

Bestimmung des kleinsten Ionenabstandes in ionischen Schmelzen mittels Kernresonanz

NORMAN H. NACHTRIEB und STEFAN HAFNER

Institute for the Study of Metals, The University of Chicago, Chicago, Illinois

(Z. Naturforschg. 20 a, 321–324 [1965]; eingegangen am 7. Dezember 1964)

At constant magnetic field the resonance frequencies of nuclei in ionic salts increase linearly with temperature in both the crystalline and molten states. The linear temperature-dependence of the chemical shift is ascribed to the excitation of higher paramagnetic electronic states which accompanies the increasing overlap of cation and anion wave functions; both are proportional to the linear increase in the mean squared vibrational amplitude of ions with temperature. The magnitude of the break in the chemical shift at the melting point, coupled with a knowledge of the change in the coordination number and the variation in the wave function overlap with inter-nuclear separation leads to an estimate of the distance of closest approach of neighboring ions in the molten state. For an assumed value of $F=0.9$, where $F=(Z_L/Z_S)/(\Delta E_L/\Delta E_S)$, the distance of closest cation-anion approach decreases by 0.18 Å as crystalline TiCl melts to form the liquid salt. The overlap of Ti^{+} and Cl^{-} ions in crystalline TiCl at room temperature is 0.012 on the basis of the NMR frequency of $^{205}Ti^{+}$ and is estimated to be 0.017 from machine calculations based on analytic wave functions for the ground states of the ions.

Allgemeine Überlegungen

Die kleinsten Ionenabstände ionischer Verbindungen sind im *festen Zustand* relativ einfach bestimmbare Größen, die heute meist recht genau bekannt sind. Die entsprechenden Abstände in den *Schmelzen* sind zwar innerhalb gewisser Grenzen wohldefiniert und meßbar, ihre Bestimmung ist aber schwierig und oft problematisch. Wir möchten an dieser Stelle auf einen verhältnismäßig engen Zusammenhang zwischen der sog. *chemischen Verschiebung* der Kernresonanz eines Ions in der Schmelze und dem kleinsten Ionenabstand hinweisen.

Die chemische Verschiebung δ von Ionen in ionischen Verbindungen wird heute allgemein dem Paramagnetismus zweiter Ordnung zugeschrieben, das heißt, sie wird als Folge der Zumischung angeregter, paramagnetischer Elektronenzustände zum diamagnetischen Grundzustand des betreffenden Ions erklärt. Diese Zumischung ergibt sich aus den elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen unter sich. δ sei – bei konstantem Magnetfeld – als $-(\nu_S - \nu_R)/\nu_R$ definiert, wobei ν_S die Kernresonanzfrequenz des Ions in der gewählten Verbindung und ν_R die des freien Ions bedeutet.

Handelt es sich um möglichst rein ionische Verbindungen mit einfachen, hochsymmetrischen Kri-

stallstrukturen (NaCl- und CsCl-Typ), so kann δ in der festen Phase durch die stark vereinfachte RAMSEY-Gleichung angenähert werden ^{1, 2}:

$$\delta = -\frac{16}{3} \mu_B^2 \langle 1/r^3 \rangle Z A / \Delta E. \quad (1)$$

Hier ist μ_B das BOHRsche Magneton, $\langle 1/r^3 \rangle$ das Mittel über $1/r^3$ des äußersten *p*-Orbitals (z. B. im Fall von Na^{+} oder Cl^{-}), Z die Koordinationszahl des Ions und ΔE die Energiedifferenz zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem tiefsten, paramagnetischen, angeregten Zustand. A ist eine Größe, die die *Kovalenz* der Verbindung, d. h. die Abweichung vom rein ionischen Zustand mißt. Bei möglichst reinen Ionen kann A der Quadratsumme der Überlappungsintegrale aller Orbitals zweier nächst benachbarter Ionen gleichgesetzt werden. Von den Größen in (1) sind A und ΔE offensichtlich Funktionen des Abstandes R zwischen den Ionen und somit Funktionen der Temperatur T . A , ΔE und Z dürften am Schmelzpunkt diskontinuierliche Veränderungen erfahren. Die letzte Größe in (1) – $\langle 1/r^3 \rangle$ – kann in erster Näherung als phasenunabhängige Konstante angenommen werden. Gemäß diesen Voraussetzungen ist für δ am Schmelzpunkt ein *Sprung* zu erwarten, der, falls er gemessen werden kann, Information über die Änderung des

¹ N. F. RAMSEY, Phys. Rev. 78, 699 [1950].

² S. HAFNER u. N. H. NACHTRIEB, J. Chem. Phys. 40, 2891 [1964].



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 digitalized 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.

kleinsten Ionenabstandes ΔR am Schmelzpunkt liefert. Für die feste Phase gilt am Schmelzpunkt:

$$\delta_S = -\frac{16}{3} \mu_B^2 \langle 1/r^3 \rangle Z_S A_S / \Delta E_S, \quad (2)$$

und für die flüssige Phase schreiben wir:

$$\delta_L = -\frac{16}{3} \mu_B^2 \langle 1/r^3 \rangle Z_L A_L / \Delta E_L. \quad (3)$$

$(\delta_L - \delta_S) / \delta_S$ mißt den Sprung am Schmelzpunkt. Unter Verwendung der Beziehung

$$A_L = A_S + (\partial A / \partial R) \Delta R \quad (4)$$

und der Definition

$$F = (Z_L / Z_S) / (\Delta E_L / \Delta E_S) \quad (5)$$

erhält man aus (2) und (3) die Änderung des kleinsten Ionenabstandes am Schmelzpunkt:

$$\Delta R = \frac{A_S}{\partial A / \partial R} \frac{1}{F} \left[\frac{\delta_L - \delta_S}{\delta_S} - F + 1 \right]. \quad (6)$$

Da der kleinste Ionenabstand in der Schmelze *kleiner* ist als im Kristall, kommt ΔR , in Übereinstimmung mit Gl. (6), ein *negatives* Vorzeichen zu. Um ΔR aus (6) zu ermitteln, müssen Z_S , Z_L , ΔE_L , ΔE_S , A_S und $\partial A / \partial R$ bekannt sein. Z_S ist durch die Kristallstruktur der festen Phase gegeben, ΔE_S und ΔE_L liefern die Ultraviolett-Absorptionsspektren, A_S ergibt sich angenähert aus (2), und $\partial A / \partial R$ kann – zumindest näherungsweise – aus den Wellenfunktionen der freien Ionen theoretisch berechnet werden. Die schwierigste Größe bleibt die „Koordinationszahl“ des Ions in der Schmelze, Z_L . Eine solche Zahl ist in ionischen Schmelzen immerhin als Mittelwert definiert. Die wenigen zur Zeit bekannten experimentellen Untersuchungen und einige theoretische Überlegungen ergaben, daß Z_L für ionische Salze *kleiner* ist als Z_S und sich in den untersuchten Fällen zwischen den Grenzen

$$Z_S/2 < Z_L < Z_S \quad (7)$$

befindet^{3, 4}.

Da die Ausdehnung des Kristallgitters mit steigen der Temperatur die Überlappungsintegrale zwischen den Ionen verändert, liefert Gl. (2) auch Information über die Ableitung von A bezüglich des Ionenabstandes R , $\partial A / \partial R$, falls die chemische Verschiebung als Funktion der Temperatur gemessen wurde:

$$\frac{1}{\delta_0} \frac{\partial \delta}{\partial T} = \frac{\Delta E_0}{\Delta E A_0} \left[\frac{\partial A}{\partial T} - \frac{A}{\Delta E} \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right]. \quad (8)$$

δ_0 , ΔE_0 und A_0 beziehen sich hier auf eine als fest angenommene Vergleichstemperatur. Ferner gilt

$$\frac{\partial A}{\partial T} = \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial R}{\partial T} + \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \frac{1}{3} \frac{\partial \langle u^2 \rangle}{\partial T} + \dots, \quad (9)$$

wobei x in der Richtung des nächsten Ionennachbarn gewählt wird und $\langle u^2 \rangle$ das mittlere Auslenkungsquadrat des betreffenden Ions im Gitter bedeutet. Nimmt man bei Gl. (8) an, daß $\partial \Delta E / \partial T$ vernachlässigbar klein ist und berücksichtigt man, daß in stark ionischen Verbindungen

$$A = C_0 \exp \{ -C_1 R \}, \quad (10)$$

so ergibt sich aus (8) bis (10) näherungsweise für die feste Phase in der Nähe des Schmelzpunktes:

$$\frac{1}{\delta_S} \frac{\partial \delta}{\partial T} \cong \frac{1}{A_S} \frac{\partial A}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial T} + \frac{1}{3} \left[\frac{1}{A_S} \frac{\partial A}{\partial R} \right]^2 \frac{\partial \langle u^2 \rangle}{\partial T}. \quad (11)$$

Mittels Gl. (11) ist es somit möglich, $\partial A / \partial R$ aus der Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Temperatur angenähert zu bestimmen, falls der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient des Gitters, $\partial R / \partial T$, und das mittlere Auslenkungsquadrat des Ions $\langle u^2 \rangle (T)$ bekannt sind.

Bevor wir uns einem praktischen Beispiel zuwenden, sei noch eine kritische Bemerkung gestattet. Bei der Herleitung der Gl. (6) wurde angenommen, daß analog zu Gl. (2) im festen Zustand eine entsprechende Gl. (3) in der Schmelze gelte. Die Annahme scheint uns durch die typische Nahwirkungsnatur des Kernresonanzeffekts genügend begründet zu sein. Alle Größen in Gl. (2) bleiben über den Schmelzpunkt hinaus erhalten und ändern sich – vielleicht abgesehen von Z_L – nur relativ wenig oder überhaupt nicht. Experimente zeigen, daß sich auch die *Relaxationszeiten* der Kernresonanz am Schmelzpunkt nicht beträchtlich verändern. Die Kernresonanzeffekte werden am Schmelzpunkt hauptsächlich durch die Veränderung der mittleren Positionen der nächsten Ionennachbarn und der Symmetrie ihrer Verteilung beeinflusst, jedoch kaum durch den Verlust der Fernordnung des Kristalls am Schmelzpunkt.

Thalliumchlorid als Beispiel

Da bis heute nur wenige Untersuchungen der Kernresonanz in geschmolzenen Salzen bekannt sind, können die oben aufgeführten Überlegungen nur

³ H. A. LEVY, P. A. AGRON, M. A. BREDIG u. M. D. DANFORD, Ann. N. Y. Acad. Sci. **79**, 762 [1960].

⁴ K. FURUKAWA, Discussions Faraday Soc. **32**, 53 [1961].

schwer überprüft werden. Messungen an *Thalliumhalogeniden* zeigten immerhin deutliche Sprünge der chemischen Verschiebung am Schmelzpunkt^{2,5} (siehe Abb. 1), und es darf erwartet werden, daß ähnliche Effekte auch in anderen Salzen, z. B. in den Alkalihalogeniden, nachgewiesen werden können. Leider gestatten die spärlichen Daten über die physikalischen Eigenschaften der Thalliumhalogenide nur eine *Ab schätzung der Größenordnung* von ΔR am Schmelzpunkt.

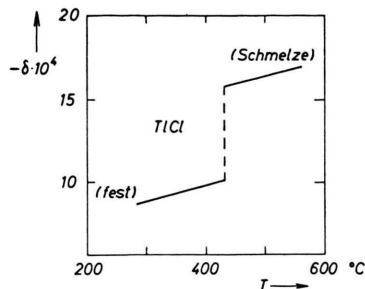


Abb. 1. Die chemische Verschiebung δ von Tl^{205} in festem und geschmolzenem Thalliumchlorid². $\delta=0$ entspricht der Frequenz des freien Tl^+ -Ions.

Für die folgende Diskussion wurde Thalliumchlorid gewählt als jene Thalliumverbindung, über die vielleicht die genauesten physikalischen Daten erhältlich sind. Z_s von TlCl ist 8 (CsCl-Typ). ΔE der festen Phase bei Zimmertemperatur wurde in einer früheren Arbeit² als 5,7 eV angenommen. Die Lage des Maximums der ersten Hauptabsorption im Ultraviolett verschiebt sich zwischen Zimmertemperatur und Schmelzpunkt voraussichtlich nur wenig (siehe Diskussion von HAFNER und NACHTRIEB²), so daß für unsere Abschätzung ΔE (Zimmertemperatur) an Stelle von ΔE_s gesetzt werden darf. Durch Einsetzen von 5,7 eV für ΔE_s und 18,8 atomare Einheiten für $\langle 1/r^3 \rangle$ in Gl. (2) ergibt sich $A_s = 0,02$. Die Größen Z_L und ΔE_L von TlCl sind nicht bekannt. ΔE_L ist mit Sicherheit kleiner als ΔE_s (Rotverschiebung am Schmelzpunkt), aber ohne Zweifel größer als 3,8 eV, das heißt, als ΔE des gasförmigen Thalliumchlorids. Für Z_L gilt der in (7) abgesteckte Bereich. Unter diesen Voraussetzungen kann für F die folgende untere und obere Grenze angegeben werden:

$$0,5 < F < 1,2.$$

Mangels guter Wellenfunktionen für Tl^+ bleibt für die Ermittlung von $\partial A / \partial R$ nur die Diskussion der Gl. (11). Wäre der linke Term der rechten Hälfte der Gl. (11) maßgebend, so würde das effektive Überlappungsintegral mit der Wärmeausdehnung des Gitters abnehmen. Interessanterweise wird durch das Experiment das umgekehrte bewiesen: Der Betrag der chemischen Verschiebung nimmt mit steigender Temperatur zu ("down field shift"); die Beimischung angeregter Zustände zum Grundzustand des Ions wird vergrößert, die Wechselwirkungen zwischen den Ionen werden intensiviert. Dies ist freilich sofort verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der mittlere Ausschlag des Ions im Gitter im Vergleich zur Ausdehnung des mittleren Abstands zwischen den Ionen bei steigender Temperatur um ein Vielfaches zunimmt. Der zweite Term der rechten Hälfte von Gl. (11) ist darum die dominierende Größe. Nimmt man für den linearen Ausdehnungskoeffizienten⁶ von TlCl, $\alpha = 0,546 \cdot 10^{-4}$, für den kleinsten Ionenabstand 3,33 Å, und für $\partial \langle u^2 \rangle / \partial T$ $2,70 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{Grad}$ und löst Gl. (11) nach $(1/A_s) \partial A / \partial R$ auf, so erhält man⁷

$$(1/A_s) \partial A / \partial R = -4,26 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Vergleich mit entsprechenden, besser bekannten Werten für NaCl und LiCl zeigt, daß diese Abschätzung zur richtigen Größenordnung führt und wahrscheinlich einen eher etwas zu großen Wert ergibt⁸.

Die von DOUGLAS, HARTREE und RUNCIMAN⁹ gefundenen Wellenfunktionen für $\text{Tl}^+(6s^2)$ ermöglichen eine weitere, wenn auch etwas fragliche Näherung für $A(R)$ und $\partial A / \partial R$. Zu diesem Zweck wurden die numerischen Werte für $\text{Tl}^+(6s^2)$ in analytische Funktionen umgewandelt und die Überlappungsintegrale zwischen $\text{Tl}^+(6s^2)$ und $\text{Cl}^-(3s, 3p_x)$ für eine Reihe verschiedener Ionenabstände berechnet. Die Rechnung lieferte die folgenden Werte:

$$A(R = 3,33 \text{ Å}) = 0,017,$$

$$(1/A) \partial A / \partial R = -1,8 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Gl. (1) liefert $A = 0,0123$ für 0°C . Die Übereinstimmung ist erstaunlich gut. Die Qualität der Funktionen von Tl^+ gestattet jedoch keine sehr zuverlässige Kritik von Größen wie Quadrate von

⁵ T. J. ROWLAND u. J. P. BROMBERG, J. Chem. Phys. **29**, 626 [1958].

⁶ M. STRAUMANIS u. A. IEVINS, Z. anorg. Chem. **238**, 184 [1938].

⁷ Für δ_s wurde $-10,0 \cdot 10^{-4}$ und für $\partial \delta / \partial T$ wurde $-0,86 \cdot 10^{-6} \text{ Grad}^{-1}$ eingesetzt (siehe Abb. 1 und Tab. I von Ref. ²).

⁸ $\partial \Delta E / \partial T$ von Gl. (8) wurde ja vernachlässigt. Die Berücksichtigung dieser negativen Größe würde den Betrag von $(1/A_s) \partial A / \partial R$ verkleinern.

⁹ A. S. DOUGLAS, D. R. HARTREE u. W. A. RUNCIMAN, Proc. Cambridge Phil. Soc. **51**, 486 [1955].

Überlappungsintegralen oder gar deren Ableitungen. Die Rechnungen erlauben immerhin die wertvollen Schlüsse, daß das mittels des Kernresonanzeffekts gefundene A von der richtigen Größenordnung ist und daß das in (10) vorausgesetzte Exponentialgesetz für TiCl gut erfüllt ist, obwohl die effektiven Werte für C_0 bzw. C_1 dieser Gleichung vorderhand noch unsicher bleiben.

Für unsere Abschätzung von ΔR wählen wir für $(1/A_S) \partial A / \partial R$ den aus Gl. (11) ermittelten Wert. Das Einsetzen in Gl. (6) führt zu

$$\Delta R = -0,24 \cdot 10^{-8} (1/F) [(\delta_L - \delta_S) / \delta_S - F + 1] \text{ cm}.$$

HAFNER und NACHTRIEB² fanden für $(\delta_L - \delta_S) / \delta_S$ von TiCl den Wert 0,56. Die Verminderung des kleinsten Ionenabstandes beim Übergang von der festen Phase zur Schmelze würde demnach zwischen $-0,51 \text{ \AA}$ ($F=0,5$) und $-0,072 \text{ \AA}$ ($F=1,2$) liegen. Wählt man 0,9 als wahrscheinlichsten Wert für F , so erhält man $\Delta R = -0,18 \text{ \AA}$. Der von der chemischen Verschiebung der Kernresonanz auf solche Weise abgeleitete Wert für ΔR ist sicher von der richtigen Größenordnung und liegt im Bereich der Daten, die

entweder theoretisch oder mittels Messung der Beugungseffekte von RÖNTGEN-Strahlen für die Schmelzen verschiedener Alkalihalogenide bestimmt wurden^{3, 10}.

Wir hoffen, daß das Bekanntwerden weiterer Messungen der Kernresonanz am Schmelzpunkt ionischer Verbindungen, insbesondere von Alkalihalogeniden, es gestatten wird, die oben skizzierten Überlegungen weiter zu überprüfen. Neue Messungen der langwelligen Absorption oberhalb und unterhalb des Schmelzpunkts im Ultraviolett, sowie die Bestimmung der Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur, wären in diesem Zusammenhang ebenfalls wertvoll.

Wir danken der Air Force Office of Scientific Research, Washington D. C., für die teilweise Unterstützung dieser Arbeit (Grant No. AF-AFOSR-624-24 with the University of Chicago). Ferner danken wir Dr. PAUL CADE und Dr. P. S. BAGUS herzlich für wertvolle Diskussionen und für die Erlaubnis, ihre Cl^- -Wellenfunktionen vor der Publikation benützen zu dürfen.

¹⁰ F. H. STILLINGER, J. Chem. Phys. **35**, 1581 [1961].