

## Kernresonanzuntersuchungen an Elektrolyt-lösungen

### II. Der Einfluß von paramagnetischen Ionen auf die $\text{Li}^7$ -Kernresonanzlinie<sup>1</sup>

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)

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

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

Zur Messung wurde ein im hiesigen Institut gebautes Kernresonanzspektrometer<sup>4</sup> 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  $\text{Li}^7$ -Kernresonanzprobe konstant gehalten<sup>5</sup>. 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 werden<sup>6</sup>. Als äußerer Standard diente eine 10-mol.  $\text{LiCl}$ -Lösung. Die paramagnetischen Salze wurden als Chloride in die Lösungen gebracht.

Die unter dem Einfluß von paramagnetischen Ionen auftretenden Verschiebungen werden nach BLOEMBERGEN<sup>7</sup> durch eine skalare Wechselwirkung zwischen dem untersuchten Kern (hier dem  $\text{Li}^7$ -Kern) und den ungepaarten Elektronen des paramagnetischen Ions verursacht (Kontaktverschiebung). Die Verschiebung und die Breite der beobachteten  $\text{Li}^7$ -Resonanzlinie hängen von der Zahl der  $\text{Li}^7$ -Kerne, der Zahl der paramagnetischen Ionen pro  $\text{cm}^3$  und der Art des paramagnetischen Ions ab<sup>8</sup>.

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

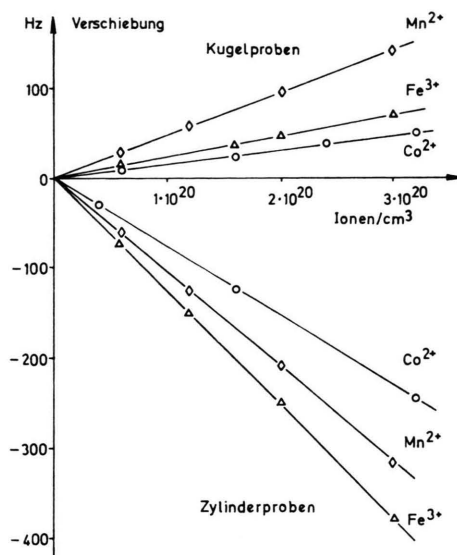
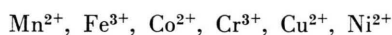


Abb. 1. Verschiebung der  $\text{Li}^7$ -Kernresonanzlinie in 14-mol.  $\text{LiCl}$ -Lösungen als Funktion der Konzentration der darin enthaltenen  $\text{Mn}^{2+}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen. Es wurde mit Kugelproben und mit Zylinderproben gemessen. Der 3-fache mittlere quadratische 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 größer<sup>9</sup>. 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  $\text{Cr}^{3+}$ -,  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen auf die  $\text{Li}^7$ -Resonanzlinie in 10-mol.  $\text{LiCl}$ -Lösungen. Zusammen mit den Ergebnissen aus Abb. 1 ergibt sich folgendes:  $\text{Mn}^{2+}$  verursacht die größte Kontaktverschiebung; der Einfluß der Ionen nimmt in der Reihenfolge



ab;  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  rufen nahezu den gleichen Effekt hervor. Bei der  $\text{Na}^{23}$ - und der  $\text{Rb}^{87}$ -Resonanz wurde von FISTER und HERTZ<sup>3</sup> eine Abnahme der Kontaktverschiebung in der Reihenfolge  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  beobachtet. Bei der  $\text{Cs}^{133}$ -Resonanz<sup>1</sup> ergab sich entsprechend:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

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

<sup>2</sup> W. C. DICKINSON, Phys. Rev. **81**, 717 [1951].

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

<sup>4</sup> Wird veröffentlicht.

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

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

<sup>7</sup> N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **27**, 595 [1957].

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

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



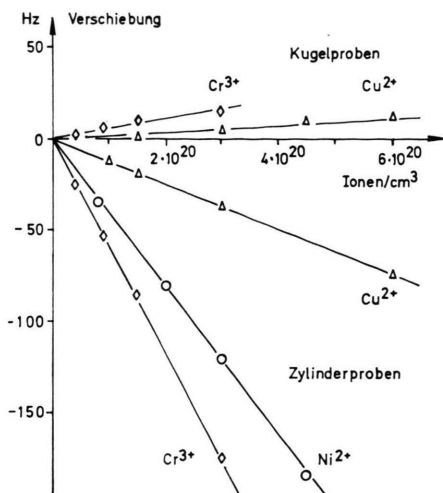


Abb. 2. Verschiebung der  $\text{Li}^7$ -Kernresonanzlinie in 10-mol. LiCl-Lösungen als Funktion der Konzentration der darin enthaltenen  $\text{Cr}^{3+}$ -,  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen. Es wurde mit Kugelprouben und mit Zylinderprouben gemessen.

Die Kontaktverschiebungen, die bei den bisher untersuchten Kernen der Alkalimetalle auftreten, unterscheiden sich sehr stark voneinander; sie sind beim  $\text{Li}^7$  am kleinsten und beim  $\text{Cs}^{133}$  am größten. Bei der  $\text{Li}^7$ -Resonanz verursacht das  $\text{Mn}^{2+}$ -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  $\text{Li}^7$ -Resonanzlinie und der Konzentration von LiCl bei fester  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Mn}^{2+}$ -Konzentration ( $12 \cdot 10^{19}$  Ionen pro  $\text{cm}^3$ ) dargestellt. Je mehr  $\text{Li}^+$ -Ionen vorhanden sind, desto größer wird die Verschiebung; es treten immer mehr  $\text{Li}^+$ -Ionen in Wechselwirkung mit paramagnetischen Ionen. Die Linienbreiten nehmen mit wachsender LiCl-Konzentration ebenfalls zu.

Der geringe Einfluß der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen auf die Breite der  $\text{Li}^7$ -Resonanzlinie<sup>9</sup> erlaubt die Bestimmung von Verschiebungen bei hohen  $\text{Co}^{2+}$ -Konzentrationen (Abb. 4). Bei kleinen LiCl-Konzentrationen treten nahezu keine Kontaktverschiebungen auf; bei großen LiCl-

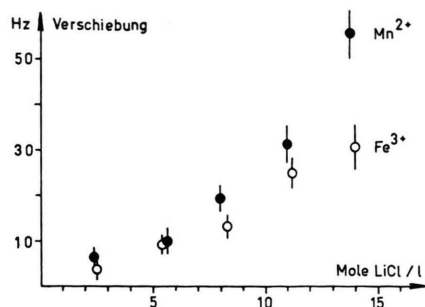


Abb. 3. Kontaktverschiebung der  $\text{Li}^7$ -Kernresonanzlinie in wäßrigen Lösungen von LiCl unter dem Einfluß von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ . Die Konzentration der  $\text{Fe}^{3+}$ - und der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen wurde konstant gehalten:  $12 \cdot 10^{19}$  Ionen/ $\text{cm}^3$ . Es wurde mit Kugelprouben gemessen; die beobachteten Verschiebungen wurden mit den bekannten Formfaktoren der Kugeln<sup>6</sup> korrigiert; dies gilt auch für die Messungen mit Kugelprouben 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.

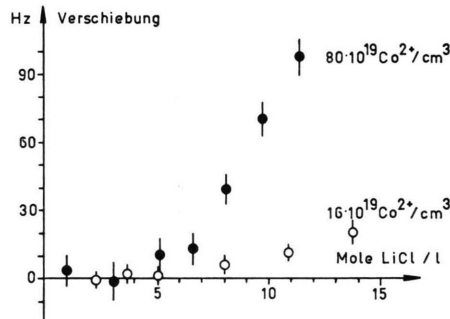


Abb. 4. Kontaktverschiebung der  $\text{Li}^7$ -Kernresonanzlinie in wäßrigen Lösungen von LiCl unter dem Einfluß von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen. Die Konzentration der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen wurde konstant gehalten:  $80 \cdot 10^{19}$   $\text{Co}^{2+}/\text{cm}^3$  und  $16 \cdot 10^{19}$   $\text{Co}^{2+}/\text{cm}^3$ . Es wurde mit Kugelprouben 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  $\text{Co}^{2+}$ -Ion) in den Lösungen zusammen. Eine solche macht sich auch durch eine deutliche Änderung in den Suszeptibilitäten und einen Farbwechsel bemerkbar<sup>10</sup>.

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

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