

Protonenrelaxation und Hydratation in wäßrigen Lösungen des Manganions

Von H. PFEIFER

Aus dem Physikalischen Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig
(Z. Naturforsch. 17 a, 279–287 [1962]; eingegangen am 30. Dezember 1961)

Die Protonenrelaxationszeiten in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen wurden bislang im Gegensatz zu denen reiner Flüssigkeiten unter Vernachlässigung des sogenannten Translationsanteils behandelt. Dieser Translationsanteil erfaßt die Wechselwirkungen mit allen den magnetischen Partnern, die nicht zum gleichen Molekül oder Komplex gehören.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß des Translationsanteils in wäßrigen Lösungen von Manganionen, die aus verschiedenen Gründen vorteilhaft erscheinen, experimentell und theoretisch untersucht. Die Resultate lassen sich deuten, wenn man eine Bewegungsbehinderung der Wassermoleküle außerhalb der ersten Schicht der Hydrathülle (Fernhydratation) durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten in Rechnung setzt, der etwa sechsmal kleiner ist als der von reinem Wasser. Der relative Beitrag des Translationsanteils an der resultierenden Relaxationszeit ergibt sich dann etwa zu 10–20%. Die Aussagen bezüglich der Nahhydratation stehen im wesentlichen in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen.

Die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Ionen und den Wassermolekülen einer wäßrigen Elektrolytlösung führen bekanntlich zu Veränderungen der Wasserstruktur. Diese Änderungen sind Funktionen des Abstandes von dem betreffenden Ion und treten am stärksten bei den unmittelbar benachbarten Wassermolekülen in Erscheinung (Nahhydratation). Deren Anordnung und Beweglichkeit lassen sich durch mindestens vier Parameter beschreiben, nämlich durch die mittlere Anzahl (primäre Hydratationszahl), den mittleren Abstand vom Mittelpunkt des Ions, die Korrelationszeit für eine Änderung der Orientierung und die mittlere Verweilzeit in dieser Schicht.

Dasselbe gilt im Prinzip auch für die weiter entfernten Wassermoleküle, so daß also Messungen einer einzigen makroskopischen Größe (Ionenbeweglichkeit, Viskosität o. ä.) nur unvollständige und z. Tl. auch widersprechende Aussagen über die Hydratation liefern, zumal meist noch die Kationen und die Anionen gleichermaßen von Einfluß sind¹.

Bei Ionen, die ein magnetisches Moment der Elektronenhülle besitzen (paramagnetische Ionen), ermöglicht jedoch in gewissen Fällen eine detaillierte Untersuchung der kernmagnetischen Relaxation der Wasserprotonen weitestgehende Aussagen über die Hydratation.

Die kernmagnetische Relaxation in vielen Flüssigkeiten und insbesondere die Protonenrelaxation in

Wasser und wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen kann vollständig durch zwei Relaxationszeiten beschrieben werden: Die longitudinale Relaxationszeit T_1 und die transversale Relaxationszeit T_2 , die als Zeitkonstanten für die Einstellung der thermischen Gleichgewichtswerte der Kernmagnetisierungen in Richtung eines statischen Magnetfeldes und senkrecht dazu definiert sind. Die Relaxationsraten $1/T_1$ und $1/T_2$ werden also proportional den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den in Frage kommenden quantenmechanischen Zuständen sein und ergeben sich damit proportional zum Quadrat der Wechselwirkungsenergie des Protons mit seinen Nachbarn. Da das magnetische Moment paramagnetischer Ionen um ca. drei Zehnerpotenzen größer ist als die Kernmomente, besitzen die in unmittelbarer Nähe der paramagnetischen Ionen befindlichen Protonen die größten Relaxationsraten. Unter der Voraussetzung eines genügend schnellen Austausches mit den anderen Protonen wird also die Differenz der resultierenden Relaxationsraten des Elektrolyten und der entsprechenden in reinem Wasser nur durch das Verhalten der den paramagnetischen Ionen unmittelbar benachbarten Protonen bestimmt. Alle bisher durchgeführten Untersuchungen der Protonenrelaxation in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen gehen auch von dieser Tatsache aus und vernachlässigen damit den Beitrag der weiter entfernten Protonen, d. h. den sogenannten Translationsanteil.

¹ O. J. SAMOILOW, Die Struktur wäßriger Elektrolytlösungen und die Hydratation der Ionen (Übersetzung a. d. Russ.),

B. G. Teubner, Leipzig 1961.



Inwieweit dies berechtigt ist, kann von vornherein nur schwer abgeschätzt werden, da zwar die Relaxationsraten mindestens mit der negativen sechsten Potenz des Abstandes vom paramagnetischen Ion abnehmen, die Anzahl der Protonen aber mit der dritten Potenz wächst. Bisherige theoretische Untersuchungen² lassen vermuten, daß der Translationsanteil nur etwa 10% der resultierenden Relaxationsraten ausmacht. Dabei wurde aber eine Bewegungsbehinderung der Wassermoleküle außerhalb der ersten Hydratschicht (Fernhydratation), die zu einer Vergrößerung dieses Anteils führen kann, nicht mit in Rechnung gesetzt.

Die folgenden Betrachtungen zeigen für wäßrige Lösungen von Mn^{2+} -Ionen, die aus verschiedenen Gründen besonders geeignet sind, wie aus einer genauen Untersuchung der Feldstärkeabhängigkeit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 der Translationsanteil abgeschätzt werden kann. Die damit korrigierten Relaxationsraten ermöglichen dann Aussagen über die Nahhydratation, die mit früheren Untersuchungen im wesentlichen in Übereinstimmung stehen.

Theorie

Zur Berechnung der Protonenrelaxation in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen betrachten wir das Verhalten der Protonen in der den paramagnetischen Ionen jeweils unmittelbar benachbarten ersten Schicht der Hydrathülle (im folgenden kurz als Hydrathülle bezeichnet) einerseits und das aller übrigen Protonen andererseits. Eine solche Betrachtungsweise kann natürlich nur eine Näherung darstellen, die aber um so besser gilt, je geringer die Bewegungsbehinderung der Wassermoleküle außerhalb der Hydrathülle ist. Außerdem setzen wir für alle folgenden Betrachtungen hinreichend verdünnte Lösungen voraus, d. h. insbesondere

$$(m N_I)/N \ll 1, \quad (1)$$

wobei m die Zahl der Wassermoleküle in einer Hydrathülle und N bzw. N_I die Zahl der Wassermoleküle bzw. der paramagnetischen Ionen im cm^3 bezeichnet.

Nennen wir T_H die Relaxationszeit der Protonen (der Index 1 bzw. 2 für die longitudinale bzw. transversale Relaxationszeit wird im folgenden weggelassen, wenn die Betrachtungen sowohl für T_1 als auch T_2 gelten) in den Hydrathüllen und T_W die der übrigen Protonen, so läßt sich durch Anwendung der CHAPMAN-KOLMOGOROFF-Gleichungen (vgl. Anm.³) leicht zeigen, daß für verdünnte Lösungen [Gl. (1)] und

$$T_H \ll T_W \quad (2)$$

sich eine resultierende Relaxationszeit T ergibt, für die gilt

$$\frac{1}{T} = \frac{m N_I}{N} \frac{1}{T_H + \tau_h} + \frac{1}{T_W}. \quad (3)$$

τ_h ist dabei die mittlere Verweilzeit eines Protons in der Hydrathülle.

Zur Relaxationsrate $1/T_W$ der *freien* Protonen tragen ihre Wechselwirkungen untereinander und mit den paramagnetischen Ionen bei. Der erste Anteil ist dabei ungefähr gleich der Relaxationsrate in reinem Wasser ($1/T_0$), während der zweite Anteil, den wir als Translationsanteil $1/T_{WIT}$ bezeichnen wollen, noch weiterer Diskussionen bedarf (s. u.). Die Relaxationsrate $1/T_H$ der Protonen in den Hydrathüllen wird bestimmt durch die Wechselwirkungen 1. mit dem zugehörigen paramagnetischen Ion, 2. mit den *freien* Protonen und 3. mit den übrigen paramagnetischen Ionen. Dabei können der zweite Anteil wegen der Größe des magnetischen Momentes der Ionen und der dritte wegen Gl. (1) gegen den ersten Anteil vernachlässigt werden, und die Relaxationsrate $1/T_H$ läßt sich mit dem Modell eines Zwei-Spin-Systems (Proton-Ion) berechnen, für das gilt^{4, 5}

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1H}} = & \frac{\gamma^2 \gamma_s^2 S(S+1) \hbar^2}{15 r_p^6} \left(\frac{2 \tau_c}{1 + [(\gamma_s - \gamma) H_0 \tau_c]^2} + \frac{6 \tau_c}{1 + (\gamma H_0 \tau_c)^2} + \frac{12 \tau_c}{1 + [(\gamma_s + \gamma) H_0 \tau_c]^2} \right) \\ & + \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 \cdot \frac{\tau_A}{1 + [(\gamma_s - \gamma) H_0 \tau_A]^2}, \end{aligned} \quad (4)$$

² H. PFEIFER, Ann. Phys., Lpz. **8**, 1 [1961].

³ J. R. ZIMMERMAN u. W. E. BRITTIN, J. Phys. Chem. **61**, 1328 [1957].

⁴ I. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955].

⁵ I. SOLOMON u. N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **25**, 261 [1956].

$$\frac{1}{T_{2H}} = \frac{\gamma^2 \gamma_s^2 S(S+1) \hbar^2}{15 r_p^6} \left(4 \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + [(\gamma_s - \gamma) H_0 \tau_c]^2} + \frac{3 \tau_c}{1 + (\gamma' H_0 \tau_c)^2} \right. \\ \left. + \frac{6 \tau_c}{1 + (\gamma_s H_0 \tau_c)^2} + \frac{6 \tau_c}{1 + [(\gamma_s + \gamma) H_0 \tau_c]^2} \right) + \frac{1}{3} S(S+1) \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 \left(\tau_A + \frac{\tau_A}{1 + [(\gamma_s - \gamma) H_0 \tau_A]^2} \right) \quad (5)$$

$$\text{mit} \quad \frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_A}; \quad \frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_h} + \frac{1}{\tau_s}. \quad (6)$$

γH_0 bzw. $\gamma_s H_0$ bezeichnet dabei die LARMOR-Frequenz des Protons bzw. des paramagnetischen Ions mit der Spinquantenzahl S im Magnetfeld H_0 , r_p den mittleren Abstand der Protonen in der Hydrathülle vom Mittelpunkt des paramagnetischen Ions und A die Kopplungskonstante der sogenannten skalaren Wechselwirkung, die proportional der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der magnetisch nicht kompensierten Elektronen des Ions am Ort der Protonen ist⁶. τ_r stellt die Korrelationszeit für eine Änderung der Orientierung des Radiusvektors \mathbf{r}_p dar, τ_h die mittlere Verweilzeit der Protonen in der Hydrathülle und τ_s die Elektronenrelaxationszeit des Ions. Diese Gleichungen wurden ursprünglich für paramagnetische Ionen im S-Zustand mit einer Spinquantenzahl $S = \frac{1}{2}$ abgeleitet^{4, 5}. Man kann jedoch leicht zeigen, daß die Gl. (4) und (5) für paramagnetische Ionen im S-Zustand beliebiger Spinquantenzahl S gelten, sofern sich diese ständig im thermischen Gleichgewicht befinden. Bei Ionen mit nichtverschwindender Bahnkomponente des magnetischen Momentes läßt sich zwar formal die Größe $\gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1)$ durch ein effektives magnetisches Moment ersetzen, jedoch können auch noch zusätzliche Änderungen bezüglich der Feldstärkeabhängigkeit auftreten⁷, so daß bei diesen Ionen i. allg. die Zahl der Unbekannten z. Zt. noch zu groß ist, um an ihnen Hydratationseffekte zu studieren.

Der Translationsanteil $1/T_{WIT}$ der Relaxationsraten wurde in Anm.², ausgehend von den Autokorrelationsfunktionen

$$k_l = N_I \int \int P(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, s) G_l(\mathbf{r}_0) G_l^*(\mathbf{r}) \exp\{-|s|/\tau_s\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}_0, \quad (7)$$

für die im HAMILTON-Operator der Dipolwechselwirkung zwischen den paramagnetischen Ionen und den freien Protonen auftretenden Ortsfunktionen G_l ($l=0, 1, 2$) berechnet. $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, s) d\mathbf{r}$ bezeichnet dabei die Wahrscheinlichkeit, daß ein Ion, das sich zur Zeit $t=t'$ bezüglich des betrachteten Protons an der Stelle \mathbf{r}_0 befand, zur Zeit $t=t'+s$ im Volumenelement $d\mathbf{r}$ an der Stelle \mathbf{r} bezüglich der neuen Lage des Protons (zur Zeit $t=t'+s$) ist. Für diese Wahrscheinlichkeit liefert die MARKOFFSche Methode^{8, 9}, wenn man annimmt, daß die Wahrscheinlichkeit für die Anzahl der aktivierten Sprünge des Protons bzw. des Ions durch je eine Poisson-Verteilung gegeben wird,

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, s) = \frac{1}{8 \pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -j\boldsymbol{\rho} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) - s \left[\frac{1-A(\boldsymbol{\rho})}{\tau} + \frac{1-A_I(\boldsymbol{\rho})}{\tau_I} \right] \right\} d\boldsymbol{\rho} \quad (8)$$

$$\text{mit} \quad A(\boldsymbol{\rho}) = \int_{-\infty}^{+\infty} W_1(\mathbf{r}) \exp\{j\boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}; \quad A_I(\boldsymbol{\rho}) = \int_{-\infty}^{+\infty} W_{II}(\mathbf{r}) \exp\{j\boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}. \quad (9)$$

Dabei bedeutet $W_1(\mathbf{r})$ bzw. $W_{II}(\mathbf{r})$ die Wahrscheinlichkeit, daß das Proton bzw. Ion bei einem aktivierten Sprung die Verschiebung \mathbf{r} erfährt, und s/τ bzw. s/τ_I die mittlere Anzahl der aktivierten Sprünge während der Zeit s .

Unter der Annahme einer isotropen Diffusion [$W_1(\mathbf{r}) = W_1(r)$; $W_{II}(\mathbf{r}) = W_{II}(r)$] läßt sich der Klammerausdruck im Integranden der Gl. (8) mittels Reihenentwicklung der Gl. (9) leicht umformen in

$$\frac{1-A(\rho)}{\tau} + \frac{1-A_I(\rho)}{\tau_I} = (D + D_I) \rho^2 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n \rho^{2n}}{(2n+1)!} \left(\frac{\langle r^{2n} \rangle}{\tau} + \frac{\langle r^{2n} \rangle_I}{\tau_I} \right) \quad (10)$$

⁶ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, Oxford 1961, S. 170 ff.

⁷ N. BLOEMBERGEN u. L. O. MORGAN, J. Chem. Phys. **34**, 842 [1961].

⁸ S. CHANDRASEKHAR, Rev. Mod. Phys. **15**, 1 [1943], oder in N. WAX, Selected Papers on Noise and Stochastic Processes, Dover Publications, Inc., New York 1954.

⁹ H. C. TORREY, Phys. Rev. **92**, 962 [1953].

mit den Diffusionskoeffizienten der *freien* Protonen (D) und der paramagnetischen Ionen (D_I)

$$D = \langle r^2 \rangle / 6 \tau; \quad D_I = \langle r^2 \rangle_I / 6 \tau_I \quad (11)$$

und
$$\langle r^n \rangle = 4 \pi \int_0^\infty W_1(r) r^{n+2} dr; \quad \langle r^n \rangle_I = 4 \pi \int_0^\infty W_{1I}(r) r^{n+2} dr. \quad (12)$$

Durch Einsetzen der Ortsfunktionen G_l [vgl. Gl. (14) in Anm.²] in Gl. (7), Berechnung der Spektraldichtefunktionen

$$I_l(\omega) = 2 \int_0^\infty k_l \cos \omega s ds \quad (13)$$

und Bildung der entsprechenden Linearkombinationen [vgl. Gln. (11) und (12) in Anm.²] ergeben sich dann die gewünschten Relaxationsraten $1/T_{\text{WIT}}$. Vernachlässigt man dabei in Gl. (13) die Terme mit ϱ^{2n} für $n \geq 2$, d. h., verwendet für $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, s)$ die Lösung der gewöhnlichen Diffusionsgleichung, so gilt, wie eine Abschätzung der Ausdrücke $\Delta I_l(\omega)/I_l(\omega)$ zeigt, für den hierdurch entstehenden relativen Fehler der Relaxationszeiten

$$\frac{\Delta T_{\text{WIT}}}{T_{\text{WIT}}} \lesssim \frac{\langle r^4 \rangle \tau_I + \langle r^4 \rangle_I \tau}{6 a^2 (\langle r^2 \rangle \tau_I + \langle r^2 \rangle_I \tau)} \approx \frac{\langle r^4 \rangle}{6 a^2 \langle r^2 \rangle}, \quad (14)$$

wobei a den mittleren minimalen Abstand eines *freien* Protons vom Zentrum eines paramagnetischen Ions bedeutet.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde von einer Bewegungsbehinderung der *freien* Protonen (Fernhydratation) stets abgesehen. Eine strenge Behandlung dieses Effektes müßte u. a. in Rechnung setzen, daß die Bewegung der *freien* Protonen nicht mehr isotrop erfolgt, d. h., daß $W_1(\mathbf{r})$ sowohl von der Richtung des \mathbf{r} als auch vom Ort abhängt und daß τ ebenfalls eine Funktion des Ortes ist. Da diese Abhängigkeiten aber i. allg. nicht bekannt sind und die Relaxationsrate $1/T_{\text{WIT}}$ ohnehin nur einen Bruchteil der resultierenden Relaxationsrate ausmacht (s. u.), begnügen wir uns mit einer pauschalen Berücksichtigung der Fernhydratation, indem wir in Gl. (10) für $\frac{1}{2}(D + D_I)$ einen effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} einführen.

Damit ergibt sich (vgl. Anm.²)

$$\frac{1}{T_{1\text{WIT}}} = \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \left\{ \frac{1}{2} I_1(\gamma H_0 - \gamma_s H_0) + \frac{3}{2} I_1(\gamma H_0) + 3 I_1(\gamma H_0 + \gamma_s H_0) \right\}, \quad (15)$$

$$\frac{1}{T_{2\text{WIT}}} = \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \left\{ I_1(0) + \frac{1}{4} I_1(\gamma H_0 - \gamma_s H_0) + \frac{3}{4} I_1(\gamma H_0) + \frac{3}{2} I_1(\gamma_s H_0) + \frac{3}{2} I_1(\gamma_s H_0 + \gamma H_0) \right\}. \quad (16)$$

Die in diesen Gleichungen auftretende Spektraldichte $I_1(\omega)$ ist eine elementar darstellbare, aber komplizierte Funktion der Größen ω , τ_s und

$$\tau_d = a^2 / 6 D_{\text{eff}}. \quad (17)$$

Aus diesem Grunde geben wir hier diese Abhängigkeit nur für einige Grenzfälle an, während bezüglich der allgemeinen Darstellung auf die Arbeit² verwiesen sei.

Für $\tau_d \gg \tau_s$ ergibt sich
$$I_1(\omega) = \frac{32 \pi N_I}{75 a^3} \frac{5}{6} \tau_s \frac{1}{1 + (\omega \tau_s)^2}, \quad (18)$$

für $\tau_d \ll \tau_s, 1/\omega$
$$I_1(\omega) = \frac{32 \pi N_I}{75 a^3} \tau_d \left\{ 1 - \frac{5}{6} \left[\frac{3 \tau_d}{2 \tau_s} (\sqrt{1 + (\omega \tau_s)^2} + 1) \right]^{1/2} + \frac{9 \tau_d}{7 \tau_s} \right\} \quad (19)$$

und für $\omega \tau_s \gg 1$
$$I_1(\omega) = \frac{32 \pi N_I}{75 a^3} \tau_d f(\omega \tau_d), \quad (20)$$

wobei die Funktion $f(\omega \tau_d)$ in Abb. 1 dargestellt ist.

Experimente

Zur Prüfung der im vorhergehenden Abschnitt dargestellten Theorie sind wäßrige Lösungen paramagnetischer Ionen auszuwählen, deren magnetische Eigenschaften einer Reihe von Forderungen genügen müssen. Wie schon erwähnt, setzt die strenge Gültigkeit der Gln. (4), (5), (15) und (16) voraus, daß sich die betreffenden paramagnetischen Ionen im S-Zustand befinden. Ferner muß, um Aussagen über die Korrelations-

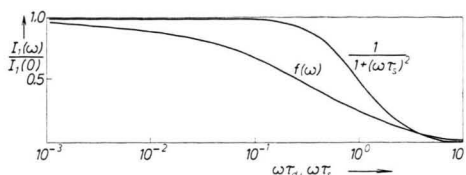


Abb. 1. Frequenzabhängigkeit der Spektraldichtefunktion $I_1(\omega)$ für $\omega \tau_s \gg 1$ [vgl. Gl. (20)]. Zum Vergleich ist die Abhängigkeit für den Fall $\tau_d \gg \tau_s$ mit eingezeichnet [vgl. Gl. (18)].

zeiten τ_r , τ_h und τ_d zu ermöglichen, die Elektronenrelaxationszeit τ_s dieser Ionen in wäßriger Lösung bekannt sein, und schließlich ist für eine getrennte Meßbarkeit der Dipol- und skalaren Wechselwirkungsanteile in den Gln. (4) und (5) erforderlich, daß die beiden zugehörigen Korrelationszeiten wesentlich voneinander verschieden sind (z. B. $\tau_d \gg \tau_c$). Von den paramagnetischen Ionen der ersten Gruppe der Übergangselemente erfüllt vorzüglich das zweiwertige Manganion ($3d^5$, ${}^6S_{5/2}$) diese Bedingungen, und der Einfluß dieses Ions auf die Protonenrelaxationszeiten des Wassers wurde auch schon wiederholt untersucht (vgl. 10–27 und 7), jedoch stets ohne Berücksichtigung des Translationsanteils. Um experimentell zu entscheiden, in welchem Maße dieser Anteil zur resultierenden Relaxationszeit beiträgt und inwieweit er evtl. formal durch eine entsprechende Wahl der Konstanten in den Gln. (4) bzw. (5) ersetzt werden kann, haben wir genaue Messungen der longitudinalen Relaxationszeit an einer wäßrigen Lösung dieses Ions durchgeführt.

Abb. 2 zeigt das Blockschaltbild des verwendeten Spin-Echo-Spektrometers für 16 MHz, über das an anderer Stelle ausführlich berichtet wurde²⁸. Für die Messungen bei 4 MHz, 24 MHz und 36 MHz wurden ledig-

lich der Frequenzvervielfacher, der Tastsender und der Vorverstärker ausgetauscht. Die Resultate der T_1 -Messungen bei diesen vier Frequenzen an einer $5 \cdot 10^{-3} m$. wäßrigen Lösung von Mangansulfat in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen die Abb. 3 bis 6. Die eingezeichneten Meßpunkte wurden dabei in bekannter Weise mit Hilfe von π - $\pi/2$ -Impulspaaren aus der Nullstelle der freien Induktion nach dem $\pi/2$ -Impuls ermittelt, wobei jeweils etwa die Hälfte der Meßpunkte für jede Temperatur und Frequenz etwa ein Jahr vor Ermitt-

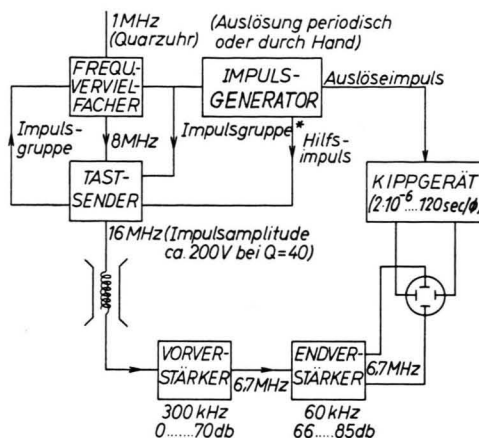


Abb. 2. Blockschaltbild des Spin-Echo-Spektrometers für 16 MHz (vgl. Anm. 28). * Impulsgruppe: 3 unabhängige Impulse oder Impulsgruppe nach Carr–Purcell und 1 unabhängiger Impuls.

lung der übrigen Meßpunkte aufgenommen wurde. Dabei zeigten sich keine systematischen Abweichungen, die auf zufällige Fehljustierungen der Spektrometer oder sonstige Einflüsse hinweisen könnten. Die eingezeichneten Kreuze stellen die berechneten Mittelwerte dar, deren mittlerer quadratischer Fehler unter 3% liegt. Die Kurven selbst wurden diesen Mittelwerten angeglichen und für die späteren Auswertungen verwendet. Der Fehler der Temperaturmessung liegt bei $\pm \frac{1}{2}^\circ C$ und der Fehler der Konzentration der Lösung bei ca. 1%. Die angegebenen Frequenzen sind demgegenüber wegen der Verwendung einer Quarzuhr als Mutteroszillator praktisch (bis auf ca. 10^{-7}) fehlerfrei.

- ¹⁰ R. L. CONGER u. P. W. SELWOOD, J. Chem. Phys. **20**, 383 [1952].
- ¹¹ R. L. CONGER, J. Chem. Phys. **21**, 937 [1953].
- ¹² B. M. KOSYREW u. A. J. RIWKIND, Z. Exp. Theor. Phys. (russ.) **27**, 69 [1954].
- ¹³ J. R. ZIMMERMAN, J. Chem. Phys. **22**, 950 [1954].
- ¹⁴ A. J. RIWKIND, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **102**, 1107 [1955].
- ¹⁵ A. L. BLOOM, J. Chem. Phys. **25**, 793 [1956].
- ¹⁶ G. LAUKIEN u. J. SCHLÜTER, Z. Phys. **146**, 113 [1956].
- ¹⁷ A. W. NOLLE u. L. O. MORGAN, J. Chem. Phys. **26**, 642 [1957].
- ¹⁸ A. J. RIWKIND, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **112**, 239 [1957].
- ¹⁹ R. S. CODRINGTON u. N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **29**, 600 [1958].
- ²⁰ J. KING u. N. DAVIDSON, J. Chem. Phys. **29**, 787 [1958].

- ²¹ G. LAUKIEN u. F. NOACK, Arch. Sci. **11**, Fascicule Spécial 7^e Colloque Ampère, 262 [1958].
- ²² L. O. MORGAN u. A. W. NOLLE, J. Chem. Phys. **31**, 365 [1959].
- ²³ R. A. BERNHEIM, T. H. BROWN, H. S. GUTOWSKY u. D. E. WOESSNER, J. Chem. Phys. **30**, 950 [1959].
- ²⁴ R. HAUSSE u. G. LAUKIEN, Z. Phys. **153**, 394 [1959].
- ²⁵ H. PFEIFER in: Hochfrequenzspektroskopie, hrsg. von A. LÖSCHE u. W. SCHÜTZ, Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 58 ff.
- ²⁶ G. LAUKIEN u. F. NOACK, Z. Phys. **159**, 311 [1960].
- ²⁷ J. W. HENNEL, K. KRYNICKI, T. WALUGA u. G. ZAPALSKI, Acta Phys. Polon. **20**, 77 [1961].
- ²⁸ H. PFEIFER u. K.-H. WEISS in: Hochfrequenzspektroskopie²⁵, S. 40 ff.

Diskussion

Die Protonenrelaxationszeiten in wäßrigen Lösungen von Mn^{2+} -Ionen zeigen als Funktion der Feldstärke H_0 zwei Dispersionsgebiete, die bei Protonenresonanzfrequenzen von etwa 10^5 Hz und 10^7 Hz liegen (vgl. z. B. Anm.²⁰). Setzen wir voraus, daß T_{1H} , $T_{2H} \gg \tau_h$ ist und daß der erste Term in Gl. (3) überwiegt, so wird die Feldstärkeabhängig-

keit also in erster Näherung durch die der Relaxationszeiten T_{1H} und T_{2H} gegeben. Da wir ferner γ gegen γ_s vernachlässigen können ($\gamma_s = 656 \gamma$ für Mn^{2+} -Ionen und Protonen), werden die beiden Dispersionsgebiete durch $\gamma_s H_0 \tau_A \approx 1$ und $\gamma_s H_0 \tau_c \approx 1$ erklärt. Dies hat aber zur Folge, daß die Gln. (4) und (5) für Protonenresonanzfrequenzen kleiner als etwa $6 \cdot 10^9$ Hz in der einfacheren Form

$$\frac{1}{T_{1H}} = \frac{\gamma^2 \gamma_s^2 S(S+1) \hbar^2}{15 r_p^6} \left(6 \tau_c + \frac{14 \tau_c}{1 + (\gamma_s H_0 \tau_c)^2} \right) + \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 \frac{\tau_A}{1 + (\gamma_s H_0 \tau_A)^2}, \quad (21)$$

$$\frac{1}{T_{2H}} = \frac{\gamma^2 \gamma_s^2 S(S+1) \hbar^2}{15 r_p^6} \left(7 \tau_c + \frac{13 \tau_c}{1 + (\gamma_s H_0 \tau_c)^2} \right) + \frac{1}{3} S(S+1) \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 \left(\tau_A + \frac{\tau_A}{1 + (\gamma_s H_0 \tau_A)^2} \right) \quad (22)$$

geschrieben werden können. Die Differenz der beiden Relaxationsraten $1/T_2$ und $1/T_1$ liefert also für Frequenzen zwischen den beiden Dispersionsgebieten die Größe $[(m N_I)/(3 N)] (A/\hbar)^2 \tau_A$, die als Funktion der Temperatur zwischen 0°C und 100°C ein Maximum aufweist²³. Da τ_s in diesem Temperaturbereich etwa linear mit der Temperatur anwächst (vgl. Anm.^{29,19}) und τ_h zweifellos abnehmen wird, läßt sich damit, sofern die Kopplungskonstante der skalaren Wechselwirkung A und die Anzahl der einem Manganion unmittelbar benachbarten Wassermoleküle m als temperaturunabhängig vorausgesetzt werden, sowohl τ_h als auch A bestimmen. Entsprechende Untersuchungen⁷ lieferten für $m = 6$:

$$(A/\hbar) = 1.0 \cdot 10^6 \text{ Hz};$$

$$\tau_h = 2.8 \cdot 10^{-14} \exp(V_h/RT) \text{ s} \quad (23)$$

mit $V_h = 8.1 \text{ kcal/Mol}$,

was näherungsweise in Übereinstimmung mit den ersten Messungen von GUTOWSKY und Mitarbeitern²³ steht $[(A/\hbar) \approx 2 \cdot 10^5 \text{ Hz}, \tau_h = 2.2 \cdot 10^{-14} \exp(V_h/RT) \text{ s}$ und $V = 8.4 \text{ kcal/Mol}]$. Mit diesen Werten folgt ferner, daß für Protonenresonanzfrequenzen von ca. 4 MHz ab der zweite Term in Gl. (21) gegen $[N/(m N_I)] (1/T_1)$ vernachlässigt werden kann, wobei T_1 die gemessene longitudinale Relaxationszeit der Lösung bezeichnet. Unter den bisherigen Voraussetzungen und unter Beachtung von $\tau_A \gg \tau_c$, d. h. $\tau_c = \tau_r$ [vgl. Gl. (6)], folgt also

$$\frac{1}{T_1} = \frac{m N_I}{N} \frac{\gamma^2 \gamma_s^2 S(S+1) \hbar^2}{15 r_p^6} \left(6 \tau_r + \frac{14 \tau_r}{1 + (\gamma_s H_0 \tau_r)^2} \right). \quad (24)$$

Von den verbleibenden drei unbekannten charakteristischen Größen der Nahhydratation m , r_p ⁶ und τ_r sollten sich also m/r_p ⁶ und τ_r aus der Feldstärkeabhängigkeit von T_1 (für $\gamma H_0/2\pi \geq 4 \cdot 10^6 \text{ Hz}$) bestimmen lassen. Zu diesem Zweck setzen wir in Gl. (24) die bekannten Zahlenwerte ein und definieren die Größen α und β durch die Beziehungen

$$\begin{aligned} \sqrt{\beta} &= 1.545 \cdot 10^{-10}/\tau_r; \\ \alpha \sqrt{\beta} &= m(2.84 \cdot 10^{-8}/r_p)^6, \end{aligned} \quad (25)$$

so daß sich Gl. (24) in der Form

$$y = \alpha(3.33 \beta + x)/(\beta + x) \quad (26)$$

$$\text{mit } x = 0.41 \left(\frac{\gamma H_0}{2\pi} 10^{-6} \right)^2 \quad \text{und} \quad y = \frac{1.33 \cdot 10^{17}}{T_1 N_I} \quad (27)$$

schreiben läßt. Die Abb. 7 zeigt die nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Meßwerten der Abb. 3 bis 6 und Gl. (26) ermittelten Größen α und β als Funktion der Temperatur, wobei der mittlere quadratische Fehler von α bei 3% und von β zwischen 15% und 20% liegt. Wie man erkennt, tritt im Temperaturbereich zwischen 20°C und 30°C ein Sprung auf, der nicht mit dem Meßfehler erklärt werden kann. Die Größe β springt dabei z. B. von $\beta = 55$ bei 30°C auf $\beta = 7.1$ bei 20°C . Dies entspräche einer sprunghaften Änderung der Korrelationszeit τ_r , die unplausibel erscheint. In der Abb. 8 ist die prozentuale Abweichung der gemessenen longitudinalen Relaxationszeiten von den mittels der Größen α und β berechneten Werten dargestellt, wobei das schraffierte Gebiet den Bereich des mittleren quadratischen Meßfehlers angibt.

²⁹ M. TINKHAM, R. WEINSTEIN u. A. F. KIP, Phys. Rev. **84**, 848 [1951].

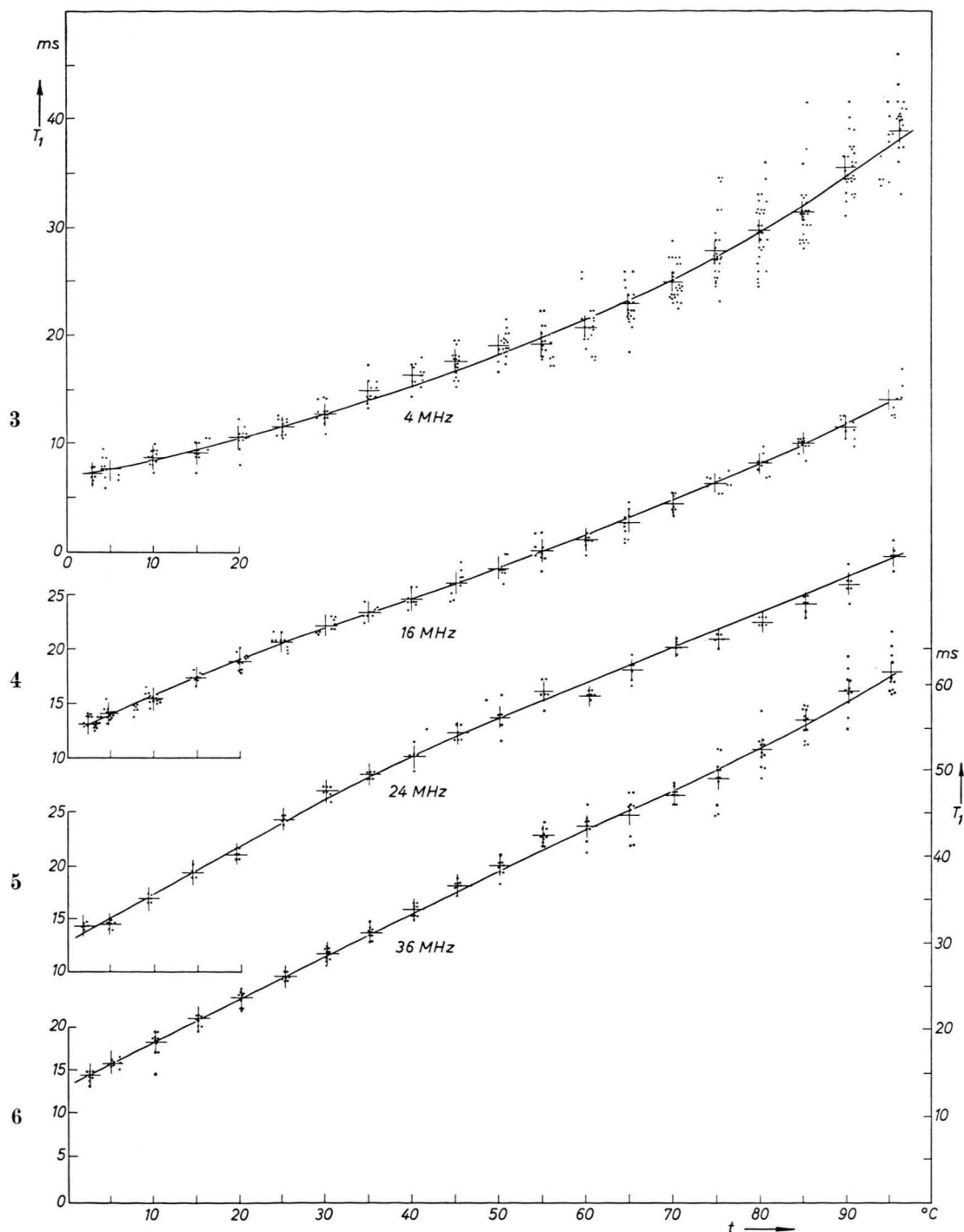


Abb. 3 bis 6. Die longitudinale Protonen-Relaxationszeit T_1 einer $5 \cdot 10^{-3} m.$ wäßrigen Lösung von $MnSO_4$ als Funktion der Temperatur bei 4 MHz, 16 MHz, 24 MHz und 36 MHz.

Man erkennt also, daß die Gl. (24) trotz optimaler Wahl der Unbekannten m/r_p^6 und τ_r nicht zur vollständigen Beschreibung der experimentell gefun-

denen Werte hinreicht (aus diesem Grunde können Messungen bei nur zwei Frequenzen zu keinen schlüssigen Resultaten führen³⁰⁾, und es läßt sich

leicht nachprüfen, daß von den Voraussetzungen, die zu der vereinfachten Gl. (24) führten, nur die Vernachlässigung des zweiten Terms der Gl. (3),

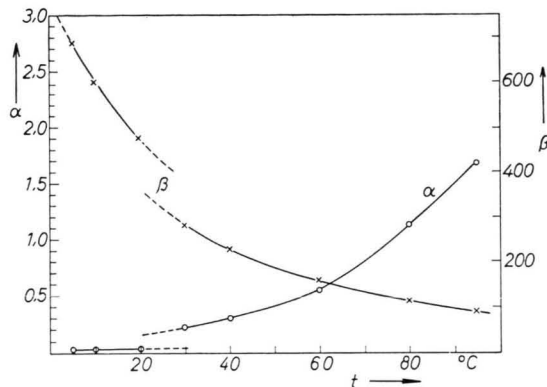


Abb. 7. Die Größen α und β [vgl. Gl. (25)], die nach einem Ausgleichsverfahren aus Gl. (26) ermittelt wurden.

d. h. der Relaxationsrate der *freien* Protonen, in dem untersuchten Frequenz- und Temperaturbereich unbegründet ist. Dieser zweite Term der Gl. (3) er-

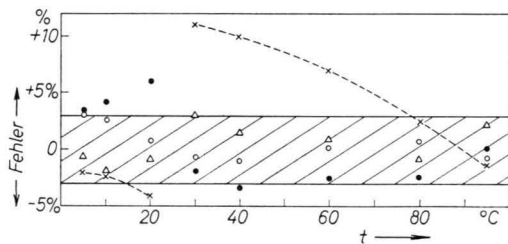


Abb. 8. Prozentuale Abweichung der gemessenen longitudinalen Relaxationszeiten von den mittels der Größen α und β berechneten Werten. Das schraffierte Gebiet gibt den Bereich des mittleren quadratischen Meßfehlers an.
○ 4 MHz; ● 16 MHz; △ 24 MHz; × 36 MHz.

gibt sich aus Gl. (15), da bei der vorliegenden Konzentration die Relaxationsrate von reinem Wasser ($1/T_0$) vernachlässigbar ist, zu

$$\frac{1}{T_{1W}} = \frac{7}{2} \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \{ I_1(\gamma_s H_0) + \frac{3}{4} I_1(\gamma H_0) \} \quad (28)$$

oder, wenn wir y_W analog zu y [vgl. Gl. (27)] definieren und die bekannten Zahlenwerte einsetzen,

$$y_W = \frac{1,33 \cdot 10^{17}}{T_{1W} N_I} = \frac{10^{-12}}{N_I} \{ I_1(\gamma_s H_0) + 0,429 I_1(\gamma H_0) \}. \quad (29)$$

Die Differenz aus dem gemessenen y und diesem y_W sollte dann an Stelle von y in Gl. (26) diese Gleichung befriedigen. In dem Ausdruck für y_W sind aber — abgesehen davon, daß er ohnehin nur eine Näherung darstellt — zwei Unbekannte enthalten, nämlich a , der mittlere minimale Abstand eines *freien* Protons vom Zentrum eines paramagnetischen Ions, und D_{eff} , der effektive Diffusionskoeffizient, so daß eine direkte Berechnung von y_W nicht möglich ist. Aus diesem Grunde haben wir die folgende

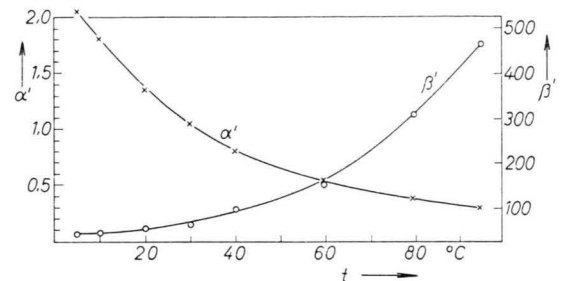


Abb. 9. Analog zu Abb. 7, wobei aber der Beitrag des Translationsanteils berücksichtigt wurde.

Näherung durchgeführt: Unter Zugrundelegung der Gl. (29) mit den Gln. (17) bis (20), der Elektronenrelaxationszeit τ_s nach TINKHAM und Mitarbei-

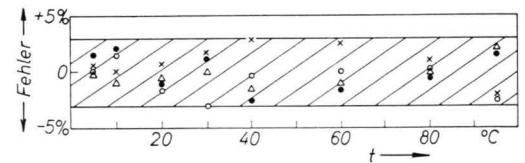


Abb. 10. Analog zu Abb. 8, wobei aber der Beitrag des Translationsanteils berücksichtigt wurde.

tern²⁹ und dem geometrischen Wert für a ($5,1 \cdot 10^{-8}$ cm) wurde D_{eff} so bestimmt, daß für 30 °C, d. h. die Temperatur, bei der die größte Abweichung

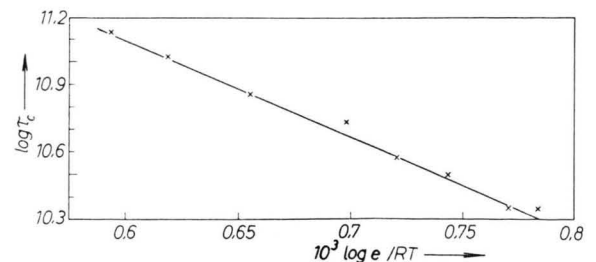


Abb. 11. Logarithmus der mit β' nach Gl. (25) berechneten Korrelationszeit τ_r als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.

²⁹ H. PFEIFER, Bull. 9. Colloque Ampère, Pisa 1960, S. 464.

sichtbar wird (vgl. Abb. 8), die Differenz $y - y_W$ statt y der Gl. (26) genügt. Der auf diese Weise abgeschätzte effektive Diffusionskoeffizient ist etwa um den Faktor $F \approx 6$ kleiner als der Diffusionskoeffizient von reinem Wasser. Nimmt man an, daß dieses Verhältnis auch für die übrigen Temperaturen gilt, was plausibel erscheint, da F keine große Zahl ist, so macht der relative Beitrag des Translationsanteils $[(y_W/y) \cdot 100]$ bei den hohen Frequenzen etwa 20% und bei den niedrigen Frequenzen, abhängig von der Temperatur, etwa 10 bis 20% aus.

Mit den auf diese Weise korrigierten Werten $y - y_W$ ergeben sich dann die in Abb. 9 dargestellten α' und β' .

Wie ersichtlich ist, tritt jetzt in der Temperaturabhängigkeit kein Sprung mehr auf und die prozentualen Abweichungen von den experimentellen Werten bleiben innerhalb des Meßfehlers (vgl. Abb. 10).

In Abb. 11 ist der mit β' nach Gl. (25) berechnete Logarithmus der Korrelationszeit τ_r als Funktion der reziproken absoluten Temperatur dargestellt. Es ergibt sich eine Gerade, d. h. die Korrelationszeit besitzt eine Aktivierungsenergie V_r und kann in der Form

$$\tau_r = 2,1 \cdot 10^{-14} \exp\{V_r/(RT)\} \text{ s} \\ \text{mit } V_r = 4,3 \text{ kcal/Mol} \quad (30)$$

geschrieben werden. Diese Aktivierungsenergie ist kleiner als der von GUTOWSKY und Mitarbeitern²³ gefundene Wert (5,5 kcal/Mol) und stimmt praktisch mit dem Resultat überein (4,5 kcal/Mol), das BLOEMBERGEN und MORGAN⁷ ohne Berücksichtigung des Translationsanteils bei höheren Feldstärken erhielten. Im Gegensatz zu τ_r ist die Größe

$$m[(2,84 \cdot 10^{-8})/r_p]^6 = \alpha' \sqrt{\beta'}$$

nahezu temperaturunabhängig und besitzt einen Mittelwert von 6,5, wobei die größten Abweichungen im untersuchten Temperaturbereich +0,9 und -0,4 betragen.

Die Aussagen, die sich aus der Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit der beiden Protonenrelaxationszeiten betr. der Hydratation des Manganions in wäßrigen Lösungen ergeben, lassen sich also in den folgenden drei Punkten zusammenfassen:

1. Die Korrelationszeit τ_r für die Bewegung der Protonen der ersten Schicht der Hydrathülle gemeinsam mit dem Ion (Rotations- oder Taumelbewegung) ist viel kürzer als die Verweilzeit τ_h der Protonen in dieser Schicht. Für Zimmertemperatur gilt z. B. [vgl. Gln. (23) und (30) mit $T = 290^\circ \text{K}$]:

$$\tau_r \approx 3,8 \cdot 10^{-11} \text{ s}; \quad \tau_h \approx 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ s}.$$

2. Für den Abstand der Protonen der ersten Schicht der Hydrathülle vom Mittelpunkt des Ions ergibt sich (aus dem obigen Wert für $\alpha' \sqrt{\beta'}$)

$$r_p = (2,08 \pm 0,05) \sqrt[6]{m} \text{ \AA}.$$

Dies weist auf eine radiale Ausrichtung der Wasserdipole dieser Schicht hin. Legt man nämlich den GOLDSCHMIDTSchen Wert für den Ionenradius (vgl. z. B. Anm.³¹) und die Daten des Wassermoleküls nach BERNAL und FOWLER³² zugrunde, so ergibt sich $r_p = 2,82 \text{ \AA}$ in Übereinstimmung mit dem Wert $r_p = (2,8 \pm 0,07) \text{ \AA}$ nach der obigen Beziehung für eine primäre Hydratationszahl $m = 6$.

3. Die Bewegungsbehinderung der Protonen außerhalb der ersten Schicht der Hydrathülle kann nur pauschal abgeschätzt werden, da der Anteil dieser Protonen (y_W) an den resultierenden Relaxationsraten (y) nur etwa 10–20% ausmacht. Eine Bewegungsbehinderung ist aber zweifellos vorhanden und äußert sich in einer Verringerung des effektiven Diffusionskoeffizienten der betreffenden Protonen.

Herrn Dr. H. WINKLER danke ich für zahlreiche Diskussionen und Frl. R. JORDAN sowie Herrn G. SEIFFERT für die Durchführung der Messungen und der Ausgleichsrechnungen.

³¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, I. Band, 4. Teil, Springer-Verlag, Berlin 1955.

³² J. D. BERNAL u. R. H. FOWLER, J. Chem. Phys. **1**, 515 [1933].