

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

Von H. SPRINZ

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

Nach Messungen von RIWKIND¹ 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 BLOEMBERGEN² für die obige Feldstärke auch einen merklichen Anstieg von T_1 erwarten, allerdings ist eine so starke Abhängigkeit von der Isotopenzusammensetzung überraschend³, da bei Zimmertemperatur nicht die Verweilzeit ($\tau_H \approx 3,7 \cdot 10^{-8}$ s, vgl.⁶), sondern die Elektronenspinrelaxationzeit ($\tau_S \approx 3 \cdot 10^{-9}$ s, vgl.⁷) für die Korrelationszeit der skalaren Wechselwirkung [s. Gl. (4)] maßgebend ist.

Zum anderen haben SWIFT und CONNICK⁸ 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 bestimmt ist. Durch einen Vergleich der experimentell erhaltenen mit den theoretisch zu erwartenden Aktivierungsenergien von Protonen und Deuteronen in wäßrigen Manganlösungen kommt MASITOW⁵ zu dem gleichen Schluß. Auf Grund der Ähnlichkeit der Molekülarten, die ein Vergleich der Molekülgrößen⁹ und der Dipolmomente¹⁰ 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

- ¹ A. I. RIWKIND, Dokl. Akad. Nauk SSSR **112**, 239 [1957].
- ² I. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955]. — I. SOLOMON u. N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **25**, 261 [1956].
- ³ LAUKIEN und NOACK⁴ und MASITOW⁵ 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.
- ⁴ G. LAUKIEN u. F. NOACK, Z. Phys. **159**, 311 [1960].
- ⁵ R. K. MASITOW, Dokl. Akad. Nauk SSSR **152**, 375 [1963].
- ⁶ H. PFEIFER, Z. Naturforschg. **17 a**, 279 [1962].

	H_2O	HDO	D_2O
$r[10^{-8} \text{ cm}]$	0,9572	0,9571	0,9575
$2\alpha [\text{°}]$	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 Wassermolekülen.

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.⁶) erhält man für die resultierende Relaxationszeit der Protonen ($l=1$ bezeichnet die longitudinale und $l=2$ die transversale Relaxationszeit)

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

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

Die Gleichungen von SOLOMON und BLOEMBERGEN² lassen sich für wäßrige Lösungen des Mn^{++} -Ions bei hohen Frequenzen vereinfachen^{6, 11}; man erhält dann mit der weiteren Voraussetzung, daß $1/T_{lW}$ 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 γ und γ_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, τ_r die Korrelationszeit für die Änderung der Orientierung des hydratisierten Komplexes, A die Kopplungskonstante der skalaren Wechselwirkung und τ_S bezeichnet die Elektronenspinrelaxationszeit des Ions.

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

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

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

¹⁰ 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.

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



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die Messungen wurden an einem Spin-Echo-Spektrometer (vgl. ⁶) bei 16 MHz für verschiedene Temperaturen durchgeführt; die transversale Relaxationszeit für 25 °C und 70 °C ist bei 16 MHz an einem digital anzeigenenden Impuls-Spektrometer hoher Empfindlichkeit ermittelt worden. Mit schwerem Wasser von 98-proz. Reinheit und analysenreinem MnSO₄ wurden 0,01-*m*. Lösungen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen H₂O-D₂O hergestellt, die sich im Mangangehalt um weniger als ±3% unterscheiden. Der Fehler der Temperaturinstellung betrug ±1 °C.

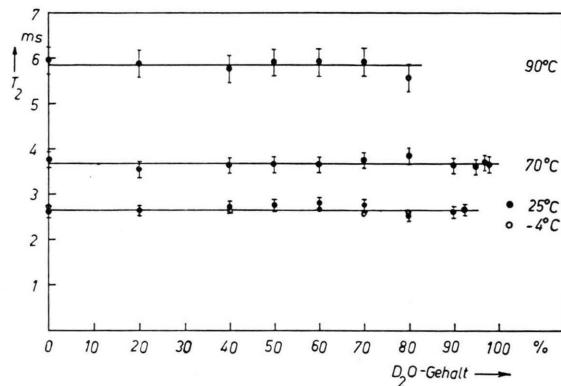


Abb. 1. Die transversale Relaxationszeit in Abhängigkeit vom D₂O-Gehalt für verschiedene Temperaturen.

Die gemessene transversale Relaxationszeit, die in Abb. 1 dargestellt ist, zeigt keine Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Auch bei 90 °C, wo τ_A wesentlich durch τ_H bestimmt wird (vgl. ⁶), 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 D₂O-H₂O beeinflußt.

Im Vergleich zu diesem Resultat ist ein Ergebnis von MASITOW ¹² bemerkenswert, der analoge Untersuchungen mit Cr⁺⁺⁺-Ionen durchführte und einen Anstieg von τ_H mit zunehmender D₂O-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 ¹³ 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 °C ist auch die aus Abb. 2 ersichtliche longitudinale Relaxationszeit der Protonen jeweils für alle gemessenen iso-

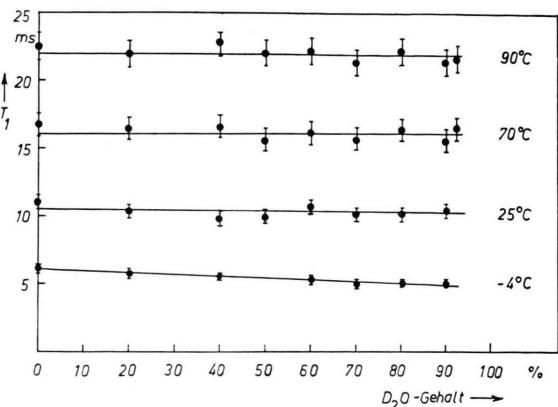


Abb. 2. Die longitudinale Relaxationszeit in Abhängigkeit vom D₂O-Gehalt für verschiedene Temperaturen.

topen Zusammensetzungen des Wassers gleich. Demnach bleibt nach Gl. (2) die Korrelationszeit τ_r für die Umorientierung des hydratisierten Komplexes unabhängig davon, ob H₂O-, HDO- oder D₂O-Moleküle in der Hydrathülle überwiegen. Die Konstanz von $m N_I/N$ deutet ferner darauf hin, daß sich keine der drei Verbindungen bevorzugt an das Ion anlagert.

Der Abfall von T_1 bei -4 °C könnte nach Gl. (2) durch die Zunahme von τ_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 °C ist die Differenz bereits auf 31% angestiegen ¹⁴. Da sich die Zähigkeit nach LEWIS und MACDONALD ¹⁴ entsprechend dem Mischungsverhältnis H₂O-D₂O ändert, kann bei tiefen Temperaturen infolge des näherungsweise linearen Zusammenhangs zwischen der Viskosität und der Korrelationszeit der Rotation der Wassermoleküle auch eine merkliche Behinderung der Beweglichkeit des Hydratkplexes 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 Mangankomplexe ist außer in der Nähe des Erstarrungspunktes unabhängig vom Gehalt an schwerem Wasser.

3. Die isotopen 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.

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

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

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