

# Der Einfluß von schwerem Wasser auf die Protonenrelaxationszeiten wäßriger Lösungen des Manganions

Von H. SPRINZ

Physikalisches Institut der Universität Leipzig  
(Z. Naturforsch. 19 a, 1243–1244 [1964]; eingeg. am 10. August 1964)

Nach Messungen von RIWKIND<sup>1</sup> bei 230 Oe und Zimmertemperatur steigt die longitudinale Protonenrelaxationszeit  $T_1$  einer wäßrigen Lösung des  $Mn^{++}$ -Ions beträchtlich an, wenn die  $H_2O$ -Moleküle der Lösung teilweise durch  $D_2O$ -Moleküle ersetzt werden, z. B. verlängert sich die Zeit bei einem 90-proz. Gehalt an schwerem Wasser um etwa eine Größenordnung. RIWKIND erklärt dieses Anwachsen von  $T_1$  mit dem Hinweis auf die geringere chemische Reaktionsfähigkeit von  $D_2O$ , die einen langsameren Protonenaustausch über die Wasserstoffbrücken und damit eine längere Verweilzeit der Protonen in der Hydrathülle des Ions zur Folge habe.

Bei Vergrößerung der Verweilzeit kann man nach der Theorie von SOLOMON und BLOEMBERGEN<sup>2</sup> für die obige Feldstärke auch einen merklichen Anstieg von  $T_1$  erwarten, allerdings ist eine so starke Abhängigkeit von der Isotopenzusammensetzung überraschend<sup>3</sup>, da bei Zimmertemperatur nicht die Verweilzeit ( $\tau_H \approx 3,7 \cdot 10^{-8}$  s, vgl. <sup>6</sup>), sondern die Elektronenspinrelaxationszeit ( $\tau_S \approx 3 \cdot 10^{-9}$  s, vgl. <sup>7</sup>) für die Korrelationszeit der skalaren Wechselwirkung [s. Gl. (4)] maßgebend ist.

Zum anderen haben SWIFT und CONNICK<sup>8</sup> durch Resonanzuntersuchungen am  $O^{17}$ -Kern nachgewiesen, daß für die Haftzeit der Protonen in der Hydrathülle des Manganions nicht die Geschwindigkeit des Protonenaustausches zwischen den Molekülen, sondern die Aufenthaltsdauer des Moleküls in der Hülle bestimmend ist. Durch einen Vergleich der experimentell erhaltenen mit den theoretisch zu erwartenden Aktivierungsenergien von Protonen und Deuteronen in wäßrigen Manganlösungen kommt MASITOW<sup>5</sup> zu dem gleichen Schluß. Auf Grund der Ähnlichkeit der Molekülarten, die ein Vergleich der Molekülgrößen<sup>9</sup> und der Dipolmomente<sup>10</sup> für den gasförmigen Zustand in Tab. 1 veranschaulicht, wird die Struktur der Lösung hinsichtlich Beweglichkeit und elektrischer Wechselwirkung mit dem  $Mn^{++}$ -Ion sicher nicht in so starkem Maße verändert, daß dieser Unterschied als Ursache für die beobachtete Verlängerung von  $T_1$  in Frage käme.

Unter diesen Gesichtspunkten ist eine Wiederholung der RIWKINDschen Messungen naheliegend. Hier sollen

|  | $H_2O$  | $HDO$   | $D_2O$  |
|--|---------|---------|---------|
| $r [10^{-8} \text{ cm}]$                                 | 0,9572  | 0,9571  | 0,9575  |
| $2\alpha [^\circ]$                                       | 104,523 | 104,529 | 104,474 |
| $\mu \cdot 10^{18} [\text{dyn}^{1/2} \cdot \text{cm}^2]$ | 1,85    | 1,84    | 1,86    |

Tab. 1. Kernabstände O—H bzw. O—D, Öffnungswinkel und Dipolmomente der verschiedenen Wassermolekeln.

außerdem beide Relaxationszeiten untersucht werden, um sowohl Aussagen über die Verweilzeit der Protonen in der Hülle, als auch über die rotatorische Beweglichkeit des Hydratkomplexes machen zu können.

Unter bestimmten Voraussetzungen (vgl. <sup>6</sup>) erhält man für die resultierende Relaxationszeit der Protonen ( $l=1$  bezeichnet die longitudinale und  $l=2$  die transversale Relaxationszeit)

$$\frac{1}{T_l} = \frac{m N_I}{N} \cdot \frac{1}{T_{IH} + \tau_H} + \frac{1}{T_{IW}}, \quad (1)$$

wobei  $m N_I$  bzw.  $N$  die mittlere Zahl der Protonen in den Hydrathüllen der Ionen, bzw. die Zahl der freien Protonen im  $\text{cm}^3$ ,  $T_{IH}$  die Relaxationszeit der Protonen in der Hydrathülle,  $T_{IW}$  die Relaxationszeit der freien Protonen und  $\tau_H$  die mittlere Verweilzeit eines Protons in der Hydrathülle bezeichnet.

Die Gleichungen von SOLOMON und BLOEMBERGEN<sup>2</sup> lassen sich für wäßrige Lösungen des  $Mn^{++}$ -Ions bei hohen Frequenzen vereinfachen<sup>6,11</sup>; man erhält dann mit der weiteren Voraussetzung, daß  $1/T_{IW}$  in Gl. (1) gegen den ersten Term vernachlässigt werden kann:

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

$$\frac{1}{T_2} = \frac{m N_I}{N} \cdot \frac{1}{3} S(S+1) \left( \frac{A}{\hbar} \right)^2 \tau_A + \frac{1}{T_{2\text{Dipol}}}, \quad (3)$$

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_H} + \frac{1}{\tau_S}. \quad (4)$$

Hier bedeuten  $\gamma$  und  $\gamma_s$  die gyromagnetischen Verhältnisse von Proton und Ion,  $S$  ist der Elektronenspin des paramagnetischen Ions,  $r_p$  der mittlere Abstand der Protonen in der Hydrathülle vom Mittelpunkt des Ions,  $H_0$  das angelegte Magnetfeld,  $\tau_r$  die Korrelationszeit für die Änderung der Orientierung des hydratisierten Komplexes,  $A$  die Kopplungskonstante der skalaren Wechselwirkung und  $\tau_S$  bezeichnet die Elektronenspinrelaxationszeit des Ions.

<sup>1</sup> A. I. RIWKIND, Dokl. Akad. Nauk SSSR **112**, 239 [1957].

<sup>2</sup> I. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955]. — I. SOLOMON u. N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **25**, 261 [1956].

<sup>3</sup> LAUKIEN und NOACK<sup>4</sup> und MASITOW<sup>5</sup> erwähnen, daß die Protonenrelaxationszeiten in einer wäßrigen  $Mn^{++}$ -Lösung vom  $D_2O$ -Gehalt unabhängig seien, ohne Angaben über die Temperatur und den untersuchten Konzentrationsbereich zu machen.

<sup>4</sup> G. LAUKIEN u. F. NOACK, Z. Phys. **159**, 311 [1960].

<sup>5</sup> R. K. MASITOW, Dokl. Akad. Nauk SSSR **152**, 375 [1963].

<sup>6</sup> H. PFEIFER, Z. Naturforsch. **17 a**, 279 [1962].

<sup>7</sup> A. W. NOLLE u. L. O. MORGAN, J. Chem. Phys. **36**, 378 [1962].

<sup>8</sup> T. J. SWIFT u. R. E. CONNICK, J. Chem. Phys. **37**, 307 [1962].

<sup>9</sup> W. S. BENEDICT, N. GAILOR u. E. K. PLYLER, J. Chem. Phys. **24**, 1139 [1956].

<sup>10</sup> C. D. HODGMAN, R. C. WEAST u. S. M. SELBY, Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1958/59, S. 2530.

<sup>11</sup> R. A. BERNHEIM, T. H. BROWN, H. S. GUTOWSKY u. D. E. WOESSNER, J. Chem. Phys. **30**, 950 [1959].



Die Messungen wurden an einem Spin-Echo-Spektrometer (vgl. <sup>6</sup>) bei 16 MHz für verschiedene Temperaturen durchgeführt; die transversale Relaxationszeit für 25 °C und 70 °C ist bei 16 MHz an einem digital anzeigenden Impuls-Spektrometer hoher Empfindlichkeit ermittelt worden. Mit schwerem Wasser von 98-proz. Reinheit und analysenreinem  $\text{MnSO}_4$  wurden 0,01-m. Lösungen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$  hergestellt, die sich im Mangangehalt um weniger als  $\pm 3\%$  unterscheiden. Der Fehler der Temperatureinstellung betrug  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

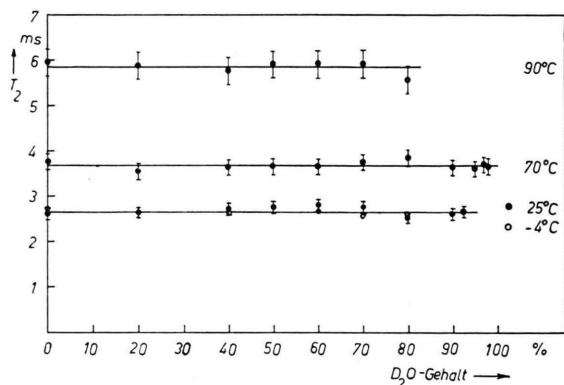


Abb. 1. Die transversale Relaxationszeit in Abhängigkeit vom  $\text{D}_2\text{O}$ -Gehalt für verschiedene Temperaturen.

Die gemessene transversale Relaxationszeit, die in Abb. 1 dargestellt ist, zeigt keine Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Auch bei 90 °C, wo  $\tau_A$  wesentlich durch  $\tau_H$  bestimmt wird (vgl. <sup>6</sup>), läßt sich eine Verkürzung von  $T_2$  nicht beobachten, die nach den Gln. (3) und (4) bei einer Vergrößerung der Haftzeit zu erwarten wäre. Die Verweilzeit der Protonen in der Hydrathülle wird also bei Manganlösungen nicht vom Mischungsverhältnis  $\text{D}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  beeinflusst.

Im Vergleich zu diesem Resultat ist ein Ergebnis von MASITOW <sup>12</sup> bemerkenswert, der analoge Untersuchungen mit  $\text{Cr}^{+++}$ -Ionen durchführte und einen Anstieg von  $\tau_H$  mit zunehmender  $\text{D}_2\text{O}$ -Konzentration beobachtete. Die Haftzeit der Protonen in einer wäßrigen Lösung des Chromions ist mit  $3,6 \cdot 10^{-6}$  s bei Zimmertemperatur allein vom Protonenaustausch abhängig, da die mittlere Verweilzeit der Moleküle in den Hydrathüllen nach HUNT und TAUBE <sup>13</sup> zwischen 28 und 58 Stunden liegt. Die Verlängerung der Haftzeit durch die Deuteronen ist mit der Argumentation von RIWKIND zu erklären. An Hand dieser Ergebnisse kann auch aus den eigenen Messungen die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Verweilzeit eines Protons in einem Wassermolekül bedeutend größer ist als die Verweilzeit eines Moleküls in der Hydrathülle des Manganions.

Abgesehen von dem leichten Abfall bei  $-4^\circ\text{C}$  ist auch die aus Abb. 2 ersichtliche longitudinale Relaxationszeit der Protonen jeweils für alle gemessenen iso-

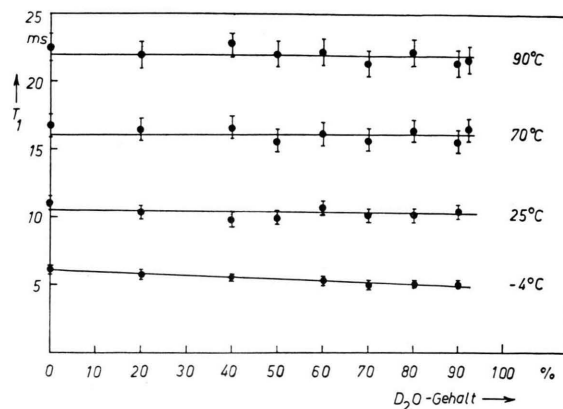


Abb. 2. Die longitudinale Relaxationszeit in Abhängigkeit vom  $\text{D}_2\text{O}$ -Gehalt für verschiedene Temperaturen.

topen Zusammensetzungen des Wassers gleich. Demnach bleibt nach Gl. (2) die Korrelationszeit  $\tau_r$  für die Umorientierung des hydratisierten Komplexes unabhängig davon, ob  $\text{H}_2\text{O}$ -,  $\text{HDO}$ - oder  $\text{D}_2\text{O}$ -Moleküle in der Hydrathülle überwiegen. Die Konstanz von  $m N_1/N$  deutet ferner darauf hin, daß sich keine der drei Verbindungen bevorzugt an das Ion anlagert.

Der Abfall von  $T_1$  bei  $-4^\circ\text{C}$  könnte nach Gl. (2) durch die Zunahme von  $\tau_r$  verursacht werden. Dafür spricht die Tatsache, daß die Viskosität des schweren Wassers mit abnehmender Temperatur stärker wächst, als die Zähigkeit des normalen Wassers, bei 25 °C liegt die Viskosität des schweren Wassers um 23% höher, für  $+5^\circ\text{C}$  ist die Differenz bereits auf 31% angestiegen <sup>14</sup>. Da sich die Zähigkeit nach LEWIS und MACDONALD <sup>14</sup> entsprechend dem Mischungsverhältnis  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$  ändert, kann bei tiefen Temperaturen infolge des näherungsweise linearen Zusammenhanges zwischen der Viskosität und der Korrelationszeit der Rotation der Wassermoleküle auch eine merkliche Behinderung der Beweglichkeit des Hydratkomplexes eintreten und damit die beobachtete Verkleinerung von  $T_1$  verursachen.

Das Ergebnis dieser Arbeit läßt sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Die Resultate von RIWKIND konnten nicht bestätigt werden, d. h. ein Protonenaustausch zwischen Hydrathülle des Manganions und freiem Wasser erfolgt langsamer als der Molekülaustausch.

2. Die Umorientierungszeit der hydratisierten Mangan Komplexe ist außer in der Nähe des Erstarrungspunktes unabhängig vom Gehalt an schwerem Wasser.

3. Die isotope Zusammensetzung der Hydrathülle des Manganions unterscheidet sich nicht von der des freien Wassers.

Herrn Prof. Dr. PFEIFER möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise herzlich danken. Herrn Dipl.-Phys. FENZKE danke ich für die Hilfe bei den Messungen am digitalen Impuls-Spektrometer.

<sup>12</sup> R. K. MASITOW, Dokl. Akad. Nauk SSSR **156**, 135 [1964].

<sup>13</sup> J. P. HUNT u. H. TAUBE, J. Chem. Phys. **19**, 602 [1951].

<sup>14</sup> G. N. LEWIS u. R. D. MACDONALD, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 4730 [1933].