

# Die Protonenrelaxation des Methylalkohols infolge Wechselwirkung mit Mangan-Ionen

Von R. SPERLING und H. PFEIFER

Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1342—1347 [1964]; eingegangen am 10. August 1964)

Mit der Spin-Echo-Methode wurde die Temperaturabhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten von Methanol bei Anwesenheit von Mangan-Ionen zwischen  $-95^{\circ}\text{C}$  und  $+80^{\circ}\text{C}$  gemessen. Für Temperaturen oberhalb  $-15^{\circ}\text{C}$  ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate in der Hauptsache durch die Wechselwirkung zwischen Ion und Proton der Solvathülle bestimmt. Unterhalb  $-15^{\circ}\text{C}$  wird sie durch das Anwachsen der Haftzeit der Protonen, die vorher zu vernachlässigen war, vermindert. Die Haftzeit wird schließlich so groß, daß unterhalb  $-50^{\circ}\text{C}$  der Translationsanteil (Wechselwirkung zwischen Ion und Proton des freien Methanols) die Relaxationsrate allein beeinflusst. Der Beitrag des Translationsanteils zur Gesamtrelaxationsrate für Temperaturen zwischen  $-15^{\circ}\text{C}$  und  $+20^{\circ}\text{C}$  ergibt sich zu ca. 30%. Durch eine genauere Analyse der gefundenen Temperaturabhängigkeit lassen sich quantitative Angaben über die verschiedenen charakteristischen Größen des Solvatkomplexes machen, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Es gibt mehrere Veröffentlichungen, z. B. <sup>1, 2</sup>, in denen durch Untersuchungen der Protonenresonanz in wäßrigen Lösungen des Manganions Eigenschaften der sich um die Manganionen bildenden Hydrathüllen ermittelt worden sind. Charakterisiert wird die Hydrathülle durch die mittlere Anzahl der Wassermoleküle, durch den mittleren Abstand der Moleküle vom Mittelpunkt des Ions, durch die mittlere Korrelationszeit für eine Änderung ihrer Orientierung und durch die mittlere Aufenthaltsdauer der Moleküle am Ion.

Die Bildung von Komplexionen oder Mikrokristallen und damit einer Solvathülle (bei Wasser Hydrathülle genannt) um Manganionen erfolgt auch bei anderen Lösungsmitteln. Das gestattet die Anwendung der gleichen theoretischen Grundlagen.

In der vorliegenden Arbeit werden durch Messung der Protonenresonanz mit Hilfe der Spin-Echo-Methode Angaben über eine Solvathülle aus Methanolmolekülen gewonnen. Erste Angaben über Protonenrelaxationszeiten in diesem Falle macht eine Arbeit von YOSHIOKA und FUJITA <sup>3</sup>. Eine ähnliche Arbeit von GESCHKE und PFEIFER <sup>4</sup> untersucht Ameisensäure und Ameisensäure-Wassergemische an Stelle von Methanol.

## Theoretische Grundlagen

Eine Messung der Protonenrelaxation in Methanol bei Anwesenheit von Manganionen ( $\text{Mn}^{++}$ ;  $3d^5$ ,  $^6\text{S}_{5/2}$ ) liefert je zwei longitudinale und zwei transversale Relaxationszeiten <sup>3</sup>. Man spricht von Zweiphasigkeit der Protonenrelaxation und ordnet das jeweils kürzere  $T_{1,2}$  der einen Phase (kurze Phase, gekennzeichnet durch den Index s) und das jeweils längere  $T_{1,2}$  der anderen Phase (lange Phase, gekennzeichnet durch den Index l) zu. Diese Erscheinung beruht auf der unterschiedlichen Anordnung der Protonen des Wasserstoffs im Methanol, die einmal am Kohlenstoff der Methylgruppe ( $-\text{CH}_3$ ) und zum anderen am Sauerstoff der  $-\text{OH}$ -Gruppe gebunden sind. Die lokalen Feldverhältnisse an den beiden ausgezeichneten Aufenthaltsorten sind nicht gleich. Sie verursachen verschiedene Relaxationszeiten, die bei geeigneter Konzentration der Protonen beider Phasen auswertbar sind, wenn man unendlich langsamen Austausch zwischen den Protonen der  $\text{CH}_3$ - und der  $\text{OH}$ -Gruppen voraussetzt (siehe <sup>5</sup>).

Die Berechnung der Relaxationszeiten läßt sich auf die gleichen Überlegungen, wie sie PFEIFER <sup>1</sup>

<sup>1</sup> H. PFEIFER, Z. Naturforsch. **17 a**, 279 [1962].

<sup>2</sup> R. A. BERNHEIM, T. H. BROWN, H. S. GUTOWSKY u. D. E. WOESSNER, J. Chem. Phys. **30**, 950 [1959].

<sup>3</sup> H. YOSHIOKA u. T. FUJITA, J. Phys. Soc. Japan **14**, 1717 [1959].

<sup>4</sup> D. GESCHKE u. H. PFEIFER, Strukturnoi Khimii **5**, 201 [1964].

<sup>5</sup> J. R. ZIMMERMAN u. D. E. BRITTIN, J. Phys. Chem. **61**, 1328 [1957].



für Wasser durchgeführt hat, zurückführen. Es muß nur die einfache Erweiterung auf zwei Phasen hinzugefügt werden. Wenn  $T_{\text{Hi}}$  die Relaxationszeit für Protonen in den Solvathüllen und  $T_{\text{Fi}}$  die Relaxationszeit für Protonen des freien Methanols ist, so gilt für die resultierende Relaxationsrate

$$\frac{1}{T_i} = \frac{m N_I}{N} \cdot \frac{1}{T_{\text{Hi}} + \tau_{\text{hi}}} + \left(1 - \frac{m N_I}{N}\right) \frac{1}{T_{\text{Fi}}}. \quad (1)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit von (1) sind dabei die Bedingungen:

$$m N_I/N \ll 1, \quad T_{\text{Hi}} \ll T_{\text{Fi}}, \quad (2, 3)$$

wobei die einzelnen Symbole die folgende Bedeutung besitzen:

- $m$  : Zahl der Methanolkoleküle in der Solvathülle,
- $N_I$  : Zahl der  $\text{Mn}^{++}$ -Ionen pro  $\text{cm}^3$ ,
- $N$  : Zahl der Methanolkoleküle pro  $\text{cm}^3$ ,
- $\tau_{\text{hi}}$  : mittlere Verweilzeit eines Protons der Phase  $i$  in der Solvathülle ( $i = s, l$ ).

Die Gl. (1) gilt sowohl für  $T_1$  als auch für  $T_2$ . Den Faktor  $(1 - m N_I/N)$  kann man wegen (2) im folgenden durch 1 ersetzen. Der Index  $i$  weist bei allen Symbolen, an denen er auftritt, auf die Zweiphasigkeit (Phase  $s$  bzw. Phase  $l$ ) hin. Die Relaxationszeit  $T_{\text{Hi}}$  wird sowohl durch die Dipol-Dipol- als auch die skalare Wechselwirkung zwischen Ion und Protonen der zugehörigen Solvathülle bestimmt, während für  $T_{\text{Fi}}$  nur die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Ion und Protonen der freien Flüssigkeit in Frage kommt. Den durch die letztgenannte Wechselwirkung verursachten Anteil an der Relaxationszeit bezeichnet man als Translationsanteil, weil neben der Elektronenrelaxationszeit  $\tau_s$  des Ions die translatorische Diffusion deren Zeitabhängigkeit bedingt<sup>6</sup>. Alle anderen Wechselwirkungen können wegen der geringen Zahl der beteiligten Partner oder den in <sup>1</sup> angegebenen und auf Methanol übertragbaren Gründen vernachlässigt werden.

Für die Protonenrelaxationszeiten  $T_{\text{Hi}}$  erhält man nach <sup>7</sup> unter Verwendung der für  $\text{Mn}^{++}$  gültigen

Bedingungen

$$\omega_s = 656 \omega \gg \omega, \quad (4)$$

$$(\omega \tau_{\text{ci}})^2 \ll 1 \quad \text{und} \quad \tau_{\text{Ai}} \gg \tau_{\text{ci}} \quad (5, 6)$$

das Ergebnis

$$\frac{1}{T_{1\text{Hi}}} = \frac{2 \gamma^2 \gamma_s^2 S(S+1) \hbar^2}{5 r_i^6} \left( \tau_{r_i} + \frac{\frac{7}{3} \tau_{r_i}}{1 + \omega_s^2 \tau_{r_i}^2} \right) + \frac{2}{3} S(S+1) \left( \frac{A_i}{\hbar} \right)^2 \cdot \frac{\tau_{\text{Ai}}}{1 + \omega_s^2 \tau_{\text{Ai}}^2} \quad (7)$$

und

$$\frac{1}{T_{2\text{Hi}}} = \frac{7 \gamma^2 \gamma_s^2 S(S+1) \hbar^2}{15 r_i^6} \left( \tau_{r_i} + \frac{\frac{1}{3} \tau_{r_i}}{1 + \omega_s^2 \tau_{r_i}^2} \right) + \frac{1}{3} S(S+1) \left( \frac{A_i}{\hbar} \right)^2 \left( \tau_{\text{Ai}} + \frac{\tau_{\text{Ai}}}{1 + \omega_s^2 \tau_{\text{Ai}}^2} \right). \quad (8)$$

$$\text{Dabei ist} \quad \frac{1}{\tau_{\text{ci}}} = \frac{1}{\tau_{r_i}} + \frac{1}{\tau_{\text{Ai}}} \quad (9)$$

$$\text{und} \quad \frac{1}{\tau_{\text{Ai}}} = \frac{1}{\tau_{\text{hi}}} + \frac{1}{\tau_s}. \quad (10)$$

Die Symbole bedeuten:

- $A_i$  : Kopplungskonstante der skalaren Wechselwirkung für Protonen der Phase  $i$  (mit  $i = s, l$ ),
- $\hbar$  : PLANCKSches Wirkungsquantum dividiert durch  $2\pi$ ,
- $\gamma$  : gyromagnetisches Verhältnis des Protons,
- $\gamma_s$  : gyromagnetisches Verhältnis des Ions,
- $\omega_s$  : LARMOR-Frequenz des Ions,
- $\omega$  : LARMOR-Frequenz des Protons,
- $S$  : Spinquantenzahl des Ions,
- $r_i$  : mittlerer Abstand eines Protons der Phase  $i$  vom Mittelpunkt des Ions ( $r_i = |r_i|$ ),
- $\tau_r$  : Korrelationszeit der Orientierungsänderung von  $r_i$ ,
- $\tau_s$  : Elektronenspinrelaxationszeit des Ions.

Die Gln. (7) und (8) gelten für das Zwei-Spin-System Proton – Ion. Für das paramagnetische Ion wird  $S$ -Zustand mit beliebiger Spinquantenzahl  $S$  gefordert, wobei sich das Ion ständig im thermischen Gleichgewicht befinden muß<sup>1</sup>. Der erste Term in (7) und (8) bringt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zum Ausdruck, der zweite Term die skalare Wechselwirkung.

Die theoretische Berechnung des Translationsanteils hat PFEIFER in <sup>6</sup> durchgeführt. Es ergibt sich danach unter Verwendung der Bedingung (4)

$$\frac{1}{T_{1\text{Fi}}} = \frac{3}{2} \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \cdot \left( I_1(\omega) + \frac{7}{3} I_1(\omega_s) \right), \quad (11)$$

wobei die Spektraldichtefunktionen  $I_1(\omega)$  für zwei Spezialfälle die folgende Struktur besitzen:

$$\text{a) } \omega_s \tau_s \gg 1: \quad I_1(\omega_s) = \frac{8 \pi N_I}{45 a^3 \omega_s^2 \tau_d} \left\{ \frac{x}{2} - \frac{1}{x} + \exp(-x) \left[ \left( \frac{x}{2} - \frac{1}{x} \right) \sin x + \left( \frac{x}{2} + 2 + \frac{1}{x} \right) \cos x \right] \right\}; \quad (12, 13)$$

$$\text{b) } \omega \tau_s \ll 1: \quad I_1(\omega) = \frac{16 \pi N_I \tau_s}{45 a^3} \left\{ 1 + \frac{3}{2 v^3} [1 - v^2 - (1+v)^2 \exp(-2v)] \right\}. \quad (14, 15)$$

<sup>6</sup> H. PFEIFER, Ann. Phys., Lpz. 8, 1 [1961].

<sup>7</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

Dabei ist

$$x = \sqrt{6 \omega_s \tau_d}, \quad v = \sqrt{\frac{3 \tau_d}{\tau_s}}, \quad (16, 17)$$

$$\tau_d = \frac{a^2}{6 D_{\text{eff}}} = \frac{a^2}{3(D_I + D)}; \quad (18)$$

$\tau_d$  : Korrelationszeit der Diffusion,

$a$  : minimaler Abstand der Protonen des freien Methanols vom paramagnetischen Zentrum,

$D_I$  : Diffusionskoeffizient für die Ionen,

$D$  : Diffusionskoeffizient für die Protonen des freien Methanols.

### Anwendung der Theorie

Setzt man in Gl. (1) zum Beispiel die Gln. (7) und (11) ein, so erhält man das geschlossene theoretische Resultat für  $T_1$ . Es lassen sich aber noch Vereinfachungen einführen, die die Auswertung erleichtern und deren Gültigkeit von den Meßresultaten bestätigt wird. Außerdem nehmen wir eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten und der Haftzeit an.

$$\tau_{ri} \ll \tau_s \ll \tau_{hi}, \quad (\omega_s \tau_s)^2 \gg 1. \quad (19, 20)$$

Wegen (19) und (20) und der zu erwartenden Größenordnung von  $A_i/h < 10^6$  Hz fällt der Term für die skalare Wechselwirkung in Gl. (7) weg. Ist die Bedingung

$$(\omega_s \tau_{ri})^2 \gg 1 \quad (21)$$

zusätzlich erfüllt, so ergibt sich für  $\tau_{rs} = \tau_{r1}$

$$T_{1Hs}/T_{1Hi} = r_s^6/r_1^6 \quad (22)$$

$$\text{und} \quad \left(\frac{A_i}{\hbar}\right)^2 = \left(\frac{1}{T_{2Hi}} - \frac{1,17}{T_{1Hi}}\right) S(S+1) \tau_s. \quad (23)$$

Mit (14) und (20) gilt (vgl. Abb. 1 in <sup>1</sup>)

$$\frac{7 I_1(\omega_s)}{3 I_1(\omega)} \ll 1 \quad (24)$$

und nach Gl. (15)

$$I_1(0) = I_1(\omega). \quad (25)$$

Damit folgt (bei Verwendung der Gleichung für  $T_{2Fi}$  in <sup>6</sup>)

$$T_{1Fi}/T_{2Fi} = 1,17. \quad (26)$$

Faßt man alle genannten Bedingungen zusammen und führt

$$\tau_{ri} = \tau_{ri0} \exp(V_{ri}/RT), \quad (27)$$

$$\tau_{hi} = \tau_{hi0} \exp(V_{hi}/RT), \quad (28)$$

$$\tau_d = \tau_{d0} \exp(V_d/RT), \quad (29)$$

$$\tau_s = \tau_{s0} \exp(V_s/RT) \quad (30)$$

ein, so erhält Gl. (1) die einfache Form

$$\frac{1}{T_{1i}} = \frac{m N_I}{N} \cdot \frac{1}{c_{ri} \exp(-V_{ri}/RT) + c_{hi} \exp(V_{hi}/RT) + c \exp(V/RT)} \quad (31)$$

$$\text{mit} \quad c_{ri} = \frac{5 r_i^6}{2 \gamma^2 \gamma_s^2 S(S+1) \hbar^2 \tau_{ri0}}, \quad (32)$$

$$c_{hi} = \tau_{hi0}, \quad (33)$$

$$c = \frac{16 \pi N_I}{25 a^3} \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \tau_{d0} \left. \vphantom{\frac{16 \pi N_I}{25 a^3}} \right\} \text{für } \tau_d \ll \tau_s, \quad (34)$$

$$c = \frac{8 \pi N_I}{15 a^3} \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \tau_{s0} \left. \vphantom{\frac{8 \pi N_I}{15 a^3}} \right\} \text{für } \tau_d \gg \tau_s, \quad (35)$$

### Experimentelles

Die Messungen wurden an einer 0,01-m. Lösung von Manganchlorid ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ; zur Analyse, Reinheitsforderung nach TGL 7517) in Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ; zur Analyse, nach TGL 13129) ausgeführt. Der Fehler in der Konzentration der Lösung kann mit ca. 1% abgeschätzt werden. Der Wassergehalt ist kleiner als 1%. Die Messungen der kernmagnetischen Relaxationszeiten erfolgten an verschiedenen Spin-Echo-Spektrometern, die alle dem in Abb. 1 gezeigten Blockschaltbild entsprechen. Sie unterscheiden sich in der Meßfrequenz bzw. im einstellbaren Temperaturbereich, dem die Proben ausgesetzt werden. Die Wirkungsweise ist in <sup>8</sup> erläutert.

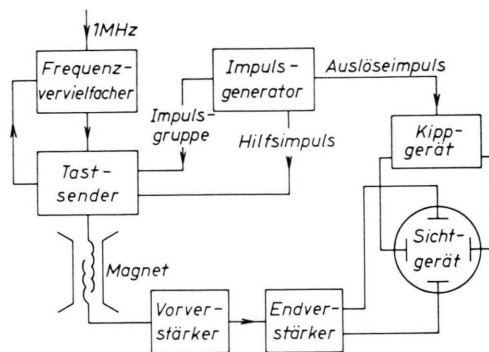


Abb. 1. Blockschaltbild der Spektrometer.

Die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  wurde durch Auswerten der Amplitude der freien Induktion am  $\pi/2$ -Impuls einer  $\pi-\pi/2$ -Impulsgruppe ermittelt. Die Messung der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  erfolgte aus der Amplitude des Echos nach einer  $\pi/2-\pi$ -Impulsgruppe. Um einen eventuellen Einfluß der Selbstdiffusion auf die transversale Relaxationszeit festzustellen

<sup>8</sup> H. PFEIFER u. K. H. WEISS, in A. LÖSCHE u. W. SCHÜTZ, Hochfrequenzspektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin 1961.

len, wurden einige Messungen mit der Impulsgruppe nach CARR-PURCELL unter Anwendung der von MEIBOOM und GILL angegebenen Phasenverschiebung zwischen erstem und zweitem Impuls gemacht (vgl. <sup>9</sup>). Die Relaxationszeiten zeigten dabei keine außerhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichung voneinander.

Zur Einstellung der Proben temperaturen auf Werte zwischen +5 °C und -100 °C diente ein kühlender Stickstoffgasstrom. Dazu wurde flüssiger Stickstoff in einem DEWAR-Gefäß verdampft und durch einen wärmeisolierten Probenkopf geleitet. Eine elektrische Heizung regulierte die Verdampfungsgeschwindigkeit und gestattete eine stufenlose Einstellung der Temperatur im Probenkopf.

Zur Temperaturmessung diente ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement in Verbindung mit einem Millivoltmeter.

### Meßergebnisse

In Abb. 3 und 4 sind die Protonenrelaxationszeiten der langen Phase für 24 MHz als Funktion der Temperatur zwischen -95 °C und +80 °C dargestellt. Bei den höheren Temperaturen (oberhalb +5 °C) und 16 MHz war auch eine Messung der kurzen Phase möglich, deren Resultate Abb. 2 zeigt.

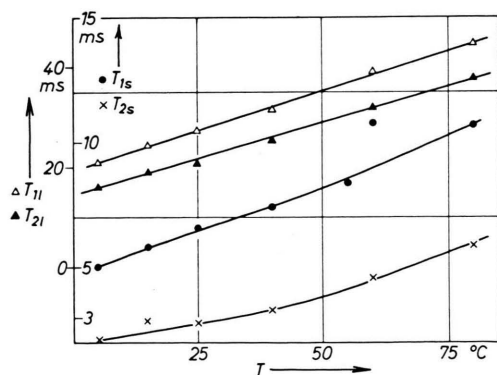


Abb. 2. Protonenrelaxationszeiten  $T_{1, 2s}$  und  $T_{1, 21}$  bei 16 MHz (0,01-m.  $Mn^{++}$  in Methanol).

Die angegebenen Zeiten stellen Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen dar. Ihr zufälliger Fehler kann mit ca. 5% bei der langen Phase bzw. 10% bei der kurzen Phase angenommen werden. Der Temperaturfehler liegt im unteren Bereich bei etwa 1 °C und ist oberhalb von 20 °C sicher kleiner als 0,5 °C. Für einige Auswertungen in dieser Arbeit ist die Elektronenspinrelaxationszeit für Manganionen im Methanol von Interesse. Sie wurde an

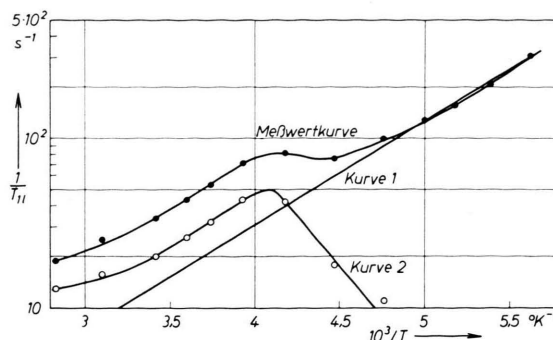


Abb. 3. Relaxationsraten  $1/T_{11}$  bei 24 MHz (0,01-m.  $Mn^{++}$  in Methanol; Kurve 1 stellt die Annäherung für das Verhalten der Relaxationsraten bei tiefen Temperaturen dar; Kurve 2 ist durch Differenzbildung zwischen Meßwertkurve und Kurve 1 entstanden).

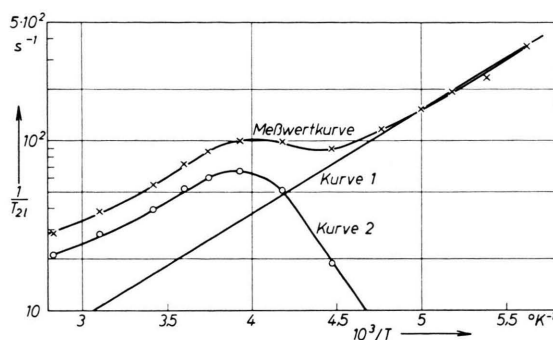


Abb. 4. Relaxationsraten  $1/T_{21}$  bei 24 MHz (vgl. Text zu Abb. 3).

einem X-Band-Spektrometer im Physikalischen Institut (Abteilung Struktur der Materie \*) gemessen. Die mit 2 Gauß differentiell abgetastete vierte Linie des Manganspektrums (von der niedrigsten Feldstärke ausgehend) ergab bei 30 °C eine Linienbreite von 15,7 Gauß. Das entspricht einer Spinrelaxationszeit von

$$\tau_s = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ s.}$$

Der Fehler beträgt etwa 10%. Die hier gemessene Relaxationszeit ist größer als der in <sup>3</sup> verwendete Wert von  $1 \cdot 10^{-9}$  s, der auf Messungen von McGARVEY <sup>10</sup> zurückgeht. Das Temperaturverhalten von  $\tau_s$  konnte nicht gemessen werden. In den Auswertungen wurde näherungsweise die von NOLLE und MORGAN <sup>11</sup> angegebene Temperaturabhängigkeit für wäßrige Lösung verwendet.  $\tau_s$  besitzt danach eine Aktivierungsenergie  $V_s = -2,5 \text{ kcal/Mol.}$

<sup>9</sup> S. MEIBOOM u. D. GILL, Rev. Sci. Instrum. **29**, 688 [1958].

\* Leitung Prof. Dr. A. LÖSCHE.

<sup>10</sup> B. H. McGARVEY, J. Phys. Chem. **61**, 1232 [1957].

<sup>11</sup> A. W. NOLLE u. L. C. MORGAN, J. Chem. Phys. **36**, 378 [1962].

### Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse

Die kurzen Relaxationszeiten (kurze Phase) werden durch die Protonen der OH-Gruppen und die langen Relaxationszeiten (lange Phase) durch die Protonen der CH<sub>3</sub>-Gruppen verursacht. Diese Zuordnung wird in <sup>3</sup> angegeben und kann durch eine Rechnung analog der von GESCHKE und PFEIFER <sup>4</sup> für Ameisensäure angegebenen bewiesen werden.

Der Verlauf von  $\ln(1/T_{11})$  bzw.  $\ln(1/T_{21})$  über  $1/T$  (bei 24 MHz) läßt sich aus zwei Kurven analytisch konstruieren (vgl. Abb. 3 und 4). Diese Kurven werden durch die zwei Terme der Gl. (31) beschrieben und gestatten, die Unbekannten  $c_{rl}$ ,  $c_{hl}$ ,  $c$ ,  $V_{rl}$ ,  $V_{hl}$  und  $V$  zu ermitteln:

#### a) Temperaturen unterhalb $-60^\circ\text{C}$

Der Verlauf von  $1/T_{11}$  bei Temperaturen unterhalb  $-60^\circ\text{C}$  wird durch den zweiten Term von Gl. (31) bestimmt. Da sich eine nahezu exponentielle Temperaturabhängigkeit ergibt, deren Steigung in der logarithmischen Darstellung (vgl. Abb. 3) ungefähr mit der bei hohen Temperaturen übereinstimmt, befindet man sich zumindest in der Nähe des Grenzfalles (34). Die Spektraldichte  $I_1$  [vgl. Gl. (15)] hängt nämlich für  $\tau_d \approx \tau_s$  in komplizierter Weise sowohl von  $\tau_d$  als auch  $\tau_s$  ab, und die Aktivierungsenergie von  $\tau_s$  ist negativ ( $V_s \approx -2,5$  kcal pro Mol), während man für  $V_d$  einen positiven Wert in der Nähe von  $V_r$  erwartet. Also folgt

$$\frac{1}{T_{11}} = \frac{1}{T_{1F1}} = c_d \exp\left(\frac{V_d}{RT}\right) \quad (36)$$

und man erhält

$$V_d = (2,8 \pm 0,4) \text{ kcal/Mol}, \\ \tau_{d0} = 4,2 \cdot 10^9 \text{ s}.$$

Aus  $\tau_d$ , das im wesentlichen nur eine Rechengröße darstellt, läßt sich mit Hilfe von Gl. (18) der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}} = 0,5(D_1 + D)$  abschätzen. Für  $T = 20^\circ\text{C}$  folgt

$$\tau_d = 5,2 \cdot 10^{11} \text{ s} \approx 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ s},$$

$$D_{\text{eff}} = (3,2/a) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s} \approx 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s},$$

wobei für  $a$  der Wert  $7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  eingesetzt wurde.

Die Voraussetzungen (2) und (3), die zu Gl. (1) führen, sind erfüllt. Unter Verwendung von  $m=6$  gilt nämlich

$$m N_1/N = 0,24 \cdot 10^{-2} \ll 1,$$

und aus Abb. 3 kann man  $T_{\text{Hl}} \ll T_{\text{F1}}$  erkennen. Die gemessene Elektronenrelaxationszeit  $\tau_s$  erfüllt sicher

die Bedingungen (12) und (14) und damit gelten die Gln. (24), (25) und (26). Die letzte Beziehung läßt sich auch direkt kontrollieren: Für den Quotienten  $T_{1F1}/T_{2F1}$  erhält man nämlich aus den Abb. 3 und 4 im Mittel 1,19, während nach Gl. (26) der Wert 1,17 zu erwarten ist.

#### b) Mittlere Temperaturen

Die Verlängerung der Kurve 1 (Extrapolation des Translationsanteils für höhere Temperaturen) und die Differenzbildung zu den Meßwerten liefert Kurve 2 (siehe Abb. 3 und 4). Sie stellt nach Behauptung den ersten Term in Gl. (31) dar. Ihr rechter Teil mit negativer Steigung ermöglicht, das Temperaturverhalten der Haftzeit für die Protonen der langen Phase in der Solvathülle abzuschätzen. In diesem Temperaturbereich ist  $T_{\text{Hl}} \ll \tau_{\text{Hl}}$ , und es gilt:

$$\frac{1}{T_{1,21 \text{ Kurve 2}}} = \frac{m N_1}{N} \cdot \frac{1}{\tau_{\text{Hl}}} = \frac{m N_1}{N} \cdot \frac{1}{\tau_{\text{Hl0}}} \exp\left(-\frac{V_{\text{Hl}}}{RT}\right). \quad (37)$$

Man erhält daraus

$$V_{\text{Hl}} = (5,4 \pm 1,5) \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}, \quad \tau_{\text{Hl0}} = 5,9 \cdot 10^{-10} \text{ s}.$$

Der Fehler dieses Resultats wird durch die Ungenauigkeit von Kurve 1 und die Fehler der Meßwerte selbst bestimmt. Durch die Differenzbildung nimmt er so große Werte an, daß man das Ergebnis nur als Angabe der Größenordnung auffassen sollte. Für  $25^\circ\text{C}$  ist

$$\tau_{\text{Hl}} = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

mit einem Streubereich von  $(1,9 \dots 8,1) \cdot 10^{-6} \text{ s}$ .

#### c) Temperaturen oberhalb $-15^\circ\text{C}$

Im linken Teil von Kurve 2 schließlich ist die Haftzeit vernachlässigbar, so daß der Verlauf von  $T_{\text{Hl}}$  die Temperaturabhängigkeit bestimmt:

$$\frac{1}{T_{11 \text{ Kurve 2}}} = \frac{m N_1}{N} \cdot \frac{1}{T_{1\text{Hl}}} = \frac{m N_1}{N} \cdot \frac{1}{c_{rl}} \exp\left(\frac{V_{rl}}{RT}\right). \quad (38)$$

Die graphische Konstruktion nach den Abb. 3 und 4 gibt damit Aufschluß darüber, welchen Beitrag der Translationsanteil zur Gesamtrelaxationsrate liefert. Im Mittel beträgt dieser Anteil bei  $T_{11}$  etwa 33% und bei  $T_{21}$  ca. 27%. Dies stimmt größenordnungsmäßig mit den Untersuchungen von PFEIFER <sup>1</sup> an wäßrigen Lösungen des Mn<sup>++</sup>-Ions überein, wo der Beitrag mit etwa 10 bis 20% abgeschätzt wurde. In der folgenden Auswertung wird der Translations-



	$V_d$ kcal/Mol	$D_{eff}^a$ cm <sup>2</sup> /s	$V_h$ kcal/Mol	$\tau_{h0}$ s	$\tau_h^a$ s	$V_{r1}$ kcal/Mol	$\tau_{r10}$ s	$\tau_{r1}^a$ s	$r_1$ Å	$r_s$ Å	$A_1/h$ MHz	$A_s/h$ MHz
Mn <sup>++</sup> in Methanol	2,8 ± 0,4	~ 4,6 · 10 <sup>-6</sup> b	5,4 <sup>+2,5</sup> <sub>-1</sub>	~ 6 · 10 <sup>-10</sup>	~ 5 · 10 <sup>-6</sup>	2,8 ± 0,3	2,1 · 10 <sup>-13</sup> c	2,6 · 10 <sup>-11</sup>	3,7 d	2,9	0,13 ± 0,04	0,5 ± 0,08
Mn <sup>++</sup> in Wasser <sup>1</sup>	—	~ 3 · 10 <sup>-6</sup>	8,1	2,8 · 10 <sup>-14</sup>	2,3 · 10 <sup>-8</sup>	4,3	2,1 · 10 <sup>-14</sup>	3,8 · 10 <sup>-11</sup>	—	2,8 ± 0,07	—	1
Mn <sup>++</sup> in Ameisensäure <sup>4</sup>	—	—	10,2	—	3 · 10 <sup>-8</sup>	—	—	5,1 · 10 <sup>-11</sup>	3,7	2,7	—	0,7
Co <sup>++</sup> in Methanol <sup>13</sup>	—	—	13,8	—	5,5 · 10 <sup>-5</sup>	—	—	—	3,6	2,8 d	0,41	0,8
Ni <sup>++</sup> in Methanol <sup>13</sup>	—	—	15,8	—	10 <sup>-3</sup>	—	—	—	< 2,9 (?)	—	0,57	0,68

<sup>a</sup> bei Zimmertemperatur, <sup>b</sup> mit  $a=7$  Å und  $\tau_d \ll \tau_s$  angenommen, <sup>c</sup> mit  $r_1=3,7$  Å angenommen, <sup>d</sup> angenommen.

Tab. 1.

anteil durch Extrapolation korrigiert. Wegen der Unsicherheit der extrapolierten Werte erhöhen sich dadurch zwar die Fehler der berechneten Größen, jedoch tritt kein qualitativ anderes Verhalten als ohne Berücksichtigung des Translationsanteils auf. Dies wäre erst bei Resultaten zu erwarten, die aus dem Frequenzverhalten der Relaxationszeiten über einen großen Frequenzbereich folgen, da sich hier die langsamere Frequenzabhängigkeit des Translationsanteils (vgl. zum Beispiel <sup>12</sup>) bemerkbar machen würde. Der exponentielle Verlauf von  $1/T_{1H1}$  im Temperaturbereich  $4 > 10^3/T > 3,4$  weist darauf hin, daß hier der zweite Summand im ersten Term von Gl. (7) vernachlässigt werden kann, so daß sich aus diesen Werten unmittelbar das Temperaturverhalten von  $\tau_{r1}$  ergibt. Man erhält

$$V_{r1} = (2,8 \pm 0,3) \text{ kcal/Mol}, \quad \tau_{r10} = 0,82 \cdot 10^{32} r_1^6 \text{ s}$$

und damit für 20 °C

$$\tau_{r1} = 1,0 \cdot 10^{34} r_1^6 \text{ s}$$

mit etwa 30% Fehler. Eine getrennte Bestimmung von  $\tau_{r1}$  und  $r_1$  aus den Meßwerten für 16 und 24 MHz ist wegen des dabei entstehenden großen Fehlers wenig sinnvoll.

Durch Division von  $T_{1H1}$  und  $T_{1Hs}$  erhält man aber das Verhältnis  $(r_1/r_s)^6$ , da man für beide Phasen die gleiche Korrelationszeit annehmen kann (GESCHKE, PFEIFER<sup>4</sup>). Es ergibt sich als Mittelwert aus den Messungen bei 16 und 24 MHz

$$r_1/r_s \approx (1,3 \pm 0,1).$$

Nimmt man für  $r_1$  einen mittleren Wert von etwa 3,7 Å an (der entsprechende Wert für Co<sup>++</sup> wird

in <sup>12</sup> mit 3,6 Å angenommen und der Ionenradius des Co<sup>++</sup> ist um etwa 0,1 Å kleiner), so ergibt sich

$$r_s \approx (2,7 \dots 3,1) \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Durch Anwendung von Gl. (23) lassen sich die Kopplungskonstanten der skalaren Wechselwirkung berechnen. Für die Auswertung wurden die Relaxationszeiten bei 16 MHz und 24 MHz sowie +5 °C zugrunde gelegt, da dort die Bedingung (21) noch gut erfüllt ist. Es ergab sich

$$A_1/h = (1,3 \pm 0,4) \cdot 10^5 \text{ Hz}$$

und

$$A_s/h = (5,0 \pm 0,8) \cdot 10^5 \text{ Hz}.$$

In der folgenden Tabelle sind einige der hier gefundenen Werte der Übersichtlichkeit halber noch einmal zusammengestellt und mit den Resultaten anderer Autoren verglichen.

Interessant ist wieder der relativ niedrige Wert für den effektiven Diffusionskoeffizienten, der wie bei Wasser auf eine Bewegungsbehinderung auch außerhalb der ersten Solvathülle („Fernsolvatation“) hinweist. Da der Zahlenwert für  $D_{eff}$  aber durch Extrapolation von Meßergebnissen bei tiefen Temperaturen gewonnen wurde, ist er nur als Abschätzung zu betrachten.

Bei einem Vergleich der Resultate für Mn<sup>++</sup> und Co<sup>++</sup> bzw. Ni<sup>++</sup> erscheint es angebracht, die unterschiedlichen Ionenradien zu berücksichtigen. Diese Werte (GOLDSCHMIDT)

$$r_{Mn^{++}} = 0,91 \text{ Å}, \quad r_{Co^{++}} = 0,82 \text{ Å}, \quad r_{Ni^{++}} = 0,78 \text{ Å}$$

lassen zumindest eine Zunahme von  $V_h$ ,  $\tau_h$  und der Kopplungskonstanten  $A/h$ , wie sie in Tab. 1 ersichtlich ist, plausibel erscheinen.

<sup>12</sup> K. GÜNTHER u. H. PFEIFER, Strukturoi Chimii **5**, 193 [1964].

<sup>13</sup> Z. LUZ u. S. MEIBOOM, J. Chem. Phys. **40**, 1058, 1066, 2686 [1964].