾ S. I. Weissman, J. chem. Physics 22, 1135 [1954].

¹⁹⁾ W. G. Nielsen u. K. G. Fraenkel, ebenda 21, 1619 [1953].

²⁰⁾ H. Mayer, Mh. Chem. 30, 175 [1909].

²¹⁾ Y. Hirschberg, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 231, 903 [1950].

²²⁾ C. Pastor u. J. Turkevich, J. chem. Physics 23, 1731 [1955].

²³⁾ W. B. Ard, H. Shields u. W. Gordy, ebenda 23, 1727 [1955].

²⁴⁾ Dieselben, Proc. nat. Acad. Sci. USA 41, 983, 996 [1955].

²⁵⁾ J. Commoner, J. Townsend u. G. E. Pake, Nature [London] 174, 687 [1954].

in den letzten Stunden vor der Messung bestrahlt worden sind. Obwohl bisher nur einige wenige orientierende Versuche vorliegen, gewinnt man doch den Eindruck, daß gerade auf diesem Gebiet noch viel von Untersuchungen mittels Elektronenresonanz zu erwarten ist.

II. Kern-magnetische Resonanz (KMR)

A. Allgemeine Grundlagen

Die kern-magnetische Resonanz wurde 1946 etwa gleichzeitig von *E. M. Purcell*²⁶⁾ und *F. Bloch*²⁷⁾ entdeckt. Beide erhielten dafür den Nobelpreis für Physik des Jahres 1952.

1. Vergleich mit der Elektronenspin-Resonanz

Die Vorgänge sind im Prinzip einander qualitativ sehr ähnlich. Ein Atom-Kern mit dem Spin I kann sich auf Grund der Richtungsquantelung nur in $2I + 1$ Winkeln zu einem äußeren, homogenen Magnetfeld H_0 einstellen, wobei die magnetische Quantenzahl m_I alle Werte von $I, I-1, \dots, -I$ annimmt. Diesen $2I + 1$ Einstellungsmöglichkeiten entsprechen ebenso viele äquidistante Energieniveaux mit der Energiedifferenz ΔE . Fügt man noch ein zweites hochfrequentes Magnetfeld H_1 senkrecht zum Gleichfeld H_0 hinzu, so werden durch dieses magnetische Dipolübergänge mit der Auswahlregel $\Delta m_I = \pm 1$ zwischen den einzelnen Energieniveaux induziert, wenn die Frequenz ν des H_1 -Feldes der Bedingung $h\nu = \Delta E$ genügt.

Quantitativ ergeben sich sehr erhebliche Unterschiede zwischen der kern-magnetischen Resonanz und der Elektronenresonanz, die vor allem darauf beruhen, daß die magnetischen Momente der Kerne sehr viel kleiner sind als dasjenige des Elektrons; sie liegen in der Größenordnung eines Kern-Magnetons, das sich vom Bohrschen Magneton

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2M_K c} \quad (5)$$

durch die um den Faktor 1836 größere Protonenmasse im Nenner unterscheidet. Im übrigen sind die Bezeichnungen ganz analog den für Elektronen geschilderten, die dem Spin I entsprechende maximale Projektion des magnetischen Momentes auf die Richtung des äußeren Feldes beträgt

$$\mu_I = g_I \cdot I \cdot \mu_K \quad (6)$$

wobei g_I der Kern-g-Faktor des betreffenden Kernes mit dem Spin I genannt wird.

Die Energie der den verschiedenen möglichen Quantenzahlen m_I entsprechenden Niveaux beträgt demnach

$$E_{m_I} = -m_I g_I \mu_K H_0 \quad (7)$$

und die Resonanzbedingung für die Frequenz ν des H_1 -Feldes, bei der magnetische Dipolübergänge induziert werden, ergibt sich zu

$$h\nu = \Delta E = g_I \mu_K H_0 \quad (8)$$

(8) schreibt man unter Verwendung von (6) auch häufig in der Form:

$$h\nu = \Delta E = \frac{\mu_I}{I} H_0 \quad (8a)$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte in (8) sieht man leicht, daß bei einer äußeren Feldstärke H_0 von 10^4 Oe die Resonanzfrequenz ν für die meisten Kerne in dem gut zugänglichen Hochfrequenzgebiet von etwa 1–50 MHz liegt.

Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen kern-magnetischer Resonanz und Elektronenresonanz besteht in der

sehr viel geringeren Wechselwirkung mit der Umgebung. Ein der Spin-Bahn-Kopplung entsprechender Mechanismus fehlt ganz und die magnetische Dipol-Dipol-Kopplung zwischen Kernen ist wegen der kleineren magnetischen Momente um etwa den Faktor 10^6 kleiner als bei Elektronen. Die Kerne sind durch die Elektronenhülle von der „Außenwelt“ abgeschirmt und so wenig an das Molekülgerüst gekoppelt, daß sie weitgehend unbeeinflusst durch die Wärmebewegung um die Achse des äußeren Magnetfeldes präzedieren. Sie verhalten sich ähnlich wie ein Kreisel-Kompaß in einem schlingenden Schiff. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei Kernen mit dem Spin $I \geq 1$, die durch ihr elektrisches Kernquadrupol-Moment (vgl. unten) an inhomogene elektrische Felder in der Molekül gekoppelt sind; solche Kerne sollen für die folgenden Betrachtungen ausgeschlossen sein.

Infolge der geringen Wechselwirkung mit der Umgebung können bei Kern-Resonanzen so lange Relaxationszeiten auftreten, daß durch die eingestrahlte Hochfrequenzenergie eine angenähert gleiche Besetzung der Energieniveaux hervorgerufen wird. Die Empfindlichkeit kann dadurch stark herabgesetzt werden und sogar unter die Nachweisgrenze rücken.

2. Kern-Resonanzabsorption und Kern-Induktion

Das Meßprinzip der Kern-Resonanzabsorption von *Purcell* ist dasselbe wie es für die Elektronenresonanz beschrieben wurde; die Energie-Abgabe an das Spin-System durch das hochfrequente H_1 -Feld wird in Form einer Absorptionskurve gemessen. *Bloch* schlug einen anderen Weg ein. Zum Verständnis seines Gedankenganges ist es zweckmäßig, die Vorgänge bei der kern-magnetischen Resonanz in einer etwas anderen, mehr klassisch-makroskopischen Weise zu betrachten.

Im Moment des Einschaltens des äußeren Feldes H_0 sind die Spins auf alle $2I + 1$ möglichen Richtungen gleichmäßig verteilt, die Besetzung aller Energieniveaux ist die gleiche, die makroskopische Magnetisierung $M = 0$. Im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung dagegen gehorcht die Besetzung der einzelnen Energieniveaux dem Verteilungssatz von *Boltzmann*, d. h. die Spin-Richtung mit kleinem Winkel gegen das äußere Feld H_0 sind häufiger als diejenigen mit großem Winkel, die Komponente der Magnetisierung M_z in Richtung des H_0 -Feldes hat einen endlichen Wert, $M_z \neq 0$. Alle Kernspins präzedieren mit der gleichen *Larmor*-Frequenz ν , jedoch mit statistisch verteilter Phase um die Feldrichtung; infolgedessen verschwinden die resultierenden Komponenten der Magnetisierung senkrecht zu H_0 , $M_x = 0$ und $M_y = 0$.

Als nächster Schritt soll die Wirkung des hochfrequenten H_1 -Magnetfeldes auf dieses präzedierende Spin-System betrachtet werden. Man denkt sich zu diesem Zweck das magnetische Wechselfeld in zwei entgegengesetzt zueinander rotierende Komponenten zerlegt, wobei nur diejenige zur Wirkung gelangt, deren Drehsinn mit demjenigen der *Larmor*-Präzession übereinstimmt. Diese Wirkung ist eine zweifache: einmal wird, wie schon bei der Elektronenresonanz dargelegt, durch Abgabe von Energie an das Spinsystem die *Boltzmann*-Verteilung in Richtung auf eine Gleichverteilung verschoben, der Wert von M_z verkleinert, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen *Boltzmann*- und Gleichverteilung einstellt, dessen genaue Lage von dem Verhältnis der Intensität des H_1 -Feldes zum Wirkungsgrad des Relaxationsmechanismus abhängt. Zweitens wird die rein statistische Verteilung der Phasen der präzedierenden Spins aufgehoben; als Resultat davon entsteht eine Komponente der Magnetisierung in der

²⁶⁾ *E. M. Purcell, H. C. Torrey u. R. V. Pound, Physic. Rev. 69, 37 [1946].*

²⁷⁾ *F. Bloch, W. W. Hansen u. M. E. Packard, ebenda 69, 127 [1946].*

xy-Ebene, die mit der Frequenz ν des H_1 -Feldes um die Achse des H_0 -Feldes rotiert. Bloch brachte nun noch eine Empfänger-Spule an, deren Achse senkrecht auf dem H_0 -Feld und ebenfalls senkrecht auf dem hochfrequenten H_1 -Feld und damit auch auf der Achse der dieses H_1 -Feld erzeugenden Senderspule steht. In dieser Empfängerspule wird durch die rotierende xy-Komponente der Magnetisierung eine hochfrequente Spannung induziert, die verstärkt und gleichgerichtet zum Nachweis der Kernresonanz dient. Dieses Meßprinzip ist der Grund für die von Bloch eingeführte Bezeichnung „Kern-Induktion“.

3. Relaxationszeiten

Der Übergang von der beim Einschalten des äußeren Gleichfeldes H_0 vorhandenen Gleichverteilung zur Boltzmann-Verteilung, also der Aufbau der z-Komponente der Magnetisierung, geschieht mit einer für jeden Kern und seine Umgebung charakteristischen Zeitdauer. Ein Maß dafür ist die Relaxationszeit T_1 , die durch folgende Beziehung definiert wird,

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (9)$$

wobei M_0 die der absoluten Temperatur der Probe entsprechende Gleichgewichtsmagnetisierung bedeutet. T_1 wird „longitudinale“ Relaxationszeit genannt, weil sie ein Maß für den zeitlichen Aufbau der Längsmagnetisierung in Richtung des äußeren H_0 -Feldes darstellt, oder „Spin-Gitter“-Relaxationszeit, weil sie von der Kopplung zwischen der Energie des Spinsystems und der thermischen Energie der Umgebung abhängt.

Den Mechanismus dieser Kopplung kann man verstehen, wenn man sich überlegt, daß sich das durch die thermische Bewegung der Nachbardipole hervorgerufene magnetische Rauschen nach Fourier in ein kontinuierliches Spektrum zerlegen läßt. Derjenige Teil dieses Spektrums, der mit der Larmor-Frequenz der betreffenden Kerne übereinstimmt, kann magnetische Dipolübergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus unter Umwandlung der dabei frei werdenden Energie in Wärme-Energie induzieren. Er bestimmt damit (bei Ausschluß von paramagnetischen Verbindungen und Kernen mit elektrischen Quadrupolmomenten, vgl. S. 737) die Größe von T_1 .

Im vorstehenden Abschnitt hatten wir gesehen, daß durch das hochfrequente H_1 -Feld eine rotierende Komponente der Magnetisierung in der x,y-Ebene hervorgerufen wird, die man als Quermagnetisierung bezeichnet. Beim Abschalten des H_1 -Feldes wird diese Quermagnetisierung mit einer charakteristischen 2. Relaxationszeit T_2 wieder abgebaut, die folgendermaßen definiert ist:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}; \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (10)$$

T_2 wird wegen ihrer Beziehung zur Quermagnetisierung auch „transversale“-Relaxationszeit genannt oder aber „Spin-Spin“-Relaxationszeit, weil ihre Größe hauptsächlich von der magnetischen Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den Spins der beteiligten Kerne abhängt.

Zu T_2 tragen mehrere verschiedene Prozesse bei. Einmal wirkt sich ein endliches T_1 auch auf T_2 aus, da jeder Übergang zwischen den verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten der Kernspins auch zum Abbau der Quermagnetisierung beiträgt. Außerdem stören die folgenden beiden Effekte die Phasenbeziehungen zwischen den präzedierenden Spins und bewirken dadurch eine Verkleinerung der Quermagnetisierung, ohne die Längsmagnetisierung zu beeinflussen.

1.) Am Ort jeden Kernes kommt zu dem äußeren H_0 -Feld noch ein mehr oder weniger großes Zusatzfeld, das von den z-Komponenten der benachbarten magnetischen Dipole herrührt. Das resultierende Lokalfeld und damit nach (8) die Larmor-Präzessionsfrequenz ist also von Kern zu Kern kleinen Schwankungen unterworfen; diejenigen Kerne die ein größeres Lokalfeld „sehen“, präzedieren schneller, laufen den anderen davon und stören so die Phasenbeziehungen.

2.) Infolge der Kopplung der magnetischen Dipole untereinander kann bei gleichen Kernen der i-te Kern einen magnetischen Dipolübergang $\Delta m_i = +1$ machen, wenn gleichzeitig der j-te Kern einen ebensolchen mit $\Delta m_j = -1$ ausführt. Dabei bleibt die relative Besetzung der einzelnen Energieniveaus und damit die Längsmagnetisierung M_z unverändert, wohl aber werden die Phasenbeziehungen verändert und damit die Quermagnetisierung abgebaut.

Diese beiden zuletzt geschilderten Vorgänge, die nur durch Störung der Phasenbeziehungen zwischen den präzedierenden Spins zum Abbau der Quermagnetisierung beitragen, ohne die Energie des Spinsystems zu beeinflussen, hat man auch in einer besonderen Relaxationszeit T_2' zusammengefaßt und dieser den sehr anschaulichen Namen „Phasengedächtniszeit“ gegeben. Zwischen T_1 , T_2 und T_2' besteht folgende Beziehung²⁸⁾:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1} \quad (11)$$

Aus (11) folgt, daß T_2 höchstens von gleicher Größenordnung sein kann wie T_1 , nämlich dann, wenn die Phasengedächtniszeit $T_2' \gg T_1$ ist. Dies ist der Fall bei hohen Temperaturen, in Gasen und Flüssigkeiten nicht zu großer Viskosität, weil in diesen Fällen die zu T_2' beitragenden Effekte durch die schnelle Wärmebewegung herausgemittelt werden; als grober Anhalt hierfür sei $T_1 \sim T_2 \sim 10^{-2}$ sec angegeben. In festen Körpern dagegen kann T_1 sehr große Werte annehmen, weil die Gitterschwingungen zu schnell sind und nur eine verschwindend geringe Fourier-Komponente in der Larmor-Frequenz besitzen; T_1 -Werte von 10^2 sec und mehr sind keine Seltenheit. Die Phasengedächtniszeit T_2' und damit die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 sind dagegen bei festen Körpern meist sehr kurz; als ungefähre Anhalt möge $T_2 \sim T_2' \sim 10^{-4}$ sec dienen.

4. Linienbreiten

Die Relaxationszeit T_2 steht in sehr engem Zusammenhang mit den Linienbreiten der kern-magnetischen Resonanz. T_2 ist ja ein Maß für die Lebensdauer der beteiligten Energieniveaus; diese Lebensdauer bestimmt zusammen mit der Heisenbergschen Unschärfe-Relation die natürliche Linienbreite, die jedoch in vielen Fällen so klein ist, daß sie mit den existierenden experimentellen Hilfsmitteln gar nicht gemessen werden kann; sie liegt oft unter der sogen. „Apparatebreite“ von ca. 1 Hz., auf die in Abschnitt B eingegangen wird. Es gibt jedoch verschiedene Effekte, die zu einer Verbreiterung der Linien bis auf einige kHz führen. Eine Ursache dieser Verbreiterung kann in dem Vorhandensein von unaufgelösten Feinstrukturen liegen; das Zustandekommen solcher Feinstrukturen wird in Abschnitt C näher behandelt. Die wichtigste Ursache für die Verbreiterung ist jedoch die magnetische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Dipolen. Wie vorstehend bei der Darstellung der Faktoren, die zu der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 beitragen, erwähnt wurde, setzt sich das auf die einzelnen Kerne wirkende Lokalfeld aus dem

²⁸⁾ H. Kopfermann: Kernmomente; Akad. Verlagsges. Frankfurt/M. 1956, S. 299.

äußeren Magnetfeld H_0 und einem Zusatzfeld zusammen, das durch die benachbarten magnetischen Kerndipole hervorgerufen wird. Infolge der kleinen Unterschiede dieses Zusatzfeldes von Kern zu Kern schwankt auch die *Larmor*-Frequenz und damit die Lage der Resonanzlinie etwas.

Die auf dieser magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruhenden Linienbreite liegt bei festen Körpern in der Größenordnung von kHz. Bei Flüssigkeiten und Gasen wird dieser Effekt durch die Temperaturbewegung herausgemittelt. Infolge der relativ zu der Dauer eines Umlaufs der *Larmor*-Präzession sehr schnellen Umorientierung der einzelnen Molekeln ändert sich auch dauernd das Lokalfeld; die Kerne verhalten sich dann so, als ob sie sich in einem konstanten mittleren Feld befänden. Man erhält deshalb in Lösungen meist außerordentlich kleine Linienbreiten, die nur durch die Apparatebreite bestimmt werden.

Aus dem hier gesagten folgt unmittelbar eine wichtige Anwendung der kern-magnetischen Resonanz. In vollständig eingefrorenen Festkörpern ist die Resonanzlinie sehr breit. Erhöht man die Temperatur, so ergibt sich an den Temperaturpunkten eine Verschmälerung der Linie, bei denen innere Freiheitsgrade aufgetaut werden und einzelne Gruppen oder ganze Molekeln zu rotieren beginnen. Darüber wird in Abschnitt C weiter eingehend berichtet.

B. Experimentelle Methodik

Die experimentelle Anordnung zur Aufnahme einer Kernresonanzabsorptionskurve ist im Prinzip einer Elektronenresonanz-Apparatur sehr ähnlich, wie man aus dem in Bild 10

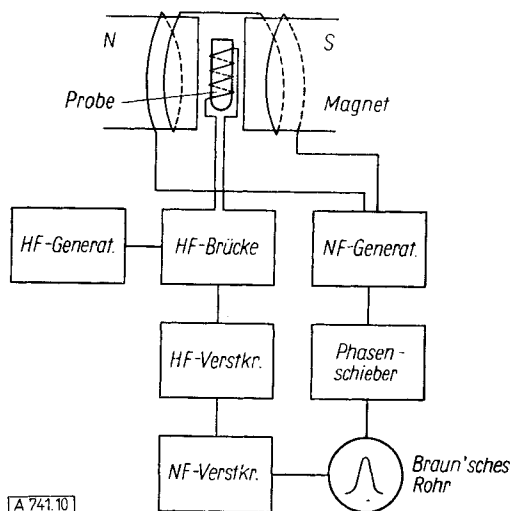


Bild 10

Blockdiagramm eines Kern-magnetischen-Resonanz-Spektrographen nach der *Purcell*-Methode

dargestellten Block-Diagramm erkennt. Der Hauptunterschied ist durch den Frequenzbereich gegeben; man benötigt nicht die Schaltelemente der Mikrowellentechnik wie Klystrons, Wellenleiter, Hohlraumresonatoren usw., sondern kann mit normalen Elektronenröhren, Spulen und Kondensatoren arbeiten. Obwohl eine Modulation des Hochfrequenzgenerators prinzipiell möglich ist, moduliert man auch bei der kern-magnetischen Resonanz häufig das statische Magnetfeld H_0 und gibt dementsprechend Linienbreiten in Oe an. Auch bei der kern-magnetischen Resonanz stellt die Fläche unter der Absorptionskurve ein Maß für die Anzahl der an der Resonanz beteiligten Kernspins dar. Alles bei der Elektronenresonanz über Stei-

gerung der Empfindlichkeit, Rauschen, Schmalbandverfahren usw. Gesagte gilt sinngemäß auch für die kern-magnetische Resonanz.

Ein wesentlicher Unterschied ergibt sich aus der bei Flüssigkeiten und Lösungen gegenüber der Elektronenresonanz viel geringeren Linienbreite. Das äußerste, was bisher erreicht ist, sind Linienbreiten von $\frac{1}{2}$ Hz bei einer Resonanzfrequenz von ca. 40 MHz, also ein Faktor $1:10^8$. Das erfordert eine zeitliche Konstanz und Homogenität im Bereich der Probe (Größenordnung 1 cm^3) von 10^{-8} , d. h. $\frac{1}{10}$ mOe bei einer Gesamtfeldstärke von 10^4 Oe! Solche Homogenitäten erhält man nur bei Verwendung von besonderem fehlerfreiem Material und mit Pohlschuhdurchmessern von 30 cm und mehr bei einem Pohlschuhabstand von 3–5 cm. Die zeitliche Konstanz kann man durch Verwendung eines Permanentmagneten erreichen; in diesem Fall ist es jedoch wegen der Temperaturabhängigkeit der Feldstärke (0,02% pro °C) unerlässlich, in einem thermokonstanten Raum zu arbeiten. Außerdem ist ein Permanentmagnet ungünstig, wenn man noch unbekannte Strukturen der Resonanzlinien untersuchen will, da sich die beiden möglichen Hauptursachen für das Auftreten solcher Strukturen am einfachsten dadurch unterscheiden lassen, daß die eine der Feldstärke H_0 proportional und die andere unabhängig von H_0 ist (vgl. Abschnitt C). Bei einem Elektromagneten ist die übliche elektronische Stabilisierung der Stromstärke nicht ausreichend. Die beste Stabilisierung erreicht man, wenn man außer der zu untersuchenden Probe noch eine solche mit Wasser in das Magnetfeld bringt und die Protonenresonanz über geeignete elektronische Verstärkeranordnungen zur Steuerung des Magnetstromes benutzt. Diese Anordnung hat auch den Vorteil, daß man durch Messung der Resonanzfrequenz des Protons auch die magnetische Feldstärke H_0 nach (8) viel genauer als mit irgendeiner anderen Methode messen kann, da das magnetische Moment des Protons in verschiedenen Laboratorien mit großer Präzision bestimmt worden ist ($\mu_{\text{IP}} = 2,79277 \mu_{\text{K}}$).

Bei der *Bloch*-schen Anordnung der Kern-Induktion mit gekreuzter Empfänger- und Senderspule ergeben sich noch einige besondere experimentelle Probleme. Die durch direkte Induktion in der Empfängerspule erzeugte Spannung soll von der gleichen Größenordnung sein wie das Kernsignal und sich nach Amplitude und Phase regeln lassen. Dazu genügt nicht eine einfache Drehung der Spulen gegeneinander, da schon eine Abweichung von der senkrechten Stellung von einem kleinen Bruchteil eines Grades eine viel zu große Spannung in der Empfängerspule induzieren würde. Die Einstellung des Kopplungsgrades läßt sich am besten mit Hilfe eines sogen. Trimmers bewerkstelligen.

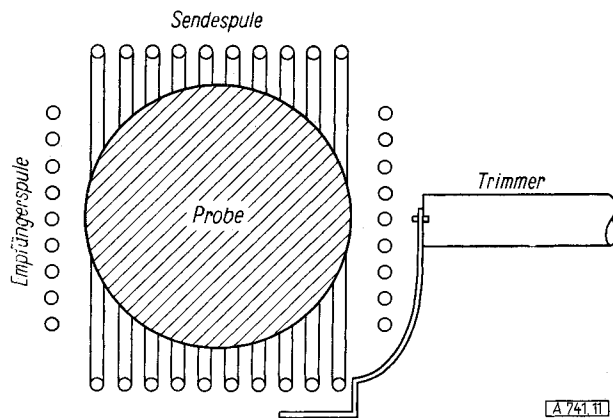


Bild 11

Hochfrequenzkopf einer *Bloch*-schen Kerninduktionsapparatur²⁹⁾

Dieser besteht aus einem halbkreisförmigen Kupferblech, das um die Achse der Senderspule drehbar angeordnet ist und eine Beeinflussung des magnetischen Flusses in der Senderspule und damit eine Regulierung der Spannung in der Empfängerspule bis auf 0 gestattet. Der Hochfrequenzkopf einer Kerninduktionsapparatur ist in Bild 11 dargestellt²⁹⁾.

Ein nach der Methode der Kerninduktion arbeitendes kern-magnetisches Resonanz-Spektrometer mit Magnet und allem Zubehör ist bereits im Handel erhältlich bei der Firma Varian Ass. (Preis etwa 40000 Dollar).

C. Anwendungsbeispiele

Bei der Betrachtung der Anwendung der kern-magnetischen Resonanz ist es nützlich, sich zu überlegen, welche Atomkerne zu derartigen Untersuchungen geeignet sind. An Kernen mit dem Spin $I = 0$ kann natürlich keine kern-magnetische Resonanz gemessen werden; dazu gehören einige für die Chemie besonders wichtige Atomkerne wie ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S . Am eingehendsten ist die kern-magnetische Resonanz von ^1H , ^{19}F und ^{31}P untersucht, die alle den Spin $I = \frac{1}{2}$ und einen relativ großen Kern-g-Faktor haben; aber auch zahlreiche andere Kerne besitzen einen von 0 verschiedenen Spin und sind daher zu kern-magnetischen Resonanz-Messungen grundsätzlich geeignet, so z. B. Stickstoff, die Halogene und die Alkalimetalle. Ausführliche Tabellen findet man bei H. Kopfermann³⁰⁾ und N. F. Ramsey³¹⁾. Auch im Falle des Kohlenstoffs und Sauerstoffs kann man sich helfen, wenn man die seltenen Isotope ^{13}C ($I = \frac{1}{2}$) bzw. ^{17}O ($I = \frac{5}{2}$) anreichert. Die Empfindlichkeit der kern-magnetischen Resonanz-Apparaturen konnte bereits so weit gesteigert werden, daß es möglich war, Untersuchungen an ^{17}O ohne künstliche Anreicherung dieses Isotops auszuführen³²⁾, obwohl dessen natürliche Häufigkeit nur 0,04% beträgt.

1. Chemische Verschiebung

Mit zunehmender Verbesserung des Auflösungsvermögens der Apparaturen durch Herabsetzen der Apparatebreite ergaben sich kleine Verschiebungen der Resonanzlinie desselben Kernes, je nachdem in welcher Molekel bzw. an welcher Stelle in der Molekel er eingebaut war. Diese

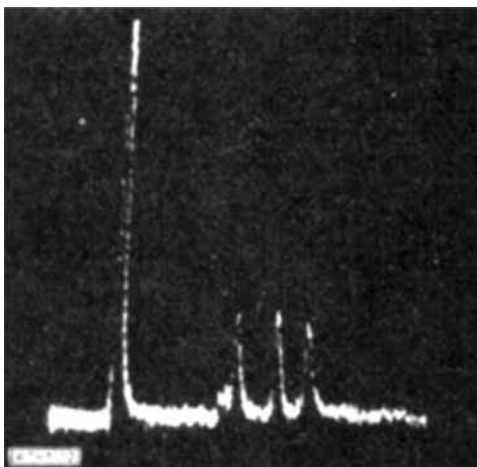


Bild 12

Oszillogramm des Kernresonanz-Spektrums von ^{19}F in Trifluormethyl-2,4,5-trifluorbenzol nach Gutowsky³³⁾. Gesamte horizontale Ablenkung entspricht etwa 1 Oe. Zuordnung der Linien s. Text

²⁹⁾ Ref. 28 S. 285.

³⁰⁾ Ref. 28 S. 437 ff.

³¹⁾ N. F. Ramsey: Nuclear Moments; J. Wiley and Sons, New York 1953, S. 78 ff.

³²⁾ H. E. Weaver, B. M. Tolbert u. R. C. LaForce, J. chem. Physics 23, 1956 [1955].

Erscheinung wird „chemische Verschiebung“ genannt; ein Beispiel dafür gibt die kern-magnetische Resonanz-Messung des ^{19}F -Kernes in Trifluormethyl-2,4,5-trifluorbenzol von H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. McGarvey und L. H. Meyer³³⁾, die in Bild 12 dargestellt ist. Das auf der Abszisse aufgetragene Magnetfeld nimmt über die ganze Bildbreite von links nach rechts um etwa 0,9 Oe zu. Die starke Linie ganz links läßt sich den drei Fluor-Atomen der Methyl-Gruppe, die drei schwächeren von links nach rechts dem o-, p- und m-ständigen Fluor-Atom zuordnen.

Die Ursache zu dieser chemischen Verschiebung liegt in der unterschiedlichen Abschirmung durch die Valenzelektronen. Das auf den Kern einwirkende effektive Magnetfeld H_{eff} setzt sich aus dem äußeren Feld H_0 und einem Zusatzfeld $-\sigma H_0$ zusammen.

$$H_{\text{eff}} = H_0 - \sigma H_0 \quad (12)$$

(σ = magnetische Abschirmungskonstante). σ läßt sich nach N. F. Ramsey³⁴⁾ in zwei Teile zerlegen, deren erster auf dem Diamagnetismus und deren zweiter auf dem temperaturunabhängigen Paramagnetismus zweiter Ordnung beruht.

Eine theoretische Berechnung der σ -Werte stößt auf große Schwierigkeiten und gelang bis jetzt nur für die Wasserstoff-Molekel. In der Praxis vergleicht man die Resonanzfeldstärke H_V eines Kernes in einer bestimmten Verbindung V mit derjenigen H_S desselben Kernes in einer Standardsubstanz S, z. B. im freien Atom oder in einer einfachen, bequem zugänglichen Verbindung, natürlich bei derselben Frequenz. Man definiert dann die chemische Verschiebung δ als:

$$\delta = (H_V - H_S)/H_S \quad (13)$$

Größeres positives δ bedeutet also stärkere magnetische Abschirmung. δ ist eine dimensionslose Größe; sie wird meist in Einheiten von 10^{-5} angegeben. Tabellen von gemessenen δ -Werten findet man z. B. bei J. Wertz³⁵⁾, Zusammenhänge zwischen der chemischen Verschiebung δ und den σ -Werten von Hammett bei H. S. Gutowsky³³⁾. (Die Hammettschen σ -Werte sind nicht zu verwechseln mit dem durch (12) eingeführten σ). Für das Beispiel des Trifluormethyl-2,4,5-trifluorbenzol folgt, daß die Abschirmung durch die Elektronenhülle für die drei Fluor-Atome der Methyl-Gruppe am geringsten ist und bei den am Benzol-Ring substituierten von o- über p- nach m- zunimmt. Es liegt auf der Hand, daß diese chemische Verschiebung die kern-magnetische Resonanz geeignet macht zur Unterscheidung von Isomeren und überhaupt als analytisches Hilfsmittel auf empirischer Basis ähnlich wie die UR-Spektroskopie, sobald ein genügend großes experimentelles Vergleichsmaterial vorliegt.

Die theoretische Deutung der Ergebnisse mit dem Ziel, Aussagen über die Verteilung der Elektronendichten in den untersuchten Molekeln zu machen, steht noch in der Entwicklung. Für den speziellen Fall des Fluor-Atoms haben A. Saika und C. P. Slichter³⁶⁾ versucht, die chemische Verschiebung zu analysieren und eine Verbindung zwischen ihr und dem Ionencharakter der Bindung herzustellen. Zu diesem Zweck unterteilen sie die zur Abschirmungskonstante σ beitragenden Größen in drei Teile: 1. derjenige Teil, der auf dem Diamagnetismus des untersuchten Atoms beruht, 2. derjenige, der auf dem Para-

³³⁾ Manche Autoren definieren δ auch mit umgekehrtem Vorzeichen. H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. McGarvey u. L. H. Meyer, J. Amer. chem. Soc. 74, 4809 [1952].

³⁴⁾ N. F. Ramsey, Physic. Rev. 78, 699 [1950]; Ref. 28, S. 71 ff.

³⁵⁾ J. E. Wertz, Chem. Reviews 53, 849 [1953].

³⁶⁾ A. Saika u. C. P. Slichter, J. chem. Physics 22, 26 [1954].

magnetismus 2. Ordnung dieses Atoms beruht, und schließlich 3. derjenige Anteil, der durch die Elektronen aller anderen Atome in der Molekel hervorgerufen wird. Dieser dritte Term kann vernachlässigt werden, weil die Wechselwirkung zwischen dem Kern und den Elektronen mit der 3. Potenz des Abstandes abnimmt. Der erste Term läßt sich nach der Formel von W. E. Lamb³¹⁾ gut abschätzen; es zeigt sich, daß er für verschieden gebundene Fluor-Atome nur etwa 1% der tatsächlich beobachteten chemischen Verschiebung verursachen kann.

Demnach ist also im wesentlichen der 2. Term für die gemessenen Verschiebungen verantwortlich. Über seine Größe kann man folgende qualitative Überlegungen anstellen: bei einem vollständig ionisierten F⁻-Ion ist die Verteilung der Elektronendichte um den Kern kugelsymmetrisch; in diesem Fall verschwindet der Paramagnetismus 2. Ordnung, Term 2 = 0. Das andere Extrem liegt bei der rein kovalenten Bindung in der F₂-Molekel; in dieser Molekel ist die in Richtung der Molekelachse zeigende p-Eigenfunktion nur mit einem Elektron besetzt, Term 2 hat seinen maximalen Wert. Ein Beispiel für vollständig ionisierten Fluor ist nicht bekannt, jedoch kann man beim HF auf Grund anderer Überlegungen³⁷⁾ mit 43% Ionenbindung rechnen. Die kern-magnetische Resonanz aller übrigen Fluor-Verbindungen liegt tatsächlich zwischen diesen beiden Extremen; auf Grund ihrer genauen Lage kann man den Ionencharakter i der betreffenden Bindung abschätzen.

Die so erhaltenen Werte für i sind besonders interessant im Vergleich mit denjenigen, die man bei den anderen Halogenen aus der Quadrupol-Kopplungskonstanten ermitteln kann. Man darf aber nicht vergessen, daß es sich nur um eine ziemlich grobe Abschätzung handelt. Das liegt vor allem daran, daß die Symmetrieverhältnisse der Elektronenhülle des Fluors auch durch eine evtl. Bastardisierung der Bindung beeinflusst werden können, wie weiter unten im einzelnen ausgeführt wird; dieser Effekt ist jedoch bei den angestellten Betrachtungen vernachlässigt.

Die theoretische Berechnung des 2. Terms stößt vor allem deshalb auf Schwierigkeiten, weil in dem von Ramsey angegebenen Ausdruck³⁴⁾ die Energiedifferenz zwischen angeregten Molekelzuständen und dem Grundzustand eingeht, die im allgemeinen unbekannt und nur schwer abzuschätzen ist. J. F. Hornig und J. O. Hirschfelder³⁸⁾ haben versucht, diese Schwierigkeiten zu umgehen. In ihren nach einer quantenmechanischen Variationsmethode ausgeführten Berechnungen des auf dem Paramagnetismus 2. Ordnung beruhenden Terms gehen nur die Elektroneneigenfunktionen des Grundzustands ein, diese jedoch in höherer Näherung.

H. S. Gutowsky und D. W. McCall³⁹⁾ untersuchten die kern-magnetische Resonanz von ³¹P; sie bezogen ihre δ-Werte auf H₃PO₄ als Standardsubstanz. Phosphor unterscheidet sich vom Fluor vor allem dadurch, daß er mehrwertig ist und zwei stabile Valenzzustände besitzt. Die Resonanzlinien aller Verbindungen, in denen der Phosphor 5wertig ist (Valenzzustand sp³d), liegen relativ dicht bei derjenigen von H₃PO₄ mit δ-Werten von -3 bis + 2. Für 3-wertigen Phosphor (Valenzzustand zwischen sp² und p³) findet man dagegen eine viel geringere magnetische Abschirmung, die δ-Werte schwanken zwischen -9,7 und -22,2.

Während bei ¹⁹F und ³¹P die beobachteten δ-Werte in der Größenordnung von einigen 10⁻⁴ liegen, findet man bei der Protonenresonanz nur δ-Werte von ca. 10⁻⁵. Der Grund

dafür liegt offenbar darin, daß sich beim Wasserstoff die Elektronen in einer s-Eigenfunktion befinden und die Hauptursache für die chemische Verschiebung wegen der sphärischen Symmetrie derselben nicht der Paramagnetismus 2. Ordnung, sondern der den Diamagnetismus ausdrückende Term 1 ist, der nur in viel geringerem Maß von den Bindungsverhältnissen abhängt. Außerdem ist auch der Beitrag des 3. Termes, der einen Ausdruck für den Einfluß der Elektronen benachbarter Atome darstellt, bei Protonen nicht zu vernachlässigen, weil diese wegen ihrer Kleinheit viel stärker in den Wirkungsbereich der Elektronenhülle eines Nachbaratoms eindringen können.

Besonders eingehend ist die Protonenresonanz von Äthanol untersucht worden⁴⁰⁾. Einen Eindruck von der zunehmenden Verfeinerung der Struktur der Resonanz infolge der technischen Entwicklung gibt Bild 13⁴¹⁾. Zuerst

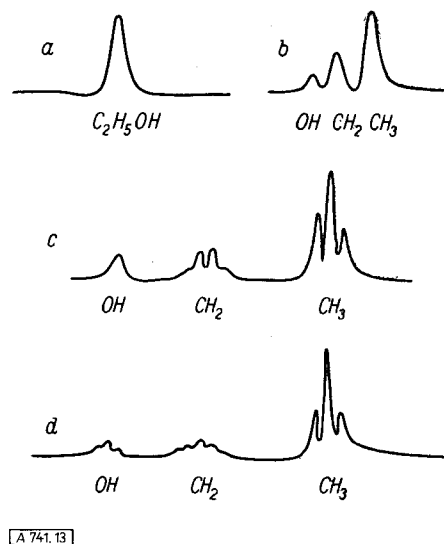
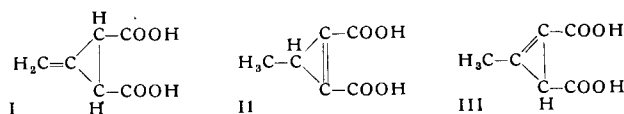


Bild 13
Kernmagnetische Resonanz von Äthanol bei zunehmend besserer Auflösung nach Wertz⁴¹⁾; Einzelheiten im Text

gelang eine Aufspaltung der in Bild 13a dargestellten einfachen Resonanzlinie in 3 Linien, 13b, die sich von links nach rechts dem Proton der OH-Gruppe (niedrigste Feldstärke, geringste Abschirmung), der CH₂-Gruppe und der CH₃-Gruppe zuordnen lassen. Die Flächen unter den einzelnen Linien sind der Anzahl der Protonen in der betreffenden Gruppe proportional, der Abstand zwischen der CH₂- und der CH₃-Linie beträgt etwa 0,02 Oe bei einer Feldstärke H₀ = 7600 Oe.

Bei weiterer Steigerung des Auflösungsvermögens der Apparaturen zeigte es sich, daß jede dieser Linien wieder aus einer Reihe von Komponenten besteht (Bild 13c und 13d). Die Ursache für diese weitere Aufspaltung ist eine andere als die chemische Verschiebung; sie wird im nächsten Abschnitt behandelt.

Ein interessantes Beispiel einer Konstitutionsaufklärung mit Hilfe der kern-magnetischen Resonanz ist die Feist-Säure⁴²⁾. Während mit chemischen Methoden eine eindeutige Entscheidung zwischen den drei Strukturen I–III nicht möglich war, ergibt sich aus der Lage und dem



⁴⁰⁾ J. T. Arnold, S. S. Dharmatti u. M. E. Packard, ebenda 19, 507 [1951].

⁴¹⁾ Ref. 35, S. 860.

⁴²⁾ A. S. Kende, Chem. and Ind. 1956, 437.

Intensitätsverhältnis der Protonenresonanzen unzweifelhaft die Richtigkeit von I.

Als Beispiel für die Anwendung zur Analyse von Gemischen möge Bild 14 dienen⁴¹⁾, in der für ein Gemisch

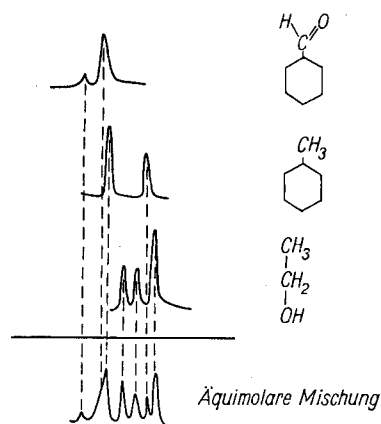


Bild 14
Kernmagnetische Resonanz eines Gemisches von Äthanol, Toluol und Benzaldehyd nach Gordy⁴³⁾

[A 741.14]

aus gleichen Teilen Äthanol, Toluol und Benzaldehyd die kern-magnetische Resonanz der Komponenten und diejenige des Gemisches aufgetragen ist. Für eine quantitative Analyse ist eine Zerlegung des Resonanzspektrums und ein Vergleich der Flächen unter den einzelnen Linien erforderlich.

Neuerdings ist auch die chemische Verschiebung der kern-magnetischen Resonanz an anderen Kernen untersucht worden, so an ¹⁴N von B. E. Holder und M. D. Klein⁴⁴⁾ und an ¹⁷O von H. E. Weaver, B. M. Tolbert und R. C. La Force³²⁾. Die zunehmende Steigerung der Empfindlichkeit der Meßapparaturen erlaubt auch die Messungen an Kernen mit kleinen magnetischen Momenten und an seltenen Isotopen ohne Anreicherung; die Entwicklung auf diesem Gebiet ist noch in vollem Fluß.

2. Elektronen-gekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung

Wenn die chemische Verschiebung die einzige Ursache für die Aufspaltung einer kern-magnetischen Resonanz-Linie wäre, so könnte die Anzahl der Linien höchstens gleich der Anzahl der in der Molekel vorhandenen nicht äquivalenten Kerne sein. Experimentell beobachtet man aber in vielen Fällen mehr Linien. Ein Beispiel dafür ist die von H. S. Gutowsky, D. W. McCall und C. P. Slichter⁴⁵⁾ gemessene kern-magnetische Resonanz des ¹⁹F-Kernes in POCl₂F (Bild 15). Obwohl nur ein einziges Fluor-Atom in der Molekel vorhanden ist, fanden diese Autoren zwei scharfe Linien gleicher Intensität in einem Abstand von ungefähr 0,3 Oe.

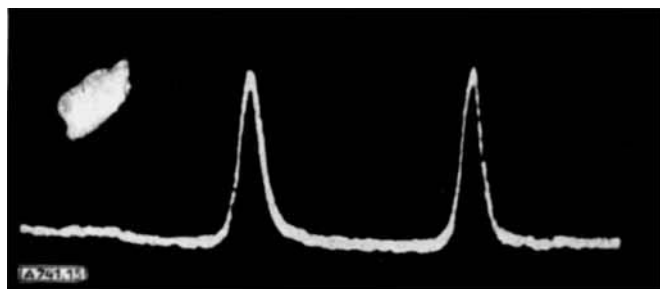


Bild 15
Oszillogramm des kernmagnetischen Resonanz-Spektrums von ¹⁹F in POCl₂F nach Gutowsky⁴⁶⁾. Abstand der beiden Linien 0,294 Oe

⁴³⁾ W. Gordy: Mikrowave and Radiofrequency Spectroscopy, S. 178 in Weissberger: Chemical Applications of Spectroscopy; Interscience Publ., New York, 1956.

⁴⁴⁾ B. E. Holder, u. M. D. Klein, J. chem. Physics 23, 1956 [1955].

⁴⁵⁾ H. S. Gutowsky, D. W. McCall u. C. P. Slichter, ebenda 21, 279 [1953].

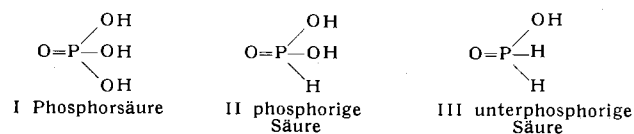
Es liegt nahe, diese beiden Linien auf die Kopplung zwischen dem ¹⁹F-Kern und dem Spin I = 1/2 des ³¹P-Kernes zurückzuführen. Die Schwierigkeit bei dieser Erklärung besteht jedoch darin, daß nach theoretischen Überlegungen die auf direkter magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruhende Aufspaltung nur in festen Körpern vorhanden sein kann. Bei Flüssigkeiten und Gasen dagegen führt die fortgesetzte schnelle Umorientierung der Verbindungslinie zwischen den beiden Dipolen relativ zur Feldrichtung infolge der Wärmebewegung der Molekeln dazu, daß diese Wechselwirkung im Zeitmittel gleich 0 wird.

Einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit fanden N. F. Ramsey und E. M. Purcell⁴⁶⁾ durch die Annahme einer Elektronen-gekoppelten Dipol-Dipol-Wechselwirkung, bei der das bindende Elektronenpaar die Wechselwirkung zwischen den beiden Kernen überträgt. Der Mechanismus dieser Übertragung läßt sich am besten am theoretisch einfachsten Beispiel, der HD-Molekel, betrachten, für die Ramsey⁴⁷⁾ die Aufspaltung berechnen konnte. (H₂ und D₂ scheiden aus, weil gleiche Kerne in äquivalenten Bindungszuständen nicht zu einer Aufspaltung führen.)

Das eine der beiden bindenden Elektronen e₁ möge sich bei dem Kern K₁ aufhalten; dann ist die Wahrscheinlichkeit einer antiparallelen Einstellung der Spins von e₁ und K₁ größer als diejenige einer parallelen, da das Elektron ein negatives magnetisches Moment hat. Die Spins der beiden Elektronen müssen wegen des Pauli-Prinzips antiparallel zueinander stehen, und für e₂ und K₂ gilt dasselbe wie für e₁ und K₁. So ergibt sich eine Wechselwirkung zwischen den Kernspins, die nicht von der Orientierung der Kernverbindungslinie relativ zum äußeren Feld abhängt.

Um eine Verwechslung zwischen der durch diese Elektronen-gekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung verursachten Struktur der kern-magnetischen Resonanz-Linien mit der auf der chemischen Verschiebung beruhenden zu vermeiden, erscheint es zweckmäßig, beide verschieden zu benennen. In Analogie zur Nomenklatur bei den Atomspektren bezeichnen wir die Aufspaltung der Linien infolge der chemischen Verschiebung, die ja auf dem Einfluß der Elektronenhülle beruht, als „Feinstruktur“, die durch die Wechselwirkung zwischen den Spins der Atomkerne bewirkte Aufspaltung dagegen als „Hyperfeinstruktur“.

Ein schönes Beispiel für die Anwendung der Hyperfeinstruktur von kern-magnetischen Resonanz-Linien auf Fragen des Molekelbaus ist die Untersuchung der ³¹P-Resonanz in den verschiedenen Phosphorsäuren⁴⁸⁾. Die Elektronen-gekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung pflanzt sich zwar über mehrere Bindungen fort, nimmt dabei aber so schnell ab, daß man bei der ohne sehr großen Aufwand erreichbaren Auflösung nur die Kopplung zwischen dem untersuchten Kern und den direkt daran gebundenen Atomen beobachtet. Da ¹⁶O kein magnetisches Kernmoment besitzt, kann man aus der Anzahl der ³¹P-Resonanzlinien unmittelbar die Zahl der Wasserstoff-Atome ablesen, die direkt an den Phosphor gebunden sind. In Übereinstimmung mit der chemischen Erfahrung ergibt sich für die 3-basische Phosphorsäure nur eine Resonanzlinie entsprechend der Strukturformel I; für die 2-basische phosphorige Säure II findet man zwei Linien infolge Kopplung mit



⁴⁶⁾ N. F. Ramsey u. E. M. Purcell, Physic. Rev. 85, 143 [1952].

⁴⁷⁾ N. F. Ramsey, ebenda 91, 303 [1953]; Ref. 28 S. 118.

einem Protonenspin und für die einbasische unterphosphorige Säure III schließlich drei Linien auf Grund der Kopplung mit dem resultierenden Spin 1 der beiden äquivalenten an den Phosphor gebundenen Wasserstoff-Atome.

Die Elektronen-gekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung ist auch für die in Bild 13c dargestellte Hyperfeinstruktur der einzelnen Feinstrukturlinien des Äthanolis verantwortlich. Die drei Linien für die CH_3 -Gruppe kommen durch Kopplung mit dem resultierenden Spin 1 der beiden CH_2 -Protonen zustande und umgekehrt die vier Linien für die CH_2 -Gruppe durch Kopplung mit dem resultierenden Spin $3/2$ der drei äquivalenten CH_3 -Protonen. Eine solche Hyperfeinstruktur infolge Kopplung zwischen gleichen Kernen kann nur auftreten, wenn sie sich in nicht äquivalenten Positionen in der Molekel befinden; deshalb wird z. B. beim Äthanol keine Aufspaltung infolge Kopplung der Protonenspins der CH_3 -Gruppe untereinander beobachtet. Die Wechselwirkungen zwischen den Protonen der CH_2 - und CH_3 -Gruppe müssen sich über drei bindende Elektronenpaare fortpflanzen und sind deshalb so gering, daß sie nur mit Apparaturen höchsten Auflösungsvermögens gemessen werden können.

Unter Berücksichtigung von Effekten zweiter Ordnung ergeben sich theoretisch noch viel mehr Linien, und zwar acht für die CH_3 -Gruppe, 25 für die CH_2 -Gruppe und vier für die OH-Gruppe (letztere nur, wenn der Alkohol sehr rein und der chemische Austausch entsprechend langsam ist, vgl. weiter unten insgesamt 37 Linien). Es ist eine bemerkenswerte experimentelle Leistung, daß es I. T. Arnold⁴⁸⁾ gelungen ist, die meisten dieser Linien auch experimentell in guter Übereinstimmung mit der Theorie nachzuweisen.

In anderen Fällen, wie z. B. beim POCl_2F ist die auf der Wechselwirkung der Kernspins beruhende Aufspaltung von gleicher Größenordnung wie die durch die chemische Verschiebung verursachte. Man kann daher oft nicht ohne weiteres auf Grund der Struktur einer Resonanzlinie entscheiden, welcher von diesen beiden Effekten für eine beobachtete Aufspaltung verantwortlich ist. Glücklicherweise kann man diese Entscheidung leicht experimentell durch Messungen bei verschiedenen Feldstärken treffen. Die chemische Verschiebung ist eine Folge der Polarisierbarkeit der Elektronenhülle und dementsprechend proportional zur äußeren Feldstärke, während die durch die Wechselwirkung zwischen den Kernspins hervorgerufene Aufspaltung unabhängig vom äußeren Feld ist.

Auch in aromatischen Systemen sind Elektronen-gekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkungen gemessen worden⁴⁹⁾. Die Ergebnisse sind weniger einfach zu deuten, da sowohl die σ - als auch die π -Bindungen für eine Übertragung der Spin-Spin-Kopplung in Frage kommen. Immerhin konnte E. B. Baker⁵⁰⁾ zeigen, daß die elektronenanziehende Wirkung des Pyridin-Stickstoffs größer ist als diejenige der Nitro-Gruppe in Nitrobenzol, und daß sich bei beiden eine deutliche Abnahme der Ladungsdichte in der Reihenfolge o-, p-, m- ergibt.

3. Linienbreite und innere Bewegung in Kristallen

In festen kristallisierten Substanzen ist die Linienbreite der kern-magnetischen Resonanz relativ breit, meist in der Größenordnung von kHz, auf Grund der direkten magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung. In Flüssigkeiten wird dieser Verbreiterungseffekt infolge der schnellen Umorien-

tierung der Molekeln durch die Wärmebewegung herausgemittelt, wie bereits im Abschnitt A dargelegt ist. Man sollte daher annehmen, daß bei der Verflüssigung ein Übergang der Linienbreite zu schmalen Linien stattfindet. Experimentell fand man jedoch in vielen Fällen, daß dieser Übergang schon bei viel tieferen Temperaturen, manchmal auch stufenweise bei mehreren Temperaturen stattfindet. E. M. Purcell⁵¹⁾ hat diesen Sachverhalt in folgende Worte zusammengefaßt: „Bei kern-magnetischen Resonanz-Untersuchungen stellte sich heraus, daß sich viele sonst ganz achtbare Kristalle wie Viscose-Flüssigkeiten verhalten“.

J. G. Powles und H. S. Gutowsky⁵²⁾ haben die kern-magnetische Resonanz der CH_3 -Gruppe in tetra-substituierten Methan-Verbindungen untersucht, Substituenten waren CH_3 , Cl, Br, NO_2 . Es ist für alle diese Verbindungen charakteristisch, daß zunächst bei tiefen Temperaturen, etwa bei 100–150 °K, eine erste Änderung der Linienform auftritt, die sich durch eine Rotation der CH_3 -Gruppe um ihre C_3 -Symmetrieachse erklären läßt. Bei weiterem Erwärmen zeigt im thermischen Übergangspunkt offenbar die Entropieänderung, der starke Anstieg der Dielektrizitätskonstanten und die sehr schmale Resonanzlinie übereinstimmend das Einsetzen der Rotation der Gesamtmolekel an. Die Linie wird dabei schon so schmal, daß bei Erreichen des Schmelzpunktes eine merkliche Änderung nicht mehr festzustellen ist.

H. S. Gutowsky, G. E. Pake und R. Bersohn⁵³⁾ haben auch die Ammoniumhalide NH_4Cl , NH_4Br und NH_4J untersucht. Sie fanden Übergänge der Linienbreite bei –144, –171 und –198 °C. Die Übergänge werden durch den Beginn der Rotation des NH_4^+ -Ions verursacht; die Hinderung der Drehung ist eine Funktion der Größe der Elementarzelle und deshalb bei NH_4J (größte Elementarzelle) am geringsten, Übergangspunkt –198 °C, und beim NH_4Cl (kleinste Elementarzelle) am stärksten.

Polymere haben A. Odajima, J. Sohma und M. Koike⁵⁴⁾ untersucht. Sie fanden bei Polyvinylchlorid einen Übergang der Linienbreite bei etwa 100 °C, während der Übergang beim Polymethyl-methacrylat in zwei Stufen vor sich geht (Bild 16). Sie führen diesen Unterschied darauf zurück, daß Polyvinylchlorid keine Seitenketten hat, und daher der Übergang den Beginn der gehinderten Rotation der Hauptkette anzeigt, während die 1. Stufe der

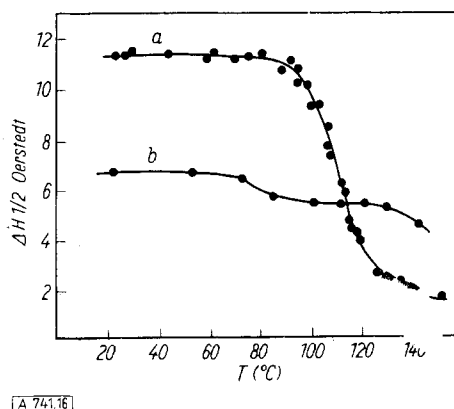


Bild 16
Änderung der Halbwertbreite $\Delta H^{1/2}$ der kernmagnetischen Resonanzlinie als Funktion der Temperatur für Polyvinylchlorid (a) und Polymethyl-methacrylat (b) nach Odajima⁵⁴⁾

⁴⁸⁾ I. T. Arnold, Physic. Rev. 102, 136 [1956].

⁴⁹⁾ H. S. Gutowsky, L. H. Meyer u. D. W. McCall, J. chem. Physics 23, 982 [1955].

⁵⁰⁾ E. B. Baker, ebenda 23, 984, 1981 [1955].

⁵¹⁾ E. M. Purcell, Physica 17, 282 [1951].

⁵²⁾ J. G. Powles u. H. S. Gutowsky, J. chem. Physics 21, 1695 [1953]; 23, 1692 [1955].

⁵³⁾ H. S. Gutowsky, G. E. Pake u. R. Bersohn, ebenda 22, 643, 651 [1954].

⁵⁴⁾ A. Odajima, J. Sohma u. M. Koike, ebenda 23, 1959 [1955].

Verschärfung der Resonanzlinien beim Polymethyl-methacrylat wahrscheinlich auf dem Beginn der Rotation der Seitenketten beruht.

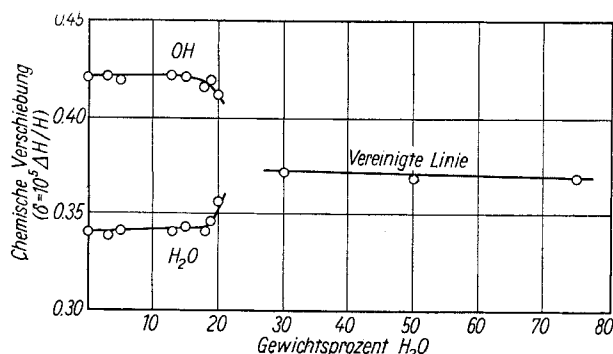
Infolge der engen Verbindung zwischen Linienbreiten und Relaxationszeiten kann man für derartige Untersuchungen auch Messungen der letzteren heranziehen; dafür eignet sich besonders die Spin-Echomethode von E. L. Hahn⁵⁵⁾, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen werden kann.

4. Chemischer Austausch und Wasserstoff-Brücken

Eine Wechselwirkung des untersuchten Kernes mit seiner Umgebung kann nur dann zu einer Aufspaltung in mehrere Linien führen, wenn die Größe dieser Wechselwirkung für eine bestimmte Zeit konstant bleibt. Dies gilt sowohl für die chemische Verschiebung als auch für die Elektronen-gekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung. Man beobachtet also keine Aufspaltung der Resonanzlinie, wenn der untersuchte Kern sehr schnell seinen Platz wechselt und seine Verweilzeit in einer bestimmten Molekel eine gewisse Mindestzeit unterschreitet. Man kann daher aus der Linienstruktur Schlüsse auf die Frequenz des chemischen Austausches ziehen.

H. S. Gutowsky und A. Saika⁵⁶⁾ haben sich mit dem Einfluß des chemischen Austausches auf die Protonen-Resonanz verschiedener Säuren beschäftigt. Sie fanden, daß das Auftreten einer Feinstruktur von dem Verhältnis der mittleren Lebensdauer τ des untersuchten Kernes in einer bestimmten Molekel zur reziproken Aufspaltungsbreite $1/\Delta\nu$, gemessen in Hz, abhängt. Bei sehr langsamem Austausch, $\tau \gg 1/\Delta\nu$, wird die normale chemische Verschiebung beobachtet. Bei sehr schnellem Austausch dagegen, $\tau \ll 1/\Delta\nu$, bekommt man nur eine scharfe Resonanzlinie. Im Übergangsgebiet, $\tau \sim 1/\Delta\nu$, erhält man eine breitere Resonanzlinie, deren Struktur und Linienbreite stark von τ abhängen, so daß man in diesem Bereich τ recht genau abschätzen kann.

Ein gutes Beispiel für die dargelegten Verhältnisse gibt Bild 17, in dem die Protonenresonanz von Wasser/Alkohol-Gemischen in Abhängigkeit vom Prozentsatz des beigemischten Wassers nach Messungen von I. Weinberg und J. R. Zimmermann⁵⁷⁾ dargestellt ist. Die angegebenen δ -Werte beziehen sich auf die Protonenresonanz der CH_3 -Gruppe des Alkohols. Bis zu 20% H_2O beobachtet man zwei getrennte Linien für die Protonen des Wassers und der OH-Gruppe; dann setzt schneller Austausch ein, die Linie wird breit und verschwommen. Von etwa 27% H_2O an ist der chemische Austausch so schnell, daß nur noch



[A 741.17]

Bild 17

Chemische Verschiebung δ (vgl. (13)) der kernmagnetischen Resonanz des Protons in Wasser-Alkohol-Gemischen als Funktion des Mischungsverhältnisses nach Weinberg und Zimmermann⁵⁷⁾

⁵⁵⁾ E. L. Hahn, Physic. Rev. 80, 580 [1950].

⁵⁶⁾ H. S. Gutowsky u. A. Saika, J. chem. Physics 21, 1688 [1953].

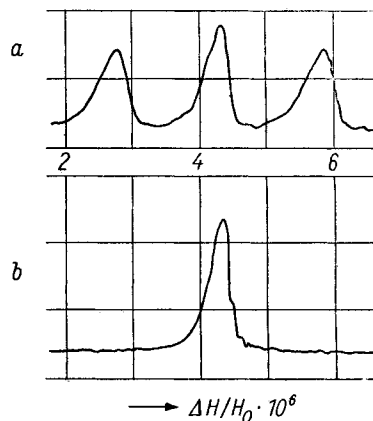
⁵⁷⁾ I. Weinberg u. J. R. Zimmermann, ebenda 23, 748 [1955].

eine schmale Linie mit einem mittleren δ -Wert voranden ist. Der mit der Verweilzeit τ zu vergleichende Wert von $1/\Delta\nu$ beträgt bei diesen Untersuchungen etwa $1/100$ sec.

Der schnelle chemische Austausch der Protonen zwischen Wasser und Alkohol kommt dadurch zustande, daß sich zwischen beiden Molekeln H-Brücken ausbilden und das Proton über diese H-Brücken sehr leicht von einer Molekel zur andern überwechseln kann. Bei der Untersuchung von konzentrierten wäßrigen Elektrolyten erhielten J. N. Shoolery und B. J. Alder⁵⁸⁾ in allen Fällen eine schmale Resonanzlinie und schlossen daraus, daß der chemische Austausch über die H-Brücken sehr schnell verläuft. Sie fanden jedoch, daß die Lage dieser Linie linear von der Konzentration abhängig ist; Abweichungen traten nur bei sehr hohen Konzentrationen auf. Zur Erklärung ihrer Meßergebnisse nahmen sie zwei konkurrierende Effekte an:

1. Durch die Solvatation der Ionen wird das H-Brückennetzwerk des Wassers zerstört und dadurch die magnetische Abschirmung erhöht. Dieser Effekt ist in erster Näherung der Anzahl der Ionen proportional. 2. Die Wasser-Molekeln werden polarisiert und dadurch die magnetische Abschirmung herabgesetzt. Dieser zweite Effekt ist in starkem Maße von der Größe und Ladung der Ionen abhängig. Durch Messungen an Ionen verschiedener Größe und Ladung lassen sich beide Effekte trennen; alle experimentellen Ergebnisse können so befriedigend erklärt werden.

Auch die Elektronen-gekoppelte Dipol-Dipol-Aufspaltung verschwindet bei schnellem chemischen Austausch. Alles bei der chemischen Verschiebung über das Verhältnis der Verweilzeit τ des untersuchten Kernes in einer bestimmten Molekel zur reziproken Aufspaltungsbreite $1/\Delta\nu$ gesagte gilt hierbei ebenso. Als Beispiel sind in Bild 18 die



[A 741.18]

Bild 18

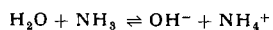
Kernmagnetisches Resonanz-Spektrum des Protons in flüssigem Ammoniak nach Ogg⁵⁹⁾. a) Sorgfältig getrocknetes Ammoniak. b) Ammoniak mit Spuren von Wasser

Untersuchungen der Protonen-Resonanz in flüssigem Ammoniak aufgetragen, die R. A. Ogg⁵⁹⁾ ausgeführt hat. Der obere Teil des Bildes zeigt die Resonanzlinie wie man sie bei Verwendung von sorgfältig getrocknetem, völlig wasserfreiem NH_3 erhält. Die drei Hyperfeinstruktur-Linien entstehen durch Elektronen-gekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen den drei äquivalenten Protonen und dem Spin $I = 1$ des ^{14}N -Kernes. Untersuchungen mit dem seltenen Isotop ^{15}N , $I = 1/2$, ergaben erwartungsgemäß zwei Linien. Bei Gegenwart von ganz geringen Mengen Wasser

⁵⁸⁾ J. N. Shoolery u. B. J. Alder, ebenda 23, 805 [1955].

⁵⁹⁾ R. A. Ogg, ebenda 22, 560 [1954].

verschwindet die Aufspaltung. Es bilden sich Wasserstoff-Brücken aus, über die die Protonen sehr schnell ihren Platz wechseln nach dem Gleichgewicht



Die reziproke Aufspaltungsbreite beträgt in diesem Fall ebenfalls ungefähr $1/100$ sec.

Der schnelle chemische Austausch über H-Brücken ist auch der Grund, warum in Bild 13c für das OH-Proton nur eine Linie erscheint, und nicht drei wie bei der CH_3 -Gruppe durch Elektronen-gekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkungen mit dem resultierenden Spin 1 der CH_2 -Gruppe. Durch sorgfältiges Trocknen und Reinigen gelang es, die Frequenz des chemischen Austauschs so weit herabzusetzen, daß die erwarteten drei Linien für das OH-Proton auftraten, Bild 13d.

III. Kernquadrupol-Resonanz

Alle Kerne, deren Spin $I \geq 1$ ist, wie z. B. ^{11}B , ^{14}N , ^{17}O , die Halogene ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br , ^{127}I sowie die Alkalimetalle ^7Li , ^{23}Na usw. besitzen außer ihrem magnetischen Moment μ_I noch ein elektrisches Kernquadrupolmoment eQ , das angibt, wie weit die Verteilung der positiven Ladung im Kern von der Kugelsymmetrie abweicht. Dabei ist e wie üblich die Elektronenladung; Q hat die Dimension cm^2 und definitionsgemäß ein positives Vorzeichen für einen länglichen Kern und ein negatives für einen abgeplatteten. In einem inhomogenen, elektrischen Feld kann ein solcher Kern nur ganz bestimmte Orientierungen relativ zum Feldgradienten annehmen, deren jede einem diskreten Energiewert entspricht.

Auf eine solche nicht kugelförmige Ladungsverteilung im Kern schlossen zuerst 1935 *H. Schüler* und *Th. Schmidt*⁶⁰⁾ beim Europium aus der Abweichung von optischen Hyperfeinstruktur-Linien von der Intervallregel. Nach dem Krieg konnten aus der Hyperfeinstruktur von Rotationslinien im Mikrowellenbereich zahlreiche Quadrupol-Momente genauer bestimmt werden. Eine direkte Messung der Übergänge zwischen zwei Quadrupoltermen in Form einer Absorptionslinie der eingestrahlten Hochfrequenz gelang zuerst *H. Krüger* und *H. Dehmelt*⁶¹⁾ 1950.

Die Untersuchung der Hyperfeinstruktur der Rotationslinie ist auf Substanzen im gasförmigen Zustand beschränkt, die Messung der direkten Übergänge auf feste Körper. In Flüssigkeiten sind keine Quadrupol-Messungen möglich, weil sich die Gradienten der elektrischen Felder am Kernort infolge der Molekelbewegung fortgesetzt ändern und dadurch die Resonanzen über einen sehr breiten Frequenzbereich verschmiert werden.

Bei der Untersuchung der Hyperfeinstruktur der Rotationslinien im Mikrowellengebiet ($\lambda = 0,1\text{--}10$ cm) kann man die Frequenz nicht durch Variation des äußeren Feldes in den gewünschten Bereich schieben, wie das bei der Elektronenresonanz und kern-magnetischen Resonanz der Fall ist. Da sich die Frequenz der Sender im Mikrowellengebiet nur in einem sehr kleinen Bereich verändern läßt, benötigt man für die Mikrowellenspektroskopie eine große Anzahl von Apparaturen, um einen größeren Frequenzbereich einigermaßen lückenlos überstreichen zu können. Infolge dieser technischen Schwierigkeiten und infolge der Unmöglichkeit von Untersuchungen an Flüssigkeiten und Lösungen ist die Anwendung von Kernquadrupol-Messungen auf Fragen der Molekelstruktur noch weniger weit fortgeschritten, als dies bei der Elektronenresonanz und kern-magnetischen Resonanz der Fall ist. Insbesondere die Messungen der direkten Übergänge in Festkörpern, die ja

erst zuletzt entdeckt wurden, stehen noch so im Anfang der Entwicklung, daß hier noch nicht darauf eingegangen werden soll. Außerdem beschränkt sich das vorliegende Referat auf Systeme mit Zylindersymmetrie, also auf zweiatomige oder lineare Molekeln, weil deren theoretische Behandlung am einfachsten ist und weil die meisten Messungen von Aufspaltungen von Rotationslinien infolge Wechselwirkung mit den Kernquadrupol-Momenten an solchen Molekeln vorgenommen wurden.

Bezeichnet man die Richtung der Kernverbindungsline mit z , so ist die 2. Ableitung des Potentials in der z -Richtung $\partial^2 V / \partial z^2$, meist mit q abgekürzt, ein Maß für die Abweichung des elektrischen Feldes innerhalb der Molekel von der sphärischen Symmetrie. Experimentelle Messungen ergeben immer das Produkt aus beiden Größen, die Quadrupolkopplungskonstante eQq , und man kann bei Kenntnis des Quadrupolmoments eQ den Wert von q berechnen.

Genauere Überlegungen über die Entstehung eines Feldgradienten q haben besonders *C. H. Townes* und *B. D. Dailey*⁶²⁾ angestellt. Wenn man von schwereren Atomen absieht, bei denen Elektronen mit gemischten Eigenfunktionen, die sowohl einen merklichen Anteil s - als auch d -Eigenfunktion enthalten, eine Rolle spielen können, so sind für q nahezu ausschließlich die p -Elektronen der Valenzschale maßgebend. Das kommt daher, daß die abgeschlossenen inneren Elektronenschalen und alle s -Elektronen kugelsymmetrische Eigenfunktionen besitzen und somit keinen Beitrag zum Feldgradienten liefern, während für alle d -, f - usw. Elektronen das Quadrat der Eigenfunktion ψ^2 am Kernort so kleine Werte hat, daß ihr Anteil gegenüber dem der p -Elektronen vernachlässigt werden kann.

Eine abgeschlossene Schale von 6 p -Elektronen hat, wie bereits erwähnt, eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung und liefert dementsprechend keinen Beitrag zu q , während ein einzelnes p -Elektron bzw., was auf dasselbe herauskommt, ein zur Vervollständigung der Schale fehlendes p -Elektron einen erheblichen Wert von q ergibt. Der erste Fall ist angenähert bei einer nahezu vollständigen Ionenbindung verwirklicht, wie sie z. B. im NaCl vorliegt, wogegen eine rein kovalente Bindung wie im Cl_2 dem 2. Fall sehr nahe kommt, da bei dieser die p_z -Bahn nur mit einem Elektron besetzt ist. Es besteht also ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Ionencharakter $0 < i < 1$ einer Bindung und der gemessenen Kernquadrupolkonstante eQq ; man hätte damit ein Mittel, den Ionencharakter direkt experimentell zu messen, wenn man die Größe des Quadrupolmoments eQ des beteiligten Kerns, z. B. aus Messungen an freien Atomen, kennt. Leider ist der Ionencharakter nicht die einzige Molekeleigenschaft, die den Feldgradienten beeinflusst. Den nächst dem Ionencharakter bei weitem wichtigsten Beitrag zu q — alle sonstigen Einflüsse kann man nach *Townes* und *Dailey* in erster Näherung vernachlässigen — liefert die Mischung von Elektroneneigenfunktionen oder Bastardisierung. Das kann man folgendermaßen leicht einsehen: bei einer sp -Bastardisierung müssen die beiden nicht bindenden s -Elektronen etwas p -Charakter annehmen; dadurch wird der Defekt in p -Elektronen etwas vermindert, die Ladungsverteilung kugelsymmetrischer und somit der Wert von q kleiner. Eine Beimischung einer unbesetzten d -Eigenfunktion dagegen bedeutet den teilweisen Übergang eines Elektrons von einer p - in eine d -Bahn, also eine Zunahme des p -Elektronendefekts und dementsprechend eine Zunahme von q .

⁶⁰⁾ *H. Schüler* u. *Th. Schmidt*, *Z. Physik* 94, 457 [1935].

⁶¹⁾ *H. Krüger* u. *H. Dehmelt*, *Naturwissenschaften* 37, 111 [1950].

⁶²⁾ *C. H. Townes* u. *B. D. Dailey*, *J. chem. Physics* 17, 782 [1949].

Der aus der Quadrupol-Kopplungskonstanten ermittelte Wert des Feldgradienten q setzt sich also grundsätzlich aus zwei Teilen zusammen, deren erster auf dem Ionencharakter i und deren zweiter auf der Bastardisierung beruht. Nun kann aber bei einem Ionencharakter von 90% oder mehr, wie man ihn bei allen Alkalihalogeniden findet, aus energetischen Gründen die Bastardisierung keine merkliche Rolle spielen; in diesen Fällen ist also das auf Grund der Quadrupol-Kopplungskonstanten erhaltene Ergebnis, daß es sich um nahezu reine Ionenbindungen handelt, eindeutig. Für andere Verbindungen der Halogene Cl, Br, J konnten Dailey und Townes⁶³⁾ folgende allgemeine Regel aufstellen: ist eines dieser Atome an ein Atom gebunden, das merklich elektropositiver ist, — sie geben an mehr als 0,25 Einheiten in der Paulingschen Skala der Elektronegativität — so ist die Bindung eine sp -Bastardbindung mit etwa 15% s -Charakter. In allen anderen Fäl-

⁶³⁾ B. D. Dailey u. C. H. Townes, ebenda 23, 118 [1955].

len kann die Bastardisierung vernachlässigt werden. Unter Beachtung dieser Regel kann der Ionencharakter i aus der gemessenen Quadrupol-Kopplungskonstanten eQq mit, wie die Autoren angeben, „ziemlich zufriedenstellender Genauigkeit“ bestimmt werden.

Die Anwendung von Messungen der Kernquadrupol-Kopplungskonstanten auf Fragen, die für den Chemiker von Interesse sind, hat aus den oben angedeuteten Gründen noch nicht das Ausmaß erreicht, wie bei der Elektronenresonanz und kern-magnetischen Resonanz. Es sind jedoch elektrische Kräfte, die für den Aufbau von Molekeln in erster Linie verantwortlich sind und die Quadrupolmomente sind unmittelbar an die elektrischen Felder in Molekeln gekoppelt. Aus diesem Grunde kann man wohl annehmen, daß auch die Untersuchung von Kernquadrupol-Resonanzen in der Zukunft noch weitere interessante Einblicke in die Struktur von Molekeln geben kann.

Eingegangen am 29. Juni 1956

[A 741]

Wash-Primer

Von Dr. GERHARD MÜLLER, Dr. RUDOLF BOCK, Dr. KONRAD HOFFMANN
und Ing. R. KREINHÖFNER

Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst

ird über einen reaktionsfähigen Haftgrund für Anstriche, besonders auf Metallen, berichtet, der als Hauptkomponenten Polyvinylbutyral, basisches Zinkchromat und Phosphorsäure enthält. Optimale Film-Eigenschafte werden mit dem „Zweitopf-Primer“ erzielt, während bei dem „Eintopf-Primer“ die Haltbarkeit des Grundiergemisches auf Kosten der Haftfestigkeit erreicht wird.

Einleitung

In der Korrosionsschutztechnik hat ein 1949 von R. L. Whiting, P. F. Wagner und N. J. Bloomfield¹⁾ angegebenes Haftgrundverfahren mit den Hauptkomponenten Polyvinylbutyral, Phosphorsäure und basischem Zinkchromat, der sog. „Wash Primer“, Bedeutung gewonnen. Dabei wird eine dünne, schnell trocknende Schicht hergestellt, die sich außergewöhnlich fest mit Metallen verbindet und auf der Anstriche sehr gut haften; außerdem bietet ein solcher „Haftgrund“ einen gewissen Korrosionsschutz, hat jedoch nicht die Aufgabe, die Oberfläche zu reinigen oder zu entfetten²⁾. Die Lackindustrie verbraucht hierfür die Hauptmenge (ca. 70–80%) des in der Welt hergestellten Polyvinylbutyrals; laut Bericht der United States Tariff Commission erzeugten allein die USA 1950–1953 jährlich ca. 6000 t Polyvinylbutyral mit einem Wert von über 60 Mil. DM. Für 1954 haben sich die dort erzeugten Mengen auf 8000 t, für 1955 auf schätzungsweise 10000 t erhöht. Diese Steigerung dürfte allerdings auch auf verstärkte Verwendung von Polyvinylbutyral für Mehrschicht-sicherheitsgläser zurückzuführen sein.

Dem Verfahren liegen zu Grunde: a) die ausgezeichnete Haftfähigkeit von Polyvinylbutyral auf verschiedenen Metallen, b) die Kenntnis, daß Zinkchromat die Haftfestigkeit von Lackfilmen auf Leichtmetallen (besonders Al) steigert, c) die Wirkung der Phosphorsäure-Behandlung von Eisen zum Beizen der Oberfläche, um darüberliegende Lackschichten besser zu verankern, d) der Korrosionsschutz durch Passivierung mit Chromaten.

Von üblichen Grundierungen unterscheidet sich der „Wash-Primer“ dadurch, daß er ein reaktionsfähiges, ätzend wirkendes Gemisch darstellt, wodurch er in Wettbewerb zu anderen Metallvorbehandlungsverfahren tritt, die mit wässrigen Phosphat-, Chromat- oder Nitrat-Lösungen arbeiten. Durch geringe Schicht-

dicke (ca. 3–10 $\mu = 1/2$ bis $1/4$ normaler Grundierungen), die es erlaubt, mit 1 kg Material etwa 8–12 m² zu überziehen, wird eine gewisse Biegsamkeit des Filmes erzielt. Ferner sei die Möglichkeit der Anwendung auch auf luftfeuchter Metalloberfläche, d. h. im Freien bei schlechtem Wetter (über 70% rel. Feuchtigkeit) erwähnt. Ein guter „Wash Primer“ haftet auf nahezu allen Gebrauchsmetallen (mit Ausnahme von hochglänzendem Chrom; für Zink kann der Haftgrund nur bedingt verwendet werden); er dient auch als Grundierung für Phenoplaste, Hartfaserplatten, Glas und Keramik sowie als Vorstrich für Desmodur/Desmophen-Lackierungen auf Beton³⁾.

Aus Polyvinylbutyral, Zinkchromat und weiteren Zusätzen lassen sich nach zwei Methoden derartige Grundierungen herstellen. Entweder werden sämtliche Komponenten zugleich miteinander vermischt, wobei man den sogen. „Eintopf-Primer“ erhält, oder man stellt aus den Ausgangsmaterialien zunächst zwei verschiedene Gemische her, die erst kurz vor Gebrauch zusammengegeben werden (sogen. „Zweitopf-Primer“). Im letzteren Falle muß man den fertigen Ansatz erst kurze Zeit „reifen“ lassen, soll ihn aber dann möglichst schnell (innerhalb 8 h nach dem Mischen) verarbeiten, da andernfalls die Haftfähigkeit des Filmes verringert ist.

Zinkchromate und Polyvinylbutyral

1.) Zinkchromate

Obwohl basische Zinkchromate seit langem zum Pigmentieren von Lacken dienen, ist die Zusammensetzung der im System $\text{CrO}_3/\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}$ bestehenden Bodenkörper noch nicht völlig geklärt. Sieht man von den beim Fällen von Zinksalz-Lösungen mit Kalium- oder Natriumdichromat auftretenden Alkalimetall-haltigen Komplexen ab, so scheinen nach neueren Untersuchungen außer dem neutralen ZnCrO_4 drei stabile basische Zinkchromate aufzutreten:

$\text{ZnCrO}_4 \cdot 3-4 \text{ Zn(OH)}_2$ (im folgenden als „Zinktetrahydroxychromat“ bezeichnet), $\text{ZnCrO}_4 \cdot 2,5 \text{ Zn(OH)}_2$ und $\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn(OH)}_2$ (Monohydroxychromat); der verschiedentlich nachgewiesene Gehalt an Kristallwasser soll hier außer acht gelassen werden. Das Monohydroxychromat wurde bereits von Briggs⁴⁾ beschrieben,

¹⁾ AP. 2525 107 vom 24. 10. 1945/10. 10. 1950.

²⁾ Vgl. DIN-Entwurf 55945 („Anstrichstoffe, Begriffe“).

³⁾ H. F. Sarx, Werkstoffe u. Korrosion 7, 331, [1955].

⁴⁾ S. H. C. Briggs, Z. anorg. allg. Chem. 56, 246 [1908].