

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 42 (1969)

Heft: 3

Artikel: Résonance magnétique nucléaire de Cl³⁵ en solution avec des ions paramagnétiques

Autor: Barbalat-Rey, Françoise

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-114080>

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: 16.01.2026

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

Résonance magnétique nucléaire de Cl³⁵ en solution avec des ions paramagnétiques

par **Mme Françoise Barbalat-Rey**

Institut de Physique Expérimentale, Université de Genève

(15 X 68)

Résumé. Nous étudions l'influence de la présence d'ions paramagnétiques en solution avec du chlore, sur la position et la largeur de la raie de résonance magnétique nucléaire (RMN) de Cl³⁵.

Nous avons principalement mesuré les effets du cobalt (divalent) et des ions trivalents des terres rares. Nous avons pu séparer les contributions des deux complexes principaux du cobalt, le rose de structure octaédrique et le bleu de structure tétraédrique. Le déplacement de la raie de Cl³⁵ produit par les ions des terres rares nous permet de comparer nos résultats à ceux déjà obtenus pour la RMN de O¹⁷ et pour le Knight shift de Al dans les composés intermétalliques LnAl₂: le signe du déplacement est directement lié à la polarisation de l'ion lanthanide par l'interaction de contact. Cependant, les quatre terres rares les plus lourdes donnent un déplacement de signe opposé à celui attendu: nous pensons alors que dans les complexes chlorés donnés par ces ions le chlore n'est pas lié directement au métal, comme c'est le cas pour les autres terres rares.

I. Introduction

Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence de la présence d'ions paramagnétiques sur la position de la raie et sur le temps de relaxation transversale de la résonance magnétique nucléaire (RMN) de Cl³⁵ en solution. Des recherches semblables ont déjà été faites sur le proton [1, 3-7] et le fluor [2] en présence d'ions de la série du fer. Plus récemment, la résonance de l'oxygène 17 a été observée pour des solutions de ces mêmes ions [8] et aussi des ions lanthanides [9]. Ces derniers donnent un déplacement qui change de signe au cours de la série des terres rares, au niveau du samarium, d'une façon tout-à-fait comparable au déplacement Knight mesuré sur l'aluminium [10] des composés Al₂Ln. Nous avons choisi d'étudier comme noyau résonant le chlore, pour lequel très peu d'expériences ont été faites [11]. Les ions complexes chlorométalliques qui existent en solution rendent les effets des ions paramagnétiques observables, mais quelquefois difficiles à interpréter, en raison du manque d'informations sur la structure ou la concentration de ces complexes. Après un rappel théorique, nous verrons comment interpréter nos résultats expérimentaux relatifs à des solutions de Mn⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Co⁺⁺ et des ions trivalents des terres rares.

II. Théorie

1. RMN et échange chimique

Au cours des chocs que subissent entre eux les ions et les molécules, au sein de la solution, un ion complexe du type (Cl_nM)^{α-n} peut échanger un de ses chlores avec un chlore seulement hydraté de la solution. Cette réaction d'échange est caractérisée par

le temps de vie moyen τ_M d'un ion chlore en état de liaison avec un ion métallique M^α . Si nous appelons N^* le nombre d'ions complexes à un instant donné, sous l'effet de l'échange chimique, le nombre de ces ions évolue au cours du temps avec une constante de vitesse k , qui, par définition, est l'inverse du temps de vie [12, 14] (nous supposons la réaction du premier ordre)

$$\frac{dN^*}{dt} = -k N^* = -\frac{N^*}{\tau_M}. \quad (1)$$

Les équations de Bloch ne sont plus suffisantes pour décrire l'évolution de l'aimantation nucléaire: il faut leur ajouter des termes provenant de l'échange chimique. En reprenant les notations de McCONNELL [13] et de SWIFT [8], la composante v de l'aimantation transversale, en régime permanent, en fonction de la pulsation ω s'écrit

$$v = \frac{-\omega_1 M_{0\text{Cl}} \left[T_{2\text{Cl}}^{-1} + \tau_{\text{Cl}}^{-1} \frac{(1/T_{2M}^2) + (1/T_{2M}\tau_M) + \Delta\omega_M^2}{(1/T_{2M} + 1/\tau_M)^2 + \Delta\omega_M^2} \right]}{\left[T_{2\text{Cl}}^{-1} + \tau_{\text{Cl}}^{-1} \frac{(1/T_{2M}^2) + (1/T_{2M}\tau_M) + \Delta\omega_M^2}{(1/T_{2M} + 1/\tau_M)^2 + \Delta\omega_M^2} \right]^2 + \left[\Delta\omega_{\text{Cl}} + \frac{\Delta\omega_M}{\tau_M \tau_{\text{Cl}} \{(1/T_{2M} + 1/\tau_M)^2 + \Delta\omega_M^2\}} \right]^2}. \quad (2)$$

Les grandeurs affectées de l'indice M se rapportent aux ions complexes et celles marquées de l'indice Cl aux ions chlore libres (seulement hydratés) de la solution paramagnétique.

L'expression (2) est le résultat d'un certain nombre d'approximations:

- l'amplitude du champ de radio-fréquence est assez faible pour que les conditions de saturation soient loin d'être remplies;
- le balayage en fréquence est lent, de telle sorte que nous cherchons la solution de régime permanent;
- La concentration des ions chlore libres est beaucoup plus grande que celle des chlores liés à un ion paramagnétique. Avec cette condition, un seul signal est observable.

Avec une assez bonne approximation, v , qui donne le signal d'absorption, passe par un maximum pour la valeur de la pulsation qui annule le 2ème terme du dénominateur de (2)

$$\Delta\omega_{\text{Cl}} = -\frac{\Delta\omega_M}{\tau_{\text{Cl}} \tau_M \{(1/T_{2M} + 1/\tau_M)^2 + \Delta\omega_M^2\}}. \quad (3)$$

$\Delta\omega_{\text{Cl}}$ représente le déplacement de la pulsation de résonance du chlore de la solution paramagnétique, par rapport à une solution diamagnétique.

$\Delta\omega_M$ donne la pulsation de résonance du chlore lié à un ion paramagnétique.

La demi-largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance est

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2\text{Cl}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Cl}}} \left(\frac{(1/T_{2M}^2) + (1/T_{2M}\tau_M) + \Delta\omega_M^2}{((1/T_{2M}) + (1/\tau_M))^2 + \Delta\omega_M^2} \right). \quad (4)$$

$1/T_{2\text{Cl}}$ est la demi-largeur de la courbe de résonance d'une solution diamagnétique. Nous appellerons $1/T_{2p}$ l'élargissement dû à la présence des ions paramagnétiques

$$\frac{1}{T_{2p}} = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{2\text{Cl}}}. \quad (5)$$

T_{2M} est le temps de relaxation transversale du chlore d'un complexe. τ_M et τ_{Cl} ne sont pas indépendants l'un de l'autre

$$\frac{1}{\tau_{Cl}} = \frac{P_M}{\tau_M} \text{ où } P_M = \frac{n[Cl_n M]}{[Cl]}. \quad (6)$$

P_M est la probabilité d'avoir un chlore donné lié à un ion M , et est égale à n fois la concentration du complexe n -fois chloré, divisée par la concentration totale de chlore présent dans la solution.

L'expression (4) se simplifie beaucoup suivant les valeurs relatives de T_{2M} , τ_M et $\Delta\omega_M$.

a) $\Delta\omega_M^2 \gg \frac{1}{T_{2M}^2}, \frac{1}{\tau_M^2} \rightarrow \frac{1}{T_{2p}} = \frac{P_M}{\tau_M}. \quad (7)$

Quand le déplacement chimique au niveau du complexe est grand, c'est le temps de vie qui détermine la valeur de l'élargissement de la raie.

b) $\frac{1}{\tau_M^2} \gg \Delta\omega_M^2 \gg \frac{1}{T_{2M}\tau_M} \rightarrow \frac{1}{T_{2p}} = P_M \Delta\omega_M^2 \tau_M. \quad (8)$

L'échange chimique est rapide: la largeur de la raie dépend du déplacement chimique et du temps de vie.

c) $\frac{1}{T_{2M}^2} \gg \Delta\omega_M^2, \frac{1}{\tau_M^2} \rightarrow \frac{1}{T_{2p}} = \frac{P_M}{\tau_M}. \quad (9)$

La relaxation des noyaux chlore du complexe est très rapide: la largeur de raie mesurée donne le temps de vie du complexe.

d) $\frac{1}{T_{2M}\tau_M} \gg \frac{1}{T_{2M}^2}, \Delta\omega_M^2 \rightarrow \frac{1}{T_{2p}} = \frac{P_M}{T_{2M}}. \quad (10)$

Ici encore l'échange chimique est rapide et T_{2p} dépend de la relaxation dans le complexe.

Il est possible de distinguer ces quatre cas en étudiant les variations de $\Delta\omega$ et T_{2p} en fonction de la température.

2. Variation avec la température de T_{2p} et $\Delta\omega$

Le déplacement $\Delta\omega$ mesuré provient de ce qu'un ion paramagnétique crée, à l'emplacement d'un chlore auquel il est lié, un champ magnétique ΔH qui a deux origines possibles:

1) Le champ magnétique ΔH_D résulte de l'interaction dipolaire entre le moment magnétique $-g\beta S$ de l'ion M^α et le moment magnétique du chlore γI . Ce champ a deux expressions différentes suivant que le temps de corrélation τ_c , qui caractérise le mouvement brownien dans la solution est petit ou grand par rapport au temps de relaxation T_{1e} de l'ion M^α [15].

Si $\tau_c < T_{1e}$ on a

$$\Delta H_D = -\frac{1}{3} \beta^2 \frac{H_0}{r^3} \frac{S(S+1)}{3kT} (g_{||} + 2g_{\perp}) (g_{||} - g_{\perp}) \frac{(3\cos^2\chi - 1)}{3}. \quad (11)$$

$g_{||}$ et g_{\perp} sont les composants parallèle et perpendiculaire du facteur g de l'ion M^α par rapport à l'axe de symétrie du complexe. χ est l'angle formé par cet axe et le vecteur,

de longueur r , joignant S à I . H_0 est le champ magnétique extérieur. Le signe — signifie que l'observateur, qui fait une mesure à fréquence fixe, voit un déplacement vers les champs faibles du signal de résonance par rapport à une solution de référence diamagnétique.

Si $\tau_c > T_{1e}$

$$\Delta H_D = - \frac{1}{3} \beta^2 \frac{H_0}{r^3} \frac{S(S+1)}{3kT} (3g_{\parallel}^2 + g_{\parallel}g_{\perp} - 4g_{\perp}^2) \frac{(3\cos^2\chi - 1)}{5}. \quad (12)$$

2) Le champ magnétique créé à l'emplacement du chlore par l'interaction de contact de la forme $A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ s'écrit

$$\Delta H_c = - \frac{|\beta| (g_{\parallel} + 2g_{\perp})}{3\gamma_I \hbar} \frac{S(S+1)}{3kT} H_0 A. \quad (13)$$

A est la constante d'interaction de contact

$$A = \frac{8\pi}{3} \frac{g_{\parallel} + 2g_{\perp}}{3} |\beta| \gamma_I \hbar |\psi_e(0)|^2. \quad (14)$$

$|\psi_e(0)|^2$ représente la probabilité de présence des électrons à l'emplacement du noyau I ($r = 0$).

Le déplacement $\Delta\omega_M$ qui figure dans les expressions (2) et (3) est tel que

$$\frac{\Delta\omega_M}{\omega_0} = - \frac{\Delta H_M}{H_0} = - \frac{\Delta H_D + \Delta H_c}{H_0}. \quad (15)$$

Nous voyons d'après (12) et (13) que $\Delta\omega_M$ est inversement proportionnel à la température absolue. Dans les cas d'approximation b) et c) le déplacement observé se réduit à

$$\Delta\omega = - P_M \Delta\omega_M. \quad (16)$$

$\Delta\omega$ dépend aussi de la température par l'intermédiaire du terme de concentration P_M . Tant que la concentration du complexe est faible, ce terme peut se mettre sous la forme simplifiée suivante, en fonction de la constante d'équilibre chimique K_n

$$P_M = \frac{n[\text{Cl}_n M]}{[\text{Cl}]} \simeq \frac{n}{[\text{Cl}]} K_n [\text{Cl}]^n [\text{M}] \simeq n K_n [\text{Cl}]^{(n-1)} [\text{M}] \quad (17)$$

$$K_n = K_{n0} e^{-W_n/R T}. \quad (18)$$

L'élargissement dépend aussi de P_M (équations 7, 8, 9, 10), ainsi que de τ_M ou de T_{2M} . Le temps de vie est donné par l'équation (19), d'après la théorie du complexe activé de EYRING [16]

$$\tau_M = \frac{\hbar}{kT} e^{(\Delta H_0^*/RT) - (\Delta S_0^*/R)} \quad (19)$$

ΔH_0^* et ΔS_0^* sont les enthalpie et entropie d'activation du complexe intermédiaire pris dans son état standard.

Le temps de relaxation transversale T_{2M} du chlore du complexe chlorométallique a, comme le déplacement, deux origines possibles. En utilisant les approximations habituelles [7], les interactions dipolaire et de contact donnent

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{2D}} &= \frac{7}{15} \frac{S(S+1)}{r^6} g^2 \beta^2 \gamma_I^2 \left(\frac{1}{(1/T_{1e}) + (1/\tau_c)} \right) \\ \frac{1}{T_{2c}} &= P_M \frac{S(S+1)}{3} \frac{A^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{(1/T_{1e}) + (1/\tau_M)} \right). \end{aligned} \quad (20)$$

$1/T_{2e}$ varie comme T_{1e} ou τ_M suivant lequel est le plus petit. T_{1e} , d'après BLOEM-BERGEN [7] est de la forme

$$\frac{1}{T_{1e}} = a \tau_{v_0} e^{V_v/RT} = a \tau_v \quad (21)$$

où τ_v est le temps de déformation de l'ion M^α sous l'impact des molécules ou des ions qui le heurtent. Pour des temps de relaxation électronique très courts (comme pour le cobalt) nous utilisons le résultat de AL'TSHULER [17]

$$\frac{1}{T_{1e}} = \frac{b}{\tau_v} = \frac{b}{\tau_{v_0}} e^{-V_v/RT}. \quad (22)$$

III. Conditions expérimentales

Nous avons effectué nos mesures avec un spectromètre Varian VF 16 à bande large et un aimant assurant une homogénéité de 100 mOe dans un volume de 1 centimètre cube. La stabilité de l'ensemble est de $5 \cdot 10^{-6}$.

Les échantillons sont de forme sphérique d'environ un centimètre cube de volume. Nous avons fait circuler autour l'eau provenant d'un thermostat; la température de l'échantillon peut ainsi varier de 0 à 70°C.

Nous avons dissous des chlorures métalliques dans un mélange d'acide chlorhydrique normal et d'acide perchlorique normal. Les chlorures de cobalt, manganèse, chrome nous ont été fournis par les établissements Siegfried, et les chlorures de terres rares, d'une pureté de 99,9%, sont des produits Lindsay.

L'acide perchlorique sert à stabiliser les solutions en évitant les hydrolyses. Le noyau chlore de l'ion ClO_4^- donne une raie de résonance déplacée de 1% vers les champs faibles par rapport à celle de l'ion chlorure Cl^- , et est protégé des effets des ions paramagnétiques par l'écran que forment autour de lui les quatre oxygènes: il nous sert de référence interne, et c'est par rapport à sa raie que nous mesurons la position de l'ion chlorure plus ou moins complexé.

La méthode des bandes latérales [18-20] nous a permis d'étalonner le balayage lent du spectromètre, et de faire des mesures de largeur de raie sans que la fréquence audio et l'amplitude du champ de modulation élargissent les signaux. Nous avons utilisé une fréquence de modulation de 400 c/s.

L'erreur absolue sur nos mesures de déplacement relatif des raies $\Delta H/H$ est de 10^{-5} et de 30 mOe sur la largeur de raie. La largeur de la raie du chlore en solution diamagnétique est trouvée égale à (130 ± 30) mOe.

IV. Discussion des résultats

Les études précédentes de RMN sur le proton et l'oxygène 17 en solution avec des ions paramagnétiques s'appuyaient sur la connaissance du nombre de molécules d'eau entourant chaque ion métallique: 6 molécules d'eau autour des ions de la série du fer, et 9 autour des ions de la série des lanthanides [9]. Ici, nous avons en solution des complexes chlorométalliques, dont la structure a été quelquefois déterminée, mais dont la concentration est en général inconnue.

1) *Chlorures de la série du fer*

a) Chlorure de manganèse

L'effet des ions Mn^{++} se fait très fortement sentir sur la largeur de la raie du chlore même à très faible concentration. Pour obtenir des signaux qui ne soient pas perdus dans le bruit de fond, nous n'avons pas pu dépasser la concentration $M/1000$. A une concentration aussi faible, le déplacement n'est pas mesurable.

Nos mesures de largeur de raie montrent une certaine dispersion, et il est difficile de voir une variation avec la température. A une largeur moyenne de 0,8 Oe correspond un temps de relaxation $T_{2p} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ s.

En admettant que la relaxation soit due principalement à l'interaction hyperfine, et en utilisant la valeur [7] de $3 \cdot 10^{-9}$ s = T_{1e} pour le temps de relaxation de l'ion Mn^{++} , nous donnons un ordre de grandeur du produit $K_1(A/h)^2 = 3,7 \cdot 10^7$ (mole/l) $^{-1}$ c^2/s^2 .

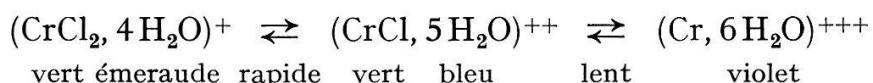
b) Chrome

Nous avons dissous du $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ vert dans le mélange acide chlorhydrique (N) – acide perchlorique (N) à raison d'une molécule-gramme par litre. La solution est passée de la couleur vert émeraude à la couleur vert-bleu en plusieurs jours.

Le déplacement relatif de la raie est faible et semble indépendant de la fréquence et de la température. Nous donnons comme valeur moyenne de nos résultats: $\Delta H/H = (4,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-5}$.

Les mesures de largeur de raie montrent une légère variation du temps de relaxation avec la température; la fréquence n'a pas d'influence. Nous remarquons que les mesures sont reproductibles, que nous procédions par élévation ou abaissement de la température: nous ne voyons pas l'effet d'«hystéresis thermique» que BERNHEIM [6] a observé en mesurant le T_2 du proton en présence de chlorure de chrome.

L'interprétation de notre courbe est délicate à faire, car nous ne connaissons pas la composition chimique de la solution. Nous devons avoir l'équilibre



dont nous ignorons les caractéristiques.

Les pentes des deux branches de la courbe (Fig. 1) $\log(1/T_{2p}) = f(1/T^\circ K)$ sont trouvées égales à $(-8,8 \pm 1)$ kcal/mole pour la partie haute température et $(+4,4 \pm 1)$ kcal/mole pour la partie basse température. La seule hypothèse qui corresponde aux signes de ces pentes est: la prédominance de la relaxation dipolaire à basse température $1/T_{2D} \div \tau_c \div e^{+V_c/RT}$ (pente $+V_c = +4,4$ kcal) et la relaxation par l'intermédiaire du temps de vie τ_M à haute température (pente $-\Delta H_0^* = -8,8$ kcal), ($P_M = \text{cte}$). Cette dernière supposition s'appuie sur le fait que le déplacement de la raie ne varie pas avec la température, et que les vitesses de réaction sont suffisamment lentes, de l'ordre de quelques jours, pour n'être pas intervenues. Nous trouvons une valeur de V_c en excellent accord avec celle de BLOEMBERGEN [7] $V_c = 4,5$ kcal.

c) Chlorure de cobalt

Les solutions de chlorure de cobalt très diluées sont roses alors qu'elles sont bleues quand la concentration en ions chlore est grande, ou lorsque la température est élevée.

Il est donc évident qu'il y a en équilibre un complexe rose et un complexe bleu dont les concentrations relatives varient suivant les concentrations et la température. L'identification de ces complexes a fait l'objet de très nombreux travaux [21-26], la littérature consacrée à ce sujet est très abondante, mais aucun résultat sûr et définitif n'a été obtenu. La seule conclusion qui puisse être retenue est que le complexe rose est associé à la coordination 6 du cobalt (Co(H₂O)₆)⁺⁺, (CoCl₅H₂O)⁺, (CoCl₂, 4H₂O)) alors que le bleu est lié à la coordination 4: ((CoCl₂, 2H₂O), (CoCl₃, H₂O)⁻, (CoCl₄)⁻⁻).

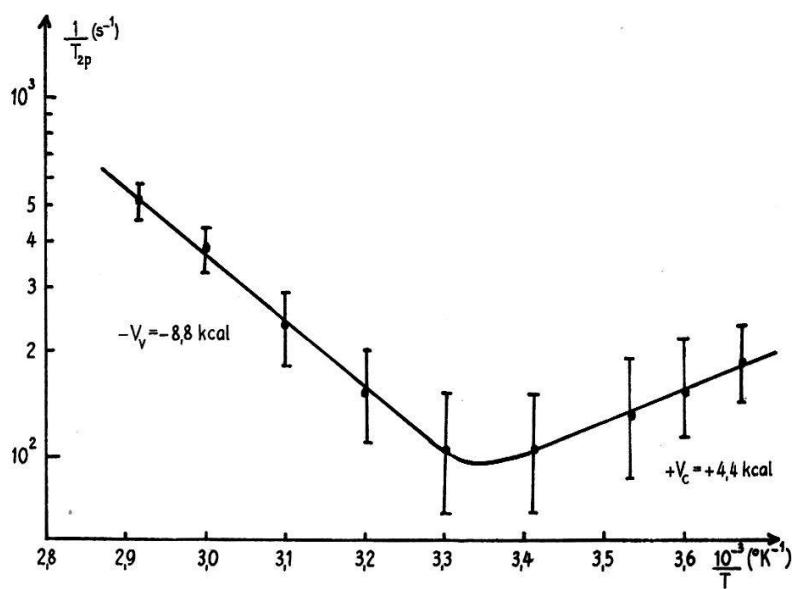


Figure 1

$1/T_{2p}$ de Cl³⁵ en fonction de l'inverse de la température.
Solution molaire de CrCl₃, 6H₂O dans HCl(N) + HClO₄(N).

Par spectrophotométrie ROBINSON [27] a calculé le pourcentage de cobalt sous forme bleue, qu'il appelle «fraction bleue», en fonction de la concentration en Cl⁻ dans la solution. Par ailleurs, CHESNUT [28] a mesuré le déplacement de la raie de RMN du chlore par les ions Co⁺⁺ pour des solutions contenant de 0,5 à 10 ions-grammes par litre de Cl⁻. Aux faibles concentrations de chlore le déplacement reste à peu près constant: il est dû à la présence du complexe rose [CoCl, 5H₂O]⁺, ensuite le déplacement croît très vite avec [Cl⁻]. Nous avons remarqué que cet accroissement de déplacement suit la même progression que la «fraction bleue» de Robinson en fonction de [Cl⁻].

Nous pensons donc qu'à température ordinaire le complexe chloré dominant à faible concentration est (CoCl⁺, 5H₂O) rose et qu'à concentration de chlore très élevée c'est la fraction bleue qui domine. Quand on élève la température, la coloration bleue apparaît très vite, même aux concentrations moyennes de chlore. Nous considérons par la suite que nous avons essentiellement deux complexes CoCl⁺ rose et CoCl_n bleu. (Nous ne précisons pas la valeur de *n* pour lequel nous n'avons pas trouvé l'accord des auteurs dans la littérature).

Nous avons mesuré [29] le déplacement ΔH de la raie de RMN de Cl³⁵ pour des solutions contenant 0,1-0,5-1 et 2 molécules grammes par litre de CoCl₂, 6H₂O à des températures variant de 0 à 70 °C. Le déplacement de la raie, à fréquence constante, se fait vers les champs faibles et est proportionnel au champ extérieur appliqué *H*.

La grandeur de $\Delta H/H$ n'est pas inversement proportionnelle à la température comme l'indiquent les formules (12) et (13). Il faut tenir compte de la variation avec la température du terme de concentration

$$\frac{\Delta H}{H} = - \frac{\Delta \omega}{\omega} = \sum_i P_{M_i} \left[\left(\frac{\Delta H}{H} \right)_{c_i} + \left(\frac{\Delta H}{H} \right)_{D_i} \right]. \quad (23)$$

La somme sur i s'étend aux 2 complexes CoCl^+ et $\text{CoCl}_n^{(2-n)}$

$$P_{M_1} = \frac{[\text{CoCl}^+]}{[\text{Cl}]_t} \sim K_{01} e^{-W_1/R T} [\text{Co}] \quad (24)$$

$$P_{M_n} = \frac{n[\text{CoCl}_n^{(2-n)}]}{[\text{Cl}]_t} \sim n K_{0n} e^{-W_n/R T} [\text{Co}] [\text{Cl}]^{n-1} \quad (25)$$

$$\left(\frac{\Delta H}{H} \right)_{c_i} = - \frac{B_i}{T} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\Delta H}{H} \right)_{D_i} = - \frac{c_i}{T}. \quad (26)$$

En supposant la constante d'interaction de contact indépendante de la température, l'équation (23) peut s'écrire

$$\frac{\Delta H}{H} \frac{T}{[\text{Co}]} = - K_{01} e^{-W_1/R T} (B_1 + C_1) - n K_{0n} e^{-W_n/R T} [\text{Cl}]^{(n-1)} (B_n + C_n). \quad (27)$$

Nous avons porté sur la Figure 2 ($\log (\Delta H/H) (T/[\text{Co}])$) en fonction de $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$). Pour les concentrations les plus faibles, nous pouvons supposer que la «fraction bleue» reste négligeable et la pente de la droite des points expérimentaux à $[\text{Co}] = 0,5$ donne $-W_1/R_1$. La chaleur de formation du complexe CoCl^+ est -2500 ± 100 cal/mole. Le signe — indique que la réaction est endothermique. La constante d'équilibre [40] à 20°C est $K_1 = 0,17$ ce qui est à peine assez faible pour permettre l'approximation de (24); nous en déduisons

$$K_{01} = (10 \pm 5) (\text{mole/l})^{-1}.$$

Connaissant maintenant le premier terme de (27), déterminé par l'échantillon à faible concentration de chlorure de cobalt, nous pouvons évaluer le deuxième terme correspondant au déplacement de raie dû au complexe bleu CoCl_n . Nous trouvons que la chaleur de formation de ce complexe est égale à -1000 ± 200 calories par mole.

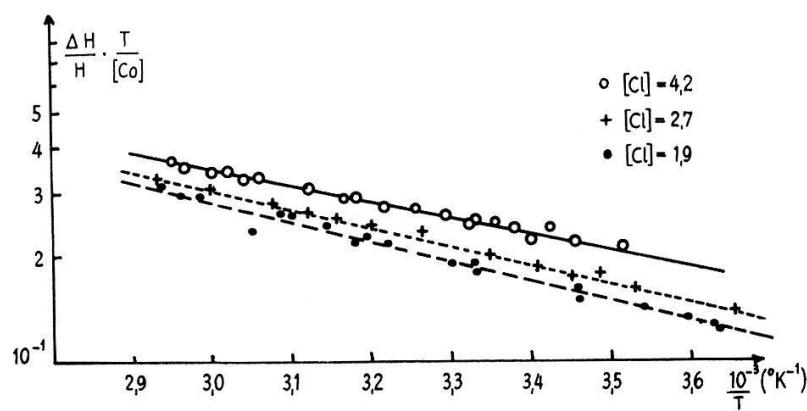


Figure 2

Variation de la quantité $(\Delta H/H) (T/[\text{Co}])$ en fonction de l'inverse de la température absolue pour différentes concentrations CoCl_2 .

En donnant au complexe rose la structure de la Figure 3, et en prenant les valeurs [31] $g_{\parallel} = 2,17$ et $g_{\perp} = 2,74$ et une distance $r = 2,5 \text{ \AA}$, nous calculons le déplacement dipolaire avec l'équation (12):

$$\left(\frac{\Delta H_M}{H} \right)_D = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Or nous mesurons des déplacements ($\Delta H/H$) $1/P_M$ de l'ordre de 10^{-1} . Nous pouvons donc conclure que le déplacement mesuré aux faibles concentrations de chlorure de cobalt, dû au complexe $(\text{CoCl}, 5\text{H}_2\text{O})^+$ a essentiellement pour origine l'interaction de contact. Nous en tisons

$$A = (3 \pm 0,5) \cdot 10^6 \text{ c/s}.$$

Nous pouvons également, dans le cas du complexe bleu, évaluer le déplacement dipolaire: la Figure 4 donne un angle $\chi \sim 110^\circ$. Avec les valeurs de $g_{\parallel} = 2,32$ et $g_{\perp} = 2,27$ données par HOLM [32], nous calculons $(\Delta H/H)_D \sim 10^{-5}$. Là encore le déplacement observé provient de l'interaction de contact. Si nous supposons que la constante d'interaction de contact pour le complexe bleu est voisine de celle du complexe rose, nous pouvons donner un ordre de grandeur de la constante d'équilibre $K_n \simeq 9 \cdot 10^{-4}$ (avec $n = 2$, valeur justifiée par ZELTMANN [40]).

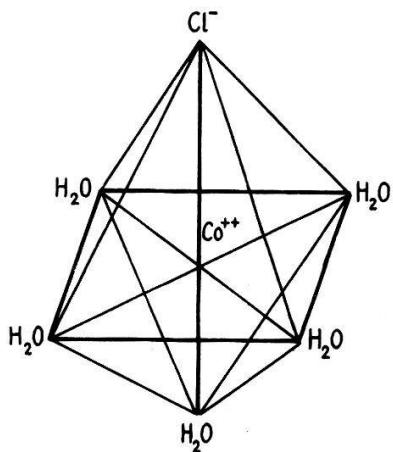


Figure 3
Structure octaédrique du complexe monochloré.

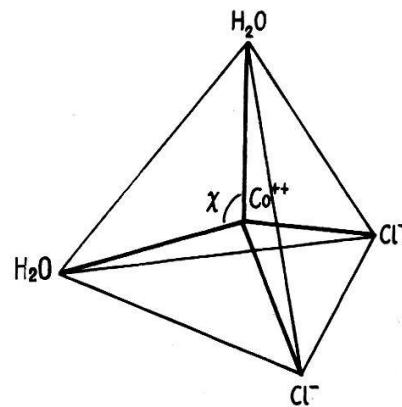


Figure 4
Structure tétraédrique du complexe n -fois chloré ($n = 2$).

L'ensemble de nos résultats relatifs aux largeurs de raies a été plus difficile à interpréter que les déplacements, car la reproductibilité des mesures n'atteint pas 10% pour les raies étroites.

Toutes les largeurs de raie diminuent quand la température augmente et diminuent également quand la fréquence décroît.

Pour mieux comparer nos résultats entre eux et appliquer la discussion du paragraphe II.1, nous avons représenté sur la figure 5 le produit $(1/T_{2p} \times 1/[\text{Co}])$ en ordonnées logarithmiques en fonction de l'inverse de la température.

Nous voyons que pour les deux solutions les moins concentrées les temps de relaxation se recouvrent pour une fréquence donnée: le complexe responsable de cette relaxation est CoCl^+ , alors que les valeurs de $((1/T_{2p}) (1/[\text{Co}]))$ de l'échantillon à 1,6 M

de CoCl_2 sont nettement distinctes des précédentes. Nous considérerons que dans ce dernier cas le taux de relaxation mesuré est égal à la somme de la contribution du complexe CoCl^+ et de celle de $\text{CoCl}_n^{(2-n)}$.

Etudions d'abord la relaxation du complexe monochloré: un calcul préliminaire va nous permettre de comparer les grandeurs des relaxations dipolaire et de contact (équation 20).

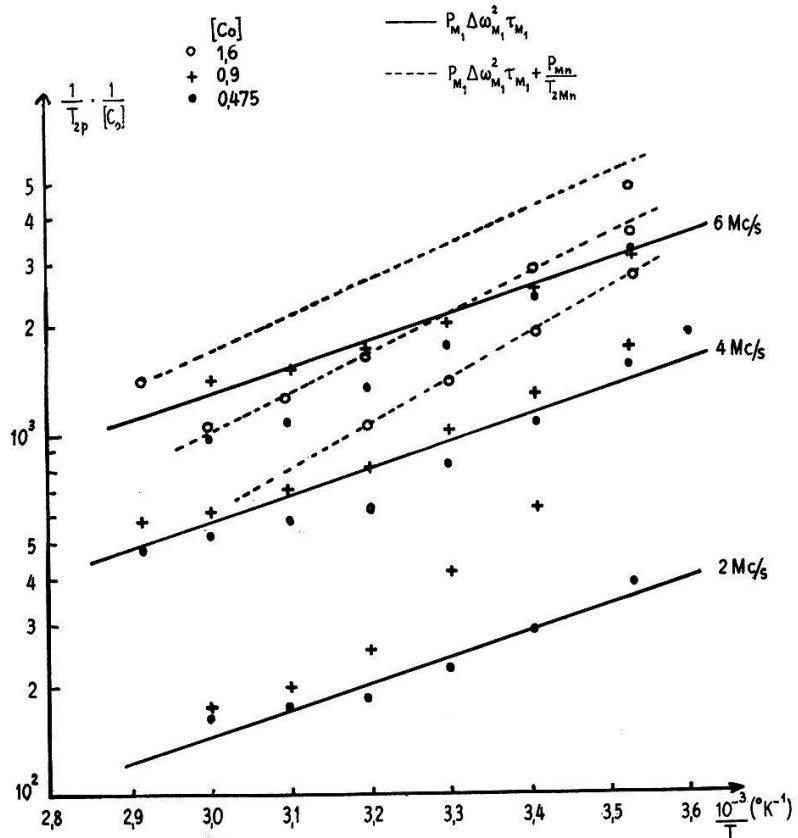


Figure 5

$(1/T_{2p}) (1/[\text{Co}])$, en fonction de $1/T$, est proportionnel à ω^2 pour les échantillons à faible concentration de Co^{++} . Les droites sont tracées avec les valeurs données dans le texte.

Nous savons d'après BLOEMBERGEN [7] et LUZ [33] que le temps de relaxation électronique T_{1e} est très petit $T_{1e} \sim 10^{-13} \text{ s}$, $T_{1e} < \tau_c < \tau_M$. C'est donc ce temps T_{1e} qui intervient dans l'équation (20). Avec les valeurs trouvées précédemment, nous calculons

$$\frac{1}{T_{2D}} \sim 2 \cdot 10^{+3} \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad \frac{1}{T_{2c}} \sim 5 \cdot 10^{+5} \text{ s}^{-1}.$$

Nous voyons que c'est le terme de contact qui domine la relaxation transversale.

Le temps de relaxation $1/T_{2p}$ variant avec la fréquence, nous avons à traiter le cas b) de la discussion du paragraphe II.1 (8)

$$\frac{1}{\tau_M^2} \gg \Delta\omega_M^2 \gg \frac{1}{T_{2M} \tau_M}, \quad \frac{1}{T_{2M}^2} \text{ donnant: } \frac{1}{T_{2p}} = P_M \Delta\omega_M^2 \tau_M.$$

Nous pouvons déjà vérifier que $\Delta\omega_M > 1/T_{2M}$

$$\Delta\omega_M = 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \quad \frac{1}{T_{2M}} = 45 \text{ s}^{-1}.$$

$\Delta\omega_M$ est proportionnel à la fréquence, donc $1/T_{2p}$ doit être proportionnel au carré de la fréquence. Nous avons tracé les droites représentant $(1/T_{2p})(1/[\text{Co}]) = P_M \Delta\omega_M^2 \tau_M$ pour les fréquences 2, 4 et 6 Mc/s avec les valeurs de P_M et $\Delta\omega_M$ trouvées précédemment (Fig. 5). Elles sont construites avec les valeurs du temps de vie

$$\tau_M = 4 \cdot 10^{-7} \text{ s.}$$

de l'enthalpie d'activation $\Delta H_0^* = 4600 \text{ cal/mole}$ et de l'entropie d'activation $\Delta S_0^* = -13 \text{ unités d'entropie}$.

L'échange qui se fait entre les chlores du complexe et les chlores de la solution est donc rapide. Le temps de vie τ_M que nous trouvons est indépendant de $[\text{Cl}^-]$; nous en concluons que la réaction d'échange chimique est du premier ordre, comme nous l'avons supposé dans la définition de τ_M (équation (1)).

Nous pouvons écrire que la largeur de raie observée pour l'échantillon le plus concentré est la somme de la largeur donnée par le complexe CoCl^+ et de celle due au complexe CoCl_n

$$\frac{1}{T_{2p}} = \left(\frac{1}{T_{2p}} \right)_{\text{CoCl}^+} + \left(\frac{1}{T_{2p}} \right)_{\text{CoCl}_n}.$$

La discussion précédente nous a donné l'origine du temps de relaxation du CoCl^+ . Nous pouvons donc maintenant connaître la participation à la largeur de raie du CoCl_n . Cette contribution est indépendante de la fréquence et la pente de $(1/T_{2p})_{\text{CoCl}_n}$ est positive en fonction de $1/T$. Nous nous trouvons donc dans le cas d'inégalité (10)

$$\frac{1}{\tau_M^2} > \frac{1}{T_{2M} \tau_M} \gg \frac{1}{T_{2M}^2}, \quad \Delta\omega_M^2 \text{ conduisant à } \frac{1}{T_{2p}} = \frac{P_M}{T_{2M}}.$$

La variation de $(1/T_{2p})_{\text{CoCl}_n}$ avec la température est donnée par P_M et T_{1e} ; de la pente du graphique, nous tirons l'énergie d'activation qui commande la relaxation électronique

$$V_v = (6700 \pm 2000) \text{ cal/mole}.$$

Le signe de cette pente correspond à la formule de T_{1e} donnée par AL'TSHULER [17]: T_{1e} est directement proportionnel au temps de corrélation τ_v . L'énergie d'activation V_v trouvée ici est sensiblement plus grande que celle calculée par BLOEMBERGEN [7] pour le manganèse, le cuivre et le chrome = $V_v \sim 2.500 \text{ cal/mole}$.

Reprendons les expressions du temps de relaxation de contact et du déplacement

$$\frac{1}{T_{2M}} = \frac{1}{T_{2C}} = P_M \frac{S(S+1)}{3} \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 T_{1e}; \quad \frac{\Delta\omega}{\omega} = P_M \frac{S(S+1)}{3kT} A \frac{\gamma_e}{\gamma_I}.$$

En faisant le rapport de ces deux grandeurs, nous éliminons le terme de concentration

$$\frac{1}{T_{2M}(\Delta\omega/\omega)} = kT \frac{A}{\hbar^2} T_{1e} \frac{\gamma_I}{\gamma_e}. \quad (28)$$

Si nous utilisons la valeur à 20°C de T_{1e} donnée par LUZ [33] (pour le cobalt dans un environnement octaédrique): $5 \cdot 10^{-13} \text{ s.}$, nous trouvons pour A_n la valeur:

$$A_n = 1,2 \cdot 10^7 \text{ c/s}$$

qui est voisine de celle trouvée pour le complexe monochloré. Dans ces conditions, l'inégalité (10) nous permet de donner une valeur maximum du temps de vie du CoCl_n^{2-n}

$$\tau_M < \frac{1}{T_{2M} \Delta \omega_M^2} \quad \tau_M < 10^{-8} \text{ s} .$$

ce qui représente un échange chimique très rapide.

En mesurant le déplacement et la largeur de la raie de RMN de Cl^{35} dans des solutions de chlorure de cobalt, prises à différentes températures, nous avons pu séparer les effets, sur la résonance du chlore, des deux complexes principaux présents dans la solution: CoCl^+ rose et CoCl_n^{2-n} «fraction bleue» non identifiée. La largeur de la raie est due, pour CoCl^+ , à l'interaction hyperfine de contact par l'intermédiaire du déplacement, et pour $\text{CoCl}_n^{(2-n)}$ à la relaxation hyperfine. Nous avons pu donner, pour chacun de ces 2 complexes, la valeur de la constante d'interaction de contact et le temps de vie du complexe.

2. RMN de Cl^{35} en solution avec les ions trivalents des terres rares

a) Résultats expérimentaux

Les expériences ont porté sur des solutions molaires de chlorures de terre rare anhydres dans un mélange d'acide perchlorique normal et d'acide chlorhydrique normal. Ces concentrations sont comparables à celles utilisées par LEWIS [9] pour la RMN de O^{17} .

Notre résultat le plus marquant (Fig. 6) est le changement de signe du déplacement de la raie du chlore au cours de la série des lanthanides.

- le déplacement est observé vers les champs faibles quand le cérium, le praséodyme, le néodyme et le samarium sont dans la solution, et il varie peu avec la température.
- l'euroium, le gadolinium, le terbium et le dysprosium déplacent la raie du chlore vers les champs élevés d'une quantité qui grandit très vite quand la température s'élève.
- l'holmium, l'erbium, le thulium et l'ytterbium donnent un déplacement très faible vers les champs faibles.

La raie de résonance du chlore est en général peu élargie par la présence d'ions terres rares.

Dans l'expression du déplacement de raie, nous avons écrit (équation (13) que la valeur moyenne du spin électronique est

$$\langle S_z \rangle = - |\beta| g \frac{S(S+1)}{3kT} H_0 .$$

Ceci est valable pour un ion possédant seulement un moment de spin, le moment orbital étant bloqué. Pour d'autres ions, tels que ceux des terres rares, la moyenne de la projection du moment cinétique total sur la direction du champ appliqué s'écrit (VAN VLECK [34], LEWIS [9])

$$\langle S_z \rangle = - |\beta| (g-1) \frac{J(J+1)}{3kT} H_0 . \quad (29)$$

Les ions du cérium au samarium, qui ont un facteur g plus petit que un, s'orientant antiparallèlement au champ extérieur, doivent entraîner un déplacement de la raie

du chlore vers les champs élevés, en supposant que la constante A est positive dans l'équation (13) comme elle l'est pour les ions de la série du fer. Inversement tous les autres ions terres rares de leuropium à l'ytterbium qui ont un $g > 1$, s'alignant parallèlement au champ extérieur, devraient provoquer un déplacement vers les champs faibles. Or nous observons le phénomène inverse, sauf pour les quatre dernières terres rares. LEWIS [9] a constaté cette même inversion de signe du déplacement et l'a interprétée par l'«interaction de configuration».

b) Interaction de configuration

LEWIS et ses collaborateurs ont mesuré le déplacement de la raie de O¹⁷ en solution avec les ions trivalents des terres rares: ils obtiennent des déplacements environ dix fois plus grands que les nôtres. Ces déplacements se font, comme pour nous, vers les champs faibles de La à Sm et vers les champs forts de Eu à Yb.

Ils remarquent que l'interaction dipolaire donne un déplacement négligeable devant le déplacement de contact. Celui-ci est dû à la liaison covalente qui existe entre l'ion terre rare et l'oxygène des molécules d'eau d'hydratation. La liaison se fait suivant le processus décrit par SHULMAN [35] et désigné sous le nom d'«interaction de configuration»:

Un électron d'une liaison liante pleine, entre l'oxygène et l'ion terre rare, est partiellement promu à une liaison antiliante vide, son spin s'orientant parallèlement

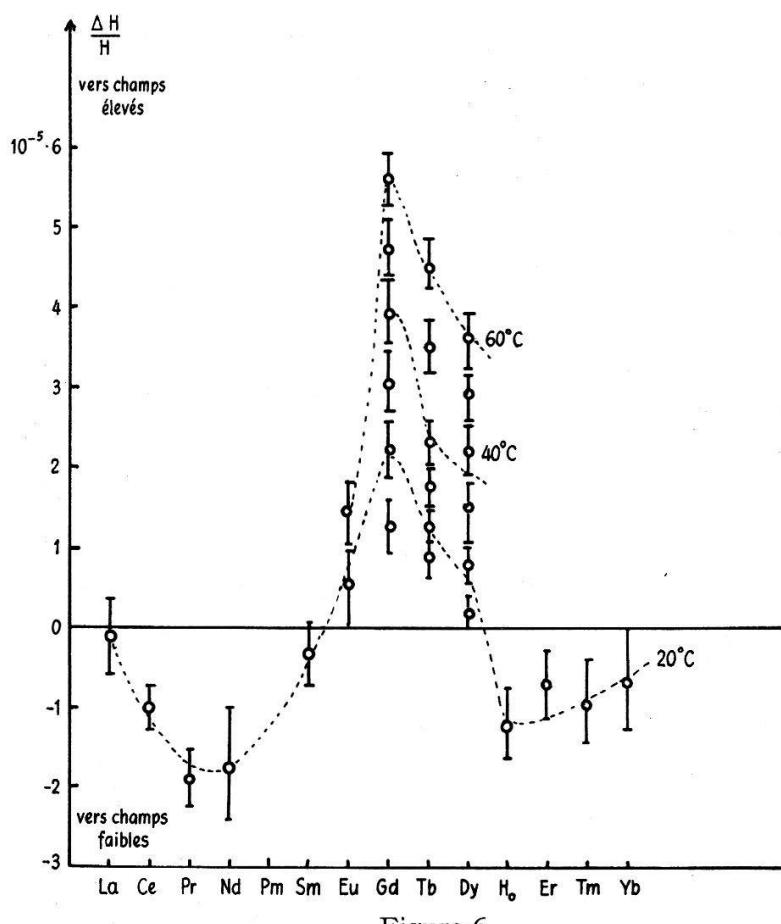


Figure 6

Déplacement relatif de la raie de RMN. de Cl³⁵ de solutions molaires de LnCl₃, en fonction du numéro atomique des lanthanides. Les pointillés relient les mesures faites aux températures indiquées (en d °C).

à l'ensemble des électrons célibataires de l'ion terre rare. Il reste au niveau du noyau oxygène un électron de spin opposé à celui de l'électron promu, donc antiparallèle au spin total de l'ion terre rare.

Cette forme de liaison explique que le noyau de O^{17} lié au Ce, Nd, Pr et Sm subisse un champ magnétique total supérieur au champ extérieur appliqué et que les ions de l'Eu à l'Yb produisent, à l'emplacement du noyau O^{17} , un champ magnétique de sens contraire au champ magnétique extérieur.

Les orbitales mises en jeu sont principalement les orbitales 2 s de l'oxygène et une orbitale 6 s de l'ion terre rare.

Pour rendre compte du signe du déplacement de la raie de RMN de Cl^{35} en solution avec les ions terres rares, on peut aussi faire l'hypothèse de la formation d'une liaison covalente entre le chlore et l'ion paramagnétique, construite sur le modèle de Shulman. Les orbitales nécessaires à cette liaison étant alors principalement les orbitales 3 s du chlore et une orbitale 6 s de l'ion lanthanide. Ainsi l'«interaction de configuration» nous permet de comprendre le signe du déplacement de raie de Cl^{35} pour les solutions des ions compris entre le lanthane et le dysprosium. Il nous reste à expliquer le déplacement, très faiblement paramagnétique, produit par les quatre terres rares les plus lourdes.

c) Nature du complexe chimique chlore-terre rare

L'«interaction de configuration» suppose l'existence d'un complexe chimique covalent chlore-terre rare. Ce complexe, dans la solution, est en équilibre avec les ions chlore et les ions terres rares hydratés. Pour étudier la nature du complexe formé, nous avons mesuré le déplacement et la largeur de la raie du chlore, en fonction de la concentration totale de chlore, pour des solutions de 0,5 et 1 M de $NdCl_3$, $GdCl_3$ et $ErCl_3$. La variation de la concentration de Cl^- est produite par l'adjonction de $NaCl$, qui ne modifie pas le pH de la solution; de plus, le coefficient d'activité du $NaCl$ varie assez peu (entre 0,7 et 1) pour des concentrations comprises entre 0 et 6 moles par litre. Ce procédé nous limite à la concentration de saturation du $NaCl$.

L'élargissement et le déplacement de la raie dépendent tous deux du même facteur de concentration P_M . En mesurant ces deux grandeurs, nous devons donc obtenir la variation de P_M avec la concentration totale de chlore.

Le néodyme (Fig. 7) produit une largeur et une position de raie qui ne varie pas avec $[Cl^-]$ jusqu'à $[Cl^-] = 5$. Ceci indique que le complexe formé est essentiellement monochloré ($NdCl$)⁺⁺.

Le gadolinium (Fig. 8, 8') donne une variation linéairement croissante avec $[Cl^-]$ de la largeur et du déplacement. Les points sur les figures représentent les moyennes de nombreuses mesures, et les traits, la dispersion des mesures

$$L \div \Delta H \div \frac{[\text{complexe}]}{[Cl^-]_t} \sim K_n[Gd][Cl]^{n-1}.$$

Nous en concluons que $n = 2$, qu'il existe donc en quantité prépondérante le complexe dichloré ($GdCl_2$)⁺.

L'erbium, qui est une des quatre terres rares les plus lourdes, ne produit qu'un très faible déplacement paramagnétique et une largeur de raie décroissant avec la concentration en $[Cl^-]$ (Fig. 9). BRADY [36] a montré par étude aux rayons X, de solutions de $ErCl_3$, que l'ion positif ($Er, 6H_2O$)⁺⁺⁺ attire deux ions négatifs Cl^- , qui se fixent dans la deuxième sphère d'hydratation (Fig. 10)

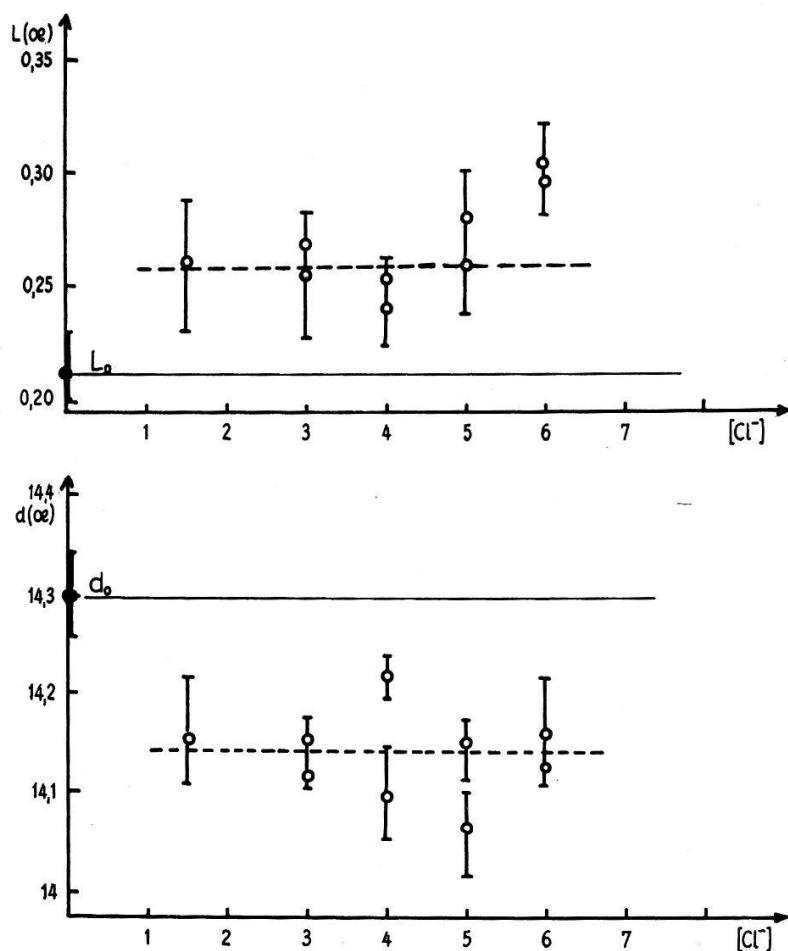


Figure 7

Largeur $L(\text{oe})$ et distance $d(\text{oe})$ au signal de ClO_4^- de la raie de Cl^- en solution avec $\text{Nd}^{+++}(1\text{M})$, en fonction de la concentration totale de Cl^- . d_0 est la distance entre les signaux de Cl^- et ClO_4^- en l'absence d'ions paramagnétiques.

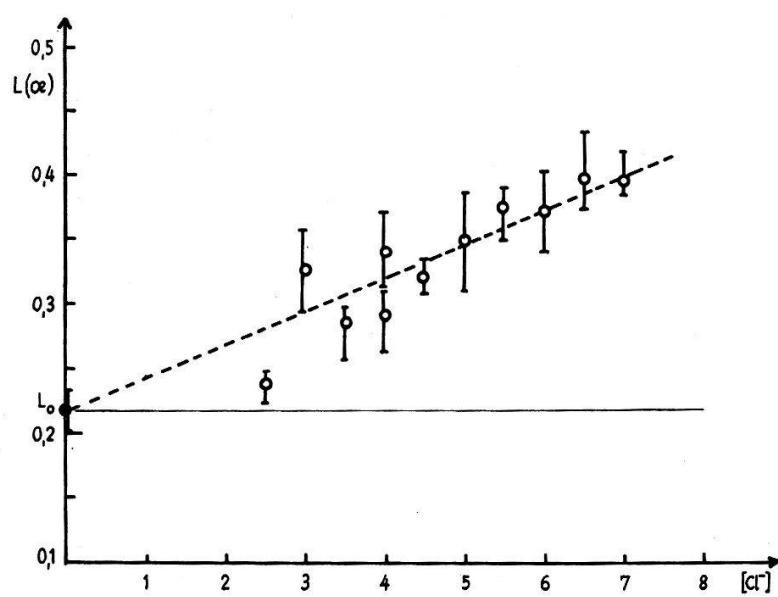


Figure 8

Largeur $L(\text{oe})$ de la raie de Cl^{35} en fonction de la concentration totale de Cl^- de solutions contenant l'ion Gd^{+++} (1M).

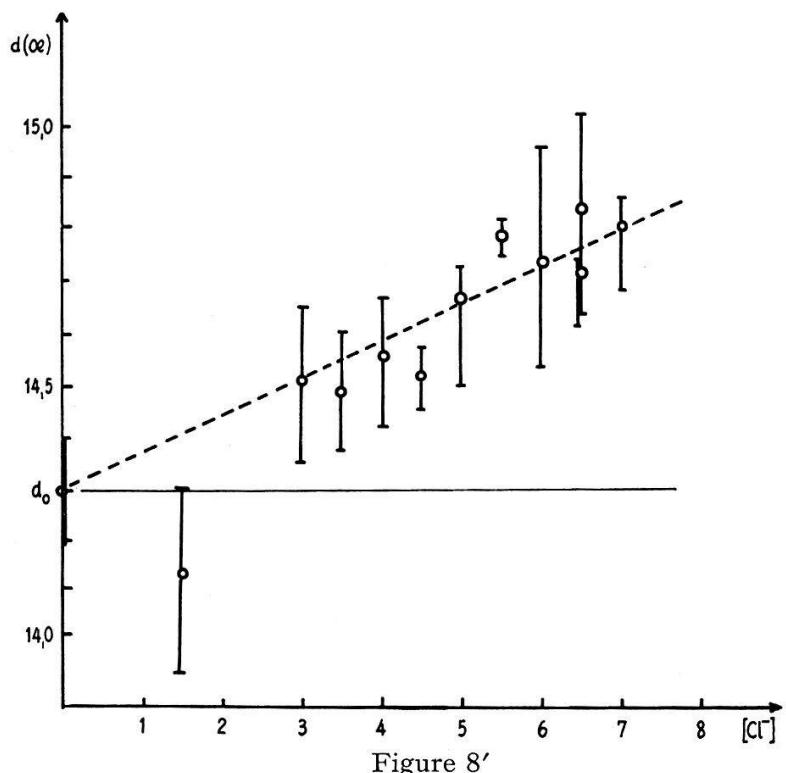


Figure 8'

Distance $d(\alpha e)$ entre les raies de Cl^- et de ClO_4^- en fonction de la concentration totale de Cl^- de solutions contenant l'ion Gd^{+++} (1M).

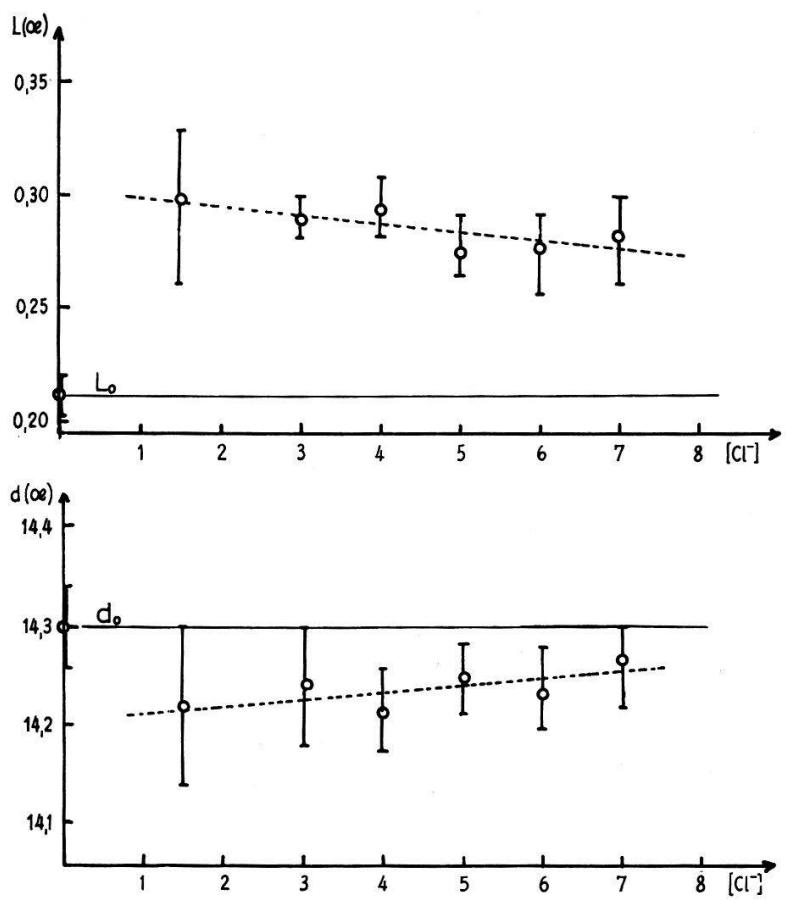


Figure 9

Largeur $L(\alpha e)$ et distance $d(\alpha e)$ au signal de ClO_4^- de la raie de Cl^- de solutions contenant l'ion Er^{+++} (M), en fonction de la concentration totale de Cl^- .

Les spectres aux rayons X, de trois solutions de ErCl₃ de concentrations différentes, sont d'une telle similitude que Brady suppose qu'ils sont dus à un complexe stable indépendant de la concentration en ErCl₃. Ceci est en accord avec nos mesures: pour une concentration donnée de Er, et des concentrations de chlore supérieures à trois fois celle de l'erbium et croissantes, nous mesurons un déplacement, et une largeur de raie qui diminuent

$$P_M = \frac{2[\text{Er}]}{[\text{Cl}]}.$$

Les chlores n'étant pas directement liés à l'erbium, l'«interaction de configuration» ne peut pas avoir lieu, et le déplacement mesuré résulte soit d'une interaction dipolaire, soit d'une interaction scalaire indirecte, par l'intermédiaire des molécules d'eau de la première sphère d'hydratation. Nous pensons que l'interaction dipolaire est peu importante dans ce cas, car elle varie en r^{-3} , et le chlore ici est assez éloigné de l'erbium. Nous retenons donc alors la possibilité d'une interaction scalaire indirecte.

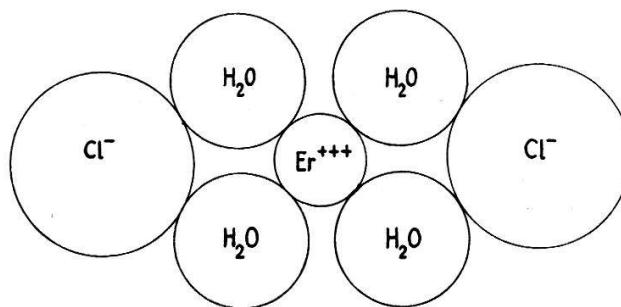


Figure 10

Structure du complexe (ErCl₂, 6H₂O)⁺ d'après G. W. BRADY.

Nous voyons donc qu'il y a une évolution, dans la possibilité de formation de complexe chloré quand on parcourt la série des terres rares:

- monochloré pour le début de la série,
- dichloré pour le gadolinium,
- chlore et terre rare non directement liés à la fin de la série.

Cette évolution est certainement commandée par la décroissance, presque monotone, du rayon ionique quand on passe du lanthane ($r = 1,04 \text{ \AA}$) à l'ytterbium ($r = 0,86 \text{ \AA}$) [37], et par les rayons de la molécule d'eau (1,4 Å) et de l'ion chlore (1,8 Å). Le nombre d'hydratation des ions trivalents des terres rares évolue lui-même d'une façon connue: 9 ou 12 pour le lanthane [38], 8 ou 9 pour le gadolinium et 6 pour les terres rares les plus lourdes [36, 39].

Nous allons maintenant calculer pour chacune des terres rares, quand c'est possible, la constante d'interaction scalaire, le temps de vie du complexe et la constante d'équilibre chimique. Nous prenons pour g les valeurs théoriques, n'ayant aucun autre renseignement sur la valeur de ce facteur pour les ions en solution.

d) Calcul des constantes

Cérium

$$J = \frac{5}{2} \quad g = 0,857.$$

Le faible déplacement paramagnétique observé est indépendant de la température ainsi que le petit élargissement de la raie.

La table des constantes chimiques «stability constants» [30] (1958) signale une constante d'équilibre $K_1 = 1,25$ relative à la formation du complexe monochloré $(\text{CeCl})^{++}$. En utilisant cette constante et le déplacement relatif mesuré $\Delta H/H$, nous calculons la constante d'interaction scalaire

$$\frac{\Delta H}{H} = (1 \pm 0,5) 10^{-5} \quad A \sim (2,5 \pm 1,5) 10^5 \text{ c/s.}$$

Praséodyme

$$J = 4 \quad g = 0,8.$$

Le déplacement de la raie du chlore reste constant quand la température s'élève = $\Delta H/H = (2 \pm 1) 10^{-5}$ ce qui indique que la concentration du complexe varie peu avec la température. La pente de l'élargissement ($1/T_{2p}$) en fonction de $1/T$ correspond à une énergie de (2.000 ± 1.000) calories/mole. Le signe de la pente correspond au cas d) du paragraphe II.1 quand $\tau_M < T_{1e}$. L'énergie calculée est alors l'enthalpie d'activation du complexe. Nous avons trop d'inconnues K , τ_M et A pour les calculer avec les mesures que nous avons faites.

Néodyme

$$J = \frac{9}{2} \quad g = 0,732.$$

Nous observons que le déplacement de la raie augmente, en valeur absolue, quand la température s'élève. En attribuant cette variation à la concentration du complexe, nous pouvons donner la chaleur de formation du complexe

$$W_1 = 2.400 \text{ cal/mole.}$$

Comme dans le cas précédent, la variation de $1/T_{2p}$ en fonction de la température, que nous avons déduit de l'élargissement de la raie, nous donne l'enthalpie d'activation

$$\Delta H_0^* = 6.800 \text{ cal/mole.}$$

Samarium

$$J = \frac{5}{2} \quad g = 0,285.$$

Le déplacement est vraiment très faible.

La pente de $1/T_{2p}$ correspond à $\Delta H_0^* = 2.000 \text{ cal/mole.}$

Europium

$$J = 0 \quad g = 1,5.$$

L'élargissement de la raie est trop faible pour avoir une signification.

Le déplacement est diamagnétique et variable avec la température. Nous avons porté ($\Delta H/H$) T en ordonnées logarithmiques en fonction de l'inverse de la température. La pente de cette droite nous donne l'énergie de formation du complexe

$$W = 3.000 \text{ cal/mole.}$$

Le moment total de l'ion étant nul ($J = 0$), il ne devrait pas y avoir de déplacement de la raie du chlore quand la solution contient de l'europium. La formule (29) donnant $\langle S_z \rangle$ est le résultat d'un calcul au premier ordre, qui est très suffisant pour l'ensemble des terres rares, sauf pour le samarium et l'europium. Surtout pour ce dernier, il est nécessaire de calculer $\langle S_z \rangle$ au second ordre (LEWIS [9], VAN VLECK [34]), et dans ces conditions $\langle S_z \rangle$ est différent de zéro, ce qui explique le déplacement mesuré.

Gadolinium (Fig. 11)

$$J = \frac{7}{2} \quad g = 2.$$

La croissance en fonction de la température du déplacement de la raie est très nette et correspond à l'énergie de formation du complexe dichloré

$$W_2 = 5.600 \text{ cal/mole}.$$

La pente de la quantité $\log (1/T_{2p})$ en fonction de $1/T$ est positive, et nous avons vérifié que l'élargissement ne dépend pas de la fréquence. Ceci nous conduit au cas d) de II.1 avec la condition $\tau_M < T_{1e}$ pour que le signe de la pente ne soit pas en désaccord avec le résultat de BLOEMBERGEN [7], d'où

$$\Delta H_0^* = 3.200 \text{ cal/mole}.$$

Avec la condition $\tau_M < T_{1e}$ nous pouvons donner une valeur minimum de A , et de l'entropie d'activation (d'après BLOEMBERGEN [7] $T_{1e} \simeq 5 \cdot 10^{-10} \text{ s.}$)

$$\tau_M < 5 \cdot 10^{-10} \text{ s.}, \quad A > 10^5 \text{ c/s.}, \quad \Delta S_0^* > -3,8 \text{ u. e} \quad \text{et} \quad K_2 < 1.$$

Terbium

$$J = 6 \quad g = 1,5.$$

De la variation du déplacement avec la température, nous tirons

$$W_2 = 7.300 \text{ cal/mole}.$$

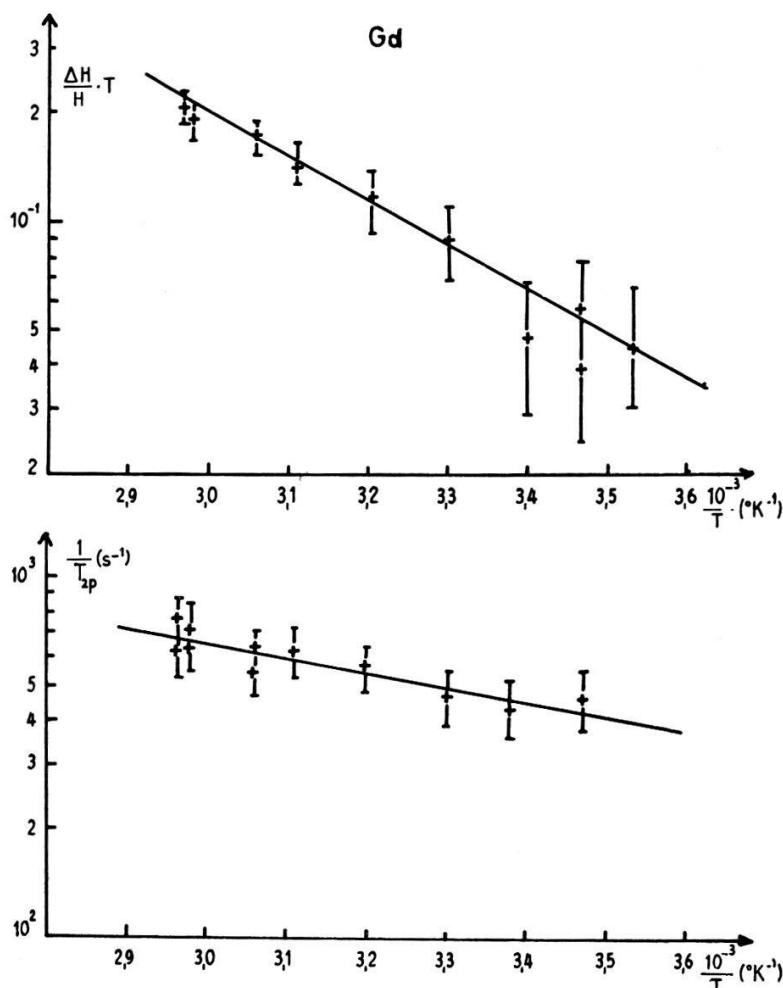


Figure 11

$(\Delta H/H) T$ et $1/T_{2p}$ de Cl³⁵ en solution molaire de GdCl₃ en fonction de l'inverse de la température.

La pente de $1/T_{2p}$ en fonction de $1/T$ donne

$$\Delta H_0^* = 8.850 \text{ cal/mole}.$$

Dysprosium (Fig. 12) $J = \frac{15}{2}$ $g = 1,373$.

Le déplacement croît très vite avec la température et correspond à une énergie de formation du complexe de $W_2 = 8.800 \text{ cal/mole}$.

L'élargissement est aussi très sensible à la température et à la fréquence. Nous avons constaté qu'il est sensiblement proportionnel à ω^2 à $t = 23^\circ\text{C}$. Nous devons donc nous reporter au cas b) de II.1.

Aux petites valeurs de $1/T$, $1/T_{2p}$ amorce une légère décroissance. Ce cas se rapporte à d) de II.1 avec $T_{1e} < \tau_M$. De la partie à basse température, nous tirons

$$\Delta H_0^* = 17.000 \text{ cal/mole}$$

et de la partie haute température

$$-V_v = -800 \text{ cal/mole}.$$

Du point d'intersection des deux droites (à $1/T = 3,13 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$, ou $t = 46^\circ\text{C}$) où les deux processus de relaxation sont égaux

$$P_M \Delta \omega_M^2 \tau_M = \frac{P_M}{T_{2M}}$$

nous tirons le rapport du temps de relaxation électronique de l'ion Dy^{+++} au temps de vie du complexe

$$\frac{T_{1e}}{\tau_M} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ } (t = 46^\circ\text{C}).$$

Nous n'avons aucun renseignement sur chacun de ces temps. En supposant $10^{-8} < \tau_M < 10^{-6} \text{ s}$, nous avons $5 \cdot 10^{-13} < T_{1e} < 5 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ ce qui correspond à des temps de vie et de relaxation possibles. Dans ces conditions

$$A \ll 5 \cdot 10^4, 5 \cdot 10^5 \text{ c/s, et } K_2 \gg 0,25 \text{ ou } 5 \cdot 10^{-3}.$$

Holmium, Erbium, Thulium et Ytterbium

Ce sont les quatre terres rares les plus lourdes qui donnent un déplacement paramagnétique très faible. Ces déplacements ne varient pas avec la température et les élargissements de raie sont faibles.

En nous reportant au paragraphe IV.2.c, nous considérerons que chaque ion possède dans sa deuxième sphère d'hydratation deux ions chlore.

Le facteur de concentration a alors pour valeur:

$$P_M = \frac{2[\text{Ln}]}{[\text{Cl}^-]_t} = \frac{2 \cdot 1}{4} = \frac{1}{2}.$$

Pour chacun de ces quatre ions nous calculons la constante d'interaction A (tableau I).

Nous constatons que ces constantes d'interaction sont nettement moins élevées que celles relatives aux autres ions de la série.

Tableau I

Constantes d'interaction A (c/s) relatives aux complexes (Cl-H_o), (Cl-Er), (Cl-Tm), et (Cl-Yb) calculées à partir des déplacements.

	J	g	$\Delta H/H$	A (c/s)
H _o	8	1,25	$(1 \pm) \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^3$
Er	15/2	1,2	$(0,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^3$
Tm	6	1,67	$(1 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^4$
Yb	7/2	1,143	$(1 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^4$

Cette série de mesures de la largeur et de la position de la raie de RMN de Cl³⁵ en solution avec les terres rares nous a permis d'observer un phénomène semblable à celui décelé par LEWIS sur l'O¹⁷, et de l'attribuer à la même «interaction de configuration». L'anomalie que représente le déplacement paramagnétique des quatre dernières terres rares s'explique par le changement de la structure de la solution comme le suggère le travail de Brady. La RMN ne donne que deux informations, qui ne sont pas toujours suffisantes pour déterminer toutes les caractéristiques des ions et des complexes formés.

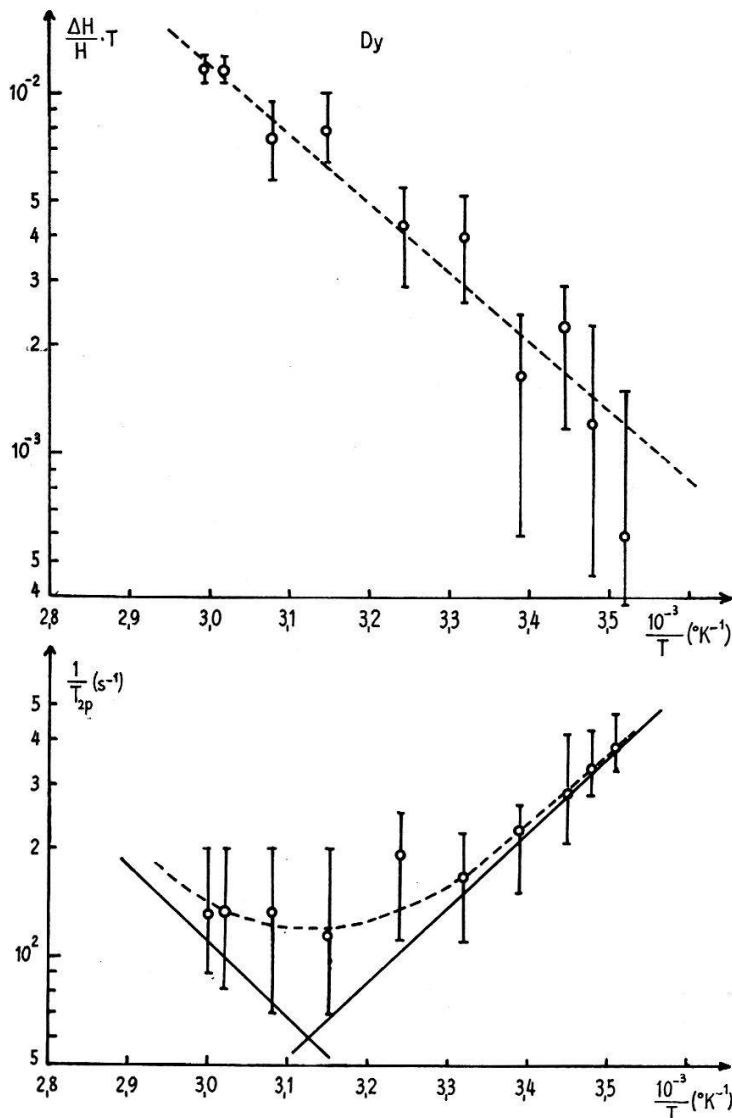


Figure 12

$\Delta H/H$ et $1/T_{2p}$ de Cl³⁵ en solution molaire de DyCl₃ en fonction de l'inverse de la température.

Tableau II
Résumé des principaux résultats obtenus.

	<i>S</i>	<i>g</i>	<i>K_n</i>	<i>W_n</i> (cal/mole)	<i>T_{1e}</i> (s)	<i>V_v</i> (cal/mole)	<i>A</i> (c/s) (cal/mole)	<i>ΔH₀*</i> (cal/mole)	<i>ΔS₀*</i> (u.e) divers
Mn ⁺⁺	5/2	2							<i>K₁(A/ħ)² = 3,7 · 10⁷</i>
Cr ⁺⁺⁺	3/2	2							<i>V_c = 4,400 cal/mole</i>
Co ⁺⁺ {CoCl ₂	3/2	2,8 ^{b)}	<i>k₁ = 0,17^{e)}</i>	<i>W₁ = 2,500</i>					<i>τ_M = 4 · 10⁻⁷</i>
Co ⁺⁺ {CoCl _n	3/2	2,3 ^{c)}	<i>k₂ ~ 9 · 10⁻⁴</i>	<i>W₃ = 800</i>	<i>5 · 10⁻¹³ b)</i>	<i>6,700</i>	<i>~1,2 · 10⁷</i>		<i>τ_M < 10⁻⁸</i>
<hr/>									
<i>J</i>									
Ce ⁺⁺⁺	5/2	0,857	<i>k₁ = 1,25^{a)}</i>				<i>2,5 · 10⁵</i>		
Pr ⁺⁺⁺	4	0,8						<i>τ_M < T_{1e}</i>	2,000
Nd ⁺⁺⁺	9/2	0,732							6,800
Sm ⁺⁺⁺	5/2	0,285							2,000
Eu ⁺⁺⁺	0	1,5							
Gd ⁺⁺⁺	7/2	2	<i>k₂ < 1</i>						
Tb ⁺⁺⁺	6	1,5							
Dy ⁺⁺⁺	15/2	1,373	<i>k₂ > 0,25</i>						
Ho ⁺⁺⁺	8	1,25	<i>k₂ > 5 · 10⁻³</i>						
Er ⁺⁺⁺	15/2	1,2							
Tm ⁺⁺⁺	6	1,67							
Yb ⁺⁺⁺	7/2	1,143							
<hr/>									
a) « Stability Constants » [30]				b) LUZ [33]	c) HOLM [32]	d) BLOEMBERGEN [7]	e) ZELTMANN [40]		

V. Conclusion

Nous avons entrepris cette étude de RMN de Cl³⁵ en solution avec des ions paramagnétiques, pour rechercher les interactions qui s'exercent entre le noyau chlore et les ions magnétiques. Elles sont dues principalement à la structure covalente des liaisons qui unissent le chlore à l'ion en formant un complexe.

Résumons dans le tableau II l'ensemble de nos résultats numériques.

Nous avons vu avec l'exemple du cobalt qu'il est possible, grâce à la RMN, de distinguer les deux complexes principaux présents dans la solution, le rose octaédrique et le bleu tétraédrique: le premier induisant un taux de relaxation du chlore proportionnel au carré de la fréquence, le deuxième par l'intermédiaire de l'interaction de contact donnant un taux de relaxation dépendant du temps de relaxation électrique de l'ion cobalt.

L'exemple du déplacement de la raie de RMN du chlore par les terres rares nous confronte avec un autre phénomène, celui de l'évolution de la structure du complexe en solution en fonction du numéro atomique des lanthanides. Le signe du déplacement dépend directement de la polarisation de l'ion paramagnétique, de façon tout-à-fait analogue à celle observée pour la RMN de O¹⁷ des solutions d'ions terres rares, ou pour le déplacement de Knight de l'aluminium des composés intermétalliques LnAl₂. Quand ce signe se renverse pour les quatre dernières terres rares, c'est que la nature du complexe chloré a changé.

Ces problèmes très intéressants de la formation de complexes chlorés en solution – et que l'on pourrait étendre à d'autres séries de complexes – ne peuvent pas être entièrement élucidés par la résonance magnétique nucléaire seule, mais cette technique apporte une contribution très précieuse à l'étude de ces questions à côté de celles de la spectrophotométrie, des rayons X et des méthodes habituelles de recherches des complexes chimiques en solution.

Remerciements

Ce travail a été entièrement fait dans le laboratoire de MM. les professeurs PETER et BÉNÉ de l'Institut de physique expérimentale de l'Université de Genève.

Je tiens à remercier ici tout particulièrement M. le professeur M. PETER qui m'a accueillie dans son groupe, m'a donné toutes les facilités possibles pour la poursuite de cette étude et m'a orientée sur ce sujet, M. le professeur G. BÉNÉ qui n'a cessé de m'encourager, M. le professeur R. LACROIX avec qui j'ai eu plusieurs entretiens fructueux, M. le professeur B. SUSZ qui s'est vivement intéressé à ce travail et M. JØRGENSEN du «Cyanamid European Laboratory» de Genève pour ses suggestions et la documentation abondante qu'il m'a remise.

Cette étude a été subventionnée par le Fonds National Suisse de la Recherche scientifique.

Bibliographie

- [1] N. BLOEMBERGEN, thèse Leiden 1948.
- [2] W. C. DICKINSON and N. BLOEMBERGEN, Phys. Rev. 79, 179 (1950).
- [3] A. W. NOLLE and L. O. MORGAN, J. Chem. Phys. 26, 642 (1957).
- [4] L. O. MORGAN and A. W. NOLLE, J. Chem. Phys. 31, 365 (1959).
- [5] R. HAUSSER and G. LAUKIEN, Z. Phys. 153, 394 (1959).

- [6] R. A. BERNHEIM, T. H. BROWN, H. S. GUTOWSKY and D. E. WOESSNER, *J. Chem. Phys.* **30**, 950 (1959).
- [7] N. BLOEMBERGEN and L. O. MORGAN, *J. Chem. Phys.* **34**, 342 (1961).
- [8] T. J. SWIFT and R. E. CONNICK, *J. Chem. Phys.* **37**, 307 (1962).
- [9] N. B. LEWIS, J. A. JACKSON, J. F. LEMONS and H. TAUBE, *J. Chem. Phys.* **36**, 694 (1962).
- [10] V. JACCARINO, B. T. MATTHIAS, M. PETER, H. SUHL and J. H. WERNICK, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 251 (1960).
- [11] J. E. WERTZ, *J. Chem. Phys.* **24**, 484 (1956).
- [12] H. S. GUTOWSKY and C. H. HOLM, *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956).
- [13] H. M. McCONNEL, *J. Chem. Phys.* **28**, 430 (1958).
- [14] H. S. GUTOWSKY, D. W. McCALL and C. P. SLICHTER, *J. Chem. Phys.* **21**, 279 (1953).
- [15] H. M. McCONNEL and R. E. ROBERTSON, *J. Chem. Phys.* **29**, 1361 (1958).
- [16] S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER and H. EYRING, *The Theory of Rate Process*, McGraw-Hill Book Company Inc. (New York, London 1941).
- [17] S. A. AL'TSHULER and K. A. VALIEV, *J.E.T.P.* (URSS) **35**, 947 (1958) (translation: Soviet Phys. *JETP* **8**, 661 (1959)).
- [18] J. V. ACRIVOS, *J. Chem. Phys.* **36**, 1097 (1962).
- [19] J. M. ROCARD, *Arch. Sci., Genève* **9**, 237 (1956).
- [20] C. MANUS, thèse Lausanne 1956.
- [21] T. DREISCH, W. TROMMER, *Z. Phys. Chem. B* **27** (1937).
- [22] L. E. ORGEN, *J. Chem. Phys.* **23**, 1004 (1955).
- [23] C. J. BALLHAUSEN and C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.* **9**, 397 (1955).
- [24] F. A. COTTON, D. L. M. GOODGAME and M. GOODGAME, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4690 (1961).
- [25] KATZIN and GEHERT, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5465 (1950).
- [26] W. J. MOORE, E. A. GOOTMAN and P. C. YATES, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 198 (1955).
- [27] R. A. ROBINSON and J. B. BROWN, *Proc. Roy. Soc. New Zealand* **77**, 1 (1948).
- [28] D. B. CHESNUT, *J. Chem. Phys.* **33**, 1234 (1960).
- [29] F. BARBALAT-REY, M. PETER, G. J. BÉNÉ, *Helv. phys. Acta* **40**, 788 (1967).
- [30] *Stability Constants* (The Chemical Society, London 1958).
- [31] W. D. HORROCKS, R. H. FISCHER, J. R. HUTCHISON and G. M. LA MAR, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2436 (1966).
- [32] R. H. HOLM and F. A. COTTON, *J. Chem. Phys.* **31**, 788 (1959).
- [33] Z. LUZ and S. MEIBOOM, *J. Chem. Phys.* **40**, 2686 (1964).
- [34] J. H. VAN VLECK, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press (London 1932).
- [35] R. C. SHULMAN and V. JACCARINO, *Phys. Rev.* **108**, 1219 (1957).
- [36] G. W. BRADY, *J. Chem. Phys.* **33**, 1079 (1965).
- [37] E. M. LARSEN, *Transitional Metals*, Benjamin Inc. (1965).
- [38] C. K. JØRGENSEN, *Kgl. Danske Videnska Mat. Fys. Medd.* **30**, n° 22 (1956).
- [39] L. O. MORGAN, *J. Chem. Phys.* **38**, 2788 (1963).
- [40] A. H. ZELTMANN, N. A. MATWIYOFF and L. O. MORGAN, *J. Phys. Chem.* **72**, 121 (1968).