

Štúdium paramagnetických monohydrátov $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) pomocou jadrovej magnetickej rezonancie

Kamila Jelšovská¹ a Eva Boldžárová²

*Study of Paramagnetic Monohydrates $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$)
by Nuclear Magnetic Resonance*

Nuclear magnetic resonance (NMR) of protons of crystallization water in isomorphous paramagnetic monohydrates $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Me} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ is studied in the present paper. Several physically important parameters characterizing the studied substances were derived from the NMR spectra. In this paper we analysed the dependences of the NMR second moment M_2 on the magnitude of the external magnetic field induction B_r and the temperature. The proton NMR spectra in paramagnetic hydrates have an asymmetric form caused by the anisotropy of the local magnetic field acting on resonating nuclei and their second moments, M_2 , depend linearly on the square of the external magnetic field B_r . The parameters M_{20} (the part of the second moment M_2 which corresponds to the nuclear dipole-dipole interactions) and α which characterize nuclear dipole-dipole interactions of protons and paramagnetic ions, respectively, are derived from experimentally obtained dependences of M_2 vs B_r^2 . The measurements were performed at the room temperature. Calculations were realized using the approximation where two nearest neighbour ions Me^{2+} to each water molecule are considered. The temperature dependence of the second moment, which was realised in the temperature range 123-313 K, was more informative than the field one. Besides the individual dependences $M_2(T)$ measured at f_{r1} and f_{r2} we analysed the temperature dependence of the difference $\Delta M_2(T)$. Beside the second moment M_{20} the Curie-Weiss constant θ and the magnetic moment μ_i of paramagnetic ions were determined from the temperature dependences. The parameters θ and M_{20} were determined directly from the experimental data. Some knowledge on the crystalline structure for the studied substance was required for the calculation of the magnetic moment μ_i . By means of the classification of substances according to the Curie-Weiss parameter, the negative value of the temperature parameter θ for all studied monohydrates shows that the studied paramagnetic monohydrates $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) should be antiferromagnetic at the temperatures $T < |\theta|$.

Key words: NMR, hydrates.

Úvod

Jadrová magnetická rezonancia (JMR) protónov kryštalickej vody v paramagnetických a diamagnetických hydrátoch je značne rozdielna. Rozdiely sú zaznamenané jednak v tvare JMR spektier a v ich charakteristikách, ako napr. šírka čiary a druhý moment JMR spektra, ktoré sú silne ovplyvňované magnetickým prostredím absorbujúcich jadier. Aj tepelný pohyb molekúl sa prejaví na tvare a šírke JMR spektra, keďže jadrá spolu so svojim okolím môžu byť v tepelnom pohybe, pričom sa v mieste rezonujúceho jadra môžu vytvárať premenné lokálne magnetické polia. Problematiku tvaru JMR spektra protónov v paramagnetických látkach a jeho druhého momentu riešil v základných aspektoch Kroon (1969), ktorý teoretické výsledky overil na práškových vzorkách $\text{NH}_4\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}(\text{SO}_4)_2$ s rôznymi koncentraciami x paramagnetických iónov Fe. Ale už v prácach Sawatského a Blooma (1962) a (1964) sa autori zamerali na teplotné oblasti, v ktorých môže dôjsť k zmene magnetického usporiadania látky, a to z paramagnetického do antiferomagnetického. V práci Svarel a kol. (1964) bola z teplotnej závislosti šírky čiary JMR spektra nameranej v oblasti veľmi nízkych teplôt určená hodnota Curie-Weissovho teplotného parametra a zároveň boli vypočítané niektoré parametre charakterizujúce kryštalickú štruktúru študovaných hydrátov. Vplyv paramagnetických iónov na tvar a druhý moment JMR spektra bol teoreticky odvodený a experimentálne overený na určitých paramagnetických monohydrátoch v prácach Murína a iní (1981) a (1986). Murín (1986) vychádzal z predpokladu, že efektívny magnetický moment paramagnetického iónu v zlúčenine sleduje Curie-Weissov zákon.

Tento článok sa zaoberá JMR štúdiom paramagnetických monohydrátov typu $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ a Cu^{2+}) v teplotnej oblasti 123-313 K a v oblasti rezonančných frekvencií 10,45-30,0 MHz.

Teoretická časť

Tvar JMR spektra je úplne určený celkovým magnetickým poľom pôsobiacim na rezonujúce jadrá, ktoré tvorí vonkajšie magnetické pole, lokálne polia od susedných jadier a v prípade paramagnetík aj lokálne polia od paramagnetických iónov či atómov v skúmanej vzorke. V prípade silných vonkajších magnetických polí, kde $B_r \gg B_{\text{lok}}$, je pre JMR spektrum rozhodujúca zložka lokálneho magnetického poľa rovnobežná s vonkajším

¹ RNDr. Kamila Jelšovská, CSc., Katedra fyziky FEI, Technická univerzita v Košiciach, Park komenského 2, 04102 Košice

² RNDr. Eva Boldžárová, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice
(Recenzované v roku 2000)

magnetickým poľom. U paramagnetických monohydrátov v prvom priblížení možno uvažovať o systéme protónov kryštalickej vody ako o kvázi-izolovanom systéme protónových dvojíc uložených v kryštáli. Hodnota celkového magnetického poľa pôsobiaceho na protónovú dvojicu môže byť vyjadrená súčtom

$$B = B_r + B_d^{(i)} + B_d^{(n)} \quad , \quad (1)$$

kde $B_r = 2\pi f_r / \gamma$ je indukcia vonkajšieho magnetického poľa, pričom f_r je rezonančná frekvencia a γ je gyromagnetický pomer jadra. $B_d^{(i)}$ je indukcia magnetického poľa tvoreného paramagnetickými iónmi a $B_d^{(n)}$ je indukcia dipolárneho magnetického poľa tvoreného protónmi rovnakého typu. Podľa Kroona (1969), Murína (1986) a Jeľšovskej a Murína (1989) možno potom druhý moment JMR spektra pre polykryštalické hydráty vyjadriť v jednoduchšom tvare

$$M_2 = A B_r^2 / (T - \theta)^2 + M_{20} \quad , \quad (2)$$

kde

$$A = (\mu_0 / 4\pi)^2 (\mu_i^4 / 9k^2) (4/45) [A_1^2 + 3(A_2^2 + B_1^2 + B_2^2 + B_3^2)] \quad . \quad (3)$$

Parametre A_1, A_2, B_1, B_2, B_3 , a C závisia na konfigurácii paramagnetických iónov a rezonujúceho jadra, ktoré možno vypočítať na základe štruktúrnych údajov o monohydrátoch podľa Kroona (1969). Rovnica (2) vyjadruje závislosť druhého momentu JMR spektra na indukcii vonkajšieho magnetického poľa a na teplote. Pre izolované protónové dvojice môže byť hodnota druhého momentu M_{20} zodpovedajúca jadrovým dipól-dipólovým interakciám vyjadrená rovnicou

$$M_{20} = (9/5) (\mu_0 \mu_p / 4\pi r_p^3)^2 \quad . \quad (4)$$

V rovniciach (1, 2) sme nezapočítali hodnotu $M_2^{(dem)}$, zodpovedajúcu pôsobeniu demagnetizačného poľa na vzorku, pretože je v našom prípade zanedbateľná. Experimentálne zistené hodnoty druhého momentu M_2 , namerané buď pri konštantnej teplote v závislosti na indukcii poľa B_r alebo naopak, t.j. pri konštantnej indukcii v závislosti na teplote u študovaných paramagneických monohydrátov sledujú teoretickú závislosť danú rovnicou (2). Takto možno určiť časť druhého momentu M_{20} , vyjadrujúcu dipól-dipólové interakcie medzi protónmi, ale aj magnetický moment paramagnetického iónu μ_i a Curie-Weissov teplotný parameter θ , keď poznáme štruktúrne parametre A_i, B_i z rovnice (3).

Okrem jednotlivých závislostí druhých momentov M_2 JMR spektier na teplote, nameraných pri dvoch rôznych rezonančných frekvenciách (teda aj indukciách magnetického poľa), bolo zaujímavé analyzovanie teplotnej závislosti rozdielu druhých momentov $\Delta M_2 = M_2(B_{r2}) - M_2(B_{r1})$, ktorú sme upravili do lineárneho tvaru

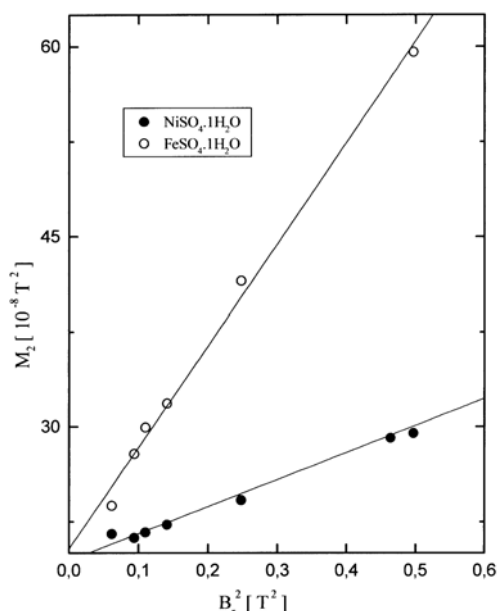
$$(\Delta M_2)^{-1/2} = (T - \theta) / [A(B_{r2}^2 - B_{r1}^2)]^{1/2} \quad . \quad (5)$$

Experimentálna časť

Monohydráty $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$) boli vyrobené v Lacheme Brno a monohydráty $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Co}$ a Cu) boli vytvorené na Katedre organickej chémie PF UPJŠ v Košiciach. Vzorky boli lisované do tvaru valca o priemere 8 mm a výške 10 mm a po dve boli zatavené do tenkostennej skúmavky. Závislosť druhého momentu na indukcii magnetického poľa bola nameraná pri izbovej teplote (293 K), pri rôznych rezonančných frekvenciách: 13,02 MHz (0,306 T); 14,11 MHz (0,331 T); 15,97 MHz (0,375 T); 21,19 MHz (0,498 T); 28,0 MHz (0,681 T) a 30,0 MHz (0,705 T). Teplotné závislosti druhých momentov väčšiny monohydrátov boli namerané iba pri jednej rezonančnej frekvencii $f_{r1} = 14,11$ MHz na širokočiarovom NMR spektrometri RJa 2301 resp. pri dvoch rezonančných frekvenciách $f_{r1} = 14,11$ MHz a $f_{r2} = 30,0$ MHz v prípade monohydrátov $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ v teplotnej oblasti od 123 do 313 K. Merania pri frekvenciách 28, 0 MHz a 30,0 MHz boli urobené na Univerzite A. Mickiewicza v Poznani. Experimentálne podmienky pri meraní pri rezonančnej frekvencii $f_{r1} = 14,11$ MHz boli volené nasledovne: magnetické pole spektrometra bolo menené lineárnym posuvom konštantnou rýchlosťou 10 $\mu\text{T s}^{-1}$ v intervale $\pm 3\text{mT}$ okolo indukcie vonkajšieho magnetického poľa, napätie v.f. generátora malo hodnotu $U_{vf} = 4,5$ V, časová konštanta fázového detektora bola $\tau = 5\text{s}$, amplitúda nízkofrekvenčného modulačného poľa bola maximálne $1,4 \times 10^{-4}$ T. Pri meraniach pri frekvencii $f_{r2} = 30,0$ MHz boli volené tieto experimentálne podmienky: rýchlosť posuvu poľa bola $8,75 \mu\text{T s}^{-1}$; šírka pomalej modulácie bola $105,02 \times 10^{-4}$ T na 370 mm; časová konštanta $\tau = 10$ s; modulačné pole $B_m = 1,45 \times 10^{-4}$ T. Druhé momenty boli určené z experimentálnych spektier s presnosťou $\pm 5\%$.

Diskusia a výsledky

Protónové JMR spektrá paramagnetických monohydrátov $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) sa vyznačujú výraznou asymetriou, spôsobenou anizotropnou zložkou lokálneho poľa paramagnetických iónov. Centrálna časť spektier, okrem prípadu $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, je v oblasti vyšších teplôt trochu zdeformovaná prítomnosťou voľnej vody, obsiahnutej vo vzorke vo forme vlhkosti. Vlhkosť vyjadrená úzkou zložkou spektra má zanedbateľný vplyv na veľkosť druhého momentu. Spektrá merané pri rovnakej teplote a pri rôznych frekvenciách sú tvarom navzájom podobné, ale líšia sa v šírke. Závislosť parametrov lokálnych magnetických polí paramagnetických iónov na teplote a indukcii vonkajšieho magnetického poľa sa prejavuje aj v zmene šírky čiary. Experimentálne sa ukázalo, že šírka čiary s rastúcou teplotou klesá a s rastúcou indukciou magnetického poľa rastie.



Parametre charakterizujúce magnetické interakcie medzi paramagnetickými iónmi Me^{2+} ($\text{Me} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) a protónmi kryštalickej vody v monohydrátoch $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ boli odvodené zo závislosti druhého momentu M_2 JMR spektier na indukcii magnetického poľa a na teplote. Závislosť druhého momentu na druhej mocnine indukcie magnetického poľa pre vybrané monohydráty je znázornená na obr.1. V rámci experimentálnych chýb je to závislosť lineárna,

Obr.1. Závislosť druhého momentu M_2 na druhej mocnine B_r pri izbovej teplote $T=293$ K.

Fig1. The dependence of the second moment on the square of B_r at room temperature $T=293$ K.

kde M_{20} , hodnota celkového druhého momentu zodpovedajúca jadrovým dipól-dipólovým interakciám, bola určená extrapoláciou k $B_r^2=0$. Čiara preložená experimentálnymi hodnotami je daná rovnicou (2), v tvare $M_2 = \alpha \cdot B_r^2 + M_{20}$. Vypočítané hodnoty α a M_{20} sú uvedené v tab. 1.

Tab.1. Parametre charakterizujúce závislosť druhého momentu M_2 na indukcii magnetického poľa pre $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pri teplote 293 K.

Tab.1. Parameters characterising the dependence of the second moment M_2 on the field magnetic induction for monohydrates $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at the temperature 293 K.

Monohydrát	α [10^{-8}]	M_{20} [10^{-8} T^2]
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,27	20,19
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	21,40	19,40
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	80,15	21,10
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	68,20	20,85
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	112,90	20,19

Tab.2. Parametre charakterizujúce teplotnú závislosť druhého momentu M_2 pre $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ z meraní pri $f_r = 14,1$ MHz.

Tab.2. Parameters characterising the temperature dependence of the second moment M_2 for $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ from measurements at $f_r = 14,1$ MHz.

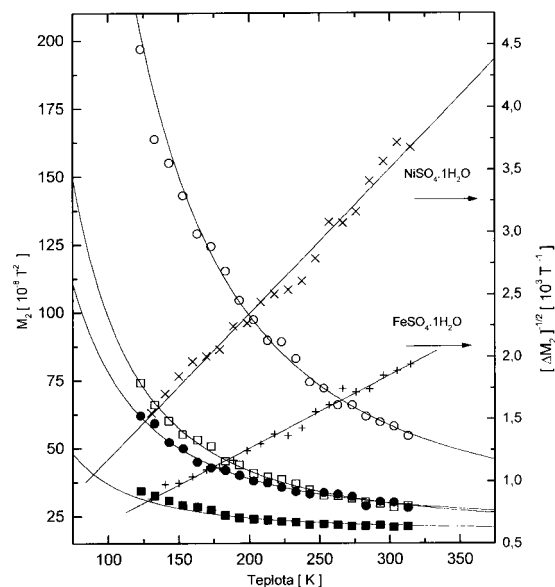
Monohydrát	θ [K]	β [$10^{-8} \text{ T}^2 \text{ K}^2$]	M_{20} [10^{-2} T^2]
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$-3,26 \pm 0,31$	$1,03 \pm 0,043$	$19,15 \pm 1,03$
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$-14,16 \pm 0,12$	$2,41 \pm 0,081$	$18,95 \pm 0,12$
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$-13,60 \pm 0,12$	$7,65 \pm 0,052$	$20,38 \pm 0,04$
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$-12,82 \pm 0,90$	$6,91 \pm 0,098$	$21,96 \pm 0,80$
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$-9,98 \pm 1,07$	$10,75 \pm 0,162$	$21,73 \pm 1,30$

Tab.3. Parametre charakterizujúce závislosť druhého momentu M_2 na teplote a indukcii magnetického poľa.

Tab.3. Parameters characterising the dependence of the second moment M_2 on the temperature and field magnetic induction.

Monohydrát	θ [K]	A [10^{-2} K^2]	M_{20} [10^{-8} T^2]
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-22	7,648	$21,80 \pm 0,65$
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-13	2,026	$19,56 \pm 0,95$

Z uvedenej tabuľky vyplýva, že na spektrum protónov kryštalickej vody najviac pôsobí ión Mn^{2+} a najmenej ión Cu^{2+} . Na základe rovnice (2) môžeme parameter α zapísať ako $A \cdot (T - \theta)^{-2}$. Na jeho numerický výpočet musia byť známe ďalšie veličiny, a to magnetický moment μ_i paramagnetického iónu, Curie-Weisssov parameter θ a štrukturálne parametre A_i a B_i .



Obr. 2. Teplotná závislosť druhého momentu M_2 a $[\Delta M_2]^{1/2}$ monohydrátov $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (●, ○) a $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (■, □) namerané pri $B_{r1} = 0,331 \text{ T}$ (●, ■) a $B_{r2} = 0,705 \text{ T}$ (○, □)
 Fig. 2. The temperature dependences of the second moment M_2 and $[\Delta M_2]^{1/2}$ for monohydrates $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (●, ○) and $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (■, □) measured at $B_{r1} = 0,331 \text{ T}$ (●, ■) and $B_{r2} = 0,705 \text{ T}$ (○, □)

Závislosť ΔM_2 môže byť linearizovaná a umožňuje určiť parametre A a θ na základe rovnice (5). Jej priebeh je na obr. 2. Parametre, charakterizujúce teplotnú závislosť týchto látok, sú uvedené v tab.3.

Z JMR analýzy teplotných závislostí bolo zistené (pozri tab. 2 a 3), že všetky študované paramagnetické monohydráty $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) majú hodnotu Curie-Weisssovoho parametra zápornú. Podľa klasifikácie magnetických látok (Reeves, 1969) to znamená, že v oblasti teplôt $T < |\theta|$ sú tieto monohydráty antiferomagnetické.

JMR metódou možno určiť aj hodnotu magnetického momentu μ_i paramagnetických iónov Me^{2+} v látke $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pokiaľ sú známe štrukturálne parametre A_i , B_i a C . Tieto parametre môžeme získať z kryštalografických údajov o študovaných látkach. Študované paramagnetické monohydráty $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) sú štrukturálne izomorfné aj s diamagnetickým monohydrátom $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kryštalizujú v monoklinickej sústave s veľmi blízkymi parametrami, čo potvrdili aj experimenty difraktometrom DRON 2.0 s goniometrom GUR 5, ktoré boli realizované na Ústave geotechniky SAV v Košiciach. Monohydrát $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kryštalizuje v triklinickej sústave. Ak neuvažujeme určité malé rozdiely medzi prácami autorov Oswald (1965) I, II, Pistorius (1960), sú jednotní v určení koordinačného okolia Me^{2+} iónov a molekuly H_2O . Okolie atómov pri Me^{2+} je oktaedrické, tvorené dvoma atómami O_w a štyrmi atómami O_s , ktoré náležia grupám SO_4^{2-} . Každá molekula kryštalickej vody má tetraedrické okolie, tvorené dvoma Me^{2+} iónmi a dvoma atómami O_s . Keďže žiadna citovaná práca neudáva presnú polohu vodíkov, predpokladali sme, že vodíkové atómy ležia na spojniciah $\text{O}_w - \text{O}_{S1}$ a $\text{O}_w - \text{O}_{S2}$. Podľa Le Fur a kol. (1957), rovina $\text{H} - \text{O}_w - \text{H}$ je kolmá k rovine $\text{Me}_1 - \text{O}_w - \text{Me}_2$, pričom prienik oboch rovín delí uhol $\text{Me}_1 - \text{O}_w - \text{Me}_2$ na polovicu. Vzdialenosti $\text{O}_w - \text{H}$ a uhol väzby $\text{H} - \text{O}_w - \text{H}$ nie sú presne určené, preto sme ich aproximovali hodnotami danými pre voľné molekuly vody: vzdialenosť $\text{O}_w - \text{H} = 0,097 \text{ nm}$ a uhol $\text{H} - \text{O}_w - \text{H} = 109,5^\circ$ až po hodnoty dané prácami Oswalda (1965) I, kde sa väzbové para-

Tab.4. Štrukturálne údaje pre monohydráty $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
 Tab.4. Structural data for monohydrates $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Monohydrát	a [nm]	b [nm]	c [nm]	β	Me-O _w [nm]	Me-H [nm]	γ
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,689 ₇	0,767 ₆	0,762 ₅	117° 45'	0,218	0,264	9,2°
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,717 ₃	0,724 ₆	0,772 ₈	119° 02'	0,194	0,220	84,8°
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,684 ₉	0,757 ₉	0,747 ₃	117° 57'	0,206	0,252	91,61°
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,709 ₃	0,756 ₉	0,776 ₃	118° 33'	0,220	0,265	93,5°
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,684 ₉	0,757 ₉	0,747 ₃	117° 57'	0,206	0,261	92,9°
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,713 ₉	0,762 ₉	0,749 ₁	118° 18'	0,225	0,270	94,1°

metre pre molekuly vody v tuhých látkach môžu modifikovať: vzdialenosť O_w-H sa môže meniť od 0,098 nm do 0,103 nm a uhol väzby $H-O_w-H$ od 107^0 do 112^0 . Do výpočtov sme zobrali vzdialenosť $O_w-H = 0,1$ nm a uhol väzby $\eta = H-O_w-H = 109,5^0$, ktorá patrí pravidelnému oktaedru. Vzdialenosti $Me-O_w$, $Me-H$, ako aj uhol γ medzi Me_1-H-Me_2 sme určili vo vhodne zvolenej lokálnej súradnicovej sústave a sú tiež uvedené v tab.4.

Z týchto údajov sme určili (podrobnejšie v prácach Murín, 1981 a Jelšovská, Murín, 1989) parametre lokálneho magnetického poľa A_i , B_i a C a potom na základe rovnice (3) aj hodnoty magnetického momentu μ_i paramagnetického iónu Me^{2+} v paramagnetických látkach $MeSO_4 \cdot 1H_2O$. Výsledky sú uvedené v tab.5, kde $\mu_B = 0,9273 \times 10^{-23} \text{ JT}^{-1}$ je Bohrov magnetón.

Tab.5. Magnetické momenty μ_i iónov Me^{2+} v $MeSO_4 \cdot 1H_2O$ a) z teplotných závislostí M_2 meraných pri jednej frekvencii $f_{r1} = 14,1$ MHz, b) meraných pri dvoch frekvenciách $f_{r1} = 14,1$ a $f_{r2} = 30$, MHz.

Tab.5. Magnetic moments μ_i of ions Me^{2+} in the $MeSO_4 \cdot 1H_2O$ a) from temperature dependences measured at one frequency $f_{r1} = 14,1$ MHz, b) measured at two frequencies $f_{r1} = 14,1$ MHz and $f_{r2} = 30$ MHz.

Monohydrát	a) μ_i [μ_B]	b) μ_i [μ_B]
$MnSO_4 \cdot 1H_2O$	$5,80 \pm 0,02$	-
$FeSO_4 \cdot 1H_2O$	$5,04 \pm 0,02$	5,25
$CoSO_4 \cdot 1H_2O$	$5,05 \pm 0,02$	-
$NiSO_4 \cdot 1H_2O$	$3,59 \pm 0,03$	3,49
$CuSO_4 \cdot 1H_2O$	$2,23 \pm 0,02$	-

Záver

NMR štúdium paramagnetických monohydrátov typu $MeSO_4 \cdot 1H_2O$ ($Me = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$) poskytuje možnosť pozorovania JMR jadier 1H za súčasnej možnosti modifikácie paramagnetických vlastností, ktoré vyvolávajú zmeny charakteru interakcií medzi 1H a dvojmocným Me^{2+} iónom kovu. Dosiagnuté výsledky majú praktický význam v poskytnutí metodiky pre štúdium iných, hlavne prírodných látok, napr. zeolitov, obsahujúcich paramagnetické ióny, feromagnetické prímеси a kryštalickú vodu.

Literatúra

- JELŠOVSKÁ, K. & MURÍN, J. 1989. Proton nuclear magnetic resonance in paramagnetic $NiSO_4 \cdot 1H_2O$. *Czech J. Phys.*, 1989, B39, p. 1161.
- KROON, J.D. 1969. The NMR line shape in paramagnetic materials. *Philips Res. Rep.*, 1969, 15, p. 501.
- LANDOLT-BORNSTEIN, 1966. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Vol.2, Springer-Verlag.
- Le FUR, Y., COING-BOYAT, J. & BASSI, G. 1962. Structure des sulfates monohydrates, monocliniques, des métaux de transition $MSO_4 \cdot H_2O$ ($M=Mn, Fe, Co, Ni, et Zn$). *C. R. Acad. Sci. Paris* 1962, C262, p. 532.
- MURÍN, J., OLČÁK, D., ORAVCOVÁ, J., RÁKOŠ, M. & JELŠOVSKÁ, K. 1981. Proton NMR of isomorphous paramagnetic and diamagnetic monohydrates $MeSO_4 \cdot 1H_2O$ ($Me=Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}$ and Mg^{2+}). *Czech. J. Phys.*, 1981, B31, p. 313.
- MURÍN, J. 1986. Study of temperature variation of NMR spectra in monohydrates $FeSO_4 \cdot 1H_2O$ and $MgSO_4 \cdot 1H_2O$. *Czech. J. Phys.*, 1986, B 36, p. 551.
- OSWALD, H.R. 1965. Über die Bindung der Wassermolekul in den Verbindungen $Me^{II}SO_4 \cdot 1H_2O$ und $Me^{II}SeO_4 \cdot 1H_2O$: I. Strukturuntersuchungen ($Me^{II} = Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Mn$). *Helv. Chim. Acta*, 1965, 48, p. 590 I.
- OSWALD, H.R. 1965. Über die Bindung der Wassermolekul in den Verbindungen $Me^{II}SO_4 \cdot 1H_2O$ und $Me^{II}SeO_4 \cdot 1H_2O$: II. Infrarotspektrographische und kernmagnetische Resonanz ($Me^{II} = Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Mn$). *Helv. Chim. Acta*, 1965, 48, p. 600 II.
- PISTORIUS, CWFT 1960. Crystallographic properties of $CuSO_4 \cdot H_2O$ and $ZnSO_4 \cdot H_2O$. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1960, 69, p. 570 I.
- REEVES, L.W. 1969. *Progress in Nuclear Magnetic Spectroscopy*, 1969, Vol. 4, Chap. 3.
- SAWATZKI, E. & BLOOM, M. 1962. The paramagnetic and antiferromagnetic phase transition in $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. *Physics Letters*, 1962, Vol.2, No 1, p.28.
- SAWATZKI, E. & BLOOM, M. 1964. Proton resonance in paramagnetic and antiferromagnetic $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. *Canadd. Phys.*, 1964, 42, p. 657.
- SVAREL, S. & SKJEVEAND, S.M. 1979. Proton resonance and structure of nickel hexamine chloride. *J. Magn. Resonance*, 1979 34, p. 97.