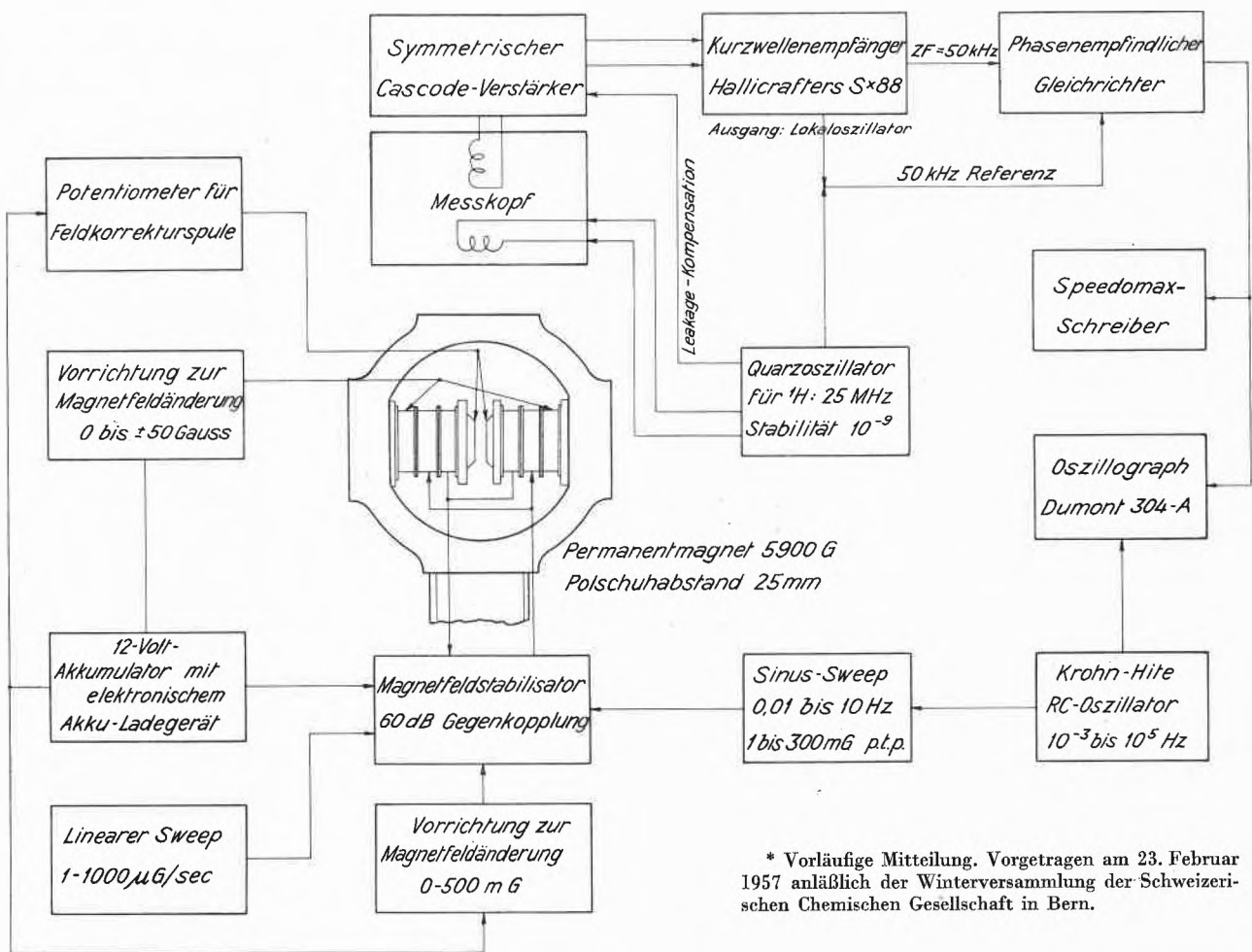


KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Hochauflösender Kernresonanzspektrograph*



* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. Februar 1957 anlässlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

Abb. 1. Blockschema des Kernresonanzspektrographen

Die Kernresonanzspektroskopie benützt als Grundlage die ZEEMAN-Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen eines Atomkerns mit einem magnetischen Moment in einem äußeren Magnetfeld. Da die magnetischen Momente der Atomkerne sehr klein sind, sind die Energiedifferenzen zwischen diesen Zuständen ebenfalls sehr klein und damit die Wellenlänge der bei solchen Übergängen emittierten bzw. absorbierten elektromagnetischen Strahlung sehr groß. Z. B. beträgt die Wellenlänge der zu Protonen (Spin = $\frac{1}{2}$, magnetisches Moment = 2,79 Kernmagnetons) gehörigen magnetischen Dipolstrahlung bei einem äußeren Magnetfeld von 6000 Gauß etwa 12 m. Eine Spektroskopie mit derart tiefen Frequenzen (Radiofrequenzspektroskopie) bietet den Vorteil, daß mit einer Messung keinerlei Störungen verbunden sind, die für den Chemiker von direktem Interesse sind, da sich die Messung und die damit notwendig verbundenen Störungen am Zustand des Systems auf den Atomkern beschränken. Andererseits reflektieren sich durch die Verwendung derart energiearmer Strahlung und zufolge dem erreichbaren außerordentlich hohen Auflösungsvermögen verschiedene Einflüsse der Elektronenhülle und kleinste strukturelle Unterschiede der Molekeln im Kernresonanzspektrum, worauf die Anwendbarkeit der Kernresonanzspektroskopie auf Probleme der Molekularphysik und der Chemie beruht.

Ein Kernresonanzspektrograph besteht im wesentlichen aus einem großen Magneten, der das polarisierende Magnetfeld erzeugt, einem Hochfrequenzsender, der – analog wie in der optischen Spektroskopie die Lichtquelle – das elektromagnetische Störfeld liefert, einem Meßkopf mit der Probe und elektronischen Geräten, welche die Verstärkung und Demodulation des Signals besorgen. Der Meßkopf enthält Spulen, die vom Hochfrequenzsender gespeist werden, womit die Probe einem magnetischen hochfrequenten Störfeld ausgesetzt wird, das in der Nähe der Resonanzbedingung im zu messenden System Quantensprünge induziert. Die dabei emittierte elektromagnetische Strahlung induziert in einer um die Probe angebrachten Empfängerspule, die von der Senderspule mit äußerster Präzision entkoppelt ist, eine Hochfrequenzspannung, die von nachfolgenden Verstärkern bis auf das Hundertmillionenfache

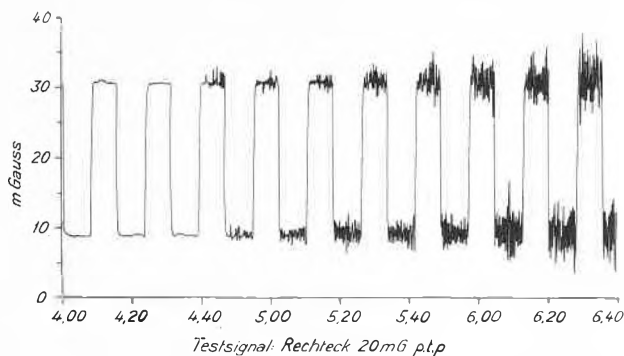


Abb. 2. Typische Magnetfeldschwankungen im Luftspalt eines Permanentmagneten von 6000 G, hervorgerufen durch die etwa 40 m entfernte Straßenbahn. (Das Rechtecksignal dient zur Eichung, vor 5 Uhr morgens sind die Magnetfeldschwankungen sehr klein, da dann die Straßenbahn nicht in Betrieb ist.) Für eine Auflösung von 10^8 sind diese Schwankungen weit über hundertmal zu groß.

verstärkt wird und nach der Demodulation in einem phasenempfindlichen Detektor auf einem Kathodenstrahloszillographen oder einem Recorder das Kernresonanzsignal liefert. Im Gegensatz zur optischen Spektroskopie wird in der Kernresonanzspektroskopie üblicherweise bei fester Frequenz gearbeitet, da es experimentell bequemer ist, das Magnetfeld zu variieren.

Um die Kernresonanzspektroskopie erfolgreich auf Probleme der Chemie anwenden zu können, erweist es sich als notwendig, ein äußerst hohes Auflösungsvermögen zu erreichen. Selbst für Routinearbeiten kann sich ein Auflösungsvermögen von $1 : 10^8$ als notwendig erweisen. Diese hohe Meßgenauigkeit stellt extreme Anforderungen an die zeitliche Stabilität des Hochfrequenzsenders und des statischen Magnetfeldes; ebenso muß am Ort der Probe das statische Magnetfeld außerordentlich homogen sein, was eine sehr sorgfältige Konstruktion des Magneten und des Meßkopfes bedingt. Im gebauten Spektrographen (vgl. Abb. 1) wurde das statische Magnetfeld durch einen Permanentmagneten von 6000 Gauß (Polschuhabstand 25 mm) erzeugt, der mit optisch ebenen und kratzerfreien Polschuhen aus reinem Eisen ausgerüstet ist (Streuung der Unebenheiten der Polschuhe: $0,1 \mu$ rms). Speziell gerechnete Feldkorrekturspulen an der Oberfläche der Polschuhe dienen zur Korrektur des Randabfalls der magnetischen Feldstärke bis und mit zur vierten Ordnung.

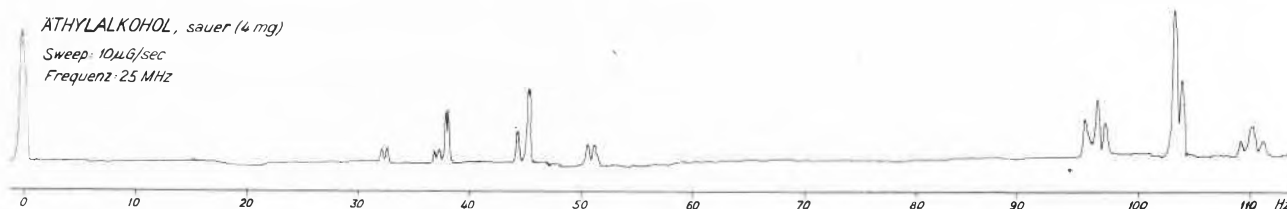


Abb. 3. Protonenresonanzspektrum von $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (mit etwas HCl angesäuert). Die Liniengruppe ganz links stammt von den Protonen der OH-Gruppe, die mittlere von den Protonen der CH_2 -Gruppe, diejenige ganz rechts von den Protonen der CH_3 -Gruppe. Durch Spin-Spin-Wechselwirkung erster Ordnung ist die CH_2 -Gruppe durch die Nachbarschaft der CH_3 -Gruppe mit dem Totalspin $I = 3/2$ in $2I + 1 = 4$ Linien, die der CH_3 -Gruppe durch die CH_2 -Gruppe (Totalspin $I = 2/2$, $2I + 1 = 3$) in 3 Linien aufgespalten. Durch Spin-Spin-Wechselwirkung höherer Ordnung ist jede dieser Linien weiter aufgespalten. Wegen dem durch das zugesetzte HCl katalysierten Austausch des OH-Protons zeigt die OH-Linie keine Aufspaltung.

Zufolge der großen magnetischen Störfelder der Umgebung (vgl. Abb. 2) von bis zu 10 mG (Breite einer Kernresonanzlinie bei einer Auflösung von $10^8 : 0,06$ mG) und des großen Temperaturkoeffizienten des Magnetmaterials muß das Magnetfeld speziell stabilisiert werden. Der für den gebauten Spektrographen entwickelte Magnetfeldstabilisator beruht auf dem Induktionsprinzip: die in zwei in der Nähe der Polschuhe angebrachten Spulen (vgl. Abb. 1) durch die Magnetfeldschwankungen induzierte Spannung wird in einem Galvanometerverstärker (Spannungsverstärkung $3 \cdot 10^8$, Rauschpegel am Eingang etwa 10^{-9} Volt) verstärkt und der in einem Servointegrator integrierte Ausgangsstrom in zwei weitere Spulen des Magneten gegeben. Das in diesen Spulen erzeugte Magnetfeld ergibt eine Gegenkopplung von 70 dB, was einer Reduktion der Magnetfeldschwankungen um einen Faktor von 3000 entspricht. Durch diesen Magnetfeldstabilisator konnte erreicht werden, daß selbst unter sehr ungünstigen äußeren Verhältnissen Kernresonanzspektren mit einer Auflösung von 1 bis $3 \cdot 10^{-8}$ im Routinebetrieb aufgenommen werden können.

Bei der Konstruktion des Spektrographen wurde spezielle Rücksicht genommen auf die Tatsache, daß zur Strukturaufklärung organischer Substanzen oftmals nur

sehr geringe Quantitäten zur Verfügung stehen. Durch geeigneten Bau des Vorverstärkers und des Demodulators konnte das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Spektrographen nahe an das theoretisch erreichbare Optimum gebracht werden. Aus verschiedenen Gründen (Strahlungsdämpfung, zeitliche Instabilität des Magnetfeldes usw.) nimmt das maximal erreichbare Signal-zu-Rausch-Verhältnis mit zunehmender Auflösung bei sonst gleichen Bedingungen ab; trotzdem konnte erreicht werden, daß bei einem Auflösungsvermögen von 10^8 mit nur 1–4 mg Probesubstanz Kernresonanzspektren bei sehr gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhalten werden können.

Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit des Spektrographen sei ein Protonenresonanzspektrum von Äthylalkohol angeführt (vgl. Abb. 3), die benötigte Substanzmenge betrug 4 mg, die erreichte Auflösung $1 \cdot 10^{-8}$.

Eine ausführliche Publikation über die Theorie und Konstruktion dieses Spektrographen erscheint an anderer Stelle¹.

H. PRIMAS und Hs. H. GÜNTARD

Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

¹ *Helv. Physica Acta* (im Druck); *Rev. Sci. Instr.* (im Druck).

Untersuchungen an Mangansedimenten*

Über einige Untersuchungen an Manganknollen aus der Tiefsee ist kürzlich berichtet worden¹. Inzwischen konnten die Untersuchungen auf weitere Knollen (Nrn. IV bis VI) aus dem Atlantischen und auf Mangansedimentproben (Nrn. I–III) aus dem Pazifischen Ozean ausgedehnt werden; die Fundorte sind in Tab. 1 angegeben. Tab. 2 enthält Angaben über die Mangan- und Eisengehalte und die Oxydationsgrade. Abb. 1 und 2 geben die Strichdiagramme der Röntgenaufnahmen (GUINIER-Kamera FeK_α -Strahlung). Dargestellt sind nur die Linien der Manganverbindungen, die, wie früher beschrieben, durch Lösen der Proben in HCl-Hydroxylamin ermittelt wurden.

Wie Abb. 1 zeigt, treten auch bei den neuen Proben die beiden früher festgestellten Strukturtypen auf. Die Probe I zeigt ein Diagramm, wie es beim $\delta\text{-MnO}_2$ erhalten wurde. Bei diesem sind die MnO_2 -Schichten quasi als zweidimensionale Kristalle weitgehend ungeordnet angehäuft. Bei den Proben II bis IV treten neben den Prismenreflexen auch Basisreflexe auf, was für Manganeite mit Doppelschichtstruktur charakteristisch ist. Bei der Probe IV (He_4) sind die Basisreflexe besonders scharf ausgebildet, was auf einen recht guten Ordnungs-

Tab. 1. Fundorte der Sedimente und Knollen²

Bezeichnung	Fundort
I (Jo)	Cape Johnson Guyot N 17° 04', W 177° 15'; Tiefe 1930–2050 m
II (He ₄)	Henderson Sea Mount N 25° 15', W 119° 40'
III (Jas)	Jasper Sea Mount Albatross Stat. Nr. 373
IV (Gp) } V (Gr) }	N 28° 25', W 61° 05' bzw. N 28° 05', W 60° 49'; Tiefe 5500–5645 m
VI (A)	Albatross Stat. Nr. 4658 N 14° 19', W 81° 24'; Tiefe 4960 m

Tab. 2. Zusammensetzung der Sedimente und Knollen in bezug auf Eisen und Mangan

Probe	% Mn	% Fe	Mn/Fe	Oxydationsgrad O : Mn
I (Jo)	20,8	12,2	1,73	1,95
II (He ₄)	12,4	37,0*	0,33	1,83
III (Jas)	47,3	3,7*	13,1	1,85
IV (Gp)	17,3	11,3	1,56	1,93
V (Gr)	20,0	12,9	1,58	1,96
VI (A)	43,5	0,5	~90	1,77

* weitgehend Goethit

² Für die Sedimentproben Nr. I–III danken wir Herrn R. W. REX, Division 57 Marine, Geology und Geochemistry, Scripps Institution of La Jolla, California, und für die Knollenproben Nr. IV–VI den Herren Prof. Dr. H. PETERSSON und Dr. F. KOCZY, Oceanografiska Institutet, Göteborg.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. Februar 1957 anlässlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

¹ W. BUSER und A. GRÜTTER, *Schweiz. Mineralog. Petrograph. Mitt.* 36 (1956) 49–62.

grad hinweist. Bei den Proben III, IV und VI treten zusätzlich Pyramidenreflexe auf, was ebenfalls auf eine gute Ordnung der Schichten untereinander hinweist. Bei der Probe IV kamen wegen Koinzidenzen mit den stark überwiegenderen FeOOH-Linien Prismen- und Pyramidenreflexe nicht sehr deutlich zum Ausdruck.

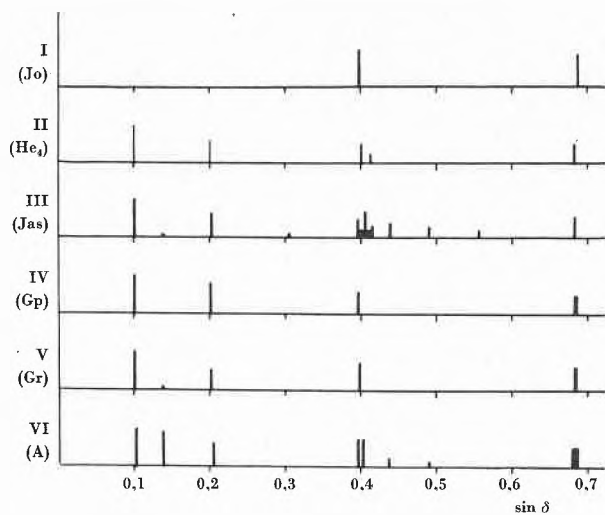


Abb. 1

Strichdiagramme von Manganverbindungen in Tiefseesedimenten

Eine Sonderstellung nimmt die Probe VI (A) ein. In Abb. 2 ist sie den Diagrammen zweier synthetischer Manganite gegenübergestellt, was zeigt, daß es sich bei

Probe VI (A) um ein Gemisch der durch die beiden Manganite VII und VIII charakterisierten Kristallformen handelt. Diese unterscheiden sich in den Schichtabständen. VII (M_1) weist einen solchen von 9,7 Å auf, VIII (M_2) von 7,1 Å. M_1 und M_2 wurden aus Mischfällungen erhalten, indem das Mangan des Fe(III)-Mn(II)-Hydroxydgemisches durch Durchleiten von Sauerstoff oxydiert wurde. Diese Oxydation ist nicht vollständig. M_1 und M_2 unterscheiden sich auch im Mn(II)-Gehalt, der bei M_1 größer ist als bei M_2 .

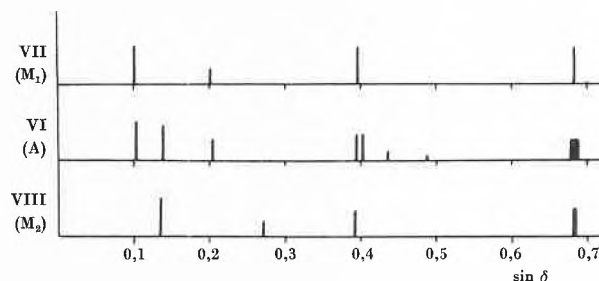


Abb. 2. Vergleich des Strichdiagramms von A mit denjenigen künstlicher Manganite (M_1 und M_2)

Nach diesen Ergebnissen treten bei Mangansedimenten der Tiefsee entweder Doppelschichtstrukturen oder δ - MnO_2 -ähnliche Struktur auf.

A. GRÜTTER und W. BUSER

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern