

# Elektronenspinrelaxation in Flüssigkeiten: Eine quantitative Bestimmung der Wirkung von molekular gelöstem Sauerstoff

Von W. MÜLLER-WARMUTH

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. **18 a**, 1001–1007 [1963]; eingegangen am 19. Juni 1963)

Der auf das Vorhandensein von molekularem Sauerstoff in Flüssigkeiten zurückzuführende Relaxationsanteil wird mit Hilfe einer Doppelresonanzmethode quantitativ bestimmt. Dazu wurden das Relaxationsverhalten von zwei chemisch beständigen freien Radikalen in wäßrigen und benzolischen Lösungen studiert und meßbare Mengen von Sauerstoffmolekülen in Lösung gegeben. Die durch die magnetischen Sauerstoffmomente verursachte Spin-Gitter-Relaxationsrate erweist sich der  $O_2$ -Konzentration proportional, der Radikalkonzentration umgekehrt proportional und um ein bis zwei Größenordnungen stärker als man auf Grund des einfachen Modells einer unregelmäßigen translatorischen Relativbewegung der Wechselwirkungspartner erwarten sollte.

Flüssigkeiten, die in Kontakt mit Luft stehen, enthalten in geringen Mengen molekular gelösten Sauerstoff. Seit längerer Zeit weiß man, daß dieser durch sein magnetisches Moment die magnetischen Kern- und Elektronenspinresonanzspektren in Flüssigkeiten stark beeinflusst. Während der Einfluß auf die Kernrelaxation schon frühzeitig auch quantitativ untersucht wurde<sup>1</sup>, hat man sich über die Wirkung auf die Elektronenspinrelaxation erst in den letzten Jahren Gedanken gemacht, die aber rein qualitativer Art sind. So wurde insbesondere auf die Bedeutung des gelösten Sauerstoffes für die Linienbreite von hochaufgelösten Elektronenspinresonanzspektren in Lösung hingewiesen<sup>2</sup>. Zur Erzielung höchster Auflösung muß der Sauerstoff deshalb sorgfältig aus der Flüssigkeit entfernt oder sein Eindringen von vornherein vermieden werden. Neben der linienverbreiternden Wirkung fiel besonders der Einfluß des Sauerstoffes bei Untersuchungen der dynamischen Kernpolarisation in Flüssigkeiten durch OVERHAUSER-Effekt<sup>3</sup> auf. Dabei liefert die Wechselwirkung der Kernmomente mit dem Sauerstoffmoment einen zusätzlichen Relaxationsmechanismus für die Flüssigkeitskerne, der sich in einer Verkleinerung der Polarisation auswirkt. Was aber mehr interessiert, ist der Einfluß auf das Sättigungsverhalten der Elektronenspins. Überrascht hat uns hier – wie auch bei den Linienverbreiterungen – die Größe des Effekts, die über der einer einfachen Abschätzung liegt. Dadurch wurde die Vermutung nahegelegt, daß der Einfluß des Sauerstoffes auf die Elektronenspin-

relaxation von paramagnetischen Zentren in der Lösung nicht einfach wie der auf die Kernrelaxation durch magnetische Dipolwechselwirkungen und translatorische Diffusion erklärt werden kann. Aus diesem Grunde wurden quantitative Bestimmungen des Relaxationsanteils der Sauerstoffmoleküle an der Elektronenspinrelaxation freier Radikale in Lösung durchgeführt. Aus den Ergebnissen sollte auf den Mechanismus geschlossen werden: Ob die Relaxation infolge  $O_2$ -Gehalts durch rein magnetische Wechselwirkungen zusammen mit der Flüssigkeitsbewegung erklärt werden kann, ob chemische Prozesse mitwirken oder ein anderer Mechanismus vorliegt.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Radikale ausgewählt, die chemisch sehr beständig gegenüber Sauerstoff sind: Triphenyl-phenoxy und Kaliumnitrosodisulfonat. Als Lösungsmittel fanden Benzol und Wasser Verwendung. Der Sauerstoffgehalt wurde durch Einstellung des  $O_2$ -Partialdruckes in der Gasphase über der Flüssigkeit systematisch variiert und die Relaxationszeiten gemessen. Dazu diente die in einer früheren Arbeit<sup>4</sup> beschriebene Sättigungsmethode mittels der dynamischen Kernpolarisation der Lösungsmittelprotonen. Indikator für die Messung ist dabei die bei der Anregung von elektronischen Übergängen vergrößerte Lösungsmittel-Protonenresonanz. Auf diese Weise können bei guter Empfindlichkeit Spin-Gitter-Relaxationszeiten bis herab zu etwa  $10^{-9}$  sec selbst von inhomogen verbreiterten Linien bestimmt werden.

<sup>1</sup> G. CHIAROTTI, G. CHRISTIANI u. L. GIULOTTO, *Nuovo Cim.* **1**, 863 [1955].

<sup>2</sup> K. H. HAUSER, *Naturwiss.* **47**, 251 [1960].

<sup>3</sup> W. MÜLLER-WARMUTH, *Z. Naturforsch.* **15 a**, 927 [1960].

<sup>4</sup> J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, *Z. Naturforsch.* **17 a**, 1011 [1962].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Für die Vergrößerung der Polarisierung der Lösungsmittelkerne (gyromagnetisches Verhältnis  $\gamma_L$ ) gegenüber dem Gleichgewichtswert  $P_0$  gilt im stationären Zustand, wenn  $\gamma_S = g \mu_B / \hbar$  (positive Konstante) das gyromagnetische Verhältnis der paramagnetischen Zentren bedeutet ( $\mu_B$  BOHR'SCHES MAGNETON)

$$\frac{P}{P_0} = 1 - \varrho f s \frac{\gamma_S}{\gamma_L} = 1 - F s. \quad (1)$$

$\varrho$  ist für Dipol-Dipol-Kopplung und genügend schnelle Relativbewegung von Protonen und Elektronen in der Flüssigkeit gleich  $1/2$  zu setzen.  $f$  hängt davon ab, einen wie großen Anteil die Wechselwirkung mit den Elektronen an der Gesamtkernrelaxation ausmacht. Alle hier interessierenden Eigenschaften der Elektronenspinrelaxation sind in dem „Sättigungsparameter“  $s$  enthalten. Für ein vollständig aufgelöstes Hyperfeinstrukturspektrum, das durch Kopplung des ungepaarten Elektrons an magnetische Atomkerne im eigenen Molekül zustande kommt, läßt sich schreiben <sup>4</sup>

$$s = \sum_{(ik)} \frac{\sigma_{ik} g(\omega - \omega_{ik})}{1 + \sigma_{ik} g(\omega - \omega_{ik})} h(\omega_{ik}) \quad (2)$$

mit  $\sigma_{ik} \equiv 4 \pi \gamma_S^2 H_1^2 T_1^{ik} |(m_i | S_x | m_k)|^2$

und  $\sum_{(ik)} h(\omega_{ik}) = 1.$

$g(\omega - \omega_{ik})$  ist die normierte Linienformfunktion mit dem Maximum  $g(0) = T_2^{ik} / \pi$ , die zu einer dem Übergang vom  $k$ -ten Niveau (magnetische Quantenzahl  $m_k$ ) zum  $i$ -ten Niveau ( $m_i$ ) entsprechenden Resonanzlinie gehört. Es bedeuten weiter:  $2 H_1$  die Amplitude des magnetischen Hochfrequenzfeldes, mit dem diese Elektronenresonanz in  $x$ -Richtung angeregt wird (konstantes Magnetfeld in  $z$ -Richtung),  $T_1^{ik}$  die zu diesem Übergang gehörende Spin-Gitter-Relaxationszeit und  $h(\omega_{ik})$  einen Gewichtungsfaktor, der von dem speziellen Relaxationsmechanismus und der Arbeitsfrequenz abhängt. Die Voraussetzungen für (2) sind bei einem der benutzten freien Radikale erfüllt.

Das andere Radikal – Triphenyl-phenoxy – besitzt ein kompliziertes Hyperfeinstrukturspektrum, das bei unseren Experimenten nur unvollständig oder überhaupt nicht aufgelöst ist. Für diesen Fall kann ein mittleres  $T_1$  und ein mittleres  $T_2$  der Einzellinien bestimmt werden. Man macht keinen zu

großen Fehler, wenn man für die nicht aufgelösten Einzellinien eine LORENTZ-Form ansetzt. Dann ergibt sich für den bezüglich der Frequenz maximalen Wert von  $s$  <sup>4</sup>

$$s = (\sigma/\pi) \tau / \sqrt{1 + (\sigma/\pi) \tau} \quad (3)$$

mit  $\sigma \approx 4 \pi \gamma_S^2 H_1^2 T_1 |(m_i | S_x | m_k)|^2.$

$\tau$  ist ein zeitliches Maß für die Halbwertsbreite oder genauer gesagt für das 2. Moment der meßbaren Umhüllenden des nicht aufgelösten Spektrums. Bei vernachlässigbarer Sättigung ( $\sigma T_2 \ll 1$ ) und vernachlässigbarer Austauschwechselwirkung läßt sich angeben

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_i (A_i^2 / \hbar^2) n_i I_i(I_i + 1)} + \frac{1}{T_2} = \frac{A'}{\hbar} + \frac{1}{T_2}. \quad (4a)$$

$A'/\hbar$  bedeutet das 2. Moment der unter diesen Voraussetzungen meßbaren Linie ( $A_i$  Hyperfeinkopplungskonstante des ungepaarten Elektrons mit  $n_i$  äquivalenten Kernen mit Spin  $I_i$ ). Der Elektronenaustausch (Austauschfrequenz  $\omega_e$ ) verschmälert die Umhüllende durch Ausmitteln von lokalen Feldern an den Kernorten, durch Sättigung wird sie verbreitert <sup>5</sup>

$$\frac{1}{\tau} = \frac{A'^2 / \hbar^2}{A' / \hbar + \omega_e} + \frac{1}{T_2} \sqrt{1 + \frac{\sigma}{\pi} T_2}. \quad (4b)$$

## Experimente

Zur Bestimmung des durch den Sauerstoff hervorgerufenen Relaxationsanteils wurden die Relaxationszeit des Radikals unter vollständigem Ausschluß von  $O_2 - (T_1)_R$  – und die Relaxationszeiten  $T_1$  bei Zugabe einer bekannten Zahl von  $O_2$ -Molekülen gemessen:

$$\frac{1}{(T_1)_{O_2}} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{(T_1)_R}. \quad (5)$$

Alle Lösungen wurden zunächst in einer reinen Stickstoffatmosphäre hergestellt, anschließend wurden durch Einstellung eines  $O_2$ -Partialdruckes bestimmte Mengen Sauerstoff hinzugegeben. Das dann im Gleichgewicht gelöste Sauerstoffvolumen wurde aus Tabellenwerten des BUNSENSCHEN Löslichkeitskoeffizienten berechnet <sup>6</sup>. Dieser beträgt bei 20 °C für Benzol 0,204 und für Wasser 0,0309 und gibt das auf Normalbedingungen reduzierte  $O_2$ -Volumen an, das in einer Volumeneinheit Flüssigkeit gelöst ist, wenn der  $O_2$ -Partialdruck 760 Torr ist. Hieraus berechnet sich die Zahl der pro  $cm^3$  Flüssigkeit gelösten Sauerstoffmoleküle.

<sup>4</sup> J. HAUPT, Dissertation, Mainz 1963 (unveröffentlicht).

<sup>6</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, II. Bd., 2. Teil, Verlag Springer, Berlin 1962, S. 1–20 und 1–74.

Für die Genauigkeit der Messung ist die Reinheit des verwandten Stickstoffes ausschlaggebend. Die in Abb. 1 dargestellte Apparatur diente zur Herstellung der Lösungen. Sie besteht im wesentlichen aus den Reinigungs- und Trockentürmen für den Stickstoff (rechts), den Destillationseinheiten für das Lösungsmittel (Mitte) und den Abfüll- und Gasmischvorrichtungen (links). Für die Befreiung des vorgereinigten Stickstoffes von geringfügigen Sauerstoffbeimengungen zeigte der kurz vorher frisch reduzierte BTS-Katalysator von der Firma BASF die besten Eigenschaften. Vor dem Überdestillieren wurden die Lösungsmittel mehrere Stunden unter ständigem Durchperlen von  $N_2$  im Rückfluß destilliert. Alle Proben wurden zunächst in reiner Stickstoffatmosphäre hergestellt, wobei das vorher abwechselnd ausgepumpte und mit  $N_2$  gefüllte Lösungsgefäß mit der abgewogenen Radikalmasse an die Apparatur angeschlossen ist (A). Danach wurde das Lösungsgefäß verschlossen, abgetrennt, geschüttelt und mit Aufbau B wieder angeschlossen. Nach Pumpen und Einstellung der gewünschten  $N_2$ - und  $O_2$ -Partialdrucke läßt man die Lösung in das vorbereitete Probengefäß laufen (Probenvolumen etwa  $10\text{ cm}^3$ ).

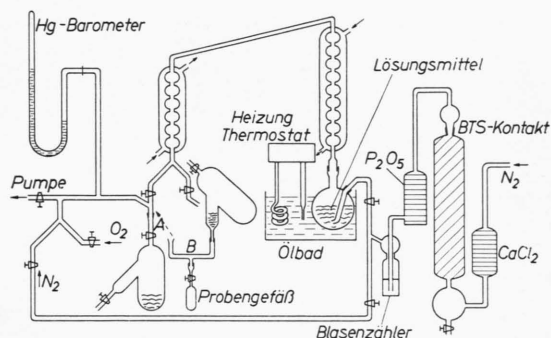


Abb. 1. Glasapparatur zur Herstellung der Lösungen und Einstellung der Partialdrucke in der Gasphase.

Die hochfrequenzspektroskopischen Messungen erfolgten in einem Schwachfeld-Doppelresonanzspektrometer, das zuerst in <sup>3</sup> beschrieben, aber inzwischen von HAUPT wesentlich verbessert wurde <sup>5</sup>. Die Triphenylphenoxyl-Resonanz wurde in einem Magnetfeld von 15,3 Oe untersucht (Protonenresonanz 65,000 kHz, Elektronenresonanz 20–70 MHz mit Maximum bei 44 MHz), die vom Nitrosodisulfonation bei 11,7 Oe (Protonenresonanz 50,000 kHz, Elektronenresonanz um 37,8 MHz). Dem konstanten Magnetfeld war ein schwaches Wechselfeld von etwa 100 Hz überlagert, um mit der Methode der „schnellen Magnetfeldmodulation“ <sup>7</sup> bei möglichst großer Empfindlichkeit Protonenresonanzsignale vom Dispersionstyp zu erhalten, die auf einem Oszillographen mit Bildspeicherung registriert werden können. Gemessen wurde der Vergrößerungsfaktor der Lösungsmittelprotonenpolarisation  $P/P_0$  aus dem Ver-

gleich der Signalamplituden mit und ohne ESR-Anregungen. Zur Bestimmung von  $T_1$  wurde für jede einzelne Probe gemessen:

1.  $P/P_0$  im Maximum der Elektronenresonanz als Funktion starker Hochfrequenzfelder  $H_1$ , um aus dem Verlauf von  $1/(1-P/P_0)$  als Funktion von  $1/H_1^2$  auf  $s=1$  bzw. auf  $s_{ik}=h(\omega_{ik})$  ( $1/H_1 \rightarrow 0$ ) extrapolieren und  $F$  nach (1) bestimmen zu können;

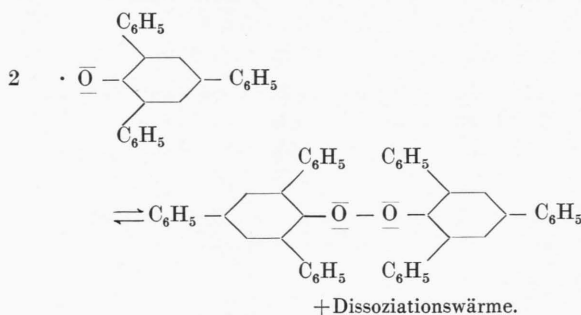
2.  $P/P_0$  im Maximum der Elektronenresonanz für ein bekanntes kleines  $H_1$  mit  $\sigma T_2 \ll 1$  zur Bestimmung von  $\sigma_{ik} g(\omega - \omega_{ik})$  bzw. von  $\sigma \tau$ ;

3.  $P/P_0$  für ein kleines  $H_1$  ( $\sigma T_2 \ll 1$ ) als Funktion der Elektronenresonanzfrequenz, um  $g(\omega - \omega_{ik})$  für (2) bzw.  $\tau$  für (3) zu bestimmen.

Zur Durchführung von 1. diente ein 50 W-Leistungsender, der eine weitgehende Sättigung auch breiter Spektren erlaubt. Für 2. und 3. wurden die Elektronenresonanzen mit Hilfe eines kommerziellen Meßsenders angeregt. Aus 1., 2. und 3. läßt sich nach (2) bzw. (3)  $\sigma$  und daraus  $T_1$  ermitteln.

### Triphenyl-phenoxyl

Dieses zuerst von DIMROTH und Mitarbeitern beschriebene freie Radikal <sup>8</sup> ist in festem Zustand dimerisiert und steht in Lösungen im Gleichgewicht mit seinem Dimeren



Das Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur auf die Seite des Radikals. Um aus der Einwaage (molare Konzentration  $C$ ) die Radikalkonzentration  $C_R$  zu bestimmen, muß der Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{1}{2} C_R / C$$

oder die Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes

$$K = \frac{C_R^2}{C_D} = \frac{4 \alpha^2 C}{1 - \alpha} \sim e^{-Q/RT}$$

bekannt sein ( $C_D$  Konzentration des Dimeren,  $Q$  Dissoziationswärme,  $R = 1,986\text{ cal/Grad Mol}$ ). Dazu wurde die Konzentration des Radikals mit Hilfe

<sup>7</sup> W. MÜLLER-WARMUTH u. P. PARIKH, Z. Naturforsch. **16 a**, 1064 [1961].

<sup>8</sup> K. DIMROTH, F. FALK u. G. NEUGEBAUER, Chem. Ber. **90**, 2058 [1957].

eines Mikrowellen-Elektronenresonanzspektrometers als Funktion der Einwaage und der Temperatur bestimmt. Die Beschreibung dieser Methode, die auch dazu diente, den Radikalgehalt bei verschiedenen  $O_2$ -Konzentrationen zu kontrollieren, erfolgt an anderer Stelle<sup>9</sup>. In Abb. 2 ist das Ergebnis einer Mes-

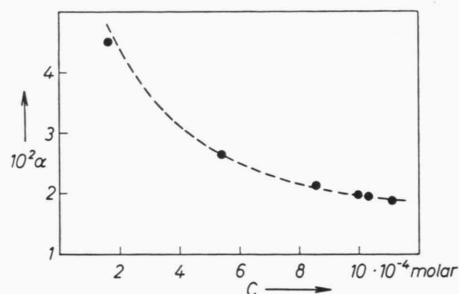


Abb. 2. Dissoziationsgrad von Triphenyl-phenoxy als Funktion der Einwaage-Konzentration.

sung des Dissoziationsgrades für 23 °C dargestellt. Es ergibt sich daraus  $K(23^\circ) = 1,6 \cdot 10^{-5}$ . Die Messung der Temperaturabhängigkeit liefert  $Q = 15$  kcal/Mol. Eine genauere Bestimmung war nicht möglich, da die Radikallösungen bei höheren Temperaturen nicht besonders stabil sind.

Das Elektronenresonanzspektrum besteht aus einer Vielzahl hier nicht aufgelöster Einzellinien. Abb. 3 a zeigt Beispiele für die punktweise Ausmessung der Umhüllenden, die sich über einen weiten Frequenzbereich erstreckt. Es sind hier die Voraussetzungen von (3) und (4) erfüllt. Die Auswertung liefert eine

im untersuchten Bereich ( $C_R = 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$  mol.) konzentrationsunabhängige Relaxationszeit  $(T_1)_R = 4 \cdot 10^{-6}$  sec.

### Kaliumnitrosodisulfonat (Fremysches Salz)

Als zweites Radikal wurde das anorganische  $(SO_3)_2NO^-$ -Ion studiert, um den Effekt bei einem anderen Lösungsmittel zu untersuchen und um freier in der Wahl der Radikalkonzentration zu sein. Dieses Ion liegt in wässriger Lösung quantitativ als Radikal vor und besitzt ein gut aufgelöstes Hyperfeinstrukturspektrum. Der Einfluß einer Anregung von einem der möglichen acht Übergänge auf die Lösungsmittelprotonenpolarisation wurde bereits eingehend studiert<sup>3</sup>. Für die vorliegende Untersuchung diente der Übergang 4-5 ( $F = 3/2$ ;  $m = -3/2 \rightleftharpoons F = 1/2$ ;  $m = -1/2$ ). Die Voraussetzungen von (2) sind erfüllt, die Matrixelemente und  $h(\omega_{ik})$  wurden berechnet und experimentell überprüft<sup>3</sup>:

$$|(m_5 | S_x | m_4)|^2 = d^2/4, \quad h(\omega_{45}) = -\frac{1}{3} \frac{\omega_{45}}{\gamma_S H_0} \frac{4 d^2}{1 + 3 d^2}, \quad (6)$$

$$d^2 = \frac{1}{2} - \frac{x - \frac{1}{2}}{2\sqrt{1 - \frac{2}{3}x + x^2}},$$

$$x = \frac{\gamma_S H_0}{\text{Nullaufspaltungsfrequenz}}.$$

Die Polarisation ist also bei Anregung dieses Überganges positiv, die aufgelöste Linie ist sehr eng (Abb. 3 b) und leicht zu sättigen.

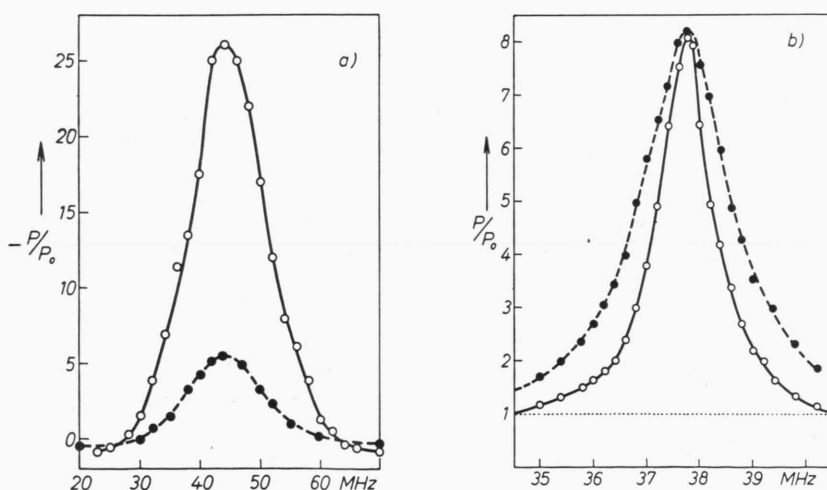


Abb. 3. Beispiele der Ausmessung von  $P/P_0$  zur Bestimmung von  $g(\omega)$  bzw.  $\tau$ . a) Triphenylphenoxy  $3 \cdot 10^{-4}$  molar (durchgezogene Linie: ohne  $O_2$ ,  $H_1 = 0,09$  Gauß; gestrichelte Linie:  $2,5 \cdot 10^{17}$   $O_2$ -Moleküle/cm<sup>3</sup>,  $H_1 = 0,36$  Gauß), b) Nitrosodisulfonat  $8 \cdot 10^{-3}$  molar (durchgezogene Linie: ohne  $O_2$ ,  $H_1 = 0,096$  Gauß; gestrichelte Linie:  $7,8 \cdot 10^{17}$   $O_2$ -Moleküle/cm<sup>3</sup>,  $H_1 = 0,19$  Gauß).

<sup>9</sup> K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Angew. Phys., im



Abb. 4 zeigt die nach (2) und (6) aus den Messungen berechneten Relaxationsraten  $1/(T_1)_R$  in Abhängigkeit von der Konzentration.  $(T_1)_R$  ist hier vom Magnetfeldwert abhängig<sup>3</sup>

$$T_1^{4-5} \sim (1 + 3 d^2)/4 d^2.$$

Der von der Konzentration abhängige Anteil kann durch magnetische Dipolwechselwirkung zwischen den Elektronenspins erklärt werden, der unabhängige Anteil nach<sup>3</sup> durch einen isotropen Elektronenspinrelaxationsmechanismus, auf den weder die Kerne im Molekül noch die des Lösungsmittels Einfluß nehmen.

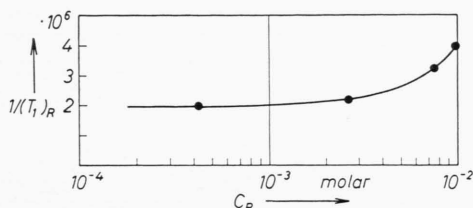


Abb. 4. Meßergebnisse für die Spin-Gitter-Relaxationszeit von Übergang 4—5 in  $(\text{SO}_3)_2\text{NO}^-$  ( $H_0 = 11,7$  Gauß).

#### Wirkung des gelösten Sauerstoffes

Das Ergebnis zeigt Abb. 5. Für jeden Meßpunkt wurden die vorher beschriebenen Einzelmessungen

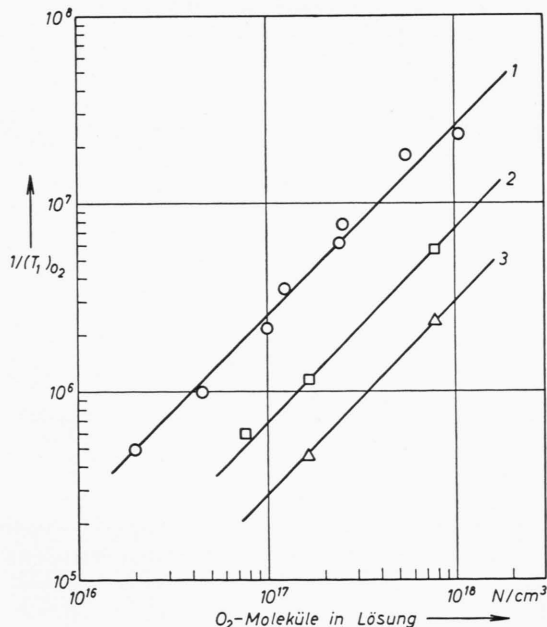


Abb. 5. Der durch den Sauerstoff verursachte Relaxationsanteil in Abhängigkeit von der Konzentration des gelösten  $\text{O}_2$ .

- (1)  $3 \cdot 10^{-4}$ -m.  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{O}$  in Benzol,
- (2)  $2,6 \cdot 10^{-3}$ -m.  $(\text{SO}_3)_2\text{NO}^-$  in Wasser,
- (3)  $8 \cdot 10^{-3}$ -m.  $(\text{SO}_3)_2\text{NO}^-$  in Wasser.

durchgeführt,  $T_1$  ermittelt und daraus nach (5) die Relaxationsraten  $(1/T_1)_{\text{O}_2}$ . Diese erweisen sich proportional der Sauerstoffkonzentration und etwa umgekehrt proportional der Radikalkonzentration. Die Überprüfung der Radikalkonzentration mittels Elektronenresonanz ergab, daß diese bei  $\text{O}_2$ -Zugabe unverändert bleibt.

#### Diskussion

Die Erhaltung der Radikalkonzentration auch bei größeren Sauerstoffkonzentrationen zeigt, daß chemische oder halbchemische Prozesse, bei denen sich der Radikalspin mit einem der Sauerstoffspins paart, auszuschließen sind. Die naheliegendste Vermutung wäre daher, die Relaxation durch magnetische Dipolwechselwirkungen zwischen Radikalspin und Sauerstoffmoment zu erklären, welche durch die Flüssigkeitsbewegung moduliert werden. Es ist sicher nicht sehr falsch, die Bewegungen der gelösten und lösenden Moleküle in der Flüssigkeit durch eine Diffusionsgleichung

$$dW/dt = D \cdot \Delta W \quad (7)$$

zu beschreiben, worin  $W(\mathbf{r}, t)$  die Wahrscheinlichkeit bedeutet, das betreffende Molekül zur Zeit  $t$  bei der Koordinate  $\mathbf{r}$  zu finden. Wir benutzen ferner das Modell, die Bewegung der Moleküle durch eine Diffusion von starren Kugeln mit Radius  $a$  (mittlerer Molekülradius) zu ersetzen und nehmen für die Diffusionskonstante eine Abhängigkeit  $D \sim 1/a$  an. Die Korrelationszeit  $\tau_c$  für eine translatorische Relativbewegung der Moleküle 1 und 2 soll durch

$$\tau_c = d^2/3(D_1 + D_2) \quad (8)$$

definiert sein ( $d \approx a_1 + a_2$  mittlerer minimaler Abstand zwischen den Molekülen). Unter diesen Voraussetzungen kann die Relaxationsrate auf ähnliche Weise berechnet werden wie für den Translationsanteil der Kernrelaxation<sup>10</sup>. Für die Wechselwirkung zwischen einem betrachteten Radikalspin und den effektiven Sauerstoffmomenten  $\mu_{\text{eff}}$  erhält man dann

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_S^2 \mu_{\text{eff}}^2 \left\{ \frac{1}{12} J_0 + \frac{3}{2} J_1 + \frac{3}{4} J_2 \right\}. \quad (9)$$

Die Spektraldichtefunktionen  $J$  können für die Frequenz 0 angesetzt werden, da in unseren nieder-

<sup>10</sup> A. ABRAGAM, Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961, Ch. VIII.

viskosen Lösungen  $\tau_c$  sehr kurz ist und im schwachen Feld alle Resonanzfrequenzen niedrig sind ( $\omega \tau_c \ll 1$ ). Dann gilt<sup>10</sup>

$$J_1 = \frac{32 \pi}{225} \frac{N_{O_2}}{d \cdot (D_1 + D_2)} \text{ sowie } J_0 = 6 J_1 \text{ und } J_2 = 4 J_1.$$

Damit läßt sich (9) unter Berücksichtigung von (8) schreiben

$$\frac{1}{T_1} = \frac{32 \pi}{15} \gamma_S^2 \mu_{\text{eff}}^2 N_{O_2} \frac{\tau_c}{d^3}. \quad (10)$$

Die Größe  $\tau_c/d^3$  wird aus Messungen des durch die Wechselwirkung mit den Elektronenspins verursachten Protonenrelaxationsanteils  $1/T'_{2P}$  abgeleitet. Dieser wurde in den gleichen Lösungen und in demselben Magnetfeld mittels erzwungener transversaler Präzession<sup>11</sup> gemessen und ergab für die gleiche Temperatur

für die benzolischen  $C_6H_2(C_6H_5)_3O$ -Lösungen

$$1/T'_{2P} = 4,2 \cdot 10^{-19} N_R,$$

für die wäßrigen  $(SO_3)_2NO^-$ -Lösungen

$$1/T'_{2P} = 3,0 \cdot 10^{-19} N_R.$$

Wie weitere Untersuchungen zur dynamischen Polarisation und Kernrelaxation zeigten, ist dieser Anteil ebenfalls durch eine Translationsbewegung in der Flüssigkeit zu erklären, da keine Hydratation existiert. Es gilt also eine (10) analoge Beziehung, wobei die entsprechenden magnetischen Momente und Konzentrationen auszutauschen sind. Dann folgt für die benzolischen Lösungen

$$\tau_c/d^3 = 3,5 \cdot 10^{11} \text{ sec/cm}^3,$$

für die wäßrigen Lösungen

$$\tau_c/d^3 = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ sec/cm}^3.$$

Diese Werte beziehen sich auf die Relativbewegung von Lösungsmittel- und Radikalmolekülen. Um sie auf Radikal- und Sauerstoffmoleküle in (10) anwenden zu können, müssen die verschiedenen Molekülgrößen wenigstens näherungsweise berücksichtigt werden. Auf Grund der bekannten Molekülmodelle und auf Grund der Hypothese einer dichtesten Kugelpackung in der Flüssigkeit nehmen wir folgende effektive Radien an:

$$\begin{aligned} a(H_2O) &\approx 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm;} \\ a(\text{Benzol}) &\approx 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm;} \\ a(O_2) &\approx 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm;} \\ a(N\text{-Radikal}) &\approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm;} \\ a(O\text{-Radikal}) &\approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \end{aligned}$$

Dann ergibt sich für die relative  $O_2$ -Radikal-Diffusion

$$\tau_c/d^3 = 2,6 \cdot 10^{11} \text{ (Benzol)}$$

und

$$\tau_c/d^3 = 2,4 \cdot 10^{11} \text{ (H}_2\text{O)}.$$

Selbst wenn die Größenabschätzung der Moleküle wenig genau ist, bleibt der dadurch bedingte Fehler klein. Mit diesen Werten und  $\mu_{\text{eff}} = 2,8 \mu_B$  (magnetisches Moment des Gasmoleküles) liefert (10)

$$1/T_1 = 3,6 \cdot 10^{-13} N_{O_2} \text{ bzw. } 1/T_1 = 3,3 \cdot 10^{-13} N_{O_2},$$

Relaxationsraten, die nach Abb. 5 um ein bis zwei Größenordnungen zu niedrig sind.

Hieraus und aus der starken Abhängigkeit von der Radikalkonzentration kann gefolgert werden, daß (10) den gemessenen Relaxationsanteil nur zum kleineren Teil erklärt. Die experimentellen Daten aus Abb. 5

$$(1/T_1)_{\text{Exp}} = 4,7 \cdot 10^6 N_{O_2}/N_R$$

bzw.

$$(1/T_1)_{\text{Exp}} = 1,3 \cdot 10^7 N_{O_2}/N_R$$

könnten dagegen mit einem anderen Modell in Einklang gebracht werden, das zwar physikalisch weniger naheliegend erscheint, aber die Abhängigkeit und das Verhältnis der Relaxationsraten in Benzol und Wasser zueinander richtig wiedergibt. Die Stärke der Relaxation ändert sich nämlich wesentlich, wenn man eine längere Verweilzeit des  $O_2$ -Moleküls in nächster Nähe des Radikals annimmt, als sie durch die Korrelationszeit der Flüssigkeitsbewegung gegeben ist. In diesem Fall würden beide Wechselwirkungspartner zeitweise gemeinsam in der Flüssigkeit rotieren. Für einen solchen Mechanismus gilt ebenfalls (9), aber die Spektraldichtefunktionen sind anders. Wenn man mit ähnlichen Argumenten und unter ähnlichen Voraussetzungen die Relaxationszeit berechnet, erhält man hier

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4}{3} \frac{\gamma_S^2 \mu_{\text{eff}}^2}{b^6} \tau_c^{\text{Rot}} \cdot \frac{N_{O_2}}{N_R} \quad (11)$$

( $b$  = fester Abstand zwischen den wechselwirkenden Momenten,  $\tau_c^{\text{Rot}} \approx \frac{1}{3} \tau_c$ ). Wegen der starken Abhängigkeit von  $b$  wird diese Abschätzung aber weniger genau als die des Translationsanteiles. Der Minimalwert von  $b$  ist  $b \approx d$ . Mit den vorher benutzten Zahlenwerten liefert (11) dann

$$1/T_1 = 0,9 \cdot 10^8 N_{O_2}/N_R$$

bzw.

$$1/T_1 = 2,6 \cdot 10^8 N_{O_2}/N_R.$$

Daß diese Werte zu groß sind, fällt wegen der  $b^{-6}$ -Abhängigkeit nicht zu sehr ins Gewicht (man kann

<sup>11</sup> J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **17 a**, 405 [1962].

$b > d$  annehmen). Dafür geben sie das Verhältnis der drei Meßkurven in Abb. 5 zueinander richtig wieder, ohne aber zwingend dieses Modell zu fordern.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die vorliegenden Messungen ganz allgemein Rückschlüsse auf die Wirkung von molekular gelöstem Sauerstoff auf die Elektronenspinrelaxation in Flüssigkeiten zulassen, daß aber die für die Relaxations-

stärke verantwortlichen Mechanismen komplizierter sind als man erwarten sollte.

Für die Bereitstellung des Sauerstoffradikals bin ich Herrn Privatdozent Dr. R. C. SCHULZ vom Organisch-Chemischen Institut der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn GÖKÇE BİNGÖL danke ich für die gewissenhafte Ausführung eines großen Teils der Messungen mit dem Doppelresonanzspektrometer.