Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Protonenrelaxation und Hydratation in wässrigen Lösungen paramagnetischer Ionen

Autor: Pfeifer, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739641

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: 10.08.2025

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

Protonenrelaxation und Hydratation in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen

H. Pfeifer

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität, Leipzig

Die Wassermoleküle in einer wäßrigen Lösung paramagnetischer Ionen lassen sich in zwei Gruppen einteilen, und zwar in Wassermoleküle der dem Ion unmittelbar benachbarten ersten Schicht der Hydrathülle und in „freie" Wassermoleküle. Während die bisherigen Theorien der Protonenrelaxation in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen nur die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung [1] und die skalare Wechselwirkung [2] zwischen den paramagnetischen Ionen und den Protonen der ersten Schicht der Hydrathülle berücksichtigten, sollen im folgenden die Grundzüge einer Theorie dargestellt werden, die auch die Wechselwirkung zwischen den Ionen und den „freien" Wassermolekülen, d.h. den Translationsanteil der Relaxationszeiten, mit erfaßt [3].

Für die Relaxationszeit T_H der Protonen in der ersten Schicht der Hydrathülle gilt

$$1/T_H = 1/T_{HIR} + 1/T_{HIS} + 1/T_{HWT} + 1/T_{HIT}$$

und für die Relaxationszeit T_W der Protonen der „freien" Wassermoleküle

$$1/T_W = 1/T_{WWR} + 1/T_{WWT} + 1/T_{WIT}\,.$$

Die Indizes bezeichnen dabei die in Frage kommenden Wechselwirkungen, und zwar HIR bzw. HIS die Dipol- bzw. skalare Wechselwirkung zwischen einem Proton der ersten Schicht der Hydrathülle und dem zugehörigen paramagnetischen Ion, HWT bzw. HIT die Dipol-Wechselwirkung zwischen einem Proton der ersten Schicht der Hydrathülle und den „freien" Wassermolekülen bzw. den anderen paramagnetischen Ionen und WWR bzw. WWT bzw. WIT die Dipol-Wechselwirkung zwischen einem Proton eines „freien" Wassermoleküls und dem zum gleichen Molekül gehörigen

Proton bzw. den anderen „freien" Wassermolekülen bzw. den paramagnetischen Ionen.

Durch Anwendung der Chapman-Kolmogoroff-Gleichungen [4] kann man zeigen, dass für

$$T_H \ll T_W$$

und

$$p \ll 1$$

die beiden Relaxationszeiten sich zu einer resultierenden Relaxationszeit T gemäss

$$1/T = p/(T_H + \tau_h) + 1/T_W$$

zusammensetzen, wobei p der Bruchteil der Protonen ist, die sich in der ersten Schicht der Hydrathülle befinden und τ_h ihre mittlere Verweilzeit in dieser Schicht bezeichnet.

Während sich die Gleichungen für T_{HIR}, T_{WWR} und T_{HIS} in der Literatur finden [1, 5] und für T_{HWT} und T_{WWT} den Resultaten von Torrey [6] entnommen werden können, lagen bis jetzt entsprechende Beziehungen für die Relaxation infolge der Diffusionsbewegung gegen ein Teilchen mit einer endlichen Elektronenrelaxationszeit noch nicht vor.

Wir haben diese Berechnung durch Erweiterung des Torrey'schen Ansatzes [6] ausgeführt. Da die entsprechenden Gleichungen zu umfangreich sind [3], wollen wir uns hier lediglich auf die Diskussion einiger Folgerungen beschränken. Es zeigt sich, dass der relative Beitrag dieses Translationsanteils zur Gesamtrelaxationszeit nur dann vernachlässigt werden kann, wenn die Grösse

$$Q = 1{,}7 \cdot 10^{23}\, r^6/(ma^3) \qquad [cm^3]$$

klein gegen eins ist. 2 m bezeichnet dabei die Anzahl der Protonen in der ersten Schicht der Hydrathülle, r den Abstand dieser Protonen vom Zentrum des paramagnetischen Ions und a die kleinste Entfernung zwischen einem „freien" Wassermolekül und einem paramagnetischen Ion. Abschätzungen zeigen, dass Q im allgemeinen von der Grössenordnung 10^{-1} sein wird, die Anwendung der bekannten Beziehung (für $\tau_h \ll T_H$)

$$1/T = p\,(1/T_{HIR} + 1/T_{HIS}) + (1/T_{WWR} + 1/T_{WWT})$$

also näherungsweise richtig ist.

Zeigt das betreffende paramagnetische Ion im Gegensatz zu dem bisher zugrunde gelegten Modell keine oder sogar negative Hydratation, was im allgemeinen nur dann der Fall sein wird, wenn es in einen Komplex eingebaut ist [7], so braucht eine Aufteilung von T in die Anteile T_H und T_W nicht vorgenommen zu werden, und man erhält

$$1/T = p/T_{HIS} + 1/T_{IT} + (1/T_{WWR} + 1/T_{WWT}),$$

wobei T_{IT} die Relaxationszeit infolge der Diffusionsbewegung der Protonen gegen den paramagnetischen Komplex darstellt. Eine Anwendung dieser Gleichung mit der nach unserer Theorie berechneten Relaxationszeit T_{IT} auf die von Rivkind [8] untersuchten Komplexe des Fe^{3+} liefert die richtige Abhängigkeit der gemessenen Relaxationszeit von den Ausmaßen der Komplexe.

1. Solomon, I., *Phys. Rev.*, *99*, 559-565 (1955).
2. Bloembergen, N., *J. Chem. Phys.*, *27*, 572-573 (1957).
3. Pfeifer, H., *Ann. d. Physik*, *8*, 1-8 (1961).
4. Zimmerman, J. R., W. E. Brittin, *J. Phys. Chem.*, *61*, 1328-1333 (1957).
5. Solomon, I., N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.*, *25*, 261-266 (1956).
6. Torrey, H. C., *Phys. Rev.*, *92*, 962-969 (1953).
7. Samoilow, O. J., « Die Struktur wäßriger Elektrolytlösungen und die Hydratation von Ionen ». *Ubers. a. d. Russ.*, Leipzig 1961.
8. Rivkind, A. J., *Berichte d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR*, *102*, 1107-1110 (1955).