

在晶体和溶液中氟离子的核磁共振化学位移的研究* 1)

Ф. И. Скрипов

(列宁格勒大学)

王义道

(北京大学)

提 要

本文简单地描述了一种具有中等分辨本领的核磁共振波谱仪及测量固体中共振讯号化学位移的方法。对周期表中第一、二两族元素的氟化物晶体的 F^{19} 共振的化学位移 (δ) 作了研究, 发现除 LiF 以外, δ 随着金属元素原子序数的增加而减少。用 Yosida 和 Moriya 的部分共价性理论以及 Kondo 和 Yamashita 电子壳层重选理论讨论了实验结果。计算了碱金属氟化物相邻离子的重选积分, 用 Kondo 和 Yamashita 公式得到了与实验基本相符的磁屏蔽常数。根据这个符合, 估计了氟的核磁屏蔽常数的绝对值 σ , 得到了合理的结果。

研究了 NH_4F 盐类水溶液中 F^{19} 共振位移的浓度效应, 发现 δ 随浓度的增加而直线下降。把 δ 值和浓度关系的曲线外推到固体的克分子浓度值时, 得到与直接测得的 δ 值相符的结果。其他碱金属氟化物水溶液的化学位移也有类似行为, 表明溶液中离子间的相互作用对离子的电子结构的影响与固体中基本相同。

酸性氟化物盐类水溶液的研究确定了 HF 和 HF_2^- 的 δ 值。

一、引 言

近十年来, 核磁共振方法在分子物理和结构化学的研究以及化学分析的实践中, 得到了愈来愈广泛的应用。在那里, 最重要的是共振谱线化学位移的现象。由于分子中电子对原子核的磁屏蔽作用, 实验中核所受到的实际磁场和外加的静磁场 H_0 有所不同; 共振频率 ν_0 则决定于

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) H_0, \quad (1)$$

其中 γ 是核的迴转磁比率, σ 是电子对核的磁屏蔽常数。化学位移就是反映了各种分子中不同的电子状态对核所引起的磁屏蔽作用的差异。在实验上, 化学位移数值 δ 是待测样品与某一标准样品的共振磁场 (在固定频率的实验中) 或共振频率 (在固定磁场的实验中) 之差的相对值, 即

$$\delta = \frac{H_0 - H_{0r}}{H_0} \text{ 或 } \delta = \frac{\nu_{0r} - \nu_0}{\nu_0}. \quad (2)$$

式中下标“r”表示标准样品。 σ 值的数量级一般为 10^{-5} (对轻原子) 到 10^{-3} (对重原子),

* 1962年5月11日收到。

1) 本文作于1961年6月, 原定由 Скрипов 最后定稿并准备发表。不幸他不久病逝, 未能完成这项工作。现经我按原稿整理发表, 以志对本文合作者, 我的导师 Ф. И. Скрипов 的纪念。——王义道

所以有

$$\delta \approx \sigma - \sigma_r. \quad (3)$$

现代核磁共振实验足以分辨核外电子状态微小区别所造成的共振线的位移,所以它是鉴定化学结构的一种良好工具。

目前,对各种磁性核(特别是 H^1 , C^{13} , F^{19} 和 P^{31} 等)的共振线的化学位移已经做了不少实验研究,得到了一些经验规律(参见文献[1]);分子中磁屏蔽作用的普遍理论也早已建立^[2]。如果我们确切地知道分子的电子波函数的话,原则上可以算出各种分子的磁屏蔽常数来。但是,由于我们对分子的电子波函数的知识异常贫乏,除了对个别极简单的分子(如 H_2 等)以外,这种计算实际上是不大可能的;另一方面,影响分子中电子状态的因素又是十分复杂,从本质上去解释实验规律也不大容易,常常遇到一些矛盾的事实。这样就限制了更深入地运用核磁共振方法去研究物质的电子结构的可能性。

在这个工作中,我们选择处在各种状态下的氟离子为对象,试图对它的核磁共振信号的位移规律作出比较深入的分析。我们着重研究了周期表中第一、二两族元素的氟化物晶体中 F^{19} 核的磁屏蔽状况。由于氟的化学位移数值不大,而固体中共振线很宽,固体的氟共振化学位移至今还没有被研究过¹⁾。其次,我们研究了氟化物盐类水溶液中氟共振位移的浓度效应,并对这种情况下 F^{19} 磁屏蔽的机构作出初步的探讨。最后,我们测量了某些酸性氟化物盐类水溶液中 F^{19} 共振的化学位移值。本文的个别工作结果已经分别发表^[4-6]。

二、实验装置与测量

测量固体中 F^{19} 共振线化学位移的主要困难在于它的信号弱,而其宽度一般比位移的绝对值大几十倍以上。为了得到可靠的 δ 值,要求精确测定共振线的中心位置,这常常受到噪声的干扰。溶液中 δ 值的测量精确度则主要由谱线的仪器宽度所限制。因此,测量装置必须具备较高的灵敏度和中等以上的分辨本领。

在实验装置中(详见文献[7]),我们采用了直径为 130 毫米、间隙为 30 毫米(必要时可展宽至 45 毫米)的电磁铁。其结构基本上与文献[8]中所设计的相同,只作了某些修改。磁极头用 Армко 软铁做成,经过氩气中退火²⁾极面经过人工磨光。在工作状态下,磁场均匀度约为 $7 \times 10^{-6}/\text{cm}^3$ 。实际上,由于使用了小体积样品($0.3-0.5 \text{ cm}^3$),分辨本领可以更高。

电磁铁起初用 72 伏、容量为 288 安培小时的酸性蓄电池供电。这时如果电流不大($1.50-1.75$ 安,相应磁场强度为 3500—4000 高斯),经过 4—5 小时预热,磁场有每小时 2—3 高斯的均匀漂移,但瞬时不稳定性不超过 10^{-5} 。这可以满足测量固体化学位移的要求。后来又装置了二级电子管稳流器,整流后的直流电先经稳压,然后经过稳流。磁场强度可在 3000—6000 高斯范围内均匀调节。

在做溶液工作时,用 Hopkins 式^[9]的弱振荡器来激发和接收核共振信号。在记录固

1) 与我们的工作同时,有人测量了固体 AgF 和 Ag_2F 中 F^{19} 的共振位移^[10]。

2) 退火的程序如下:在 10 小时内在电炉中均匀加温至 900°C ,然后保持此温度约 6 小时。此后在 14 小时内均匀冷却到 380°C ,退氩气,逐渐冷至室温。

体讯号时,用了上述仪器的一种变型,其主要特点在于用了一个双三极管 6H3П, 它的两半分别起着振荡与检波的作用(图 1), 因而可以独立地调节它们的工作条件,达到较高的讯号噪声比。两种振荡器的工作频率分别为 8—36 兆赫和 4—30 兆赫(需更换线圈)。检波后的讯号或直接在示波器上观察,或通过窄带放大器(工作频率为 24.5 赫,通带可调节,最小为 0.25 赫)和 Schuster 型的相检波器^[10](时间常数为 2, 4, 10, 20, 40 秒)记录在自动电子电位计上。在这种情况下,使用了 Уорен型慢速电动机(每分钟两转)带动由测微螺旋和同轴圆筒做成的可变电容器(图 1 上的 C_4),以改变频率来通过共振区域;同时用 24.5 赫交变电流调制磁场,以得到共振吸收的微商曲线型。

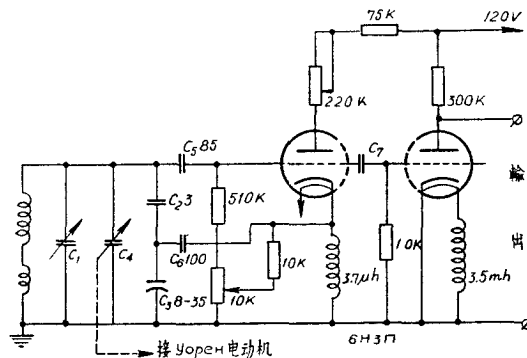


图 1 弱振荡发生器线路图

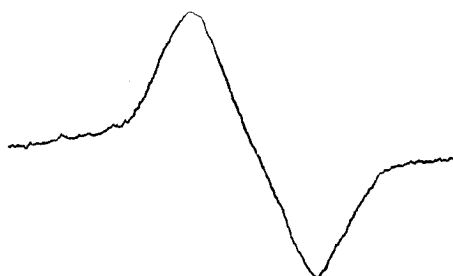


图 2 LiF 样品中 F^{19} 共振讯号的微商曲线型
(峰间宽度 12 高斯, 调制幅度 $2H_m = 2$ 高斯,
相检波器时间常数 20 秒)

溶液的化学位移是根据示波器屏上被测线
与标准线间的距离来测定的。这段距离用边带
调制法按磁场单位刻度。测量误差决定于两线
中心距离的偶然误差和刻度方法与刻度仪器的
系统误差。我们采用了照相机,以便在比长计
上精确测定谱线间距离;对弱线还采用了照相
积分法(降低电子束亮度下延长曝光时间),这
样使弱线的测量重复性大为改善。标准样品是
氟利昂 11 ($CFCl_3$),它与待测样品放在同一个
射频线圈中。为了避免磁场不均匀的影响,每次测量的数据是互换样品位置后所得结果的平均值。以下所给的 δ 值都是 6 对以上这种测量的平均值。连同系统误差,多数样品的测量准确度为 1.0×10^{-6} 左右,对某些弱线则为 2×10^{-6} 。

在测量固体的化学位移时,我们仍用液体样品作标准。由于记录固体讯号时所用的
磁场调制振幅远较液体线的宽度大,在两类谱线同时记录时,标准线受到极大的畸变,其
宽度变得与调制磁场的振幅相同。这样常常妨碍固体共振线中心位置的确定。为了避免
这一点,调制振幅要尽量取得小,这自然又会降低固体讯号的强度。因此,在有些测量中
(特别是对弱而较窄的谱线),我们还在标准样品上加一对小线圈以产生一个弱磁场使它的
讯号从固体线的中心移开,移动距离则经严格测定。在有些测量中,小调制和移动标准
线的方法都应用了,所得结果基本符合。谱线的中心位置是根据吸收讯号微商曲线的两个
极值的中心以及中央斜线与零线的交点来确定的。自动记录仪纸带上的距离用频率单
位刻度。每次测量的数据是对一对正反两方向通过共振区域所得记录的平均结果。这样
不仅消除了由于相检波器的时间常数而引起的讯号中心位移对结果的影响,而且避免了
磁场均匀漂移的影响。以下给出的 δ 值是四对以上这种测量的平均值,而误差则根据个
别测量的偏差来估计。标准样品仍是氟利昂 11,但每次测量中以它的谱线和氟化钾的浓

水溶液中 F^{19} 的谱线之间的距离作为比较标准,以消除标准样品与待测样品不在同一位置所引起的误差。

为了与其他氟化物的化学位移作比较,下面给出的 δ 值都已换算成以氟分子 F_2 为标准的数值¹⁾。

三、氟化物晶体中 F^{19} 共振的化学位移

我们测量了以下这些固体氟化物中 F^{19} 的核磁共振信号的化学位移: LiF , NaF , KF , RbF , CsF , NH_4F , BeF_2 , MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 和 BaF_2 以及 AlF_3 和 ThF_4 。除了 BeF_2 , AlF_3 和 ThF_4 可能带有较大的共价键成分以外,它们都是典型的离子晶体。样品都是粉末状的。 KF , RbF 和 CsF 容易带有结晶水,对它们做过专门的去水手续。

这些样品的共振信号的重复性一般都很好。但是由于 KF 和 RbF 的弛豫时间太长,它们的吸收信号饱和得很严重。曾企图在晶体中掺入一些顺磁离子来缩短弛豫时间,没有得到显著的效果。因此,这些谱线的中心位置定得比较不准²⁾。测量结果及其可能的误差示于图 3 中。

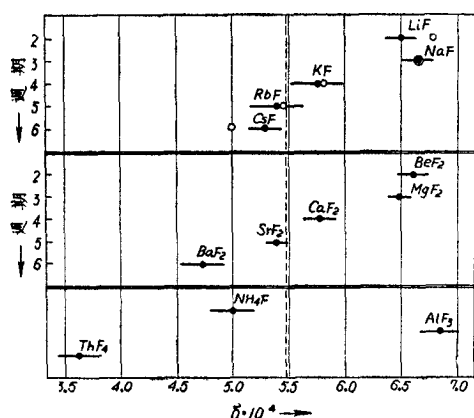


图 3 离子晶体中 F^{19} 共振信号的化学位移。圆圈表示用 Kondo 和 Yamashita 理论的计算值,虚线表示在水介质中氟离子的化学位移值

由图可见,在各种晶体中,氟离子的化学位移值显著不同, δ 值的变化范围在 3×10^{-4} 左右。这说明在不同晶体中氟离子的电子状态差别很大,显然也和自由氟离子的电子分布不一样。我们还看到,除了 LiF 以外,在周期表上第一、二两族元素的氟化物中, F^{19} 的化学位移值随着各族中金属元素原子序数的增大而减小。这和 Gutowsky 等人^[11]在液态的氟的共价二元化合物中所观察到的规律恰好相反,表明离子晶体结构对氟的核磁屏蔽作用有其独特之处。

根据 Ramsey^[2] 的理论,如果将参考坐标的原点选定在被研究的核上,分子中电子

对核的磁屏蔽常数由符号相反的两个项组成:

$$\sigma = \sigma_d - \sigma_p, \quad (4)$$

其中

$$\sigma_d = \sum_k \frac{e^2}{3mc^2} \int \psi_k^* \frac{1}{r_k} \psi_k d\tau \quad (5)$$

是表征电子的反磁作用的(式中 e , m 各为电子的电荷与质量, c 是光速, r_k 是核到第 k 个电子的距离),它基本上决定于核附近的电子密度。 σ_p 描述由于外磁场对电子壳层的微扰而引起的二级顺磁性;这一项对一般分子是极难计算的,对于球面对称的电子壳层,

1) 相对于 F_2 , $\delta_{CFCl_3} = 4.184 \times 10^{-4}$, $\delta_{KF_{aq}} = 5.48 \times 10^{-4}$ 。

2) 由于饱和效应,吸收信号的微商曲线不对称,前一半比后一半强得多。中心位置是根据把正反两方向通过共振区域记录下来的一对谱线迭合起来时的对称点来确定的。

它等于零。Saika 和 Slichter^[12] 认为, 对于氟及其他较重的原子, 由于在形成化合物时内部电子壳层的扰动不大, 共振信号的化学位移主要是由各种分子或原子团的顺磁项的差别而产生的。对自由氟离子, 由于它具有球状分布的封闭电子壳层, $\sigma_p = 0$, 因而有几乎最大的化学位移值。在共价化合物中, 氟原子的电子态和球形对称的偏离很大, 所以有较大的顺磁项。化学键的共价性程度越大, σ_p 也越大, 而 δ 值则越小。通常, 共价性程度大致上可从互相结合的两原子的负电性之差来估计; 这个差越小, 共价性越大^[13]。在同一族中, 原子的负电性随着原子序数的增加而下降, 而氟则有最大的负电性。这样, 就可以解释 Gutowsky 等人的实验规律了。Yosida 和 Moriya^[14] 根据少量的实验数据, 从形成部分共价键的模型出发, 从理论上计算了离子晶体中部分共价性对 σ_p 的贡献。按照这个理论, 则从我们的实验规律中就应该得出共价性程度从 NaF 和 LiF 向 CsF 以及从 BeF₂ 向 BaF₂ 逐渐增大的结论。这正好与从原子的负电性之差所得的规律相反。另外, 按照 Yosida 和 Moriya 的公式, 用我们的化学位移实验值进行估算的结果表明, 在这几种晶体之间共价性程度的最大差别在 20% 左右。对于这些典型的离子晶体, 这种差别似乎过大。而从其他物理化学性质看来, 可能带有较大的共价成分的 BeF₂ 和 AlF₃ 却具有最大的化学位移值。由于上述这些疑问, 再由于离子晶体中的部分共价性程度不能从理论上算出, 而且以前又没有这个参量的确切实验值, 我们放弃了用共价模型来解释我们的实验规律。

Kondo 与 Yamashita^[15] 考虑了另一种导致晶体中离子的电子壳层畸变的因素。他们认为由自由离子形成晶体时相邻离子电子云的重迭而引起很大的排斥力使电子壳层形变是导致 σ_p 的原因。Löwdin^[16] 在用考虑了电子壳层重迭效应的自由离子模型来计算晶体结合能时, 曾经得到成功的结果。Kondo 与 Yamashita 应用了 Löwdin 的方法, 建立了由电荷重迭所引起的磁屏蔽常数顺磁项的公式:

$$\sigma_p = \frac{16}{3} z \mu_B^2 \frac{\Lambda}{\langle \Delta E \rangle} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle, \quad (6)$$

式中 z 为离子的配位数; μ_B 为玻尔磁子; $\langle \Delta E \rangle$ 为离子各激发态激发能的平均值; $\langle r^{-3} \rangle$ 是外层电子轨道半径的立方倒数平均值; Λ 则由下式给出:

$$\Lambda = \sum_a |S_{\zeta, a}|^2, \quad (7)$$

其中 $S_{\zeta, a}$ 是沿两离子连结线 (ζ 轴) 取向的被测离子外层轨道与邻近离子的一个 a 轨道之间的重迭积分。一般说来, 任意两轨道 μ, ν 之间的重迭积分是

$$S_{\mu\nu} = \int \psi_\mu^*(\mathbf{r}) \psi_\nu(\mathbf{r}) d\tau - \delta_{\mu\nu}. \quad (8)$$

在这里, ψ_μ, ψ_ν 是自由离子基态原子轨道的单电子函数。

上述理论公式没有经过实验的检验。为了用这个理论来讨论我们的实验结果, 我们计算了碱金属氟化物中氟离子的 $2p$ 电子与邻近金属离子的外层 s 与 p 轨道之间的重迭积分(根据上述近似, 我们只考虑了沿 ζ 轴对称的, 即量子数 $m = 0$ 的轨道)。在计算中, 我们采用了 Löwdin 的方法及他所提出的氟离子 $2p$ 电子 Hartree 函数的近似解析表示法^[16]。Li⁺ 的波函数取自 Roothaan^[17], 其余则用 Hartree 函数^[18] (Na⁺ 波函数考虑了

1) Li⁺ 的波函数取自自由锂原子, 一个 $2s$ 电子的弃去对 $1s$ 电子函数的影响可以近似地被忽略。

电子的交换作用)。计算的结果列于表 1, 其中 $s(2po|nso)$ 和 $s(2po|npo)$ 分别表示氟的 $2po$ 电子态与金属离子的 nso 和 npo 电子态 (对 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , n 是主量子数, 它分别等于 1, 2, 3, 4, 5) 的重迭积分。数值计算是在列宁格勒机械化计算工厂中完成的。

表 1 碱金属氟化物晶体的重迭积数值

晶 体	离子間距离 $a^{(1)}$	$s(2po nso)$	$s(2po npo)$	$A = \Sigma s^2$
LiF	3.80	-0.083932	—	0.0070446
NaF	4.36	+0.076046	-0.051813	0.0084674
KF	5.04	-0.092745	+0.100489	0.0186993
RbF	5.32	+0.094456	-0.116158	0.0224133
CsF	5.68	-0.101080	+0.130752	0.0273126

1) 室温下的数据, 用原子单位表示, 取自 Born 与黄昆所著 “Dynamical Theory of Crystal Lattices” 一书。

为了从(6)式得到 σ_p 的数值, 我们选用了半经验数据 $\langle r^{-3} \rangle = 6.56a_0^{-3[19]}$ (a_0 为玻尔半径); $\langle \Delta E \rangle$ 的数值则近似地用由晶体紫外吸收光谱所得的从基态到第一激发态的能量代替^[20], 其数值列于表 2¹⁾。这样, 我们得到了表 2 所列的 σ_p 值。

表 2 晶体中 δ 的计算值与实验值的比较

晶 体	$\langle \Delta E \rangle$ (ev)	$\sigma_{p\text{计算}} \times 10^5$	$\delta_{\text{计算}} \times 10^5$	$\delta_{\text{实验}} \times 10^5$
LiF	11.4 ¹⁾	4.69	67.9	65.0 $\pm$ 1.5
NaF	10.5	6.13	66.5 ²⁾	66.5 $\pm$ 1.5
KF	9.8	14.5	58.1	57.6 $\pm$ 2.5
RbF	9.4	18.1	54.5	54.0 $\pm$ 2.5
CsF	9.1	22.8	49.8	53.0 $\pm$ 1.5

1) LiF 的 $\langle \Delta E \rangle$ 值是从其他晶体数据外推的结果, 不很准确。

2) 这数值是约定的, 这时, 假定了 $\sigma_d - \sigma_{F_2} = 72.6 \times 10^{-5}$ 。

在与实验数据作比较时, 我们首先假定了在这些晶体中 σ_d 是一致的。其次, 由于实验值是相对于 F_2 测得的, 而它的 σ 的绝对值不知道, 我们只能对各种晶体的 σ_p 的计算值之间的差别和 δ 的实验值之间的差别进行比较。为此, 我们选定一种样品——NaF 作参考 (它的波函数比较好, 实验数据也比较准确), 而假定对这一晶体, 理论值与实验值完全一致。这样, 我们得到表 2 中第四列的数值。

比较表 2 的最后两行, 可以看到, 一般说来, 理论与实验之符合是满意的。鉴于理论模型过于简化, 这种符合甚至有些出乎意外。由此可以认为相邻离子电子壳层之重迭效应能够正确反映这些晶体中氟离子的核磁屏蔽状况。

上面我们假定了在不同晶体中反磁项屏蔽常数不变。实际上, 对 F^- , 十个电子中只有四个可以认为是在内壳层上, 而其余六个电子的密度分布很可能受到晶体电场的影响, 致使 σ_d 在上述物质中也有一定变化。我们利用了 Петрашень 等人^[21] 近来建立的考虑了晶体场作用的电子波函数, 按 (5) 式对不同碱金属氟化物晶体的 F^{19} 的 σ_d 作了计算

1) 严格说来, 未知参数 $\langle \Delta E \rangle$ 应根据自由离子单电子近似算得, 因而对各晶体其数值相同。实际上, 如果用上述实验数据的平均值来计算, 并稍作变动, 所得结果不受严重影响。

(見下面)。其結果表明¹⁾: σ_d 值的变化确实不大。如果和自由离子的 σ_d 作比較, 則在 LiF 中, 它的值大 0.6×10^{-5} , 在 NaF 和 KF 中則大 1.6×10^{-5} 。考慮这一結果可以使 LiF 的理論值更加接近实验值。

我們已經提到过, 在 Kondo 和 Yamashita 理論中, 应用了自由离子的单电子近似来描述晶体的电子状态。实际上, 由于晶体場的存在, 离子的波函数是比較复杂的。如果利用晶体电子波函数(如 Петрашень 等人所建立的), 重迭积分的数值就要改变; 此外, 在 σ_p 公式中还将出現由于考虑晶体場微扰而失去电子球对称分布的附加項。看来, 这两个因素在很大程度上是相互抵消的, 所以簡化理論还能給出与实验相符的結果来。当然, 証明这一点需要做认真的理論工作。除此以外, 在更精确的計算中, 还应当考虑与較远的离子(如負离子与負离子之間)的电子云的重迭¹⁾ 以及非沿着 C 軸上取向的軌道間的重迭。前者在两类离子的半径相差較大时(例如 LiF 的情况)可能会起显著的作用。这是 LiF 晶体 δ 值反常小的一个原因。关于对 Kondo 和 Yamashita 理論的某些修正, 我們在另一篇文章^[22]中討論。

上述的詳細討論是对碱金属氟化物晶体而言的。可以相信, 电荷重迭的解释对于碱土金属化合物也是适用的(虽然, 在这里由于晶体結構比較复杂可能掺入其他因素)。这可以从这两組晶体中化学位移实验規律的相似性来推断。

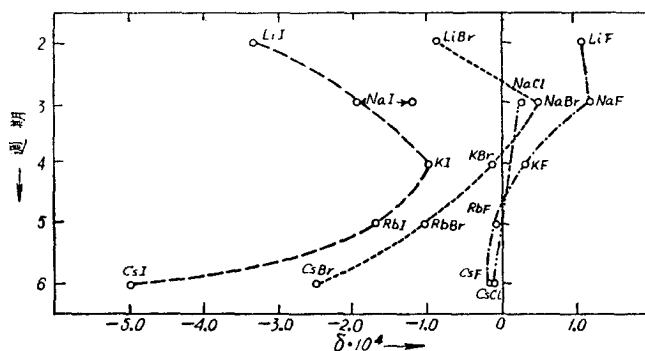


图4 碱金属卤化物中卤族元素核磁共振化学位移的比較

为了进一步探討离子晶体中核磁共振化学位移的机构, 我們收集整理了碱金属卤化物固体中卤素核共振的 δ 值^[23-28] (見图4)以資比較。图中 δ 值的零点相当于这些化合物水溶液(一般是极稀薄的溶液)中卤族元素核磁共振訊号的位置。由于水溶液中的化学位移有浓度效应, 而原始文献往往沒有指明浓度, 所以图中的 δ 值不很确切, 只反映了大致的情況。由图可見, 一切卤素核共振的化学位移規律十分相似: 一般 δ 值随着金属离子体积的增大而减小。值得指出的是, 当金属离子的半径比負离子半径小得多时(若用 Pauling^[23] 的晶体离子半径, 則当正負离子半径比小于 0.5 时), δ 值都有“反常”的反轉。这使我們想起这些晶体的熔点也有类似的不規則性, 表明离子半径比起着明显的影响。如果考虑由于負离子和負离子之間电子壳层的重迭而引起的排斥作用, 就可以定性地解释上述“反常”現象。但是, 从部分共价性的观点看来, 似乎很难理解上述事实。

1) 由于电子云重迭而引起的电子密度的变化在計算中作为高次項而忽略了。

因为重迭积分是离子間距离的函数,它們的关系近似地是指数性的^[10],因此,可以期待化学位移将受到温度的影响, δ 值将大致按照 $(1 - e^{-AT})$ 的規律随温度的升高而增大.从分析重迭积分与离子間距离关系的数据看来,当温度改变几百度时,共振訊号位置的移动可以在实验上观察出来.这样,研究化学位移的温度效应也可以作为电荷重迭对磁屏蔽作用影响的間接验证¹⁾.此外,根据电子云重迭效应,晶格振动原則上也会影响化学位移,但它們实际上是可以被忽略的^[7].

从上述理論与实验相符的事实,我們可以估計 F^{19} 磁屏蔽常数的绝对值.这无论对于核磁屏蔽理論与化学位移实验数据的解释,以及对精确测定核磁矩数值都是有意义的.由于化学位移只能给出磁屏蔽的相对变化,而又不可能对失去电子的“裸”核进行实验,因此 σ 的绝对值只能从理論上計算.目前,由于有了 H_2 的半經驗的 σ 数据^[2],只有質子的磁屏蔽常数是可以得到的.現在可以設想,对第一族氟化物晶体的 σ_p 的理論計算值是相当正确的,而 σ_d 則可算得足够精确,从而可以从实验数据得到自由氟离子对氟分子的 δ 值来.仍旧利用 NaF 的数据,我們得到相对于 F_2 , 自由氟离子的

$$\delta_{F^-} = (71.0 \pm 1.5) \times 10^{-5}. \quad (9)$$

这个数值和目前所知的氟化物中最大的化学位移值($\delta_{CH_3F} = 70.5 \times 10^{-5}$)相差不多.可以想象,上述数值已經接近于 F^{19} 的 δ 值的上限了.

我們用 Hartree^[18] 函数計算結果,得到自由氟离子有 $\sigma_d = 46.7 \times 10^{-5}$. 这样,在相对于 F_2 的化学位移坐标中,无屏蔽的氟核的 δ 值为 $(24 \pm 2) \times 10^{-5}$. 从这里,可以定出一切氟化合物 F^{19} 的绝对磁屏蔽常数.根据这个数值,在氟分子中 $\sigma < 0$;即氟核实际上受到反屏蔽的效应.这說明电子对核的順磁作用是实际存在的.如果能够使实验和理論数据进一步改善,原則上还可以用这种方法来修正由核磁共振实验測得的核磁矩数据.

四、氟化物盐类水溶液的研究

我們知道,在水溶液中盐类几乎是完全离解的,但在多数溶液中,溶质离子和水分子中質子的核磁共振訊号的位置却与浓度有关.这种現象是溶质离子和水分子的相互作用(Shoolery 和 Alder^[21])以及离子間相互作用(Gutowsky 和 McGarvey^[30])的結果. Shoolery 等人从靜电相互作用出发,认为水分子在离子場作用下的极化使負离子的电子密度减小(σ 减小),当浓度增高时,离子与水分子的直接作用不断破坏,使負离子的磁屏蔽常数逐渐增大,从而解释了 KF 浓溶液中 F^{19} 的 δ 值随浓度增加的事实.但是,实际上还观察到相反的情形;而且,化学位移变化范围很大,超过了用电子密度变化所引起的 σ 值变化的范围. Gutowsky 等人的观点在解释溶质离子位移的浓度效应上比較合理,但他們也沒有揭示离子間相互作用导致磁屏蔽常数变化的內在原因.我們试图通过比較固体氟化物盐类中和它們的水溶液中 F^{19} 共振的 δ 值来闡明溶液中氟离子磁屏蔽作用的浓度效应.

为此,我們測量了 NH_4F-H_2O 和 $KF-NH_4Cl-H_2O$ 兩系統中 F^{19} 化学位移的浓度

1) Itoh 和 Yamagata^[28] 測量了 KI 晶体中 I^{127} 共振化学位移的温度效应.在 $400^\circ C$ 范围内改变了温度,在高温下化学位移趋于恒定值.他們根据 Yosida 和 Moriya 的理論,认为 δ 值应与温度成正比,因而在高温下化学位移的行为不能用共价模型解释.看来用电荷重迭效应却可定性地說明这种近于指数曲綫的行为.

效应。在后一系统中，KF 的浓度保持在 4.1M (M 为克分子浓度，今后都用此单位)，而 NH_4Cl 的浓度则在 0—5.01M 范围内变化。为了避免与玻璃的化学作用，在某些测量中采用了聚苯乙烯样品泡，但实验表明，在这种样品泡中所得的结果与玻璃泡中所得的相符。实验结果见图 5。

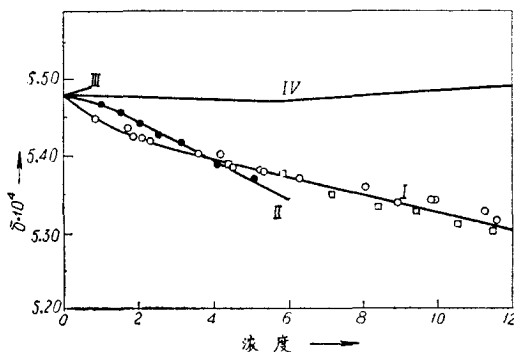


图 5 水溶液中 F^{19} 共振信号化学位移的浓度效应。

- I. $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$; $\square$ ——在聚苯乙烯样品泡中测得的值， $\circ$ ——在玻璃样品泡中测得的值；
 II. $\text{KF}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ ，这里，横坐标表示 NH_4Cl 的克分子浓度，KF 的浓度保持在 4.1M；
 III. $\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$ ；IV. $\text{KF}-\text{H}_2\text{O}$ ，此两组数据引自文献[31]以资比较。

由图上的曲线 I 可见，在增加 NH_4F 溶液浓度时，氟的化学位移变小，并且当浓度 $> 3M$ 时，有直线性的关系。 δ 值的总变化范围很大(约 1.8×10^{-5})，直线部分的斜率为 $-1.13 \times 10^{-6}/M$ 。这些都和 NaF 及 KF 溶液中所观察到的^[31]不同(图 4 曲线 III 和 IV)。可见溶液中氟离子化学位移的行为与正离子的本性有密切关系。

曲线 II 表明，在氟化钾溶液中加入氯化铵引起类似的 δ 值下降。为了确定 Cl^- 对氟共振位置的影响，我们还研究了 $\text{KF}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ 系统。发现氯离子的存在使氟的 δ 值略为下降，在本文引用的最大 Cl^- 浓度时，降低值不超过 2×10^{-6} (这与文献[32]的结果相同)，因而可以忽略氯离子的影响。由此可以肯定，三元系统 $\text{KF}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 中， F^{19} 化学位移的变化是 F^- 和 NH_4^+ 相互作用的结果。

如果把曲线 I 延长到浓度为 35.5M，这相当于固体盐的克分子浓度，我们得到 $\delta = 50.45 \times 10^{-5}$ 。这数值与 NH_4F 晶体中直接测得的 δ 值相合。

究竟这种符合是一种偶然现象呢，还是反映了这类物质的普遍规律？为了澄清这个问题，我们引用了文献[31]中关于 $\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KF}-\text{H}_2\text{O}$ 两系统的 F^{19} 共振位移浓度关系的实验结果(见图 4 曲线 III 和 IV)。延长这些曲线到相应的固体盐克分子浓度值时，得到表 3 第五列中所示的 δ 值。

由于缺少 RbF 和 CsF 水溶液的实验工作¹⁾，我们不得不利用 Carrington 等人^[32]所作的三元系 $\text{KF}-\text{H}_2\text{O}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{NaCl}, \text{RbCl}, \text{CsCl}$ 等)中氟共振化学位移与附加盐类 X 的浓度关系的间接数据。他们在研究了这样一系列溶液后得出结论：正负离子对氟的共振位置的影响，可以由下列近似的相加关系来描述：

$$\delta_F = M(n_+\Delta_+ + n_-\Delta_-). \quad (10)$$

1) 很遗憾，我们用来测量的 RbF 和 CsF 固体样品是暂借来的，没有能够配成溶液来作实验。

表 3 由溶液中化学位移浓度曲线外推所得的固体盐类 F^{19} 的 δ 值与实验值的比较

物 质	密 度	固 体 盐 克分子浓度 M	克分子位移 $\Delta_{\pm} \times 10^6 / M$	外推所得的 固体 δ 值 ($\times 10^{-5}$)	固 体 的 δ 实验值 ($\times 10^{-5}$)
NaF	2.79	66.4	+0.80 +0.75 ¹⁾	60.0 59.6	66.5 $\pm$ 1.5
KF	2.48	42.7	+0.60	56.7	57.5 $\pm$ 2.5
RbF	2.88	27.6	-0.37 ¹⁾	53.8	54.0 $\pm$ 2.5
CsF	3.59	23.6	-1.38 ¹⁾	51.5	53.0 $\pm$ 1.5
NH ₄ F	1.315	35.5	-1.13	50.5	50.0 $\pm$ 2.0

1) 表示由三元系中间接换算得来的数值。

其中 M 为盐类的克分子浓度; $n_{\pm}$ 为每个分子离解时产生的正负离子数; $\Delta_{\pm}$ 为由于一克分子正负离子的作用所引起的氟共振的位移值(克分子位移)。他们所得的 $\Delta_{\pm}$ 值举例如下¹⁾:

离子	F^{-}	Na^{+}	Rb^{+}	Cs^{+}
$\Delta_{\pm} \times 10^6$	0.75	0.00	-1.12	-2.13

由此, 我们可以换算出二元系中的克分子位移值, 亦即用来外推的曲线斜率(见表 3 第四列)。

比较表 3 的最后两列可以看出, 由溶液中的化学位移浓度关系外推所得的晶体中的 δ 值与直接测量的结果相符²⁾。尽管所研究的样品不多, 但这种符合不能完全认为是偶然的。由此可以设想, 电介质溶液中离子的化学位移浓度效应主要是离子间的相互作用所引起的, 这种作用的具体形态可能是形成瞬时的离子对。随着浓度的增高, 形成这种离子对以及甚至更为复杂的离子体系的几率正比地增加。在这些离子体系中, 氟的磁屏蔽受到与晶体中相同因素(其主要的可能是电子壳层重迭)的重大影响。由于溶液中离子的迅速交换, 化学位移的观察值相当于处在与水分子相结合的和处在离子对的状态下 F^{19} 的磁屏蔽常数的平均值, 因而与浓度有线性关系。从这里可以得出, 随着浓度的增高, 溶液中离子的电子结构逐渐趋近于晶体中的结构。

当溶液浓度趋于零时, 一切溶液中氟共振位移都趋向于一个恒定值 $\delta = 54.8 \times 10^{-5}$ 。这相当于完全与水分子相互作用着的氟离子的磁屏蔽常数。把它和上节中自由氟离子的 δ 值相比较, 可以看到, 水分子的作用使 F^{19} 的屏蔽常数减少 16×10^{-5} 。这可能是由于水分子中的极化作用和氢键作用的共同结果。由此可见, 把稀薄溶液中的离子近似地看成自由离子将会导致不小的误差。

五、某些酸性氟化物盐类水溶液的研究

与上节所讨论的不同, 在本节所研究的溶液里, 盐类不完全离解起着重要作用, 决定化学位移的因素也更为复杂。我们研究酸性氟盐类水溶液的目的, 还为了确定水介质中 HF 和 HF_2^{-} 的化学位移值以澄清对氢氟酸的核磁共振研究结果的解释。

1) 在文献[32]中任意地选 $\Delta_{Na^{+}}$ 等于零, 而得到其他 $\Delta_{\pm}$ 数值。因为 KF 在低浓度下化学位移的浓度效应与高浓度下的完全不同, 所以没有引用间接数据。

2) 对 NaF 符合较差, 但考虑到 NaF 溶解度很低, 最大实验浓度为 $0.8M$, 而延长却到 $66.4M$, 这种偏差是不足为奇的。

我們首先研究 $\text{KHF}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系統。在这里, $\text{KHF}_2 \rightarrow \text{K}^+ + \text{HF}_2^-$ 这一步离解几乎是完全的, 但 HF_2^- 则又按以下方式进一步离解^[33]:



在 20°C 时的平衡常数为

$$K_1 = \frac{[\text{HF}][\text{F}^-]}{[\text{HF}_2^-]} = 0.25, \quad (12a)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 7.32 \times 10^{-4}, \quad (12b)$$

其中 $[\text{HF}]$, $[\text{F}^-]$ 分别表示溶液中各相应成分的克分子浓度。由于迅速的化学交换, F^{19} 化学位移的实验值决定于各含氟成分化学位移的权重平均值:

$$\delta = p_{\text{HF}}\delta_{\text{HF}} + p_{\text{F}^-}\delta_{\text{F}^-} + p_{\text{HF}_2^-}\delta_{\text{HF}_2^-}, \quad (13)$$

式中 p_{HF} 和 δ_{HF} 等分别表示水溶液中各相应成分的氟原子相对浓度和化学位移值。显然,

$$p_{\text{HF}} = \frac{[\text{HF}]}{[\text{HF}] + [\text{F}^-] + 2[\text{HF}_2^-]}. \quad (14)$$

对其他成分有相似的关系式。

这样, 在上述系統中, 除了离子間相互作用外, 在浓度不太大时, 化学位移的浓度效应还由于不完全离解而引起。

在实验中, 为了避免酸性溶液与玻璃的相互作用, 样品都放在聚苯乙烯泡中。实验结果用图 6(a) 上的小圆表示。

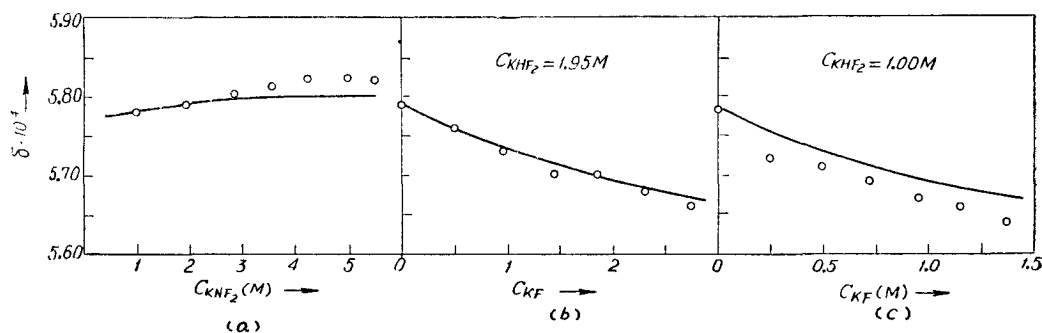


图 6 在 (a), $\text{KHF}_2\text{—H}_2\text{O}$, (b) 和 (c), $\text{KHF}_2\text{—KF—H}_2\text{O}$ 系統中, F^{19} 的共振化学位移。

在 (b) 和 (c) 中, 横坐标表示 KF 的浓度, 而 KHF_2 的浓度分别为 1.95 和 1.00M

为了从实验数据确定 δ_{HF} 和 $\delta_{\text{HF}_2^-}$, 我們假定在低浓度下 (小于 4M) 离解状况可用 (11) 和 (12) 式描述; 此外, (11b) 的平衡可以忽略, 因为它的平衡常数很小 ($K = K_2/K_1 \approx \approx 3 \times 10^{-3}$). 由此可从已知浓度算出 p_{HF} , p_{F^-} 和 $p_{\text{HF}_2^-}$. 利用 Бородин 和 Скрипов^[8] 测得的 $\text{HF—H}_2\text{O}$ 系統中 F^{19} 共振化学位移的数据 [在这系統中, 离解平衡也由 (11) 和 (12) 式描述], 并考虑到 $\delta_{\text{F}^-} = 54.8 \times 10^{-5}$ (δ_{F^-} 随 KF 浓度的变化很小, 可以忽略不計), 我們得到两个类似 (13) 式的方程, 它們的联立解给出

$$\delta_{\text{HF}} = (60.0 \pm 0.5) \times 10^{-5}; \quad \delta_{\text{HF}_2^-} = (58.1 \pm 0.3) \times 10^{-5}. \quad (15)$$

反过来,利用这组数据可以算出各种浓度下 δ 的计算值 [见图 6(a) 曲线]。从这里,我们看到除了高浓度区域以外,计算曲线与实验值基本相符。至于高浓度区域,那里的离解平衡不能用(11)和(12)描述,而上节所述的离子间的相互作用也将产生显著影响。

为了进一步独立地检验(15)的一组数据,我们研究了两组 $\text{KHF}_2\text{—KF—H}_2\text{O}$ 系统 F^{19} 共振信号的位置与 KF 浓度的关系。 KHF_2 的浓度分别固定在 1.95 和 1.00M。实验数据用图 6(b)和 6(c)上的小圆表示。图 6(b)和(c)两条曲线则表示应用上述平衡公式与(15)计算所得的结果。可以看到,它们与实验值符合尚好¹⁾。这样,可以认为(15)数据是正确的。

Бородин 与 Скрипов^[8] 在研究氢氟酸的 F^{19} 共振位移时,曾根据粗略估计所得的值 $\delta_{\text{HF}_2^-} \approx 54 \times 10^{-5}$ 定出了水介质中的 $\delta_{\text{HF}} = (60.6 \pm 0.5) \times 10^{-5}$ 。当浓度很大时, δ 值随浓度直线上升而达到纯氢氟酸液体的值 $\delta = 62.5 \times 10^{-5}$ 。作者初步认为这反映了 HF 分子间的相互作用 [其可能形式是形成 $(\text{HF})_n$ 类型的聚合物]。Утянская 等人^[31] 用核磁共振方法研究了同一溶液后,却得出 $\delta_{\text{HF}_2^-} = 34 \times 10^{-5}$ 的结论。我们的数据表明,Бородин 的结果是比较接近于实际情况的,而 Утянская 等人的结果是不对的。她们的错误在于忽略了纯氟化氢液体和它的水溶液中 F^{19} 磁屏蔽状况的差别,而用纯液体中的 δ_{HF} 值代替了水介质中的 δ_{HF} 值。同样,在文献[32]中从间接推断出发得出 $\delta_{\text{HF}_2^-} < \delta_{\text{F}^-}$ 的结论也不符合实际。在水介质中 $\delta_{\text{HF}} > \delta_{\text{HF}_2^-} > \delta_{\text{F}^-}$ 这一事实对进一步了解这些成分中氟的电子状态有一定意义。

此外,我们还研究了 $\text{NH}_4\text{HF}_2\text{—H}_2\text{O}$ 和 $\text{KHF}_2\text{—NH}_4\text{Cl—H}_2\text{O}$ 两系统,其结果见文献[6]。在那里 δ_{F^-} 与溶液中 NH_4^+ 离子浓度有关,因而又多了一个影响氟的化学位移实验值的因素。 F^{19} 共振线位移的浓度效应可以从铵离子基本上只影响 F^- 离子的假定出发,考虑到上述的离解平衡与离子间相互作用而作出定性解释。由于化学位移的变化范围不大,没有作出定量的分析。

六、结 束 语

我们装置了一台具有中等分辨本领和较高灵敏度的简单核磁共振波谱仪,研究了处在不同状态下的氟离子的共振位移,得到了以下几点主要结果。

1. 在各种状态下氟离子的核磁屏蔽常数的变化范围很大 ($\sim 30 \times 10^{-5}$),它与周围介质状况有密切关系,而和自由离子的屏蔽有很大区别。
2. 可以初步肯定,在不同离子晶体中氟共振的化学位移主要是由相邻离子的电子壳层的重迭状况不同而引起的,而部分共价键似乎只起着次要作用。这说明用考虑重迭效应的自由离子模型来近似地处理晶体的电子状态在研究核磁屏蔽的情况下是比较合宜的。可以想象,如果上述解释是正确的,那么在其他化合物中也可期待存在着类似的效应。至于磁屏蔽常数的反磁项,它在氟离子晶体的化学位移中的确不起重要作用。
3. 根据电荷重迭的理论结果与实验数据大致符合这一事实,我们初步估计了氟的磁

1) KHF_2 浓度为 1.00M 的那一组样品,后来发现与玻璃起过化学作用,使 δ 值减小,因而与理论值符合不太好。关于玻璃对酸性氟盐类水溶液的化学位移的影响我们曾作过实验分析^[7]。

屏蔽常数的绝对值,得到了合理的数值。

4. 在氟化物盐类水溶液中, F^{19} 的共振位置决定于氟离子与水分子及正离子相互作用的对比。化学位移的浓度关系外推到相应固体的克分子浓度值时所得的 δ 值与直接测得的数值相符这一事实表明, 溶液中离子间的相互作用对电子结构的影响与固体中基本相同。如果上述固体中化学位移的解释正确, 则这里主要也是电子壳层重迭的结果。由此可见, 在浓溶液中和晶体中离子的电子结构之间没有截然的区别。

5. 对酸性氟化物盐类水溶液的研究, 确定了水介质中 HF 和 HF_2^- 的化学位移值, 澄清了对氢氟酸核磁共振研究结果的解释。

在装置实验仪器过程中, 得到了列宁格勒大学磁波谱学实验室同事们的帮助; 在计算重迭积分时得到了 М. И. Петрашень 的宝贵指示, М. И. Володичева 参加了部分工作; В. А. Шербаков 提供了很多样品, 谨向他们致谢。作者还感谢徐光宪教授, 他阅读了稿子并提出了宝贵的意见。

校后记: 作者在校阅校样时, 读到了 Baron R. 的文章 [*J. Chem. phys.*, **38** (1963), 173]。

他测量了铷和铯的卤化物晶体中 Rb^{87} 与 Cs^{133} 磁共振的化学位移的压力效应, 其结果表明, 用 Yondo 与 Yamashita 的理论基本上可以解释实验事实, 而用 Yosida 和 Moriya 的理论则不对, 这与本文结果一致。——王义道

参 考 文 献

- [1] Pople, J. A., Schneider, W. C., Bernstein, H. J., *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, New York, 1959.
- [2] Ramsey, N. F., *Phys. Rev.*, **78** (1950), 699.
- [3] Choi, Q. Won, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960), 2686.
- [4] Ван И-цю (王义道), *ДАН СССР*, **136** (1961), 317.
- [5] Ван И-цю (王义道), Скрипов, Ф. И., *ДАН СССР*, **136** (1961), 58.
- [6] Ван И-цю (王义道), *Ж. Струк. химии*, **2** (1961), 267.
- [7] Ван И-цю (王义道), Диссертация, Ленинград, 1961.
- [8] Бородин, П. М., Скрипов, Ф. И., *Изв. Высш. уч. зав.-Радиофизика*, **1** (1958), 37.
- [9] Hopkins, N. I., *Rev. Sci. Instr.*, **20** (1949), 401.
- [10] Schuster, N. A., *Rev. Sci. Instr.*, **22** (1951), 254.
- [11] Gutowsky, H. S., Hoffman, C. J., *J. Chem. Phys.*, **19** (1951), 1259.
- [12] Saika, A., Slichter, C. P., *J. Chem. Phys.*, **22** (1954), 26.
- [13] Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, New York, 1960.
- [14] Yosida, K., Moriya, T., *J. Phys. Soc., Japan*, **11** (1956), 33.
- [15] Kondo, J., Yamashita, J., *J. Phys. Chem. Solids*, **10** (1959), 245.
- [16] Löwdin, P. O., A theoretical investigation into some properties of ionic crystals, Uppsala, 1948; *Advances in Physics*, **5** (1956), 1.
- [17] Roothaan, C. C., Sachs, L. M., Weiss, A. W. *Rev. Mod. Phys.*, **33** (1960), 186.
- [18] Hartree, D. R., *Proc. Roy. Soc.*, **143A** (1934), 506; **151A** (1935), 96; **793A** (1948), 299.
- [19] Barmes, R. G., Smith, W. V., *Phys. Rev.*, **93** (1954), 95.
- [20] Schneider, E. G., O'Bryan, H. M., *Phys. Rev.*, **51** (1937), 293.
- [21] Петрашень, М. И., Абаринков, И. В., Кристофель, Н. Н., *Вестн ЛГУ*, 1960, № 16, 7.
- [22] Ван И-цю (王义道), Володичева, М. И., *ФТТ*, **4** (1962), 642.
- [23] Itoh, J., Yamagata, Y., *J. Phys. Soc., Japan*, **13** (1958), 1232.
- [24] Kanda, I., *J. Phys. Soc., Japan*, **10** (1955), 85.
- [25] Bloembergen, N., Sorokin, P. P., *Phys. Rev.*, **110** (1958), 865.
- [26] Itoh, J., Yamagata, Y., *J. Phys. Soc., Japan*, **14** (1959), 225.
- [27] Menes, M., Bolef, D. I., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **4II** (1959), 462.
- [28] Itoh, J., Yamagata, Y., *J. Phys. Soc., Japan*, **13** (1958), 1182.

- [29] Shoolery, J. N., Alder, B. J., *J. Chem. Phys.*, **23** (1955), 805.
[30] Gutowsky, H. S., McGarvey, B. R., *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1423.
[31] Connick, R. E., Poulson, R. E., *J. Phys. Chem.*, **62** (1958), 1002.
[32] Carrington, A., Dravnick, F., Symons, M. C. R., *Mol. Phys.*, **3** (1960), 174.
[33] Broene, H. H., De Bries, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947), 1644.
[34] Утянская, Э. З., Степаненц, А. У., Винник, М. И., Чирков, Н. М., *ДАН СССР*, **124** (1959), 1094.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ СИГНАЛОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ИОНОВ ФТОРА В КРИСТАЛЛАХ И В РАСТВОРАХ

Ф. И. Скрипов

(Ленинградский университет)

Ван И-цю

(Пекинский университет)

Резюме

Кратко описан радиочастотный спектрограф для наблюдения сигналов ядерного магнитного резонанса со средней разрешающей силой и методика измерения химических смещений в твердых телах. Изучены химические смещения δ сигналов ЯМР F^{19} для фторидов металлов, входящих в первую и вторую группы таблицы Менделеева. За исключением LiF величина δ уменьшается с увеличением атомного номера металла. Результаты интерпретированы на основании теории Иосида и Мория о частичной ковалентности и теории перекрывания электронных оболочек Кондо и Ямашита. Вычислены интегралы наложения между соседними ионами для щелочных фторидов и получены с помощью формулы Кондо и Ямашита величины магнитной экранировки, в основном согласующиеся с опытом. Оценена величина абсолютной магнитной экранировки σ .

Измерена концентрационная зависимость δ для F^{19} в водных растворах NH_4F . δ падает с повышением концентрации. Экстраполяция кривой зависимости δ от концентрации до значения, соответствующего молярной концентрации твердой соли, дает совпадающую с непосредственно измеренной величину. Химические смещения других щелочных фторидов в водных растворах имеют аналогичное поведение, что указывает на сходство влияний взаимодействий между ионами на электронную структуру в растворах и в кристаллах.

При исследовании водных растворов кислых фтористых солей определены величины δ для HF и HF_2^- , которые оказываются равными соответственно $(60,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ и $(58,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$.