

Kernresonanzuntersuchungen an Elektrolytlösungen

II. Der Einfluß von paramagnetischen Ionen auf die Li^7 -Kernresonanzlinie¹

W. HASENFRATZ, G. HECKMANN, P. IHLENBURG und O. LUTZ

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **22 a**, 583—584 [1967]; eingegangen am 20. März 1967)

DICKINSON² stellte erstmals fest, daß bei Kernresonanzlinien in wäßrigen Lösungen unter dem Einfluß von paramagnetischen Ionen Verschiebungen auftreten. FISTER und HERTZ³ untersuchten die Li^7 -, Na^{23} - und Rb^{87} -Resonanz der Chloride bei Anwesenheit von Fe^{3+} -, Mn^{2+} -, Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen. Sie fanden z. B., daß bei einer 1-mol. LiCl -Lösung eine Verschiebung, die durch die paramagnetischen Ionen hervorgerufen wird, schwer zu beobachten ist.

Im folgenden werden Untersuchungen über den Einfluß der paramagnetischen Ionen Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} und Cu^{2+} auf die Li^7 -Kernresonanzlinie in wäßrigen LiCl -Lösungen beschrieben.

Zur Messung wurde ein im hiesigen Institut gebautes Kernresonanzspektrometer⁴ verwendet. Die Registrierung der Linien erfolgte durch Variation der Einstrahlfrequenz (etwa 29,90 MHz bei 18,1 kOe) bei einer Temperatur von $(29 \pm 1)^\circ\text{C}$. Das Magnetfeld wurde mit einer Li^7 -Kernresonanzprobe konstant gehalten⁵. Die durch die Inhomogenität des Magnetfeldes bedingte Linienbreite betrug etwa 1 Hz. Durch die Verwendung von Kugelproben ($\phi = 5$ mm) konnten die Suszeptibilitätskorrekturen klein gehalten werden. Da der Formfaktor der verwendeten Kugelproben von $4\pi/3$ abweicht, mußte dieser bestimmt werden⁶. Als äußerer Standard diente eine 10-mol. LiCl -Lösung. Die paramagnetischen Salze wurden als Chloride in die Lösungen gebracht.

Die unter dem Einfluß von paramagnetischen Ionen auftretenden Verschiebungen werden nach BLOEMBERGEN⁷ durch eine skalare Wechselwirkung zwischen dem untersuchten Kern (hier dem Li^7 -Kern) und den ungepaarten Elektronen des paramagnetischen Ions verursacht (Kontaktverschiebung). Die Verschiebung und die Breite der beobachteten Li^7 -Resonanzlinie hängen von der Zahl der Li^7 -Kerne, der Zahl der paramagnetischen Ionen pro cm^3 und der Art des paramagnetischen Ions ab⁸.

In Abb. 1 sind die Verschiebungen der Li^7 -Resonanzlinie von 14-mol. LiCl -Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der darin enthaltenen Fe^{3+} -, Mn^{2+} - und Co^{2+} -Ionen dargestellt. Eine positive Verschiebung

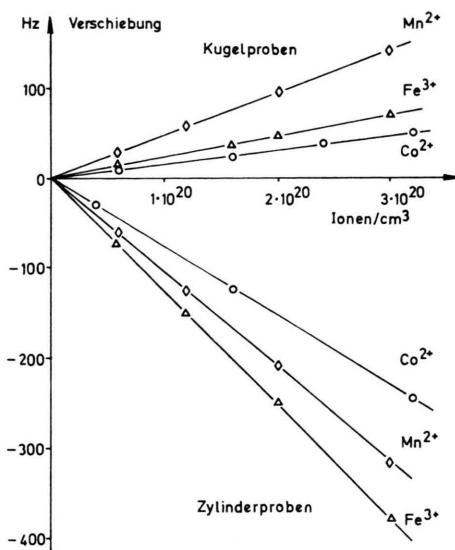
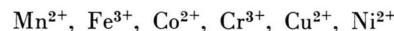


Abb. 1. Verschiebung der Li^7 -Kernresonanzlinie in 14-mol. LiCl -Lösungen als Funktion der Konzentration der darin enthaltenen Mn^{2+} -, Fe^{3+} - und Co^{2+} -Ionen. Es wurde mit Kugelproben und mit Zylinderproben gemessen. Der 3-fache mittlere quadratische Fehler ist kleiner oder gleich der Größe der eingezeichneten Meßpunkte. (Dies gilt auch für Abb. 2.)

bedeutet eine Verschiebung zu höherer Frequenz bei Frequenzvorschub (also zu niedrigerem Feld bei Feldvorschub). Die in Kugelproben gemessenen Lösungen zeigen eine deutliche positive Verschiebung. Mit zunehmender Konzentration der paramagnetischen Ionen wird die Verschiebung größer⁹. Zum Vergleich sind in Abb. 1 auch die mit Zylinderproben ($\phi = 5$ mm) gemessenen Verschiebungen eingezeichnet. (Die Suszeptibilitäten der Lösungen lassen sich aus den Messungen mit Kugelproben und Zylinderproben bestimmen.)

Abb. 2 zeigt den Einfluß von Cr^{3+} -, Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen auf die Li^7 -Resonanzlinie in 10-mol. LiCl -Lösungen. Zusammen mit den Ergebnissen aus Abb. 1 ergibt sich folgendes: Mn^{2+} verursacht die größte Kontaktverschiebung; der Einfluß der Ionen nimmt in der Reihenfolge



ab; Cu^{2+} und Ni^{2+} rufen nahezu den gleichen Effekt hervor. Bei der Na^{23} - und der Rb^{87} -Resonanz wurde von FISTER und HERTZ³ eine Abnahme der Kontaktverschiebung in der Reihenfolge Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} beobachtet. Bei der Cs^{133} -Resonanz¹ ergab sich entsprechend: Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

¹ Teil I: O. LUTZ, Z. Naturforsch. **22 a**, 286 [1967].

² W. C. DICKINSON, Phys. Rev. **81**, 717 [1951].

³ F. FISTER u. H. G. HERTZ, Z. Phys. Chem. Frankfurt **40**, 253 [1964].

⁴ Wird veröffentlicht.

⁵ J. KAUFMANN u. A. SCHWENK, Z. Angew. Phys. **21**, 527 [1966].

⁶ W. HASENFRATZ, P. IHLENBURG u. O. LUTZ, Z. Naturforsch. **22 a**, 585 [1967].

⁷ N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **27**, 595 [1957].

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

⁹ Ebenso verhalten sich die Linienbreiten; sie sind bei den einzelnen Ionen sehr verschieden: bei einer 14-mol. LiCl -Lösung verursachen $2 \cdot 10^{20}$ $\text{Mn}^{2+}/\text{cm}^3$ eine Linienbreite von etwa 200 Hz; der Einfluß des Fe^{3+} -Ions ist um den Faktor 3, der des Co^{2+} -Ions um den Faktor 50 geringer.



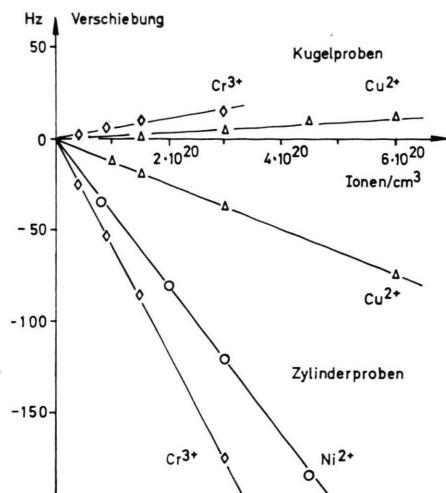


Abb. 2. Verschiebung der Li^7 -Kernresonanzlinie in 10-mol. LiCl -Lösungen als Funktion der Konzentration der darin enthaltenen Cr^{3+} -, Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen. Es wurde mit Kugelproben und mit Zylinderproben gemessen.

Die Kontaktverschiebungen, die bei den bisher untersuchten Kernen der Alkalimetalle auftreten, unterscheiden sich sehr stark voneinander; sie sind beim Li^7 am kleinsten und beim Cs^{133} am größten. Bei der Li^7 -Resonanz verursacht das Mn^{2+} -Ion — im Gegensatz zu allen anderen Alkali-Resonanzen — die größte Verschiebung.

Bei weiteren Untersuchungen wurde die Konzentration der paramagnetischen Ionen konstant gehalten und die Konzentration von LiCl variiert. In Abb. 3 ist der Zusammenhang zwischen der Verschiebung der Li^7 -Resonanzlinie und der Konzentration von LiCl bei festem Fe^{3+} - und Mn^{2+} -Konzentration ($12 \cdot 10^{19}$ Ionen pro cm^3) dargestellt. Je mehr Li^+ -Ionen vorhanden sind, desto größer wird die Verschiebung; es treten immer mehr Li^+ -Ionen in Wechselwirkung mit paramagnetischen Ionen. Die Linienbreiten nehmen mit wachsender LiCl -Konzentration ebenfalls zu.

Der geringe Einfluß der Co^{2+} -Ionen auf die Breite der Li^7 -Resonanzlinie⁹ erlaubt die Bestimmung von Verschiebungen bei hohen Co^{2+} -Konzentrationen (Abb. 4). Bei kleinen LiCl -Konzentrationen treten nahezu keine Kontaktverschiebungen auf; bei großen LiCl -

¹⁰ D. B. CHESNUT (J. Chem. Phys. **33**, 1234 [1960]) beobachtete an der Cl^{35} -Resonanz in wäßrigen Chloridlösungen bei Anwesenheit von Co^{2+} -Ionen ein ähnliches Verhalten.

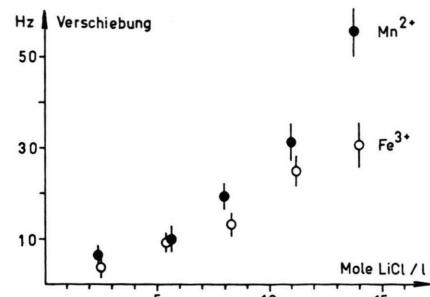


Abb. 3. Kontaktverschiebung der Li^7 -Kernresonanzlinie in wäßrigen Lösungen von LiCl unter dem Einfluß von Fe^{3+} und Mn^{2+} . Die Konzentration der Fe^{3+} - und der Mn^{2+} -Ionen wurde konstant gehalten: $12 \cdot 10^{19}$ Ionen/ cm^3 . Es wurde mit Kugelproben gemessen; die beobachteten Verschiebungen wurden mit den bekannten Formfaktoren der Kugeln⁶ korrigiert; dies gilt auch für die Messungen mit Kugelproben bei den Abb. 1, 2 und 4. Als Referenz diente eine 10-mol. LiCl -Lösung, deren Verschiebung gegen eine 1-mol. LiCl -Lösung beträgt nur +3 Hz.

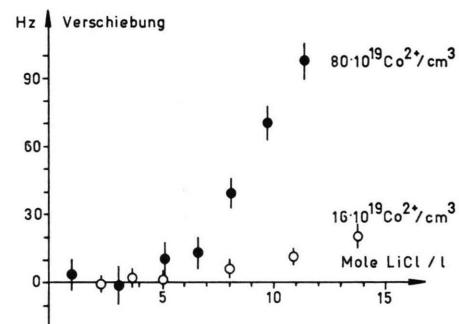


Abb. 4. Kontaktverschiebung der Li^7 -Kernresonanzlinie in wäßrigen Lösungen von LiCl unter dem Einfluß von Co^{2+} -Ionen. Die Konzentration der Co^{2+} -Ionen wurde konstant gehalten: $80 \cdot 10^{19} \text{ Co}^{2+}/\text{cm}^3$ und $16 \cdot 10^{19} \text{ Co}^{2+}/\text{cm}^3$. Es wurde mit Kugelproben gemessen. Bei kleinen LiCl -Konzentrationen wurden nicht alle Meßpunkte eingezeichnet.

Konzentrationen wachsen diese stark an. Vermutlich hängt dieses Verhalten mit einer Strukturänderung (6 bzw. 4 Liganden am Co^{2+} -Ion) in den Lösungen zusammen. Eine solche macht sich auch durch eine deutliche Änderung in den Suszeptibilitäten und einen Farbwechsel bemerkbar¹⁰.

Herrn Prof. Dr. H. KRÜGER danken wir für die stete Förderung dieser Arbeit. — Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte in dankenswerter Weise Geräte zur Verfügung.