

Anioneneinflüsse auf die Elektronenspinresonanz von Mangan(II)salzen in wässriger Lösung

P. NEHMIZ und M. STOCKHAUSEN

Physikalisches Institut, Abt. Mikrowellenphysik, der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **24 a**, 573—577 [1969]; eingegangen am 17. Januar 1969)

The mean esr linewidth of hfs components of aqueous manganese salt solutions has been measured at 9 GHz and room temperature from small to medium concentrations, also with added diamagnetic salts. In all cases the linewidth depends on the viscosity of the solutions. Further, already at very small concentrations a specific anion dependend line broadening has been observed, evidently resulting from ion pair formation. Roughly spoken, in the whole concentration range two anion families exist. Nitrate and halides show smaller line broadening, they form ion pairs with long lifetime. Sulfate, acetate and formiate show larger line broadening; they form ion pairs with short lifetime.

Die Elektronenspinresonanz in Mangansalzlösungen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. In sehr verdünnter wässriger Lösung zeigen sich die bekannten sechs Hyperfeinkomponenten des Mn-Ions völlig aufgelöst; die Linienbreite wird im wesentlichen durch Relaxationsvorgänge unter Beteiligung seiner Hydrathülle bestimmt^{1,2}. Mit zunehmender Konzentration verbreitern sich die einzelnen Komponenten infolge der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, bis die Hyperfeinstruktur schließlich nicht mehr aufgelöst wird^{3,4}, und erst bei extrem hohen Konzentrationen beobachtete man auch Austauschverschärfung der einen verbleibenden, sehr breiten Linie^{3,5}.

Schon in frühen Arbeiten⁶ wurde bemerkt, daß die Linienbreite nicht nur von der Konzentration, sondern auch vom Anion des Salzes abhängt. Das wurde einerseits in Zusammenhang gebracht mit dynamischen Effekten, etwa der von der Viskosität abhängigen Korrelationszeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung⁶. Andererseits stellte sich heraus, daß auch die Assoziation zu Ionenpaaren — sowohl mit diamagnetischen⁷ als auch mit paramagnetischen⁸ Anionen — linienverbreiternd wirkt. Diese anionen-

spezifischen Einflüsse werden hier an Lösungen verschiedener Mangansalze sowie auch an Mischungen mit diamagnetischen Salzen über einen größeren Konzentrationsbereich weiter verfolgt.

Experimentelles

Die ESR-Spektren wurden mit einem X-Band-Spektrometer herkömmlicher Bauart⁹ bei Zimmertemperatur aufgenommen. Es enthielt einen Zweiprobenresonator mit einer Varian-Flachzelle für die wässrigen Lösungen und mit einer DPPH-Vergleichsprüfung, die zu Spinzählmessungen diente. Die untersuchten Salze lieferten im jeweils reinsten Grad Merck, Darmstadt, und zum geringeren Teil Roth, Karlsruhe.

Auswertung der ESR-Spektren

Die sechs Hyperfeinlinien des Mangans sind zwar nicht alle genau gleich breit, noch haben sie genau gleichen Abstand^{2,6,10}. Hierzu kann aber bei den folgenden Messungen, die relativ große Änderungen der Linienbreite zeigen, abgesehen werden. Da keine Änderung der Linienabstände beobachtet wird, läßt sich aus der charakteristischen Schlägelung der differenziert aufgenommenen Spektren mit nur

¹ S. A. ALTSCHULER u. K. A. VALIEV, Soviet Phys.-JETP **8**, 661 [1959]. — V. I. AVVAKUMOV, N. S. GARIFYANOV, B. M. KOZYREV u. P. G. TISHKOV, Soviet Phys.-JETP **10**, 1110 [1960]. — I. V. ALEKSANDROV u. G. M. ZHIDOMIROV, Soviet Phys.-JETP **13**, 1211 [1961]. — N. BLOEMBERGEN u. L. O. MORGAN, J. Chem. Phys. **34**, 842 [1961].

² A. W. NOLLE u. L. O. MORGAN, J. Chem. Phys. **36**, 378 [1962].

³ B. M. KOZYREV, Discussions Faraday Soc. **19**, 135 [1955].

⁴ B. R. McGARVEY, J. Phys. Chem. **61**, 1232 [1957].

⁵ M. A. GARSTENS u. S. H. LIEBSON, J. Chem. Phys. **20**, 1647 [1952].

⁶ M. TINKHAM, R. WEINSTEIN u. A. F. KIP, Phys. Rev. **84**, 848 [1951].

⁷ R. G. HAYES u. R. J. MYERS, J. Chem. Phys. **40**, 877 [1964].

⁸ L. BURLAMACCHI u. E. TIEZZI, J. Mol. Structure **2**, 261 [1968].

⁹ F. LAMBERT u. G. KLAGES, Z. Naturforsch. **20 a**, 726 [1965].

¹⁰ B. BLEANEY u. D. J. E. INGRAM, Proc. Roy. Soc. London A **205**, 336 [1951]. — I. E. GEUSIC u. D. WILLIAMS, Phys. Rev. **99**, 612 [1955].



teilweise aufgelöster Hfs unter Annahme einer bestimmten Linienform die mittlere relative Breite der Komponenten ablesen, auch wenn sie der unmittelbaren Messung nicht mehr zugänglich ist^{9,11}. Das ist besonders im Bereich mittlerer Schlängelgrade eine sehr empfindliche Methode. Wir beschreiben daher die gemessenen Spektren durch die mittlere Breite B der Hfs-Komponenten (zwischen ihren Wendepunkten), bezogen auf ihren Abstand A , und durch die relativ zur Vergleichsprobe bestimmte Spinzahl im Probenvolumen.

Meßergebnisse

Die an wäßrigen Lösungen von Mn-Salzen ohne Beimischungen gefundenen relativen Linienbreiten B/A zeigt Abb. 1. Zur Auswertung wurden, wie auch bei allen anderen Messungen, für die Hfs-Kompo-

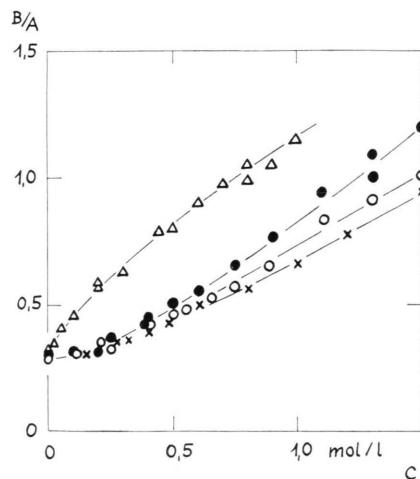


Abb. 1. Relative Linienbreite B/A von wäßrigen Mangan-salzlösungen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration c .
 Δ : Sulfat, ●: Chlorid, ○: Nitrat, ×: Bromid.

nenten Lorentz-Linien angenommen. Bei geringen Konzentrationen wird dies unmittelbar durch die Meßergebnisse gefordert, weil sich nur so die gleichen Linienbreiten ergeben wie bei direkter Messung (Meßpunkte bei $c \approx 0$ in Abb. 1). Bei höheren Konzentrationen mit nur schwacher Auflösung der Hfs könnten Abweichungen von der Lorentz-Form vorkommen, ohne mit Sicherheit aus dem Spektrum erkennbar zu sein. Ein Vergleich verschiedener Salze

¹¹ L. A. BLJUMENFELD, W. W. WOJEWODSKI u. A. G. SEMJONOW, Die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie, Akad. Verlagsges.: Frankfurt a. M. 1966, p. 162.

ist dennoch möglich, weil alle ihre Spektren innerhalb der Meßgenauigkeit die gleichen Formen durchlaufen, wenn auch bei verschiedenen Konzentrationen.

Neben den vier in Abb. 1 verzeichneten Salzen wurden noch Lösungen von Mn-Acetat, dessen Linienbreite mit der des Sulfats zusammenfällt, und von Mn-Formiat untersucht. Letzteres läßt nur geringere Konzentrationen zu. Bis zu 0,3 mol/l liegen seine B/A -Werte zwischen denen des Chlorids und des Sulfats.

Zugabesalz	Linienverbreiterung $\Delta(B/A)/\Delta c'$ in 1/mol	
	MnCl ₂	MnSO ₄
NH_4^+	0,02	- 0,10
K-	0,02	
Na- } Nitrat	0,04	- 0,08
Ca-	0,10	
Mg- }	0,14	- 0,09
NH_4^+ } Jodid	0,02	- 0,13
Na- }	0,04	- 0,10
NH_4^+ } Bromid	0,02	- 0,13
Na- }	0,04	- 0,08
NH_4^+ } Chlorid	0,04	- 0,12
K- }	0,04	
Na- }	0,06	- 0,08
Ca- }	0,17	
Mg- }	0,16	- 0,07
NH_4^+ } Sulfat	0,35	0,12
Na- }	0,42	0,22
Mg- }	0,42	0,24
NH_4^+ } Acetat	0,28	0,10
Na- }	0,30	0,15
Mg- }	0,50	0,40

Tab. 1. Änderung der rel. Linienbreite B/A mit der Konzentration c' von Zugabesalzen (Anfangssteigungen, $c' < 1 \text{ mol/l}$). Konzentration der Mn-Salze $c = 0,5 \text{ mol/l}$.

In Abb. 1 lassen sich grob zwei Anionenfamilien unterscheiden, welche Halogenide und Nitrat einerseits, Sulfat, Acetat und auch noch Formiat andererseits umfassen. Es überrascht nicht, daß man auch bei Mischung der Mn-Salze mit diamagnetischen Zugabesalzen die Anionen anhand der gemessenen Linienbreiten in gleicher Weise klassifizieren kann. Bei fester Konzentration des Mn-Salzes ändert sich die Linienbreite bei Zugabe von Halogeniden oder Nitraten nicht oder nur geringfügig, und dann etwa linear mit der Konzentration c' des Zugabesalzes. Die Zugabe von Sulfaten oder Acetaten dagegen erhöht die Linienbreite stärker und mit der Tendenz einer nach unten gekrümmten $B/A \cdot c'$ -Kurve. Abb. 2 zeigt dazu charakteristische Beispiele, bei

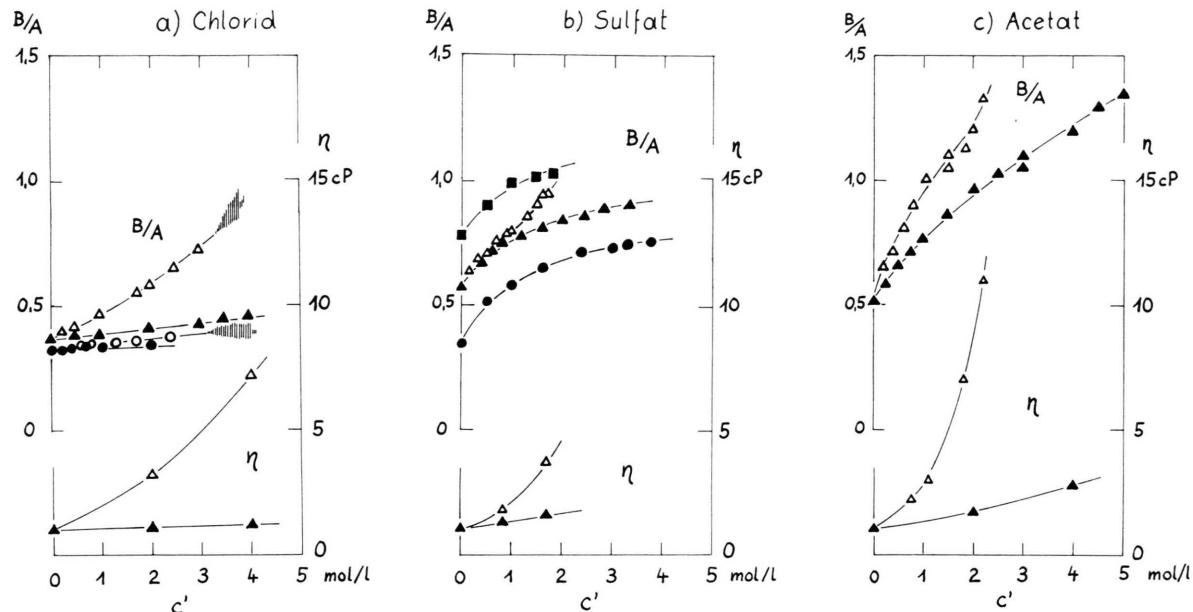


Abb. 2. Relative Linienbreite B/A und Viskosität η von wässrigen Lösungen, die Mn-Salz und Zugabesalz mit gleichem Anion enthalten, in Abhängigkeit von der Konzentration c' des Zugabesalzes.

Anion:	Zugabe-Kation	Mn-Salz-Konzentration c
a) Chlorid	NH_4	●
b) Sulfat	Mg	○
c) Acetat		▲ △ □

denen Mn-Salz und Zugabesalz das gleiche Anion haben. Für eine Reihe weiterer Mischungen sind in Tab. 1 die Anfangssteigungen der $B/A \cdot c'$ -Kurven angegeben, die die Unterschiede zwischen beiden Anionenfamilien erkennen lassen.

Diskussion

Die Zunahme der Linienbreite mit der Konzentration (Abb. 1) ist offensichtlich eine Folge der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die proportional r^{-3} ist und damit im einfachsten Fall auch Proportionalität zur Konzentration erwarten lässt. Nach dem hydrodynamischen Modell¹² ist nun weiterhin die Korrelationszeit der Wechselwirkung proportional zur Viskosität. Da die Viskosität der Sulfat- und Acetatlösungen durchweg höher als die der Halogenid- und Nitratlösungen ist, könnte man

die Unterschiede in der Linienbreite beider Anionenfamilien mit ihr in Zusammenhang bringen.

Bei kleinen Konzentrationen allerdings ist das sicher unzutreffend, wie die sehr verschiedenen Anfangssteigungen der zu beiden Anionenfamilien gehörenden Kurven in Abb. 1 zeigen, und auch bei höheren Konzentrationen reichen die Viskositätsunterschiede nicht aus, um die Unterschiede in der Linienbreite zu erklären. So weichen z.B. bei $c = 0,2 \text{ mol/l}$ die Viskositäten der Chloridlösung ($\eta_{20} = 1,09 \text{ cP}$) und der Sulfatlösung ($1,13 \text{ cP}$) nur geringfügig voneinander ab, während sich die Linienbreiten nahezu um den Faktor 2 unterscheiden. Wenn also die makroskopischen Eigenschaften der Flüssigkeit, in die man sich das hydratisierte Mn-Ion als paramagnetische Einheit eingebettet denkt, die besagten Unterschiede im wesentlichen nicht bedingen, so müssen verschiedenartige paramagnetische Objekte dafür verantwortlich gemacht werden. Das können, neben den „freien“ Mn-Ionen, diamagnetische Komplexe im engeren Sinne sein oder aber paramagnetische Ionenpaare mit einem

¹² N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL u. R. V. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 [1948]. — A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961, p. 297.

eigenen ESR-Spektrum. In letzterem Fall wird man ein resultierendes Spektrum beobachten, dessen Linienbreite und Form von den Anteilen der beteiligten Spezies und ihren Lebensdauern abhängt: „schneller“ chemischer Austausch zwischen den Spezies führt zu einem einheitlichen Spektrum, bei „langsamem“ Austausch überlagern sich die Einzelspektren additiv¹³.

Wir wollen zunächst zeigen, daß ein — für die genannten Unterschiede der Anionenfamilien nicht erheblicher — Viskositätseffekt existiert, um dann die charakteristischen Ionenpaar-Effekte davon getrennt zu diskutieren.

Viskosität

Welchen Einfluß die Viskosität auf die Linienbreite der Hfs-Komponenten hat, zeigt sich besonders deutlich bei Mischungen mit diamagnetischen Zugabesalzen. In Abb. 2 sind deshalb die Viskositäten der Lösungen mit eingetragen, und zwar für Zugabe von Ammonium- und Magnesiumsalzen, die die kleinste bzw. größte Viskositätszunahme bewirken. Am Beispiel des Manganchlorids, das repräsentativ für alle Salze dieser Anionenfamilie ist, wird in Abb. 2a deutlich, daß die Linienverbreiterung hier der Viskositätszunahme folgt, wobei — da es sich um einen durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung vermittelten Effekt handelt — auch noch die Konzentration des Mn-Salzes eine Rolle spielt. Genau die gleichen Verbreiterungen beobachtet man, wenn die Viskosität durch Zugabe einer indifferenten Substanz wie Zucker erhöht wird. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Sulfat und Acetat (Abb. 2b, c), doch sind hier auffälligerweise bei gleichen Viskositätsunterschieden die Linienbreitendifferenzen geringer. Letzteres ist ebenso an Lösungen ohne Zugabesalz festzustellen, wenn man die Temperatur erhöht und näherungsweise nur die dadurch bedingte Erniedrigung der Viskosität in Betracht zieht: Beispielsweise sinkt bei 50°C gegenüber 20°C die relative Linienbreite einer Nitratlösung

($c = 1,1 \text{ mol/l}$) von $B/A = 0,77$ auf 0,46, die einer Sulfatlösung

($c = 0,5 \text{ mol/l}$) von 0,77 nur auf 0,58.

Auch die in Tab. 1 angegebenen Änderungen der Linienbreite mit der Konzentration anderer dia-

magnetischer Zugabesalze zeigen diesen Gang mit der Viskosität: bei gleichem Anion erhöhen nämlich NH₄- und K-Salze die Viskosität praktisch nicht, Na-Salze geben eine mittlere, Ca- und Mg-Salze eine starke Erhöhung¹⁴.

Unter Berücksichtigung des Viskositätseffektes sind daher die Messungen mit diamagnetischen Zugabesalzen so zu beschreiben, daß die Linienbreite des Mangan-Ions von der Konzentration der Anionen aus der Chloridfamilie nahezu unabhängig ist, dagegen mit der Konzentration der Anionen aus der Sulfatfamilie ansteigt und einen (beim Sulfat etwa erreichbaren) Grenzwert zustrebt. Eine darüber hinausgehende Abhängigkeit vom Kation des Zugabesalzes wird nicht beobachtet.

Ionenpaare

Die Spektren aus der *Chloridfamilie* seien am Beispiel des MnCl₂ diskutiert. Bei Zugabe eines weiteren Chlorids bleibt die relative Breite des Hfs-Komponenten — nach Abzug des Viskositätseffekts — konstant (Abb. 2a), aber ihre Signalhöhe, also die Zahl der dadurch gemessenen freien Mn-Ionen, nimmt ab. Bei hinreichendem Cl-Überschuß (schraffierte Bereiche in Abb. 2a) taucht schließlich im Spektrum eine neue Linie auf, deren Breite darauf hindeutet, daß sie ein nicht aufgelöstes Mangan-Spektrum mit relativen Linienbreiten B/A der Komponenten von etwa 3 ist (Abb. 3). Man wird sie dem Ionenpaar Mn²⁺Cl⁻ zuordnen, das bei hohem Cl-Überschuß, wie ein Vergleich der Spinzahlen zeigt, zu über 90% vorliegen muß; der überlagerte

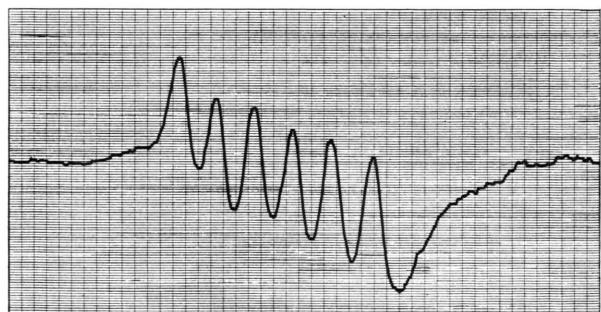


Abb. 3. Spektrum von MnCl₂ · 4 H₂O ($c = 0,02 \text{ mol/l}$) mit Zugabe von MgCl₂ · 6 H₂O ($c' = 3,0 \text{ mol/l}$) in wässriger Lösung. Schräger Verlauf der Hfs-Komponenten des Mn²⁺ infolge einer weiteren, sehr breiten Einzellinie.

¹³ H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **28**, 430 [1958].

¹⁴ z. B.: d'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. 1, Verlag Springer, Berlin 1967, p. 1420.

aufgelöste Anteil des Spektrums stammt von den restlichen Mn^{2+} -Ionen. Aus dem Gang der Spinzahlen mit der Konzentration c' des Zugabesalzes schätzt man eine Dissoziationskonstante des Ionenpaares von größerenordnungsmäßig 1 mol/l ab, in Übereinstimmung mit Literaturwerten¹⁵. Da die Spektren des freien Ions und des Ionenpaares sich additiv überlagern, muß das Ionenpaar eine lange Lebensdauer im Vergleich zur längeren der beiden transversalen Relaxationszeiten (hier der des Mn^{2+} -Ions, $T_2 \approx 3 \cdot 10^{-9}$ s) haben. Im Gegensatz dazu vermuteten HAYES und MYERS⁷ einen schnellen chemischen Austausch zwischen beiden Spezies. Die Ergebnisse dieser Autoren legen allerdings nahe, daß sich bei höheren Temperaturen die Lebensdauer des Ionenpaares so weit verringert, daß infolge schnellen Austausches eine Erhöhung der Cl-Konzentration nicht mehr zu zwei getrennten Spektren führt, sondern zu einer Verbreiterung der Hfs-Komponenten, wie sie von ihnen beobachtet wurde.

Die Spektren aus der *Sulfatfamilie* verhalten sich ganz anders: Erhöht man die Anionenkonzentration, so verbreitern sich die Hfs-Komponenten (Abb. 2 b, c); aber die damit verknüpften Spinzahlen bleiben konstant, und man findet keinen Hinweis auf die Assoziation zu langlebigen Ionenpaaren mit gesondertem Spektrum. Andererseits ist aber zum Beispiel aus den Abweichungen der Leitfähigkeit verdünnter Lösungen vom Onsagerschen Grenzgesetz auf eine nennenswerte Ionenpaarbildung zu schließen. Hier könnte also ein schneller chemischer Austausch zwischen Ionenpaar und freiem Ion vorliegen, der nicht mehr zu 2 additiv überlagerten Spektren, wie beim $MnCl_2$, sondern zu einem einheitlichen Spektrum mit einer mittleren (mit den Konzentrationen der beteiligten Spezies gewichteten) Linienbreite führt^{7,13}. Daß sich dabei Mn-Sulfat und Acetat nicht gleichartig verhalten (Abb. 2 b, c), ist mit der schwächeren Assoziation des Acetats zu erklären: Die Gleichgewichtskonstante für die völlige Dissoziation des Ionenpaares $Mn^{2+}CH_3COO^-$ ist um etwa den Faktor 10 höher als die des Sulfats¹⁵. Übrigens ist unter den verwendeten einwertigen Anionen das Acetat am größten; in der Reihenfolge zunehmender Linienverbreiterung spiegelt sich ganz grob das Anionenvolumen.

Für den Dissoziations-Assoziations-Prozeß, der der Linienverbreiterung des Mn-Sulfats zugrunde liegt, schätzt man nach den Ergebnissen von Abb. 2b eine Gleichgewichtskonstante der Größenordnung 1 mol/l ab. Sie ist wesentlich größer als die Gesamtdissoziationskonstante (etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l¹⁵), entspricht aber der Konstante für das Teilgleichgewicht zwischen Ionenpaaren mit Assoziation des Sulfats in der zweiten Koordinationsschale des Mn-Ions und praktisch freien Ionen^{16,17}. Aus Messungen der komplexen Dielektrizitätskonstante von Mn-Sulfat in Wasser¹⁷ ist zu schließen, daß die Assoziation überhaupt nur zu einem sehr geringen Teil in der ersten Koordinationsschale erfolgt, so daß die in der zweiten Schale gebildeten Ionenpaare für die Verbreiterung der Hfs-Linien verantwortlich zu machen wären.

Mit dieser Annahme läßt sich die Lebensdauer der Ionenpaare ziemlich eng eingrenzen. Aus dem dielektrischen Verhalten weiß man, daß sie, bei geeigneter Konzentration, nahezu die Hälfte der Gesamtkonzentration ausmachen können¹⁷. In diesem Fall wäre bei einer Lebensdauer, die gleich der transversalen Relaxationszeit des Mn^{2+} ($T_2 \approx 3 \cdot 10^{-9}$ s) ist, schon eine deutliche Abweichung der Hfs-Komponenten von der Lorentzform zu erwarten^{13,18}. Es werden aber zwischen den ESR-Spektren von Mn-Sulfat-Lösungen und denen anderer Mn-Salze gleicher Schlangelung keine Unterschiede in der Form gefunden, so daß danach die Lebensdauer der $MnSO_4$ -Ionenpaare kürzer als einige 10^{-9} s sein müßte. Andererseits folgt aus deren dielektrischer Relaxationszeit eine Lebensdauer von mehr als 10^{-10} s, im Einklang mit den Ultraschallmessungen, die auf 10^{-9} s führen¹⁶. Nimmt man daher bei Zimmertemperatur eine Lebensdauer von 10^{-9} s an, die nur weniger kürzer als die transversale Relaxationszeit ist, so sollte bei Temperaturniedrigung der chemische Austausch „langsam“ und ein Verhalten wie das des Mn-Chlorids beobachtet werden. In einer Extrapolation der Meßwerte von HAYES und MYERS⁷ zu niederen Temperaturen deutet sich derartiges allerdings nicht an.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. KLAGES für viele förderliche Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.

¹⁵ Stability Constants of Metal-Ion-Complexes, Chemical Soc., London 1960.

¹⁶

¹⁷

¹⁸

R. POTTEL, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 363 [1965].

R. G. PEARSON u. T. BUCH, J. Chem. Phys. **36**, 1277 [1962].