

Gl. (62)

$$\lambda = 2eH_{c2}, \quad (68)$$

während man für das kritische Feld H_{c3} der Oberflächen-Supraleitung nach SAINT-JAMES und DE GENNES¹² bei Benutzung der Randbedingung Gl. (60) findet

$$\lambda = 2eH_{c3}/1,695. \quad (69)$$

Aus den Gln. (66), (68) und (69) folgt einerseits, daß auch bei paramagnetischen Zusätzen gilt

$$H_{c3}(T)/H_{c2}(T) = 1,695. \quad (70)$$

Setzt man Gl. (68) in Gl. (66) ein, so ergibt sich andererseits ein Zusammenwirken von paramagnetischen Zusätzen und magnetischem Feld bei der Erniedrigung der Sprungtemperatur, das bereits von FULDE und MAKI¹³ abgeleitet wurde. Schreibt man die so entstehende Gleichung einschließlich der bisher fortgelassenen Konstanten \hbar und c an, so gilt im GAUSSSCHEN Maßsystem

$$n\sigma_s + eH_{c2}(T)l_{tr}/3\hbar c = f(T). \quad (71)$$

¹² D. SAINT-JAMES u. P. G. DE GENNES, Phys. Letters 7, 306 [1963].

¹³ P. FULDE u. K. MAKI, Phys. Rev. 141, 275 [1966].

Kernrelaxation und Molekülbewegungen in Lösungen freier Radikale *

W. MÜLLER-WARMUTH und V. PRINTZ

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz und CCR EURATOM, Ispra (Italien)

(Z. Naturforschg. 21 a, 1849—1856 [1966]; eingegangen am 21. Juli 1966)

The frequency- and temperature-dependences of the nuclear relaxation times have been studied in several solutions of free radicals. Whilst the major contribution to the relaxation is in most systems from dipolar nuclear-electron coupling modulated by translational diffusion, rotational tumbling of solvent-radical complexes is more effective in solutions of water. The work confirms former conclusions from dynamic nuclear polarization studies. Moreover the validity of the STOKES-EINSTEIN formula is tested which is an excellent tool for the calculation of correlation times.

Die theoretische Behandlung der magnetischen Relaxation in Flüssigkeiten wird verhältnismäßig einfach, wenn sich alle Wechselwirkungen von Einfluß auf die Kopplung zwischen zwei Spinsorten mit Spin 1/2 reduzieren lassen. Dieser Fall läßt sich in Lösungen freier Radikale realisieren, in denen man experimentell den Anteil an der Relaxation von Lösungsmittelkernen separieren kann, der von der Wechselwirkung mit Elektronenspins herrührt. Dieser Beitrag liefert nicht nur Informationen über Kern-Elektronen-Kopplungen zwischen verschiedenen Molekülen. Vielmehr sind auch die Aussagen über die Flüssigkeit selbst und über die Molekülbewegungen eindeutiger als solche, die sich etwa aus Relaxationsstudien an reinen Flüssigkeiten ableiten lassen. Unter Benutzung der bekannten theoretischen Näherungen für die Relaxation in „Zwei-Spin-Systemen“,

die die makroskopischen Relaxationszeiten mit den mikroskopischen Korrelationszeiten von Molekül- und Spinbewegungen verknüpft, läßt sich eine sehr weitgehende Auswertung der Meßergebnisse durchführen. Das gilt insbesondere dann, wenn nicht nur die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von Temperatur und Viskosität, sondern auch die von der Resonanzfrequenz durch das Experiment bekannt ist.

Trotzdem stammen die genauesten Kenntnisse über die Relaxation in Lösungen freier Radikale bisher aus Untersuchungen der dynamischen Kernpolarisation¹⁻⁴. Messungen der Relaxationszeiten von GUTOWSKY und TAI⁵ brachten nur schlechte Übereinstimmung mit der Theorie und wurden erst kürzlich von RICHARDS et al. auf befriedigende Weise erklärt⁶. Diese Neuinterpretation geht von der Translationsdiffusion einzelner Moleküle an Stelle einer

* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung des Fachauschusses Hochfrequenzphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Bad Pyrmont am 31. 3. 1966.

¹ J. HAUPT, K. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Magnetic and Electric Resonance and Relaxation, Proc. 11th Coll. Ampère, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1962, S. 709.

² K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. 19 a, 375 [1964]. — K. D. KRAMER, W. MÜLLER-WARMUTH u. J. SCHINDLER, J. Chem. Phys. 43, 31 [1965].

³ K. D. KRAMER, W. MÜLLER-WARMUTH u. N. ROTH, Z. Naturforschg. 20 a, 1391 [1965].

⁴ G. J. KRÜGER, W. MÜLLER-WARMUTH u. R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforschg. 21 a, 1224 [1966].

⁵ H. S. GUTOWSKY u. J. C. TAI, J. Chem. Phys. 39, 208 [1963].

⁶ J. G. KENWORTHY, J. A. LADD u. R. E. RICHARDS, Mol. Phys. 10, 469 [1966].

I. Frauenklinik und Hebammenschule
der Universität München
München 10, Fraunhoferstrasse 11
Bücherabteilung



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.

This work has been digitized 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.

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.

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.

Rotation von Lösungsmittel-Radikal-Komplexen als dem wesentlichen Schwankungsmechanismus der Dipol-Dipol-Wechselwirkung aus. Dieses Modell wurde bereits früher für organische Lösungen freier Radikale vorgeschlagen¹ und wiederholt benutzt^{2-4, 7, 8}. Die Messungen von TAI erstreckten sich indessen über einen zu kleinen Frequenzbereich, um auch Feinheiten des Modells zu klären. Genaue Messungen der Frequenzabhängigkeit der Relaxation freier Radikallösungen sind an einzelnen Systemen bisher nur von NOACK⁸ in Zusammenhang mit einer größeren Untersuchung über das Dissipations-Schwankungs-Theorem⁹ durchgeführt worden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Spin-Gitter-Relaxation in Lösungen verschiedener Radikale in Benzol, Wasser, Hexafluorbenzol, Toluol, Äther und Diäthoxyäthan. Die untersuchten Systeme wurden einerseits nach dem Gesichtspunkt ausgewählt, möglichst verschiedene Wechselwirkungs- und Bewegungsmechanismen zu erfassen. Zum anderen sollten mit einer experimentell unabhängigen Methode Lösungen studiert werden, deren Verhalten schon mehr oder weniger bekannt ist^{3, 4}. Bezuglich der Radikale beschränkte man sich auf solche von langer Lebensdauer. OVERHAUSER-Experimente im sehr schwachen Feld entschieden darüber, ob außer einer Dipol-Dipol-Kopplung zwischen Kern- und Elektronenspins auch skalare Kopplungen bei der Interpretation der Meßergebnisse berücksichtigt werden müssen.

Als Schwankungsmechanismen der dipolaren Kopplungen werden Bewegungen angenommen, bei denen sich durch die Molekularbewegung auch der Abstand der Kern-Elektronen-Verbindungsvektoren statistisch mit der Zeit ändert („translatorische Diffusion“) und solche, bei denen sich nur die Winkel gegenüber der durch das Experiment vorgegebenen Magnetfeldrichtung ändern („rotatorische Diffusion“ von Lösungsmittel-Radikal-Komplexen). Für die Spin-Gitter-Relaxationsrate wird bei der Interpretation der Messungen die Form

$$\frac{1}{T_1'} = K_t \tau_t [7 f_t(\omega_S \tau_t) + 3 f_t(\omega_I \tau_t)] + K_r \tau_r \left[\frac{7}{1 + \omega_S^2 \tau_r^2} + \frac{3}{1 + \omega_I^2 \tau_r^2} \right] \quad (1)$$

⁷ R. A. DWEK, J. G. KENWORTHY, D. F. S. NATUSCH, R. E. RICHARDS u. D. J. SHIELDS, Proc. Roy. Soc., London A **291**, 487 [1966].

⁸ R. HAUSSER u. F. NOACK, Z. Phys. **182**, 93 [1964]. — K. H. HAUSSER, G. J. KRÜGER u. F. NOACK, Z. Naturforschg. **20 a**, 91 [1965].

mit $K_t = \frac{4 \pi}{25} \frac{W_t \gamma s^2 \gamma_I^2 \hbar^2 N_S}{d^3}$
und $K_r = \frac{1}{10} \frac{W_r \gamma s^2 \gamma_I^2 \hbar^2}{b^6}$

benutzt; siehe Anm.⁴, dort auch Voraussetzungen und Erklärung der Symbole.

Durch die spezielle Form der gemessenen Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten $1/T_1'$ werden im Prinzip die Korrelationszeiten τ_t und τ_r für die translatorischen und rotatorischen Bewegungen sowie die Konstanten K_t und K_r bestimmt.

Aus den letzten lassen sich bei bekannter Radikal-konzentration die kleinstmöglichen Spinabstände d bei Translation und die festen Spinabstände b bei Rotation ermitteln. Eine gewisse Schwierigkeit besteht darin, daß man experimentell den translatorischen und rotatorischen Anteil nicht getrennt bestimmen kann. Durch die begrenzte Meßgenauigkeit entsteht dadurch eine Fehlerquelle, die zur Verfälschung der abgeleiteten Daten führen kann. Dieses Problem wurde kürzlich von HEINZE und PFEIFER sehr genau untersucht¹⁰. In einer vorhergehenden Arbeit wurde die Trennung der translatorischen und rotatorischen Anteile durch Messungen über einen sehr großen Temperaturbereich möglich⁴, die beiden Bewegungsanteile besaßen stark verschiedene Aktivierungsenergien. Da die Dispersionsstufen der translatorischen Anteile wesentlich flacher verlaufen als die der rotatorischen und sich über einen größeren Frequenzbereich erstrecken, wurde in der vorliegenden Arbeit besonderer Wert auf Messungen bei sehr verschiedenen Frequenzen (60 kHz bis 60 MHz) gelegt. Bei vorwiegend rotatorischem Anteil wäre es dagegen günstiger, mehr Meßpunkte über einen kleineren Bereich zur Verfügung zu haben¹⁰.

Auf das für skalare Kopplungen benutzte Modell wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen an Hexafluorbenzol noch eingegangen. Für die Protonenrelaxation sind allein Dipol-Dipol-Kopplungen maßgebend; denn der Kern-Elektronen-Kopplungsparameter ϱ erreichte bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen in allen Fällen den Wert 0,5. — Andere Bewegungsmechanismen als die erwähnten dürften hier kaum eine Rolle spielen. Insbesondere

⁹ F. NOACK, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1966.

¹⁰ H. E. HEINZE u. H. PFEIFER, Z. Phys. **192**, 329 [1966].

sind die elektronischen Relaxationszeiten in Lösungen freier Radikale wesentlich länger als alle Korrelationszeiten^{2, 11}.

Experimentelle Einzelheiten und Meßergebnisse

Die Messungen erfolgten bei den Resonanzfrequenzen 65 kHz, 750 kHz, 4 MHz, 20 MHz und 60 MHz. Für die niedrigen Frequenzen wurden vorhandene Spektrometer benutzt, für 4, 20 und 60 MHz selbstgebaute Impuls-Spektrometer. Die Probentemperatur-einstellung geschah durch einen temperierten Luftstrom, dessen Temperatur durch ein Regelsystem konstant gehalten wurde.

Bei der Probenherstellung wurde auf eine sorgfältige Reinigung und Entgasung besonderer Wert gelegt. Die Radikale Diphenyl-pikryl-hydrazyl (DPPH), Bis-diphenyl-p-chlorphenyl-allyl (BPA) und Galvinoxyl (GV) sind im kristallinen Zustand stabil und brauchen nur aufgelöst zu werden. Kalium-nitrosodisulfonat (KND, FREMYSches Salz) ist dimerisiert und dissoziert in Lösung in K⁺ und radikalische NO(SO₃)₂²⁻-Ionen. Tri-t-butyl-phenoxy (TBP) wurde durch Oxydation des Phenols erhalten.

Zur Bestimmung der Radikalkonzentration wurden die Einwaagen mit Elektronenresonanzmessungen und mit den $1/T_1'$ -Werten verglichen. Dabei ergab sich, daß DPPH und BPA quantitativ als Radikal vorlagen, während die Ausbeute bei GV und KND etwas geringer war. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die Abhängigkeit $1/T_1' \sim N_S$ (N_S = Zahl der Radikalmoleküle/cm³) gut erfüllt und vom verwendeten Radikaltyp unabhängig. Abb. 1 zeigt diesen Zusammenhang für eine bestimmte Frequenz und Temperatur.

Die Meßpunkte für $1/T_1'$ sind in den Abb. 2 bis 6 wiedergegeben. Darin wurden die gemessenen Relaxationsraten gegen die Meßfrequenz mit der Temperatur als Parameter aufgetragen. Die Meßfrequenz ist in Einheiten der Elektronenresonanzfrequenz $\omega_S = 658 \omega_I$ (Protonen) bzw. $\omega_S = 700 \omega_I$ (Fluor) angegeben. $1/T_1'$ ergab sich aus Messungen der Relaxationszeiten der Lösung (T_1) und des reinen Lösungsmittels (T_{10}):

$$1/T_1' = 1/T_1 - 1/T_{10}.$$

¹¹ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **17a**, 1010 [1962]. — W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **18a**, 1001 [1963]. — G. BINGÖL u. W. MÜLLER-WARMUTH, Phys. Letters **11**, 292 [1964].

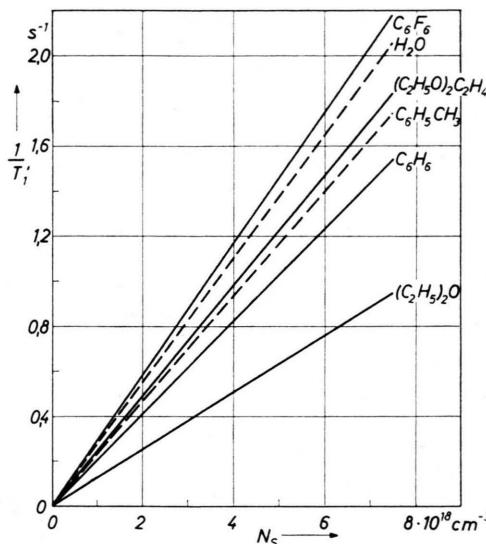


Abb. 1. Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsraten $1/T_1'$ von der Radikalkonzentration bei einer Meßfrequenz von 4 MHz und einer Temperatur von 23 °C. Da eine Abhängigkeit vom Radikaltyp nicht beobachtet wurde, sind nur die Lösungsmittel angegeben.

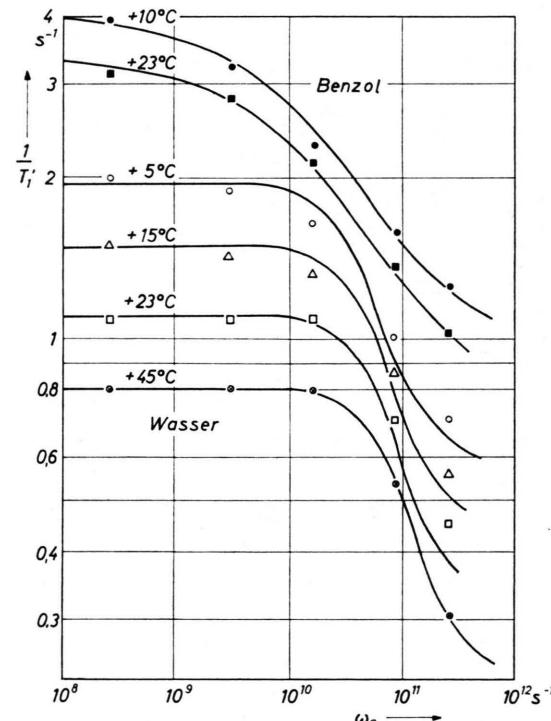


Abb. 2. Relaxationsrate einer $1,7 \cdot 10^{-2}$ -molaren Lösung von TBP in Benzol und einer $6,4 \cdot 10^{-3}$ -molaren KND-Lösung in Wasser.

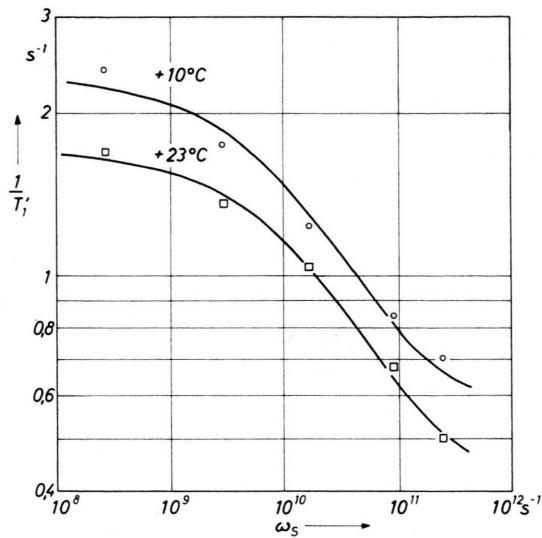


Abb. 3. Relaxationsrate einer $5.9 \cdot 10^{-3}$ -molaren TBP-Lösung in Hexafluorbenzol.

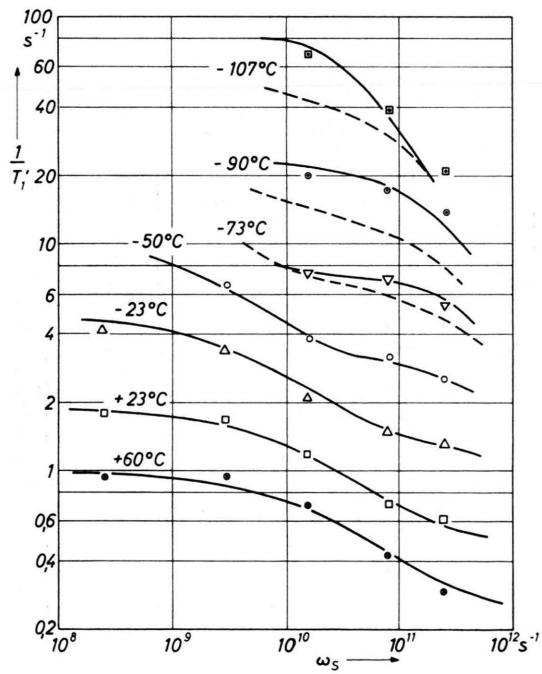


Abb. 4. Relaxationrate einer $8.8 \cdot 10^{-3}$ -molaren BPA-Lösung in Toluol.

Die Fehlergrenze dürfte über den ganzen Meßbereich etwa 5% betragen. Um auch bei der niedrigsten Meßfrequenz mit guter Empfindlichkeit arbeiten zu können, wurde hier das Kernresonanzsignal durch dynamische Kernpolarisation vergrößert.

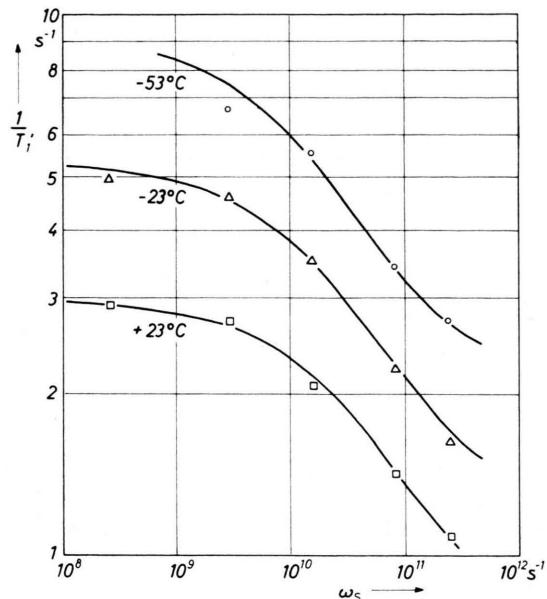


Abb. 5. Relaxationsrate einer $2.7 \cdot 10^{-2}$ -molaren GV-Lösung in Diäthyläther.

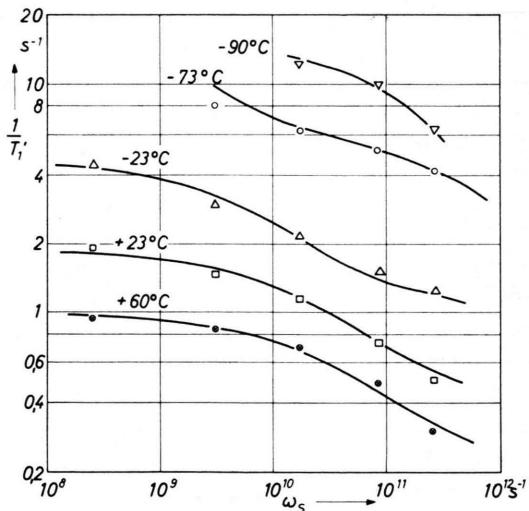


Abb. 6. Relaxationsrate einer $7.6 \cdot 10^{-3}$ -molaren DPPH-Lösung in Diäthoxyäthan.

Mit Ausnahme von Wasser wurden im gleichen Lösungsmittel jeweils Messungen mit verschiedenen gelösten Radikalen durchgeführt. Dabei ergab sich keine Abhängigkeit vom Radikal. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen des OVERHAUSER-Effektes¹⁻⁴.

Die aus den Messungen abgeleiteten Daten für die Korrelationszeiten τ , die Aktivierungsenergien E , die

System	Meßwerte				Vergleichswerte			Viskosität und Molekülradius		
	τ (25°C) in 10^{-11} s	E in kcal/Mol	d in Å	D (25°C) in 10^{-5} cm 2 /s	D_I (25°C)* in 10^{-5} cm 2 /s	τ (25°C) in 10^{-11} s	d in Å	η/T (25°C) in 10^{-5} P/K	E (η/T) in kcal/Mol	a_I in Å
Benzol (DPPH, GV, TBP)	2,4 (T)	3,2 (T)	4,6	1,5	2,2	2,5 ^{a)} 1,7 ^{b)} 2,0 ^{c)}	4,7 ^{a)} 3,6 ^{b)} 4,1 ^{c)}	2,0	3,2	2,4
Wasser (KND)	1,6 (R)	4,6 (R)	$b = 2,7 \sqrt{m}$		1,9	0,9 – 1,6 ^{a)} in Ionenlösungen	$b = 2,6 - 2,7a)$	2,9	4,7	1,4***
Hexafluorbenzol (GV, TBP)	2,6 (T)**	3,6 (T)**	3,9**	1,0**	1,3	0,65 ^{b)} 1,2 ^{c)} 0,9 ^{d)}	3,1 ^{b)} 3,7 ^{c)}	1,5	3,3	2,8
Toluol (DPPH, BPA, GV)	2,1 (T) 0,02 (R)	3,3 (T) 8 ^{e)} (R)	4,3	1,5	1,9	2,2 ^{a)} 2,5 ^{e)}	4,3 ^{e)}	1,9		2,6
Diäthyläther (DPPH, GV)	1,0 (T)	2,2 (T)	4,1	2,8	4,6	1,0 ^{f)}		0,7	2,3	2,4
Diäthoxyäthan (DPPH, BPA, GV)	2,5 (T)	3,0 (T)	4,5	1,4	2,2	2,6 ^{f)}		1,8		2,7

* Herrn Prof. Dr. H. PEFFER, Leipzig, danken wir für die Durchführung dieser Messungen in seinem Institut.

** Berechnet unter Vernachlässigung der skalaren Kopplung (vgl. Text).

*** nach O. J. SAMOLOW, Die Struktur von wässrigen Elektrolytlösungen, B. G. Teubner, Leipzig 1961.

Referenzen: a) Anm. ⁸, b) Anm. ⁷, c) Anm. ⁶, d) Anm. ¹³, e) Anm. ^{4,f)} Anm. ³.

Tab. 1. Meßwerte und Vergleichsdaten der untersuchten Systeme. Es bedeuten T Translation, R Rotation.

kleinstmöglichen Spinabstände d und die effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{1}{2}(D_L + D_S) = d^2/6 \tau_t \quad (2)$$

sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Tabelle gibt auch die im einzelnen untersuchten Systeme an und enthält in der dritten Kolonne Vergleichsdaten anderer Autoren und früherer Arbeiten, bei denen nicht die gleichen experimentellen Methoden benutzt wurden. In der vierten Spalte schließlich sind Vergleiche mit der Viskosität η durchgeführt. Es sind die η/T -Werte bei 25 °C und die Aktivierungsenergien dieser Größe angegeben, sofern sie eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur besitzt. a_l ist der effektive Radius des Lösungsmittel-moleküls, der sich aus den STUARTSchen Kalottenmodellen berechnen lässt. Die Mittelung wurde dabei derart vorgenommen, daß das Molekülvolumen einem Kugelvolumen gleichgesetzt wurde; a_l ist dann der Radius dieser Kugel. Soweit die Viskosität der verwendeten Lösungsmittel nicht aus der Literatur bekannt war, wurde sie mit einem OSTWALDSchen Kapillarviskosimeter gemessen, das sich zur Temperatureinstellung in einem durchsichtigen DEWAR-Gefäß befand. Die Temperaturabhängigkeit der η/T -Meßwerte ist für Benzol, Wasser, Hexafluorbenzol und Toluol noch einmal in den Abb. 7 und 8 zusammen mit der τ -Werte dargestellt. Für Äther und Diäthoxyäthan ist eine solche Darstellung bereits in einer früheren Arbeit³ gegeben.

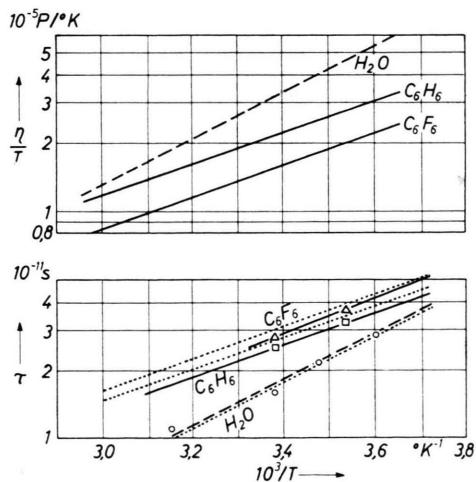


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten τ_t (C_6H_6 , C_6F_6) und τ_r (H_2O) sowie η/T -Werte. Die punktierten Linien geben den aus η/T mittels der STOKES-EINSTEIN-Beziehung berechneten Verlauf wieder.

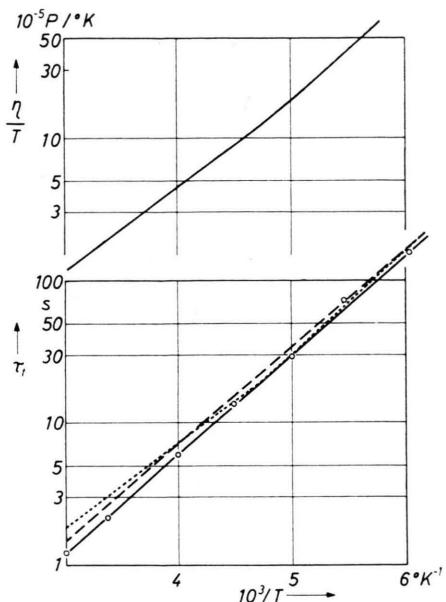


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten τ_t und der η/T -Werte von Toluol. Die gestrichelte Gerade gibt den aus Messungen der dynamischen Kernpolarisation abgeleiteten Verlauf wieder. Die aus η/T gefolgte Abhängigkeit zeigt die punktierte Linie.

Diskussion

Den grundlegenden Unterschied der beobachteten Frequenzverläufe zeigt Abb. 2. Während die Dispersionsstufen in Benzollösungen sehr flach verlaufen und das typische Aussehen der „Translationskurven“ besitzen, ändern sich die Relaxationsraten bei Wasser über einen weiten Bereich niedriger Frequenzen überhaupt nicht, um erst in einer Stufe steil abzufallen. Dieser Verlauf erinnert an die bei wässrigen Lösungen paramagnetischer Ionen der Übergangselemente beobachteten Ergebnisse⁸. Die Frequenzabhängigkeiten der anderen Lösungen (Abb. 3 bis 6) entsprechen denen des Benzols. In den meisten Fällen ist eine Interpretation (gezeichnete Kurvenzüge) mit dem Translationsanteil von Gl. (1) allein möglich. Für die wässrigen Lösungen wird der Rotationsanteil benutzt, für Toluol bei tiefen Temperaturen beide Anteile.

Die bei dieser Auswertung erhaltenen Korrelationszeiten sind in den Abb. 7 und 8 angegeben. Für Äther- und Diäthoxyäthanlösungen wurden τ_t -Daten ermittelt, die sich so wenig von den mit der Polarisationsmethode gemessenen unterscheiden³, daß auf eine besondere Darstellung verzichtet wurde. Die in Tab. 1 aufgeführten Aktivierungsenergien sind aus

diesen Abbildungen unter der Annahme einer Beziehung

$$\tau = \tau_0 e^{E/RT} \quad (3)$$

entnommen worden. Die Genauigkeit der Angabe hängt davon ab, wieviel Meßpunkte über einen größeren Temperaturbereich zur Verfügung stehen.

Interessant ist ein Vergleich des effektiven Diffusionskoeffizienten D mit dem Diffusionskoeffizienten D_t der Protonen. Nach Gl. (2) folgt daraus, daß die Diffusionskonstante D_s der Radikalmoleküle immer kleiner als die der Lösungsmittelmoleküle ist und bei 25 °C etwa 0,6 bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm²/s beträgt. Sie ist demnach noch etwas kleiner und vom Radikaltyp unabhängiger als man bei Berücksichtigung der Volumeneffekte allein erwarten würde.

Die vorliegenden Daten wurden für eine Prüfung der Beziehung von STOKES-EINSTEIN herangezogen, die häufig als zu grobe Näherung abgelehnt wird. Nach dieser läßt sich die Korrelationszeit der Translationsbewegung der Lösungsmittelmoleküle aus

$$\tau_t(\eta) = 4 \pi \eta a_l^3 / kT \quad (4)$$

berechnen. Mit den a_l -Werten von Tab. 1 und den η/T -Meßwerten führt Gl. (4) zu den punktierten Verläufen in den Abb. 7 und 8. Für Diäthyläther und Diäthoxyäthan wurde eine Bestätigung von (4) in ähnlicher Form bereits erbracht³. — Die Korrelationszeit τ_r für die Rotations-Schwankungsbewegung von Radikal-Lösungsmittelkomplexen läßt sich durch eine gleichgebaute Beziehung berechnen, worin in (4) an Stelle von a_l der Komplexradius a steht. Mit $a = (1,4 + 2,5)$ Å ergibt sich die punktierte Kurve für H₂O in Abb. 7.

Zum Abschluß dieser Diskussion erscheinen noch Bemerkungen zu einigen Einzelergebnissen erforderlich.

Wäßrige Lösungen

Nur die Meßwerte bei 45 °C können in bester Näherung durch eine reine Rotationskurve beschrieben werden. Bei tieferen Temperaturen zeigen sich systematische Abweichungen (Abb. 2), die auf einen Translationsanteil hinzuweisen scheinen. Da in dem kleinen Bereich der Dispersionsstufen jedoch zu wenig Meßpunkte zur Verfügung stehen, wurde auf eine Berücksichtigung des Translationsanteils bei der

Auswertung verzichtet. Die Korrelationszeiten wurden dafür nicht aus den Stufen, sondern aus den recht gut gemessenen Grenzwerten bei tiefen Frequenzen abgeleitet.

Eine Bestimmung des festen Spinabstandes b ist letztlich nicht möglich, weil man die Koordinationszahl m nicht kennt, die die Zahl der Wassermoleküle angibt, welche sich in der Solvathülle des Radikalions befinden. b liegt zwischen 2,7 und 3,7 Å, wenn man für m Werte zwischen 1 und 7 annimmt. Das erscheint vernünftig, wenn man den Modellwert des Komplexradius von $a = 3,9$ Å in Rechnung stellt. Man kann a auch mit der Annahme $D_t = D_r$ aus dem Selbstdiffusionskoeffizienten vermittels $a^2 = 6 D_r \cdot \tau_r$ abschätzen. Dabei ergibt sich $a = 4,3$ Å.

Hexafluorbenzol

Die Meßpunkte lassen sich recht gut durch reine Dipol-Dipol-Kopplung beschreiben, die wie bei Benzol durch statistische Translationsbewegungen zeitmoduliert ist. Es kann jedoch andererseits nach Untersuchungen der dynamischen ¹⁹F-Polarisation als sichergestellt gelten, daß zwischen den Fluorkernen und Radikalelektronen auch skalare Kopplungen bestehen^{13, 7}. Dieser Effekt ist mit den T_1 -Messungen nicht nachzuweisen. Tatsächlich beeinflußt er die Relaxation nur schwach und tritt nur beim OVERHAUSER-Effekt wegen des umgekehrten Vorzeichens so auffallend in Erscheinung. Die Nichtberücksichtigung der skalaren Kopplung dürfte bei der Interpretation der Meßwerte zwar nicht sehr gravierend sein, weil die Korrelationszeiten in der gleichen Größenordnung liegen; die Meßwerte werden aber sicherlich etwas verfälscht sein. Andererseits wird die Anpassung an die Meßwerte schlechter, wenn man das zur Erklärung der Polarisationsdaten benutzte Modell mit den in Anm.¹³ gegebenen Daten benutzt. Weitere Untersuchungen über dieses Problem sind an Hand umfangreicherer Messungen in Gange.

Überraschend sind die gegenüber Benzol kleineren minimalen Spinabstände d , die auch bei allen Vergleichsdaten auftreten (Tab. 1).

Toluol

Eine Nichtberücksichtigung des Rotationsanteils bei tiefen Temperaturen würde zu den gestrichelten Kurven in Abb. 4 führen, wenn man die trans-

¹² J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **17a**, 405 [1962]. — H. GRÜTZEDIK, K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Rev. Sci. Instr. **36**, 1418 [1965].

¹³ W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **21a**, 153 [1966].

latorische Korrelationszeit von hohen Temperaturen her extrapoliert. Die durchgezeichneten Kurvenzüge berücksichtigen einen Rotationsanteil mit $K_r/K_t = 0,3$ und den in Tab. 1 gegebenen Werten für τ_r und E_r . Es ist dies als eine Bestätigung der in Anm. ⁴ gegebenen Interpretation aufzufassen.

Schlußfolgerungen

Die Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten bestätigen im wesentlichen die aus Untersuchungen der dynamischen Kernpolarisation gewonnenen

Kenntnisse über Lösungen freier Radikale. Sie zeigen, daß der translatorische Diffusionsmechanismus vorherrscht. Eine Ausnahme bilden die wäßrigen Lösungen des $(SO_3)_2NO^{--}$ -Ions. Nur die Ergebnisse an C_6F_6 machen weitere Messungen an fluorierten Lösungen und ein verfeinertes Modell erforderlich. Die Untersuchungen haben ferner gezeigt, daß sich die Korrelationszeiten in solchen Systemen überraschend gut mittels der Stokes-Einstein-Beziehung aus der Viskosität berechnen lassen, wenn man nur die Lösungsmittelmoleküle berücksichtigt, und für diese gemittelte Molekülradien einsetzt.

Electrical Resistivity, Thermal Conductivity and Magnetic Susceptibility of Polycrystalline Samarium at Low Temperatures

SIGURDS ARAJS and G. R. DUNMYRE

Edgar C. Bain Laboratory For Fundamental Research
United States Steel Corporation Research Center, Monroeville, Pennsylvania, U.S.A.

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1856—1859 [1966]; received 1 August 1966)

Electrical resistivity, thermal conductivity, and magnetic susceptibility have been measured, using the same sample of samarium, from 4 to 300 °K, from 5 to 200 °K, and from 4 to 300 °K, respectively. Two anomalies, one at 12 ± 1 °K and another at 106 ± 1 °K, are observed, resulting from an order-order magnetic transformation and an antiferromagnetic-paramagnetic transition, respectively. The LORENZ function is found to be larger at any temperature than that expected for pure electronic thermal conductivity. This implies that there is some phonon and possibly also some magnon thermal conductivity in samarium at low temperatures. The magnetic moment disorder electrical resistivity of samarium is determined to be $39.0 \pm 0.5 \mu\Omega$ cm, in fair agreement with the value to be expected from theoretical considerations.

According to studies of the magnetic susceptibility ^{1–3}, specific heat ^{4, 5}, electrical resistivity ^{6–8}, and thermoelectric power ⁹, polycrystalline samarium exhibits two magnetic transitions at low temperatures. One occurs at about 12 ± 1 °K and the other at 106 ± 1 °K. Neutron diffraction investigations have not yet been done on samarium. Thus, the nature of these transitions is not clearly understood at the present time. However, on the basis of the behavior

of the above-mentioned physical properties, it appears that the transition at 106 °K is the NÉEL point, i.e., a transition from an antiferromagnetic state to the paramagnetic state. The low temperature transition is quite likely a magnetic order-order transition. Recently we have found ^{10–13} that the changes in the magnetic state in gadolinium, dysprosium, terbium, and erbium, whose detailed moment arrangements have been determined by neutron diffraction techni-

¹ J. M. LOCK, Proc. Phys. Soc. London B **70**, 566 [1957].

² P. GRAF, Z. Angew. Phys. **11**, 534 [1961].

³ A. JAYARAMAN and R. C. SHERWOOD, Phys. Rev. **134**, A 691 [1964].

⁴ L. M. ROBERTS, Proc. Phys. Soc. London B **70**, 434 [1957].

⁵ L. D. JENNINGS, E. D. HILL, and F. H. SPEDDING, J. Chem. Phys. **3**, 1240 [1959].

⁶ M. A. CURRY, Electrical Resistivity of Sm, Eu, Tm, Yb, and Lu, M. S. Thesis, Iowa State University of Science and Technology, Ames, Iowa, U.S.A. [1958].

⁷ C. E. OLSEN, The Electrical Resistivity of Samarium between 1.4 °K and 300 °K, Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-2406, Los Alamos, New Mexico, U.S.A. [1960].

⁸ J. K. ÅLSTAD, R. V. COLVIN, S. LEGVOLD, and F. H. SPEDDING, Phys. Rev. **121**, 137 [1961].

⁹ H. J. BORN, S. LEGVOLD, and R. H. SPEDDING, J. Appl. Phys. **32**, 2543 [1961].

¹⁰ R. V. COLVIN and S. ARAJS, Phys. Rev. **133**, A 1076 [1964].

¹¹ S. ARAJS and R. V. COLVIN, J. Appl. Phys. **35**, 1043 [1964].

¹² S. ARAJS and R. V. COLVIN, Phys. Rev. **136**, A 439 [1964].

¹³ S. ARAJS and G. R. DUNMYRE, Physica **31**, 1466 [1965].