

**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]  
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  
**Band:** 14 (1961)  
**Heft:** 10: Colloque Ampère

**Artikel:** Zur Theorie der Spin-Spin-Kopplung zwischen Protonen und Metallkernen einiger metallorganischer Verbindungen  
**Autor:** Klose, G.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-739657>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 26.11.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Zur Theorie der Spin-Spin-Kopplung zwischen Protonen und Metallkernen einiger metallorganischer Verbindungen

G. KLOSE

Physikalisches Institut der Karl Marx, Universität, Leipzig

Die Valenzbindungsmethode wurde mit Erfolg zur Erklärung der Proton-Proton- [1, 2] und Proton- $C^{13}$ - [3, 4] Spin-Spin-Kopplung benutzt. Wir wendeten diese Methode auf die Spin-Spin-Kopplung zwischen den Cadmium- und Zinnisotopen mit dem Spin  $\frac{1}{2}$  und den Protonen der Methyl- und Äthylverbindung des Cadmiums und Zinns an.

Die Valenzbindungsaustauschintegrale zwischen den Valenzbindungsfunktionen der Metallisotope und des benachbarten Kohlenstoffs  $N_{Me\bar{C}}$  (gebunden),  $N_{Me\bar{C}}$  (nicht gebunden) bzw. des Wasserstoffs  $N_{MeH}$  wurden mit einem angenäherten Zweielektron-Hamiltonoperator und knotenlosen Slater-Funktionen ( $Z_{\text{eff}}^{Cd} = 4,35$ ;  $Z_{\text{eff}}^{Sn} = 5,65$ ) berechnet. Den Übergangintegralen im Hamiltonoperator wurden dabei folgende, in gewissen Grenzen willkürliche, Kernladungen zugeordnet:  $J_{2p_z, 5p_z}^{Cd}$ ,  $J_{2p_z, 5s}^{Cd}$ :  $Z = 2$ ;  $J_{2p_z, 5p_z}^{Sn}$ ,  $J_{2p_z, 5s}^{Sn}$ :  $Z = 2,6$ ; allen übrigen  $Z = 1$ . Formeln für die notwendigen Austauschintegrale und Übergangintegrale zwischen der 0-Schale (Hauptquantenzahl 5) und der  $K$ - bzw.  $L$ -Schale wurden aufgestellt und die Austauschintegrale für  $\frac{Z_{\text{eff}} R}{n^x} = 4 (0,5) 8,5$  tabelliert. Formeln zur Berechnung der Überlappungsintegrale wurden der Arbeit [5] entnommen. Mit der erhaltenen Valenzbindungsaustauschintegralen und den von Karplus [2] verwendeten wurden durch Variationsrechnung die Wellenfunktionen der betrachteten Moleküle im Grundzustand bestimmt. Dabei wurden die Methyl- und Äthylverbindungen als Elektronensysteme mit 4 bzw. 6 Elektronen und entsprechend mit 2 bzw. 5 Valenzstrukturen behandelt.

Mit der Formel

$$A_{MeH} (Hz) = \bar{C} \frac{\Phi_{Me^{(0)}}^2}{\Delta E} \sum_{j,l} C_j C_l \frac{1}{2^{n-ijl}} [1 + 2 f_{jl} (P_{MEH})]$$

für die Kopplungskonstante (nur Kontaktterm), wo  $\bar{C}$  für  $Cd$   $1,413 \cdot 10^{-22}$  und für  $Sn$   $2,374 \cdot 10^{-22}$  ist (Bezeichnung siehe [1]) und  $N_{Cd\bar{C}} = -3,6$ ;

$N_{Cd\vec{C}} = +0,2$ ;  $N_{\vec{C}dH} = -0,31$  (für Methyl);  $N_{\vec{C}dH} = -0,07$  (für Äthyl);  
 $N_{Sn\vec{C}} = -4,1$ ;  $N_{Sn\vec{C}} = +0,4$ ;  $N_{\vec{S}nH} = -0,12$  (für Methyl);  $N_{\vec{S}nH} = -0,05$   
 für Äthyl); ergeben sich die experimentell gemessen [6] Kopplungskonstanten  
 wobei  $A_{MeH}$  (Methyl) =  $A_{MeH(CH_2)}$  (Äthyl) positiv und  $A_{MeH(CH_3)}$  (Äthyl)  
 negativ ist. Dabei wurden  $\Phi_{Cd}^2(0) = 87,3 \cdot 10^{24}$  und  $\Phi_{Sn}^2(0) = 66,6 \cdot 10^{24}$   
 durch Interpolation aus self-consistent-field-Berechnungen und durch Ein-  
 führung einer relativistischen Korrektur erhalten; weiter wurde  $E = 10 \text{ eV}$   
 angenommen.

Die grösste Unsicherheit der durchgeführten Rechnung liegt in der  
 gewählten Valenzelektronendichte  $\Phi_{Me}^2(0)$ . Die rein theoretisch berechneten  
 $N_{MeH}$  sind zu gross; die angegebenen wurden aus den Kopplungskonstanten  
 bestimmt.

Das wesentliche Ergebnis der Rechnungen ist:

1. dass die Valenzbindungsmethode auch bei Kopplungen zwischen Pro-  
 tonen und schweren Isotopen befriedigende Ergebnisse liefert; ins-  
 besondere das umgekehrte Vorzeichen der Kopplungskonstanten bei  
 den Äthylverbindungen richtig wiedergibt;
2. dass die Kopplungen der schweren Isotope mit den Protonen der  
 $CH_2$ -Gruppe bei den Äthylverbindungen bzw. der Methylverbindungen  
 kleiner sind als mit den  $CH_3$ -Protonen der Äthylverbindungen durch  
 das Auftreten einer direkten Bindung zwischen den schweren Isotopen  
 und  $H$  bedingt wird. Mit wachsendem  $N_{MeH}$  geht die Kopplungs-  
 konstante  $A_{MeH(CH_2)}$  (Äthyl) =  $A_{MeH}$  (Methyl) durch Null und wechselt  
 das Vorzeichen;
3. dass ebenfalls nur der Kontaktterm in der Ramsey'schen Theorie der  
 indirekten Spin-Spin-Kopplung über zwei bzw. mehrere Bindungen  
 zwischen Protonen und schweren Isotopen eine wesentliche Rolle spielt.  
 Die Beiträge der übrigen Terme sind wahrscheinlich vernachlässigbar,  
 was bei direkt gebundenem  $H$  genau untersucht werden muss [3].

Eine ausführliche Veröffentlichung ist in Vorbereitung. Herrn Prof.  
 Dr. Lösche danke ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse  
 und für wertvolle Hinweise.

#### LITERATUR

1. KARPLUS, M. and D. H. ANDERSON, *J. Chem. Phys.*, 30, 6 (1959).
2. ——— *J. Chem. Phys.*, 30, 11 (1959).
3. ——— and D. M. GRANT, *Proc. Nat. Ac. Sci.*, 25, 1269 (1959).

4. RANFT, J., *Tagungsband Hochfrequenzspektroskopie*, Leipzig, Akademie-Verlag 1961, S. 18.
  5. MULLIKEN, R. S., C. A. RIEKE, D. ORLOFF and H. ORLOFF, *J. Chem. Phys.*, *17*, 1248 (1949).
  6. KLOSE, G., *Ann. d. Phys.* *8*, 220 (1961).
-