

Abb. 2 b zeigt das Bild einer mit einem 10-mal kleineren Kondensator bei derselben Spannung in einem Strahl aus kondensiertem Stickstoff erzeugten Entladung. Die Periode war hier ungefähr  $5 \cdot 10^{-7}$  sec. Die Leuchterscheinung ist räumlich noch schärfer begrenzt als in Abb. 2 a. Auch beim Wasserstoff ergeben sich mit dem kleineren Kondensator räumlich schärfer begrenzte Leuchterscheinungen. Sie lieferten jedoch mit der ver-

wendeten Kamera keine für die Wiedergabe im Druck geeigneten Bilder.

Es soll versucht werden, nach der beschriebenen Methode einen dünnwandigen Plasmahohlzylinder aus Deuterium bzw. Deuterium-Tritium-Gemischen im Hochvakuum aufzubauen. Dünnwandige Plasmahohlzylinder mit kleinem Verhältnis von Länge zu Durchmesser sind für die von LINHART<sup>6</sup> vorgeschlagenen schnellen z-pinch-Entladungen von Interesse. Da sich nach unserer Methode voraussichtlich auch dünnwandige Plasmahohlzylinder mit großem Verhältnis von Länge zu Durchmesser erzeugen lassen, erscheint auch eine Kompression der Plasmaschicht mit einem  $\Theta$ -Feld aussichtsreich.

<sup>6</sup> J. G. LINHART, *Nuovo Cim.* **17**, 850 [1960]. — CH. MAISONNIER, J. G. LINHART u. M. HAEGI, *Nuclear Fusion*, Suppl. **2**, 727 [1962].

## Protonenrelaxation und Hydratation in wäßrigen Lösungen diamagnetischer Salze

Von W. LOHMANN

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität, Leipzig  
(Z. Naturforschg. **19 a**, 814—816 [1964]; eingegangen am 8. Mai 1964)

Messungen der Protonenrelaxationszeiten von wäßrigen Lösungen diamagnetischer Salze wurden bisher nur bezüglich der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  veröffentlicht<sup>1-3</sup>. Bei den Salzen, die als strukturbildend bekannt sind, sind die Relaxationszeiten der Lösung verkürzt gegenüber denen des reinen Wassers. Der Einfluß auf die Relaxationsraten hat zwei Ursachen:

I. Die Bewegung des Ionenkomplexes ist langsamer als die der freien Wassermoleküle, d. h. die Korrelationszeit  $\tau_c$  der in der ersten Koordinationssphäre haftenden Wassermoleküle ist größer als die Korrelationszeit  $\tau_{c0}$  der freien Wassermoleküle.

II. Es findet chemischer Austausch der Protonen zwischen Bereichen mit verschiedenem mittleren  $H_0$ -Feld statt, und zwar dem Bereich a des freien Wassers und dem Bereich b der Hydrathülle<sup>4</sup> des Ions. Der Einfluß I erstreckt sich auf die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  und die transversale Relaxationszeit  $T_2$  in gleicher Weise, der chemische Austausch hingegen beeinflusst nur  $T_2$ . Dies hat zur Folge, daß die transversale Relaxationszeit der Lösung gegenüber der des freien Wassers stärker verkürzt sein sollte als die longitudinale Relaxationszeit.

Bei schnellem Austausch der Protonen zwischen der Hydrathülle und dem Bereich des übrigen Lösungswassers ergibt der Vorgang I eine resultierende Relaxationsrate, die dem gewichteten Mittel der Relaxationsraten  $1/T_{10}$  der Protonen im Bereich a und  $1/T_{1H}$  der der Hydrathülle entspricht. Bei reinem Wasser gilt<sup>5</sup>

$$\frac{1}{T_{10}} = \frac{3 \gamma^4 \hbar^2}{2 b^6} \tau_{c0} + \frac{2 \pi}{5} \frac{N \gamma^4 \hbar^2}{a D} K \quad (1)$$

$$= (1/T_{10})_{\text{rot}} + (1/T_{10})_{\text{trans}}$$

<sup>1</sup> S. BROERSMA, *J. Chem. Phys.* **24**, 659 [1956]; **27**, 481 [1957].

<sup>2</sup> W. M. W. DOWENKO u. W. A. STSCHERBAKOW, *Zh. Strukt. Khim.* **1**, 28, 122, 268 [1960].

<sup>3</sup> H. G. HERTZ, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **67**, 311 [1963].

Der erste Term berücksichtigt den Einfluß der rotatorischen Diffusion und der zweite Term den der translatorischen Diffusion. Es ist

$\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des Protons,  
 $b$  der Abstand der Protonen im Wassermolekül,  
 $N$  die Anzahl der Wassermoleküle pro Volumen,  
 $a$  der minimale Abstand zweier Protonen, die nicht zum gleichen Wassermolekül gehören,  
 $D$  der Diffusionskoeffizient der Translation,  
 $K$  ein Korrekturfaktor, der von der Struktur der Flüssigkeit abhängt.

Bezüglich der Größe von  $K$  läßt sich folgendes aussagen: Im Fall einer idealen Flüssigkeit wäre  $K=1$ ; im Spezialfall des flächenzentrierten kubischen Gitters wird<sup>6</sup>  $K=75/40$ . Man darf annehmen, daß im Wasser der Wert von  $K$  zwischen 1 und 2 liegen wird; die genaue Größe von  $K$  ist aber für die weiteren Betrachtungen von untergeordneter Bedeutung. — Setzt man in Gl. (1) die entsprechenden Zahlenwerte ein, und vergleicht man mit dem experimentellen Wert für  $T_{10}$ , so findet man, daß  $(1/T_{10})_{\text{trans}} \approx (1/T_{10})_{\text{rot}}$  ist.

Für die Relaxationsrate  $1/T_1$  der Elektrolytlösung erhält man

$$\frac{1}{T_1} = p_a \frac{3 \gamma^4 \hbar^2}{2 b^6} \tau_{c0} + p_a \frac{2 \pi}{5} \frac{N \gamma^4 \hbar^2}{a D} K$$

$$+ p_b \frac{3 \gamma^4 \hbar^2}{2 b^6} \tau_c + p_b \frac{2 \pi}{5} \frac{N \gamma^4 \hbar^2}{a' D'} f K' \quad (2)$$

$$\text{mit } p_a = 1 - \frac{m N_I}{N} \text{ und } p_b = \frac{m N_I}{N}.$$

Hierbei sind  $a'$ ,  $D'$  und  $K'$  die Größen für die Wassermoleküle im Hydratkomplex analog zu  $a$ ,  $D$  und  $K$  im freien Wasser; auf den Faktor  $f$  wird weiter unten eingegangen. Die Molfraktionen  $p_a$  und  $p_b$  der Protonen in den Bereichen a bzw. b erhält man aus der Konzentration der Kationen ( $N_I$  ist die Anzahl der Kationen pro Volumen) und der primären Hydratationszahl  $m$ . Weshalb der Einfluß der Anionen hier vernachlässigt werden kann, wird weiter unten begründet.

<sup>4</sup> Hydrathülle sei die Kurzbezeichnung für die Wassermoleküle der ersten Koordinationssphäre.

<sup>5</sup> A. ABRAGAM, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press 1961.

<sup>6</sup> Siehe <sup>5</sup>, S. 462.



Für die weiteren Betrachtungen ist es erforderlich, den Translationsanteil der hydratisierten Ionen – den vierten Term in Gl. (2) – abzuschätzen. Der minimale Abstand  $a'$  zwischen den Protonen der Hydrathülle und den Protonen des freien Wassers wird der gleiche sein wie zwischen freien Wassermolekülen, also  $a' = a$ . Nimmt man an, daß der Ionenkomplex infolge seiner Größe unbeweglich ist im Vergleich zu den freien Wassermolekülen, wird  $D' = \frac{1}{2} D$ . Die freien Wassermoleküle üben auf die in der ersten Koordinationssphäre haftenden Wassermoleküle nur von der „Außenseite“ einen Einfluß aus, also wird ein zusätzlicher Faktor  $f = 1/2$  erforderlich. Nimmt man noch  $K' = K$  an, so folgt unter den genannten Voraussetzungen aus Gl. (2)

$$\frac{1}{T_1} = p_b \frac{3 \gamma^4 \hbar^2}{2 b^6} (\tau_c - \tau_{c0}) + \frac{1}{T_{10}} \quad (3)$$

Wenn man zur Abschätzung des Translationsanteiles andere Annahmen für die Größen  $D'$  und  $f$  macht, erhält man Resultate, die nur geringfügig von Gl. (3) abweichen.

Der Einfluß des chemischen Austausches auf Kernresonanzmessungen läßt sich am einfachsten mit Hilfe der modifizierten Blochschen Gleichungen nach McConnell<sup>7</sup> berechnen. Bekanntlich erhält man bei unendlich langsamem Austausch als Absorptionssignal zwei getrennte Linien bei den Frequenzen  $\omega_a$  bzw.  $\omega_b$  und bei sehr schnellem Austausch eine einzige Linie an der Stelle  $\omega_{\text{res}} = p_a \omega_a + p_b \omega_b$ . Von besonderem Interesse ist nun das Übergangsgebiet des mittelschnellen Austausches, wo die Austauschgeschwindigkeiten so groß sind, daß noch eine einzige Linie entsteht, diese aber merklich verbreitert ist. Es läßt sich zeigen, daß unter den Voraussetzungen  $\tau \ll T_{2a}, T_{2b}$  und  $\tau \delta \omega \ll 1$  für die Relaxationsrate  $1/T_2$  der Lösung folgende Beziehung gilt<sup>8</sup>

$$\frac{1}{T_2} = \frac{p_a}{T_{2a}} + \frac{p_b}{T_{2b}} + (\delta \omega)^2 p_a^2 p_b^2 (\tau_a + \tau_b) \quad (4)$$

Dabei ist  $\delta \omega = \omega_a - \omega_b$  und  $\tau_a$  sowie  $\tau_b$  sind die mittleren Aufenthaltsdauern der Protonen in den Bereichen a bzw. b;  $\tau$  ist definiert durch  $1/\tau = 1/\tau_a + 1/\tau_b$ . Es

werde angenommen, daß ein Proton, wenn es sich aus der ersten Koordinationssphäre des Kations – also aus dem Bereich b – entfernt, sofort in den Bereich des freien Wassers kommt. Damit ist die mittlere Verweilzeit  $\tau_b$  gleich der Haftzeit  $\tau_h$  der Protonen in der Hydrathülle. Die Voraussetzung  $\tau \delta \omega \ll 1$  ist für die Herleitung der Gl. (4) notwendig, aber nicht kritisch. Im Spezialfall  $p_a = p_b = 0,5$  ergibt sich bei  $\tau \delta \omega = 0,1$  eine Abweichung von nur 0,3%, während selbst bei  $\tau \delta \omega = 1$  die Gl. (4) einen  $1/T_2$ -Wert liefert, der nur um 22% zu kurz ist.

Subtrahiert man Gl. (3) von Gl. (4) so erhält man, indem die Relaxationsraten  $1/T_{2b}$  und  $1/T_{1b}$  gleichgesetzt werden, die Beziehung

$$\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \left( \frac{1}{T_{20}} - \frac{1}{T_{10}} \right) = (\delta \omega)^2 p_b (1 - p_b)^2 \tau_h \quad (5)$$

Außer  $\tau_h$  kann man alle Größen dieser Gleichung messen,  $\tau_h$  kann also bestimmt werden.

Es wurden Aluminiumchloridlösungen bei verschiedenen Konzentrationen (2,0, 1,3 und 0,47 molal) untersucht, sowie Magnesium-, Calcium- und Natriumchloridlösungen (jeweils nur eine Konzentration). Die Meßergebnisse für die  $T_1$ - und  $T_2$ -Werte und die sich hieraus ergebenden Resultate für  $\tau_c$  und  $\tau_h$  sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Ergebnisse der  $T_1$ -Relaxationszeiten stimmen mit den von Hertz<sup>3</sup> veröffentlichten Werten bei der  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{NaCl}$ -Lösung sehr gut überein, bei der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung ist unser Wert um etwa 15% größer. Der  $\tau_c$ -Wert für die 2,0 molale Aluminiumchloridlösung ist länger als für die Proben geringerer Konzentration; dies kann als eine zusätzliche Bewegungsbehinderung der Ionenkomplexe infolge der hohen Konzentration gedeutet werden. – Eine Berechnung von  $\tau_h$  gemäß Gl. (5) ließ sich nur für die Aluminiumchloridproben durchführen. Man erkennt aus Gl. (5), daß – wenn die chemische Verschiebung  $\delta \omega$  klein ist – die Meßgenauigkeit für die  $T_1$ - und  $T_2$ -Werte nicht ausreichen wird, um aus der Differenz der Relaxationsraten die Haftzeit  $\tau_h$  berechnen zu können. Es kann infolgedessen für die übrigen Proben nur eine obere Grenze für  $\tau_h$  gegeben werden; die tatsächlichen

Lösung, Konzentration	$T_1$ [s]	$T_2$ [s] bei 16 MHz	$T_2$ [s] bei 24 MHz	$\tau_c \cdot 10^{11}$ [s]	$\tau_h$ [ms]	$\delta \cdot 10^8$ [mol <sup>-1</sup> ]	$d_{16} : d_{24}$	$\tau_h$ [ms] (korr.)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{AlCl}_3$ , 2,0-m.	0,385	0,304	0,244	15,4	0,014	63,6	1 : 2,23	0,009
$\text{AlCl}_3$ , 1,3-m.	0,863	0,596	0,438	8,8	0,013	63,6	1 : 2,24	0,009
$\text{AlCl}_3$ , 0,47-m.	1,59	0,978	0,668	9,5	0,023	63,6	1 : 2,31	0,016
$\text{AlCl}_3$ , 2,0-m. in 0,4-n. HCl	0,496	0,211	0,124	11,8	0,045	72,8	1 : 2,24	0,029
$\text{MgCl}_2$ , 2,0-m.	1,56	1,52	1,47	2,6	< 0,1	7,6	—	—
$\text{CaCl}_2$ , 2,0-m.	1,94	1,84	1,80	1,8	< 0,1	5,2	—	—
$\text{NaCl}$ , 2,5-m.	2,90	2,69	—	0,7	< 0,1	8,8	—	—
Wasser	3,37	3,03	—	0,3	—	—	—	—
Fehlergrenzen	± 2%	± 3%	± 3%	± 10%	± 30%	—	—	± 30%

Tab. 1. Temperatur  $t = 25^\circ \text{C}$ .

<sup>7</sup> H. M. McConnell, J. Chem. Phys. **28**, 430 [1958].

<sup>8</sup> S. Meiboom, Z. Luz u. D. Gill, J. Chem. Phys. **27**, 1411 [1957].

$\tau_h$ -Werte liegen vermutlich um einige Zehnerpotenzen darunter, wie in entsprechenden Untersuchungen an zweiwertigen paramagnetischen Ionen nachgewiesen wurde<sup>9</sup>. Um eine Kontrolle über die Zuverlässigkeit der  $\tau_h$ -Werte der Aluminiumchloridproben zu erhalten, wurde die Frequenzabhängigkeit untersucht. Die Messungen wurden bei 16 MHz und 24 MHz vorgenommen. Setzt man die Differenz der Relaxationsraten gleich  $d_{16}$  bzw.  $d_{24}$ , so ergibt sich in Übereinstimmung mit dem Experiment das Verhältnis  $d_{16} : d_{24} = 1 : 2,25$ . Damit ist gezeigt, daß die von SHOOLERY und ALDER<sup>10</sup> gegebene Abschätzung von  $\tau_h = 8$  ms für die Protonenhaltzeit in der Hydrathülle der Aluminiumionen einen um mindestens zwei Größenordnungen zu hohen Wert geliefert hat.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde der Einfluß der in den Lösungen vorhandenen Anionen vernachlässigt. Die hier angeführten Untersuchungsergebnisse erstrecken sich lediglich auf Chloride. Von den Chlorionen ist aber bezüglich der  $1/T_1$ -Rate kaum ein Einfluß zu erwarten, da die Chlorionen gerade auf der Grenze zwischen strukturbildenden und strukturbrechenden Elektrolyten<sup>11</sup> liegen: dies steht auch in Übereinstimmung mit den  $T_1$ -Messungen von HERTZ an wäßrigen Lösungen des Kaliumchlorids. — Der Einfluß der

Anionen könnte sich jedoch beim chemischen Austausch auswirken, indem eine zusätzliche Verschiebung der Protonenresonanz im Nahbereich c der Chlorionen auftritt. Da die mittlere Verweilzeit der Protonen an den Chlorionen in der Größenordnung der Verweilzeit der Wassermoleküle in den Gleichgewichtslagen der Wasserstruktur liegt, kann der Einfluß der Anionen dadurch berücksichtigt werden, daß man für  $\delta\omega$  an Stelle von  $\omega_a - \omega_b$  die Größe  $\frac{p_a}{p_a + p_c} \omega_a + \frac{p_c}{p_a + p_c} \omega_c - \omega_b$  einsetzt.

In der Regel wird angenommen, daß sich die chemischen Verschiebungen an den Kationen und Anionen additiv zusammensetzen; eine gesicherte Aufteilung auf die Einzelbeiträge von Kationen bzw. Anionen liegt aber z. Z. noch nicht vor. Nimmt man Kaliumchloridlösung als Bezugssubstanz, indem die Anteile der Kalium- und Chlorionen aus naheliegenden Gründen gleichgesetzt werden, so ergibt<sup>12</sup> sich für die chemische Verschiebung pro Mol Chlorionen  $\delta_{\text{mol}} = -4,4 \cdot 10^{-8}$ . In Spalte 9 der Tabelle sind die unter Benutzung dieses Wertes korrigierten  $\tau_h$ -Werte angeführt.

Herrn Prof. Dr. habil. H. PFEIFER möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen herzlich danken.

<sup>9</sup> Vgl. z. B. H. PFEIFER, Z. Naturforschg. **17 a**, 279 [1962].

<sup>10</sup> J. N. SHOOLERY u. B. J. ALDER, J. Chem. Phys. **23**, 805 [1955].

<sup>11</sup> O. J. SAMOILOW, Die Struktur wäßriger Elektrolytlösungen und die Hydratation von Ionen (Übersetzung a. d. Russ.), B. G. Teubner, Leipzig 1961.

<sup>12</sup> H. G. HERTZ u. W. SPALTHOFF, Z. Elektrochem. **63**, 1096 [1959].

### Elektron-Spin-Resonanz des Hexa-m-phenylen-Radikal-Anions

Von PETER H. H. FISCHER\* und KARL H. HAUSSER

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

und HEINZ A. STAAB

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg  
(Z. Naturforschg. **19 a**, 816—818 [1964]; eingegangen am 25. April 1964)

We have measured the ESR and optical absorption spectra of the hexa-m-phenylene radical-anion. The well resolved narrowline ESR-spectrum can be interpreted in terms of 3 coupling constants, whose values are  $a_1 = 1.69$  Gauss (with 12 protons),  $a_2 = 0.30$  Gauss and  $a_3 = 0.15$  Gauss (with 6 protons each). It shows that the unpaired electron is in a completely delocalized orbital.

Die Radikal-Ionen zahlreicher aromatischer Kohlenwasserstoffe sind im letzten Jahrzehnt von verschiedenen Autoren untersucht worden<sup>1</sup>. Das kürzlich von STAAB und BINNIG<sup>2</sup> synthetisierte Hexa-m-phenylen (HMP), Abb. 1, stellt einen interessanten neuen Typ cyclischer Polyphenyle dar. Man kann sich diese Verbindung ge-

wissermaßen aus zwei m-Terphenyl-Molekülen aufgebaut denken, deren negative Ionen in einer vorangegangenen Arbeit untersucht worden waren<sup>3</sup>. Ein auffallender Unterschied zum m-Terphenyl besteht in der hohen Symmetrie (wahrscheinlich  $D_{6h}$ ) des HMP. Diese hat

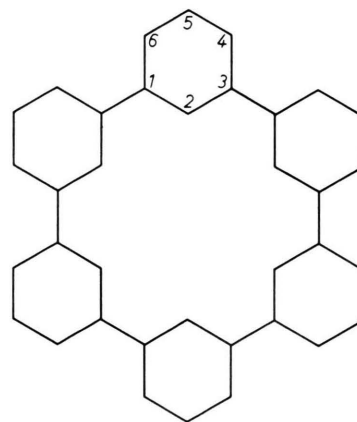


Abb. 1. Struktur des Hexa-m-phenylen (HMP<sup>-</sup>).

\* National Research Council postdoctoral fellow.

<sup>1</sup> D. INGRAM, Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance, Butterworth, London 1958.

<sup>2</sup> H. A. STAAB u. F. BINNIG, Tetrahedron Letters **7**, 319 [1964].

<sup>3</sup> K. H. HAUSSER, L. MONGINI u. R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforschg. **19 a**, 777 [1964].