Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 10 (1957)

Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Mesure de temps de relaxation dans des solutions aqueuses de Pr3+,

Nd3+, Sm3+, Eu3+, Gd3+, Dy3+ et Er3+

Autor: Hausser, R. / Laukien, G.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738784

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 25.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mesure de temps de relaxation dans des solutions aqueuses de Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu⁺³, Gd³⁺, Dy³⁺ et Er³⁺

par R. Hausser et G. Laukien

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Stuttgart (Allemagne)

Dans plusieurs publications antérieures de Zimmerman [1], de Conger-Selwood [2], de nous-mêmes [3] et d'autres auteurs, on a publié des résultats de mesure des temps de relaxation de solutions aqueuses de divers sels paramagnétiques.

Depuis lors, nous avons mesuré les temps de relaxation des protons dans des solutions aqueuses de nitrates des cations suivants:

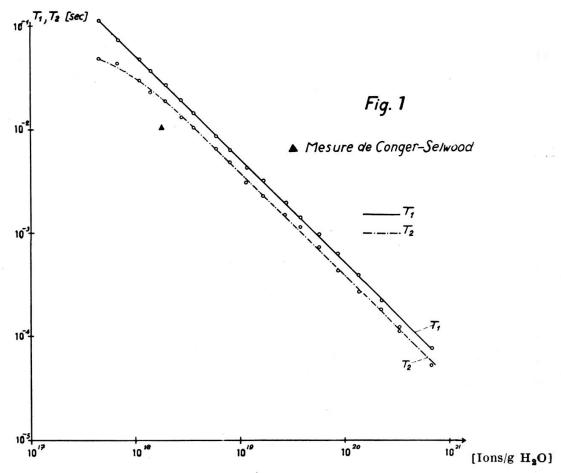
On a déterminé T_1 et T_2 pour différentes concentrations. Le rapport T_1/T_2 était dans ces cas:

 $\begin{array}{llll} Pr^3+: & 1,64 & \pm & 0,10 \\ Nd^3+: & 1,38 & \pm & 0,07 \\ Sm^3+: & 1,18 & \pm & 0,11 \\ Eu^3+: & 1,35 & \pm & 0,10 \\ Gd^3+: & 1,32 & \pm & 0,09 \\ Dy^3+: & 1,08 & \pm & 0,05 \\ Er^3+: & 1,08 & \pm & 0,05 \end{array}$

(on a ajouté l'erreur quadratique moyenne).

Contrairement à des mesures effectuées par Conger-Selwood [2] et par notre laboratoire, [3] nous avons trouvé que le moment effectif de Gd⁺³ n'est que 6,6 magnétons de Bohr et non 10,8 comme cela a été admis jusqu'à maintenant. Le moment effectif est donc également pour cet ion plus petit que le moment statique dont la valeur est 7,9 magnétons.

Les figures 1 et 2 montrent les temps de relaxation T_1 et T_2 des solutions aqueuses de Gd $(NO_3)_3$ et de Dy $(NO_3)_3$. L'incurvation vers le bas de la courbe T_2 pour les faibles concentrations est due à la self diffusion et à l'inhomogénéité du champ magnétique [4].



Le temps de relaxation T_1 et T_2 des protons dans des solutions aqueuses de Gd $(NO_3)_3$.

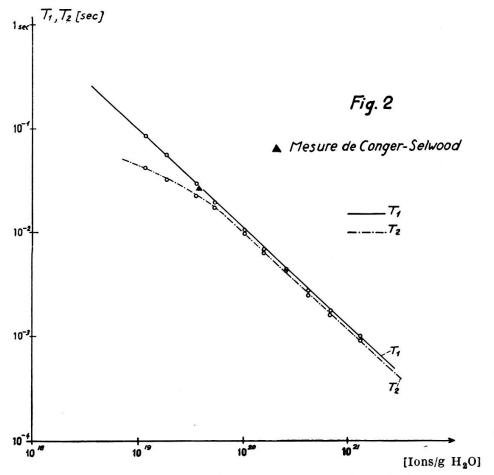
D'après la théorie de Bloembergen, Purcell et Pound [5], on a pour les liquides:

$$T_1 \approx T_2$$
 et $\frac{1}{T_{1,2}} \sim N.\eta$

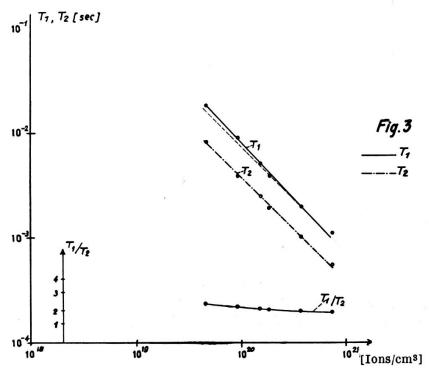
N: nombre d'ions par centimètre cube; η: viscosité des solutions.

Par conséquent, dans une représentation logarithmique, la courbe expérimentale devrait être concave vers le bas, parce que la viscosité augmente dans l'intervalle de 10¹⁹ à 10²² ions par centimètre cube d'à peu près 10. Dans les solutions de Pr³⁺, Eu³⁺ et Sm³⁺, nous avons trouvé cette influence de la viscosité, mais non dans la solution de Nd³⁺, comme Conger-Selwood [2].

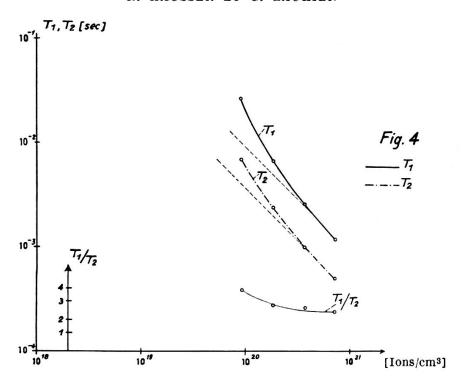
De plus, nous avons mesuré les temps de relaxation des protons en solutions aqueuses de TiCl₃ et de VOSO₄. Les figures 3, 4 et 5 présentent



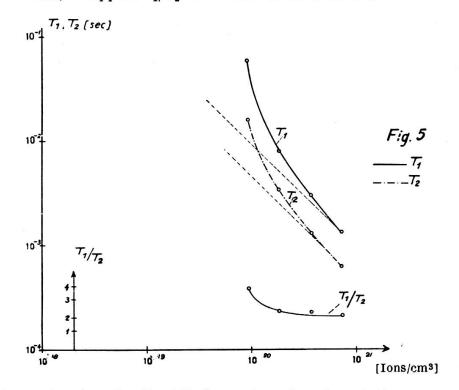
Les temps de relaxation T_1 et T_2 des protons dans des solutions aqueuses de Dy $(NO_3)_3$.



Les temps de relaxation T_1 et T_2 des protons dans des solutions aqueuses de $TiCl_3$. Mesure effectuée 6 heures après la préparation des solutions. En bas, le rapport T_1/T_2 en fonction de la concentration des ions.



Les temps de relaxation T_1 et T_2 des protons dans des solutions aqueuses de TiCl₃. Mesure effectuée 19 jours après la préparation des solutions. En bas, le rapport T_1/T_2 en fonction de la concentration.



Les temps de relaxation T_1 et T_2 des protons dans des solutions aqueuses de TiCl₃. Mesure effectuée 35 jours après la préparation des solutions. En bas, le rapport T_1/T_2 en fonction de la concentration des ions.

un bel exemple de changement des temps de relaxation nucléaire dus aux transformations chimiques, ici hydrolyse et changement de valence. La figure 3 montre une mesure effectuée 6 heures après la préparation d'une solution de TiCl₃, la figure 4 une mesure après 19 jours et la figure 5 une mesure après 35 jours. L'oxydation produit une courbure vers le haut. Le rapport To/To croît avec le temps de 1,9 à 2,2 pour les échantillons concentrés et de 2,2 à 3,7 pour les échantillons moins concentrés.

Dans les solutions de $VOSO_4$ nous avons trouvé $T_1/T_2=2,2$. Cette valeur n'est pas en accord avec le résultat de Rivkind, qui a trouvé $T_1/T_2=16,5$ [6]. Pour clarifier ce désaccord, nous mesurons actuellement les temps de relaxation en fonction de l'âge des solutions et de leur température.

Toutes nos mesures ont été effectuées à la fréquence de 26 MHz. Pour contrôler la validité de nouvelles théories de la relaxation dues à Nolle-Morgan [7], Bloom [8] et Bloembergen [9], nous avons mesuré le rapport T_1/T_2 de $VOSO_4$ à la fréquence de 4,8 MHz et l'avons trouvé égal à 1,1, en bon accord à cet égard avec ces nouvelles théories qui prévoient une valeur égale à 1 si la fréquence est assez faible.

Toutes les mesures ont été faites avec la méthode des échos de spins [3] déjà décrite.

LITTÉRATURE

- 1. ZIMMERMAN, J. R., J. chem. Phys., 22, 950 (1954).
- 2. Conger, R. L., P. W. Selwood, J. chem. Phys., 10, 383 (1952).
- 3. LAUKIEN, G., Z. Naturf., 11a, 222 (1956); 11a, 266 (1956).

 —, J. Schlüter, Z. Phys., 146, 113 (1956).
- 4. CARR, H. Y., E. M. PURCELL, Phys. Rev., 94, 630 (1954).
- 5. Bloembergen, N., E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., 73, 679 (1948).
- 6. RIVKIND, A. I., Dokl. Akad. Nauk, 104, 1197 (1956).
- 7. Nolle, A. W., L. O. Morgan, Bull. Am. Phys. Soc., II, 1, 92 (1956).
- 8. Bloom, A. L., J. chem. Phys., 25, 793 (1956).
- 9. Bloembergen, N., communication privée.