

peraturen bei Wiederbelastung eine ausgeprägte untere Streckgrenze. In Abb. 2 zeigt Kurve a das Spannungs-Dehnungsdiagramm einer Nickelprobe im Ausgangszustand, Kurve b nach unmittelbarer Wiederbelastung und Kurve c nach Auslagerung von zwei Stunden bei 200 °C.

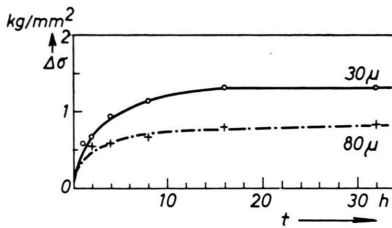


Abb. 3. Zunahme von  $\Delta\sigma$  (Differenz zwischen der nach Auslagerung bestimmten unteren Streckgrenze und der im vorangehenden Verformungsversuch erreichten Fließspannung) bei Nickelproben verschiedener Kristallitgrößen in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei 200 °C.

### Untersuchungen des Overhauser-Effekts in Lösungen freier Radikale mittels Wendeleitung

Von K. H. HAUSSER und F. REINHOLD

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,  
Institut für Chemie, Heidelberg

(Z. Naturforsch. 16 a, 1114—1116 [1961]; eingeg. am 12. August 1961)

Bei der Sättigung der Elektron-Spin-Resonanz (ESR) führt die Relaxation der Elektronen infolge der Wechselwirkung zwischen den Elektronen-Spins und den Kern-Spins zu einer erheblichen Erhöhung der Kernpolarisation. Es zeigte sich, daß dieser zuerst von OVERHAUSER<sup>1</sup> für Metalle angegebene Effekt eine allgemeine Eigenschaft paramagnetischer Systeme ist<sup>2</sup>. Zwischen den Spins der ungepaarten Elektronen und den Kern-Spins sind verschiedene Arten der Wechselwirkung möglich<sup>3</sup>, die zu unterschiedlicher Größe und Vorzeichen der Kernpolarisation führen. In den von uns untersuchten Systemen besteht zwischen den Elektronen-Spins der freien Radikale und den Protonen des Lösungsmittels eine magnetische Dipol-Dipol-Kopplung, die zu einer Kernpolarisation

$$\langle I_z \rangle = I_0 \left( 1 - \frac{1}{2} f s \left| \gamma_e / \gamma_k \right| \right) \quad (1)$$

führt, wobei  $I_0$  die Kernpolarisation im Temperaturgleichgewicht,  $\gamma_e$  und  $\gamma_k$  das magnetogyrische Verhältnis der Elektronen- bzw. Kern-Spins,  $s$  den Sättigungsparameter der ESR und  $f \leq 1$  einen Zahlenfaktor be-

3. Mit anwachsender Alterungszeit nimmt die Anhebung der Streckgrenze bei konstanter Auslagerungstemperatur zu und erreicht nach ca. 25 Std. einen von der Kristallitgröße abhängigen Endwert. Der sich einstellende Endwert nimmt mit steigender Auslagerungstemperatur zu. Abb. 3 gibt die Alterung der unteren Streckgrenze von Nickelproben unterschiedlicher Kristallitgröße bei 200 °C wieder. Die  $\Delta\sigma$ -Werte geben die Spannungsdifferenzen zwischen der Fließspannung am Ende des Fließbereiches und der auftretenden unteren Streckgrenze nach verschiedenen langen Alterungszeiten wieder.

4. Durch Verformung einer Probe bestimmter Kristallitgröße bis zum Ende des Fließbereiches, anschließende Alterung und mehrmalige Wiederholung dieses Vorganges können bei Wahl geeigneter Alterungszeiten Streckgrenzanhebungen über 100% erreicht werden.

Sämtliche Verformungen erfolgten in einer POLANYI-Apparatur mit lichtoptischer bzw. elektrischer Kraftanzeige.

deutet, der der Tatsache Rechnung trägt, daß ein Teil der Spin-Gitter-Relaxation der Protonen ohne Beteiligung der Radikal-Elektronen-Spins erfolgen kann. Experimentell konnte eine solche dynamische Kernpolarisation von verschiedenen Autoren<sup>4</sup> gefunden werden; die meisten dieser Untersuchungen sind wohl aus experimentellen Gründen in niedrigen Magnetfeldern ( $H_0 < 100$  Gauß) durchgeführt worden.

Wir haben die Kernpolarisation der Protonen des Lösungsmittels (Benzol) in Lösungen der Radikale 1,3-Bisdiphenyl-2-phenyl-allyl (BPA) und 2,4,6-Triphenyl-phenoxy (TPPO) untersucht mit dem Ziel, Informationen über die Relaxationsmechanismen der Elektronen- und Kern-Spins zu erhalten.

### Experimentelles

Zur Sättigung der ESR diente ein Klystron (English Electric Valve Co., Typ K 350) mit einer maximalen Leistung von 1,2 Watt und einer Frequenz von ca. 8800 MHz. Dementsprechend betrug die magnetische Feldstärke  $H_0$  3440 Gauß und die Resonanzfrequenz der Protonen 13,365 MHz. Zum Nachweis der kernmagnetischen Resonanz (KMR) wurde eine Doppel-T-Brücke und als HF-Generator eine Frequenzdekade (XUD von Rohde und Schwarz) benutzt. Das Magnetfeld wurde in der bei der hochauflösenden KMR üblichen Weise langsam durchfahren und das Signal auf dem Oszillographen beobachtet.

Eine Schwierigkeit besteht darin, daß die Meßprobe zur Messung der KMR von einer Empfangsspule um-

<sup>1</sup> A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. **92**, 411 [1953].

<sup>2</sup> F. BLOCH, Phys. Rev. **93**, 944 [1954]; A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. **94**, 768 [1954]; J. KORRINGA, Phys. Rev. **94**, 1388 [1954].

<sup>3</sup> A. ABRAGAM, Phys. Rev. **98**, 1729 [1955].

<sup>4</sup> A. ABRAGAM, J. COMBRISSEON u. I. SOLOMON, C. R. Acad. Sci., Paris **245**, 157 [1957]; L. H. BENNET u. H. C. TORREY, Phys. Rev. **108**, 499 [1957]; E. ALLAIS, C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 2123 [1958]; A. LANDESMAN, C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 1538 [1958].



geben sein muß und gleichzeitig in dem zur Sättigung der ESR notwendigen Mikrowellenfeld, also im allgemeinen in einem Hohlraumresonator, angeordnet sein muß. Durch die Empfangsspule wird der Feldverlauf im Hohlraumresonator gestört und der Gütefaktor  $Q$  erheblich herabgesetzt. Wir haben diese Schwierigkeit umgangen, indem wir an Stelle eines Hohlraumresonators als Schaltelement eine Wendelleitung (vgl. Anmerkung<sup>5</sup>) verwendet haben, die gleichzeitig als Empfangsspule für die KMR dient. Die Anordnung des Mikrowellentails ist in Abb. 1, die Wendelleitung und ihre Ankopplung in Abb. 2 in größerem Maßstab dargestellt.

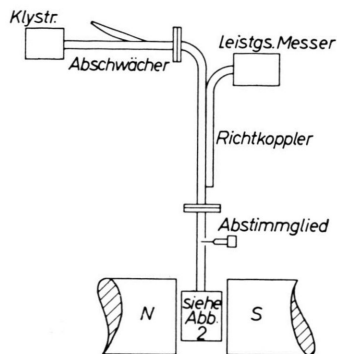


Abb. 1. Anordnung des Mikrowellentails.

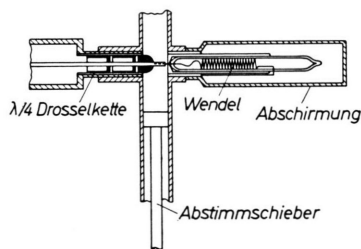


Abb. 2. Anordnung der Wendelleitung.

Die Wendelleitung besteht aus 20 Windungen eines 0,5 mm dicken Drahtes; ihr innerer Durchmesser beträgt 3 mm. Sie konnte so an den Wellenleiter angepaßt werden, daß die reflektierte Mikrowellenenergie kleiner als ein Prozent war. Das Abfließen von Mikrowellen in die Koaxialleitung zur Doppel-T-Brücke wird durch die  $\lambda/4$ -Mikrowellendrosselkette verhindert.

### Ergebnisse und Diskussion

Unsere Untersuchungen erstreckten sich auf Lösungen im Konzentrationsbereich von  $10^{-3}$  bis  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l (ca.  $5 \cdot 10^{17}$  bis  $3 \cdot 10^{19}$  Spins/cm<sup>3</sup>). Bei den verdünnten benzolischen Lösungen konnten wir keinen merklichen OVERHAUSER-Effekt beobachten, bei höheren

Konzentrationen erhielten wir eine deutliche Schwächung des Absorptionssignals und im günstigsten Fall eine Signalumkehr.

Eine Lösung von  $10^{-2}$  Mol/l BPA in Benzol z. B. ergab eine Intensität des umgekehrten Signals von  $\langle I_z \rangle / I_0 = 0,7$ .

Frühere Untersuchungen<sup>6</sup> hatten gezeigt, daß die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  der ESR und damit der Sättigungsparameter

$$s = \frac{\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2)$$

stark vom gelösten molekularen Sauerstoff abhängen. Wir haben deshalb dieselbe Lösung nach Entfernen des Sauerstoffs untersucht. Das Ergebnis zeigt Abb. 3, in der die Kernpolarisation  $\langle I_z \rangle / I_0$  als Funktion der Mikrowellenleistung aufgetragen ist. Ein ähnliches Verhalten ergab sich auch bei anderen Konzentrationen und bei TPPO.

Dieser starke Einfluß des Sauerstoffs auf die Kernpolarisation dürfte zwei Ursachen haben. Einmal werden die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  der Elektronenspins in verdünnter Lösung durch den Sauerstoff um etwa eine Größenordnung verkürzt<sup>6</sup> und infolgedessen nach Gl. (2) bei gleicher  $H_1$ -Feldstärke geringere Sättigung erreicht. Außerdem liefert die Wechselwirkung mit den Sauerstoffmolekülen einen Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxationszeit der Protonen des Lösungsmittels<sup>7</sup> und verkleinert damit den Zahlenfaktor  $f$ <sup>8</sup>. Wegen dieser doppelten Wirkung des gelösten Sauerstoffs ist dessen großer Einfluß bei verdünnten Radikallösungen verständlich. Es ist jedoch überraschend, daß auch in Lösungen, deren Radikalkonzentration diejenige der O<sub>2</sub>-Moleküle um mehr als eine Größenordnung übertrifft, der experimentell gefundene Einfluß des Sauerstoffs so groß ist.

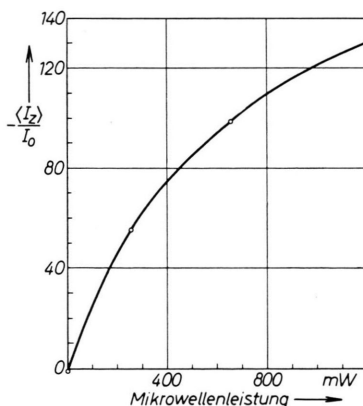


Abb. 3. Kernpolarisation  $\langle I_z \rangle / I_0$  als Funktion der Mikrowellenleistung.

<sup>5</sup> F. N. H. ROBINSON, persönliche Mitteilung.

<sup>6</sup> K. H. HAUSSE, Naturwiss. 47, 251 [1960]; C. R. du 9<sup>e</sup> Coll. Ampère, Pisa 1960.

<sup>7</sup> Die O<sub>2</sub>-Konzentration in luftgesättigtem Benzol ist nach Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, ca.  $1,7 \cdot 10^{-3}$

Mol/l; die gemessene Spin-Gitter-Relaxationszeit der Protonen beträgt 2,7 sec, in O<sub>2</sub>-freiem Benzol 19 sec.

<sup>8</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961, S. 369.

Der für  $s=1$  erreichte Grenzwert der Kurve der Abb. 3 wird nach Gl. (1) nur durch den Zahlenfaktor  $f$  bestimmt, während die Steilheit des Anstiegs der Kurve sowohl durch  $s$  als auch durch  $f$  bestimmt werden. Auf diese Weise ist im Prinzip eine experimentelle Bestimmung beider Größen möglich, jedoch ist dazu eine wesentlich höhere Mikrowellenleistung erforderlich. Außerdem ist in den von uns untersuchten Radikalen die Linienbreite infolge nicht aufgelöster Hyperfein-

struktur wesentlich größer als die maximal erreichte  $H_1$ -Feldstärke, so daß mit zunehmender Mikrowellenleistung immer mehr Hyperfeinstrukturniveaus gesättigt werden und dadurch der Kurvenverlauf in Abb. 3 bestimmt wird. Weitere Untersuchungen an anderen Systemen sind im Gange.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

### Elektronenspinresonanzspektren negativer Radikationen stickstoffhaltiger Heterocyclen

Von K. MARKAU und W. MAIER

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft,  
Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 16 a, 1116—1118 [1961]; eingeg. am 5. August 1961)

Während die ESR-Spektren der durch Einwirkung von Alkalimetallen auf aromatische Kohlenwasserstoffe entstehenden negativen Radikationen recht gut untersucht sind, findet man bisher nur wenige Arbeiten über die entsprechenden Ionen heterocyclischer Verbindungen<sup>1, 2</sup>. Da die fünfgliedrigen Ringe bei der üblichen Behandlung mit Na bzw. K nur diamagnetische Ionen bilden, haben wir die einfachste sechsgliedrige heterocyclische Verbindung, das Pyridin  $C_5H_5N$ , untersucht und dessen Radikalsalz durch Umsetzen mit flüssiger Na-K-Legierung in wasser- und sauerstofffreiem Tetrahydrofuran dargestellt (Einwaagekonzentrationen ca.  $10^{-3}$  Mol/l, Radikalkonzentration wesentlich geringer; mehrstündige Reaktionsdauer, daher keine Linienverbreiterung durch nichtumgesetzte Substanz anzunehmen). Die blaue Lösung des Radikalsalzes färbt sich unter Luftabschluß nach einiger Zeit gelb; bei höherer Ausgangskonzentration fallen braune Flocken aus. Die gelben Lösungen werden ebenfalls an der Luft entfärbt, und die blaue Farbe kann durch vorsichtiges Belüften zurückerhalten werden. Wir vermuten daher, daß es sich hierbei um höhere (diamagnetische) Ladungsstufen des Pyridins handelt, die bei Verringerung der Elektronenkonzentration durch den Wasserdampf der Luft reversibel entladen werden.

Das ESR-Spektrum des  $(C_5H_5N)^-$  sollte aus 54 Linien mit einem maximalen Intensitätsverhältnis von 1 : 4 bestehen. Das erhaltene Spektrum (Abb. 1 a) zeigt jedoch *mehr* Linien (die Schultern in Abb. 1 a sind reproduzierbar) und das Intensitätsverhältnis zwischen schwächster und stärkster Linie beträgt etwa 1 : 100.

Außerdem ist die Existenz einer zentralen Linie höchster Intensität (vgl. Abb. 1 a) unvereinbar mit einer Hyperfeinaufspaltung, an der ein einzelnes Proton (4-Stellung) beteiligt ist. Da das beobachtete Spektrum also nicht dasjenige des  $(C_5H_5N)^-$  sein kann und da die chemische Analyse des blauen Na-Salzes ein Verhältnis von 2 Pyridin : 1 Na ergeben hat<sup>3</sup>, versuchen wir, das Spektrum als das eines einfach geladenen Pyridin-Doppelmoleküls  $(C_5H_5N)_2^-$  mit auf beide Pyridinteile gleichmäßig verteilter Spindichte zu interpretieren.

Eine wesentliche Beteiligung des K-Kernspins an den Aufspaltungen kann dabei ausgeschlossen werden, da andernfalls wegen des halbzahligen K-Kernspins (3/2) keine Zentrallinie auftreten dürfte. Die Protonen- und die Stickstoff-Aufspaltungen lassen insgesamt  $5 \times 5 \times 5 \times 3 = 375$  Linien erwarten. Die Komponenten der von den beiden Stickstoffkernen verursachten Quintett-Aufspaltung müßten dabei ein Intensitätsverhältnis von 1 : 2 : 3 : 2 : 1 zeigen. Für die Quintetts der jeweils vier  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wasserstoffe sind Intensitäten von 1 : 4 : 6 : 4 : 1 und für die durch die beiden  $\gamma$ -Wasserstoffe hervorgerufenen Triplets ein Verhältnis von 1 : 2 : 1 zu erwarten.

Das Spektrum der Abb. 1 a läßt sich als die Überlagerung eines 1 : 2 : 3 : 2 : 1-Quintetts mit dem Aufspaltungsparameter 3,6 Gauß (N-Aufspaltung) und zweier 1 : 4 : 6 : 4 : 1-Quintetts ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Wasserstoffe) mit den Aufspaltungsparametern 2,3 Gauß und 0,5 Gauß vollständig erklären. Abb. 1 b zeigt das auf dieser Basis berechnete Halbspektrum, das mit dem beobachteten gut übereinstimmt. Daß die für die  $\gamma$ -Wasserstoffe zu erwartende Tripletaufspaltung nicht nachgewiesen werden konnte, möchten wir ihrer Kleinheit zuschreiben, die sie in der Linienbreite der Abb. 1 a verschwinden läßt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß das beobachtete Spektrum auch als das des (4,4'-Dipyridin)<sup>+</sup>-Ions interpretiert werden könnte. Obwohl das Vorliegen von Dipyridin-Ionen von EMMERT<sup>3</sup> bereits vermutet worden ist, scheint uns diese Erklärung doch sehr unwahrscheinlich.

<sup>1</sup> K. KUWATA, T. OGAWA u. K. HIROTA, Bull. Chem. Soc. Japan 34, 291 [1961]. Die Verfasser beobachteten ein ESR-Signal von Pyridin und Acridin mit Na in Tetrahydrofuran, aber es gelang ihnen aus unbekannten Gründen nicht, eine Hyperfeinstruktur aufzulösen.

<sup>2</sup> K. H. HAUSSE (private Mitteilung) beobachtete das ESR-Signal des (Phenazin)<sup>+</sup>- und des (Phenazin·H<sub>2</sub>)<sup>+</sup>-Ions mit vollständig aufgelöster Hyperfeinstruktur.

<sup>3</sup> B. EMMERT, Chem. Ber. 50, 31 [1917].