

# ESR-Relaxation von $\text{FeCl}_4^-$ -Komplexen in elektrisch polaren organischen Lösungsmitteln

W. Dietz \*

Institut für Physik, Abt. Mikrowellenphysik, Universität Mainz

Z. Naturforsch. **34a**, 1164–1169 (1979); eingegangen am 21. August 1979

ESR-linewidths at X-band and Q-band frequencies of  $\text{FeCl}_4^-$  in dilute organic solvents (ketones, nitriles, amides and aliphatic alcohols up to n-decanol) at room-temperature are reported. Correlation times and structural parameters of zero field splitting (ZFS) modulation are discussed with respect to the effective relaxation process.

It can be shown that for the non-associating solvents the modulation of the ZFS is due to collisions with molecules tumbling in the solvent sheet. In alcoholic solution the rotating hydroxyl group of not associated molecules in the neighbourhood of the chlorine ligands must be assumed to determine the dynamics of the ZFS-modulation.

Das zweiwertige Mangan und das dreiwertige Eisenion nehmen bezüglich der ESR-Relaxation wegen ihres  $^6\text{S}$ -Grundzustandes eine Sonderstellung unter den Übergangsmetallionen ein. In verdünnter Lösung stellt bei ihnen die stochastische Modulation der Nullfeldaufspaltung (ZFS) den wirksamen Relaxationsmechanismus bei Raumtemperatur dar [1]. Besonderes Interesse gilt Komplexen, deren Liganden in kubischer Symmetrie angeordnet sind. Eine Nullfeldaufspaltung entsteht erst bei einer Störung dieser Symmetrie durch Wechselwirkung („Stöße“) mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen. Die Modulation der ZFS kann sowohl durch diese Stöße selbst wie auch durch eine Rotation des Komplexes geschehen, falls eine deformierte Konfiguration im Mittel lange genug konstant bleibt. Bestimmend für die Relaxation ist der jeweils schnellere Prozeß.

Aus der Form der Absorptionskurve lässt sich in einigen Fällen eine Information über den dominierenden Relaxationsprozeß erhalten. Oft beobachtet man jedoch eine lorentzförmige Absorptionskurve, die keine Unterscheidung zwischen Rotations- und Fluktionsprozeß durch die ESR-Messungen allein gestattet. Änderungen der makroskopischen Parameter wie z.B. Viskosität und Temperatur führen vielfach zu Ergebnissen, die sich im Sinne beider Modellvorstellungen interpretieren lassen [2, 3, 4, 5].

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Dietz, Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Saarstr. 23, D-6500 Mainz.

0340-4811 / 79 / 1000-1164 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.

Das Volumen des tetraedrischen Komplexes  $\text{FeCl}_4^-$  ist im Gegensatz zu den zumeist untersuchten Solvatkomplexen unabhängig vom Lösungsmittel. Bisherige ESR-Messungen daran zeigten bei Raumtemperatur keine Abweichung der Absorptionskurve von der Lorentz-Form [6, 7]. Die in Tributylphosphat (TBP) bei tiefen Temperaturen dagegen beobachtete asymmetrische Absorptionskurve wird als Relaxation durch Rotation des Komplexes gedeutet, wobei die Nullfeldaufspaltung während der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  zum Teil sich nicht ausmittelt. Meßergebnisse bei höheren Temperaturen stehen jedoch mit den modellmäßigen Erwartungen einer relaxationsbestimmenden Komplexrotation nicht im Einklang [7].

Messungen der ESR-Absorption von  $\text{FeCl}_4^-$  in einer größeren Zahl von Lösungsmitteln sollen Hinweise auf den wirksamen Relaxationsprozeß geben. Es wurden organische Lösungsmittel ausgewählt, darunter Ketone, Amide, Nitrile sowie aliphatische Alkohole von Methanol bis n-Decanol. Messungen der Frequenz- bzw. Feldstärkeabhängigkeit der Linienbreite ermöglichen die Berechnung einer effektiven Korrelationszeit der ZFS-Modulation und eines Parameters der Nullfeldaufspaltung. Eine Gegenüberstellung dieser Daten mit anderen experimentellen und theoretischen Daten über dynamische Prozesse in Flüssigkeiten lässt zusätzliche Hinweise auf die Art des Relaxationsprozesses erwarten. Ebenso wird die Frage verfolgt, inwieweit sich strukturelle Eigenschaften der Lösungsmittelmoleküle wie z.B. die Ladungsverteilung, in der ESR-Absorption bemerkbar machen.



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 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.

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.

## 1. Theoretisches

Die für die ESR wichtigen Energieniveaus des Eisen(III)-Ions innerhalb eines Ionenkomplexes werden von den Wechselwirkungen des Elektronenspins  $S$  mit dem äußeren Magnetfeld  $H_0$  und dem von den Liganden erzeugten elektrischen Feld bestimmt. Der Spin-Hamilton-Operator hat die Form

$$\mathcal{H} = g \mu_B H_0 S + \mathcal{H}_{\text{ZFS}}.$$

Der erste Term ist im wesentlichen isotrop und gibt die Position der Resonanzstelle an. Für den zweiten, anisotropen Term, der die Nullfeldaufspaltung (ZFS) beschreibt, kann man eine explizite Form angeben:

$$\mathcal{H}_{\text{ZFS}} = D[S_c^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E[S_b^2 - S_a^2].$$

$D$  und  $E$  sind ein Maß für die axiale bzw. rhombische Abweichung der Ligandenanordnung von der kubischen Symmetrie; die Indizes  $a$ ,  $b$  und  $c$  geben die Hauptachsenrichtungen des Komplexes an.

Die durch die thermische Bewegung hervorgerufene Zeitabhängigkeit der Nullfeldaufspaltung ergibt sich sowohl durch Änderung der Orientierung des Komplexes relativ zum äußeren Magnetfeld  $H_0$  wie auch durch Änderung von  $D$  und  $E$  infolge von Stößen mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen.

Die Linienbreiten der fünf durch die ZFS-Modulation hervorgerufenen Feinstrukturübergänge lassen sich im Rahmen der Relaxationstheorie nach Redfield [8] berechnen. Danach werden die Linienbreiten von zwei Faktoren bestimmt, dem inneren Produkt des ZFS-Tensors

$$\Delta^2 = \frac{2}{3}D^2 + 2E^2,$$

in dem sich die Komplexdeformation ausdrückt, und einem die Dynamik beschreibenden Anteil, der von der Spektraldichtefunktion  $J(\omega)$  der ZFS-Modulation abhängt.

Den exakten Verlauf dieser Funktion experimentell zu bestimmen, ist wegen des kleinen für Messungen zur Verfügung stehenden Frequenzintervalls nicht möglich. Man muß daher in erster Näherung eine exponentiell mit der Zeitkonstanten  $\tau$  abklingende Korrelationsfunktion annehmen, die auf die Debyesche Spektraldichtefunktion führt:

$$J(\omega) = \tau/(1 + \omega^2 \tau^2). \quad (1)$$

Für  $^6\text{S}$ -Zustände findet man in guter Näherung, daß im Bereich  $\omega \tau < 1$  nur der Übergang

$$\langle m_S = \pm \frac{1}{2} \rangle \leftrightarrow \langle m_S = \mp \frac{1}{2} \rangle$$

die Relaxationsrate bestimmt. In diesem Falle zeigt die Linie Lorentz-Form, und es gilt für die Linienbreite:

$$\Delta B = \text{const } \Delta^2 J(\omega). \quad (2)$$

## 2. Experimentelles

Die  $\text{FeCl}_4^-$ -Lösungen wurden mit wasserfreiem  $\text{FeCl}_3$  unter Zugabe von ebenfalls wasserfreiem  $\text{LiCl}$  hergestellt. Die elektrisch polaren Lösungsmittel (Tab. 1 und 3) wie auch die Salze wurden im jeweils reinsten erhältlichen Grade von der Fa. Merck (Darmstadt) bezogen.

Zur Aufnahme der ESR-Spektren diente ein Überlagerungsspektrometer [9] mit einer Arbeitsfrequenz von 9,4 GHz sowie ein AEG 20 X (20Q)-Spektrometer, das Messungen bei 9,4 und 34 GHz erlaubte. In den von einem Schreiber registrierten Spektren wurden die Werte der magnetischen Feldstärke über einen AEG-Feldstärkemesser mittels Protonenresonanz bestimmt.

Tab. 1. ESR-Daten von  $\text{FeCl}_4^-$  in verdünnter Lösung nicht assoziierender Lösungsmittel bei Raumtemperatur. Viskosität der Lösungsmittel.

Lösungsmittel	$\Delta B_X$ [G]	$\Delta B_Q$ [G]	$\tau_{XQ}$ [ps]	$ \Delta  \cdot 10^2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\eta$ [cP]
1 Dimethylformamid (DMF)	71	67	1,2	6,3	0,84
2 Dimethylacetamid	75	68	1,6	5,7	0,96
3 Diäthylformamid (DÄF)	103	90	1,9	6,1	1,34
4 Diäthylacetamid	131	92	3,2	5,3	2,14
5 Acetonitril (ACN)	57	52,5	1,4	5,2	0,36
6 n-Butyronitril	99	84	2,1	5,7	0,58
7 n-Valeronitril	134	105	2,6	6,0	0,73
8 Benzonitril	163	120	3,0	6,2	1,34
9 Aceton	54	50	1,4	5,1	0,33
10 Äthylmethylketon	62	56	1,6	5,2	0,43
11 Diäthylketon	77	66	2,0	5,1	0,47
12 Dimethylsulfoxid	130	102	2,6	5,9	2,28
13 Tributylphosphat (TBP)	160	93	4,3	5,2	3,93
14 Sulfolan	207	118	4,4	5,8	11,0
15 1-Nitropropan	102	95	1,3	7,3	0,84

Die Temperatur, soweit dies nicht anders angegeben wird, betrug bei allen Messungen  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ . Die Konzentrationen der Eisensalze waren jeweils niedriger als 0,01 mol/l, um einen Beitrag der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Linienbreite zu vermeiden.

### 3. Meßergebnisse und Diskussion

Die aufgenommenen ESR-Spektren von  $\text{FeCl}_4^-$  in verdünnter Lösung bei 9,35 GHz (X-Band) und bei 34,05 GHz (Q-Band) zeigten durchweg Lorentz-Form. Mit Hilfe der Beziehung Gl. (2) wurden aus dem Quotienten der Linienbreiten  $\Delta B_X$  im X-Band und  $\Delta B_Q$  im Q-Band mit der Debyeschen Spektral-dichtefunktion die Korrelationszeit  $\tau_{XQ}$  und der ZFS-Parameter  $\Delta$  berechnet [4]. Die Korrelationszeit trägt die Indizes XQ, da sie nur aus Messungen im X- und Q-Band unter Annahme der Spektral-dichtefunktion nach Gl. (1) bestimmt wurde [5].

#### 3.1. Nicht assoziierende Lösungsmittel

Innerhalb der nicht assoziierenden Lösungsmittel streuen die Werte der ZFS-Parameter in Tab. 1 nur geringfügig um den Mittelwert  $\Delta = 0,057 \text{ cm}^{-1}$ . Ein systematischer Gang z.B. mit der Größe der Lösungsmittelmoleküle, der auf Unterschiede in der Solvathülle hinweisen würde, ist nicht erkennbar. So ergibt sich für Acetonitril (Molvolumen  $52 \text{ cm}^3$ ) und Tributylphosphat (Molvolumen  $275 \text{ cm}^3$ ) der gleiche ZFS-Parameterwert. Ebensowenig ist in den Mischlösungen die Zusammensetzung der Solvathülle aus Molekülen verschiedener Größe erkennbar (Tabelle 2).

Die Korrelationszeiten  $\tau_{XQ}$  liegen zwischen 1 und 4,5 ps, wobei ein schwacher Anstieg mit der Viskosität des Lösungsmittels zu bemerken ist. Dies kann auf eine kollisionsbestimmte Relaxation hindeuten [10], andererseits findet man aber auch bei Rotationsprozessen oft einen schwachen Anstieg der Korrelationszeit mit der Viskosität der Lösung [11].

Zunächst wird überprüft, ob die gemessenen Korrelationszeiten größtenteils für eine Komplexrotation in Frage kommen können. Dazu soll eine Abschätzung der Rotationskorrelationszeit nach dem hydrodynamischen Modell von Debye herangezogen werden [12]. Im Falle der ESR-Relaxation führt sie auf

$$\tau_D = V \eta / kT. \quad (3)$$

Tab. 2. ESR-Daten von  $\text{FeCl}_4^-$  in Mischlösungen bei Raumtemperatur.  $K_{\text{DMF}}$  und  $K_{\text{DAF}}$  sind Molenbrüche.

#### 1. DMF-Sulfolan

$k_{\text{DMF}}$	$\Delta B_Q$ [G]	$\Delta B_X$ [G]	$\tau_{XQ}$ [ps]	$ \Delta  \cdot 10^2$ [cm $^{-1}$ ]	$\eta$ [cP]
1,0	67	71	1,2	6,3	0,85
0,55	93	113	2,3	5,9	2,18
0,37	102	127	2,7	6,0	3,96
0,29	105	145	3,2	5,7	4,57
0	118	207	4,4	5,9	11,0

#### 2. DAF-TBP

$k_{\text{DAF}}$	$\Delta B_Q$ [G]	$\Delta B_X$ [G]	$\tau_{XQ}$ [ps]	$ \Delta  \cdot 10^2$ [cm $^{-1}$ ]	$\eta$ [cP]
1,0	90	103	1,9	6,1	1,34
0,88	93	117	2,5	5,7	1,83
0,71	97	131	2,8	5,8	2,21
0,45	98	154	3,6	5,5	2,81
0	98	160	4,3	5,2	3,93

$\tau_D$  hängt vom Volumen  $V$  der rotierenden Spezies sowie von der Viskosität  $\eta$  und der Temperatur  $T$  des Lösungsmittels ab. Da die so berechneten Korrelationszeiten gegenüber den experimentell bestimmten  $\tau_{\text{exp}}$  meist zu lang sind, betrachtet man zweckmäßigerweise das Verhältnis [13]

$$\alpha = \tau_{\text{exp}} / \tau_D. \quad (4)$$

In Übereinstimmung mit der Gl. (3) zugrunde liegenden Modellvorstellung geht  $\alpha$  gegen 1, wenn das Volumen der rotierenden Spezies sehr viel größer als das des Lösungsmittelmoleküls wird.

Notwendig für eine rotationsbestimmte ESR-Relaxation ist eine länger als  $\tau_{XQ}$  bestehende konstante Störung der kubischen Symmetrie der Ligandenanordnung. Dies verlangt, daß der Komplex zusammen mit der Solvathülle als feste Konfiguration rotiert. Daher ist in Gl. (3) das Volumen des solvatisierten Komplexes einzusetzen, das von der Größe der Lösungsmittelmoleküle abhängt. Für die nicht assoziierenden Lösungsmittel liegt es zwischen  $2,3 \text{ nm}^3$  in ACN und  $6,8 \text{ nm}^3$  in TBP. Nach Gl. (3) berechnet man für  $\tau_D$  rund 200 ps (ACN) und 660 ps (TBP), was auf Werte von  $\alpha = 7 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $0,7 \cdot 10^{-3}$  führt. Der Radius des solvatisierten  $\text{FeCl}_4^-$ -Komplexes besitzt im Mittel den dreifachen Wert des Radius der Lösungsmittel-moleküle. Experimentelle Untersuchungen wie auch theoretische Abschätzungen lassen bei diesen Volumenverhältnissen zwischen rotierendem Kom-

plex und Lösungsmittelmolekülen aber viel größere Werte für  $\alpha$  zwischen 0,1 und 1 erwarten [11, 13]. Diese Größenordnungsmäßigen Unterschiede zwischen den gemessenen und den für eine Komplexrotation zu erwartenden Korrelationszeiten schließen eine Rotation des solvatisierten  $\text{FeCl}_4^-$ -Komplexes als dominierenden Relaxationsmechanismus aus. Daher ist anzunehmen, daß die Korrelationszeit  $\tau_{\text{XQ}}$  charakteristisch für die stochastische Deformation des Komplexes infolge der thermischen Bewegung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle ist. Dies ist auch in Übereinstimmung mit Messungen der ESR-Absorption und der elektrischen Dipolabsorption am ebenfalls kubisch-symmetrischen Chelatkomplex Eisen(III)acetylacetonat in unpolaren Lösungsmitteln [14]. Dabei wurden für die stochastische Komplexdeformation und die damit verbundene Fluktuation des dadurch induzierten elektrischen Dipolmomentes jeweils Korrelationszeiten um 3 ps gemessen. Eine dem Volumen des unsolvatisierten Komplexes entsprechende Rotationskorrelationszeit müßte nach Gl. (3) etwa 110 ps für das Lösungsmittel Benzol betragen.

Die gewonnene Vorstellung über die ESR-Relaxation wirft die Frage auf, ob die Korrelationszeit  $\tau_{\text{XQ}}$  mit einer für die Bewegungsvorgänge in einer reinen Flüssigkeit charakteristischen Korrelationszeit vergleichbar ist. Nach dem Platzwechselmodell von Frenkel [15] berechnet man für die mittlere Verweilzeit eines Moleküls in einer temporären Potentialmulde

$$\tau_F = \pi V_M \eta / 4 RT,$$

wobei  $V_M$  das Molvolumen ist. Die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_F$  wird durch die Aktivierungsenergie  $\Delta H_\eta$  für den viskosen Fluß gegeben

$$\tau \sim \exp[\Delta H_\eta / RT].$$

In Abb. 1 ist  $\tau_{\text{XQ}}$  gegen  $\tau_F$  für die Lösungsmittel der Tab. 1 aufgetragen. Die ESR-Korrelationszeit  $\tau_{\text{XQ}}$  steigt mit  $\tau_F$  an, jedoch deutlich schwächer als proportional. In grober Näherung kann man einen Zusammenhang angeben

$$\tau_{\text{XQ}} \sim \tau_F^{0,3}. \quad (5)$$

Falls sich die Modulation der ZFS ebenfalls als ein Prozeß mit einer Aktivierungsenergie  $\Delta H_{\text{ZFS}}$  beschreiben läßt, kann man für die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_{\text{XQ}}$  ansetzen:

$$\tau_{\text{XQ}} \sim \exp[\Delta H_{\text{ZFS}} / RT].$$

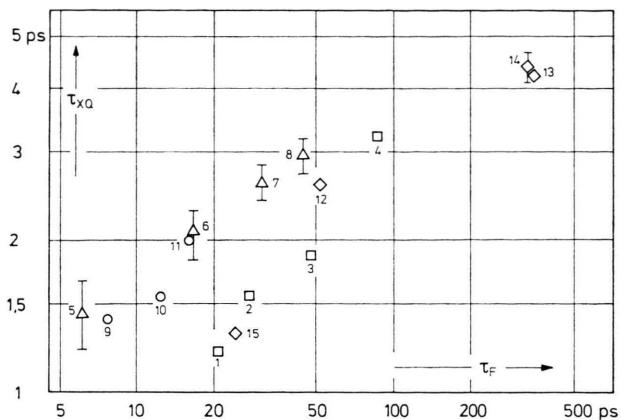


Abb. 1. ESR-Korrelationszeit  $\tau_{\text{XQ}}$  von  $\text{FeCl}_4^-$  in nicht assoziierenden Lösungsmitteln und reziproke Platzwechsel-frequenz  $\tau_F$ . Numerierung der Lösungsmittel s. Tabelle 1.

Der Exponent in Gl. (5) gibt dann das Verhältnis der Aktivierungsenergien der ZFS-Modulation und des viskosen Flusses an.

In einigen Lösungen wurde die Linienbreite  $\Delta B_X$  zwischen 20 °C und 80 °C gemessen. Da in diesen Lösungen die Bedingung  $\omega \tau_{\text{XQ}} \ll 1$  erfüllt war, ist die Linienbreite proportional zur Korrelationszeit  $\tau_{\text{XQ}}$ . Dabei wird allerdings eine Änderung von  $\Delta$  mit der Temperatur als vernachlässigbar angenommen. Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite  $\Delta B_X$  gestattete die Berechnung einer Aktivierungsenergie  $\Delta H_{\text{ZFS}}$  (Tabelle 3). Für  $\text{FeCl}_4^-$  in TBP konnte die Aktivierungsenergie aus Literaturdaten berechnet werden [7]; ebenso wurden die Aktivierungsenergien für den viskosen Fluß aus Literaturdaten berechnet [16]. Die Quotienten  $\Delta H_{\text{ZFS}} / \Delta H_\eta$  stimmen annähernd mit dem aus Abb. 1 erhaltenen Exponenten 0,3 überein.

Auch wenn man die zahlenmäßige Übereinstimmung in Anbetracht der nicht genau bekannten Spektraldichtefunktion der ZFS-Modulation nicht überbewerten kann, so bleibt zumindest qualitativ festzustellen, daß die Aktivierungsenergie für den viskosen Fluß deutlich größer ist als für die ZFS-Modulation.

Tab. 3. Aktivierungsenergien für ESR-Relaxation und viskosen Fluß in kJ/mol.

Lösungsmittel	$\Delta H_{\tau_{\text{XQ}}}$	$\Delta H_\eta^7$	$\Delta H_{\tau_{\text{XQ}}} / \Delta H_\eta$
Acetonitril	1,59	6,96	0,23
Diäthylketon	2,85	7,71	0,37
Dimethylformamid	2,89	8,80	0,33
Tributylphosphat	6,24 <sup>7</sup>	20,0	0,31

Im molekularen Bild heißt dies, daß thermische Bewegungen der Dipolmoleküle in der Solvathülle des Komplexes die ZFS wirksam modulieren, ohne daß dazu ein Platzwechsel aus der Solvathülle notwendig ist.

### 3.2. Aliphatische Alkohole

In den alkoholischen  $\text{FeCl}_4^-$ -Lösungen wurden Korrelationszeiten  $\tau_{\text{XQ}}$  ebenfalls zwischen 1 ps und 4 ps bestimmt (Tabelle 4). Ebenso wie bei den nicht assoziierenden Lösungsmitteln läßt sich daher auch hier eine Relaxation durch Rotation des solvatisierten Komplexes ausschließen.

Die Werte für den ZFS-Parameter sind mit einem mittleren Wert von  $\Delta = 0,13 \text{ cm}^{-1}$  aber deutlich größer als bei den nicht assoziierenden Lösungsmitteln. Wie Tab. 1 und Tab. 2 zeigen, machen sich unterschiedliche Volumina der Lösungsmittelmoleküle nicht im  $\Delta$ -Wert bemerkbar. Für die Größe der ZFS-Aufspaltung könnten daher eher Unterschiede in der Orientierung der elektrisch polaren Moleküle in der Solvathülle des Komplexes von Bedeutung sein. Bei den Lösungsmitteln der Tab. 1 sind die solvatisierenden Moleküle so angeordnet, daß Alkylgruppen die wahrscheinlichsten Nachbarn der Chlorliganden sind. In den Alkoholen kann daher die Alkylgruppe diesen größeren Wert der ZFS-Aufspaltung nicht verursachen. Es ist vielmehr zu vermuten, daß die hohe positive Ladungsdichte der Hydroxylgruppe nicht untereinander assoziierter Alkoholmoleküle die starke Störung des Ligandenfeldes und damit den großen  $\Delta$ -Wert hervorruft.

Einen experimentellen Test dieser Annahme stellen Messungen der Korrelationszeit für die Um-

orientierung der Hydroxylgruppe in reinen Alkoholen dar. Auf Grund des elektrischen Dipolmoments der Hydroxylgruppe kann man diese Daten aus Messungen der dielektrischen Absorption erhalten. Die Absorptionskurve wird in der Literatur in drei Anteile zerlegt, wobei der hochfrequente der Umorientierung der  $\text{OH}$ - resp.  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe zugeordnet wird. In Abb. 2 ist diese Korrelationszeit  $\tau_3$  [17, 18] der gemessenen ESR-Korrelationszeit  $\tau_{\text{XQ}}$  gegenübergestellt.

Man sieht, daß  $\tau_{\text{XQ}}$  linear mit  $\tau_3$  ansteigt; darüber hinaus stimmen die absoluten Zeiten auch größtenteils gut überein. Auf Grund dieser quantitativ guten Übereinstimmung der Korrelationszeiten  $\tau_{\text{XQ}}$  und  $\tau_3$  sowie des großen  $\Delta$ -Wertes ist die Modulation der ZFS durch die Hydroxylgruppe nicht assoziierter Alkoholmoleküle als bestimmender Relaxationsprozeß für  $\text{FeCl}_4^-$  in alkoholischer Lösung anzusehen.

Eine Betrachtung über systematische Fehler bei der Bestimmung der Korrelationszeiten und des ZFS-Parameters aus Linienbreitenmessungen muß noch angeschlossen werden.

Die Korrelationszeiten hängen von der experimentell hier nicht genau bestimmbaren Spektraldichtefunktion der ZFS-Modulation ab. Bei Messungen der dielektrischen Absorption polarer Moleküle, die über einen wesentlich größeren Frequenzbereich möglich sind, findet man beispielsweise oftmals flacher verlaufende Spektraldichtefunktionen als die hier benutzte. Jedoch würde eine solche abgeflachte Spektraldichtefunktion, wie man sie etwa aus einer kontinuierlichen Verteilung von Korrelationszeiten erhalten kann, mit den gemessenen

Tab. 4. ESR-Daten von  $\text{FeCl}_4^-$  in normalen aliphatischen Alkoholen bei Raumtemperatur. Viskosität der Lösungsmittel.

Lösungsmittel	$\Delta B_X$ [G]	$\Delta B_Q$ [G]	$\tau_{\text{XQ}}$ [ps]	$ \Delta $ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\eta$ [cP]
Methanol	310	270	1,9	0,11	0,58
Äthanol	410	330	2,4	0,11	1,19
n-Propanol	620	480	2,7	0,13	2,20
i-Propanol	590	450	2,8	0,14	2,34
n-Butanol	740	560	2,8	0,14	2,85
i-Butanol	860	630	3,0	0,14	3,90
n-Pentanol	850	590	3,3	0,13	3,90
n-Hexanol	840	610	3,1	0,14	5,08
n-Heptanol	980	635	3,7	0,14	6,17
n-Octanol	970	650	3,5	0,14	8,18
n-Decanol	1050	650	4,0	0,13	13,25

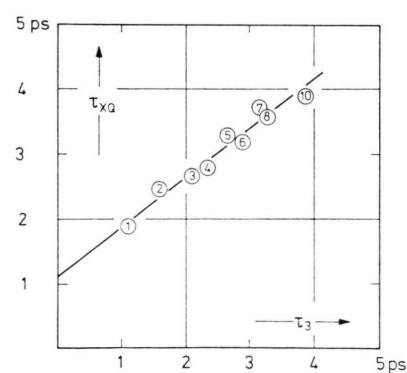


Abb. 2. ESR-Korrelationszeit  $\tau_{\text{XQ}}$  von  $\text{FeCl}_4^-$  in Alkoholen und dielektrische Relaxationszeit  $\tau_3$  der reinen Alkohole (12, 13).

Linienbreiten  $\Delta B_X$  und  $\Delta B_Q$  lediglich zu etwas kürzeren mittleren Korrelationszeiten führen [5].

Einen Anhaltspunkt für die Größe der systematischen Fehler der Korrelationszeiten können Messungen der ESR-Relaxation von  $\text{FeCl}_4^-$  in TBP von Burlamacchi et al. geben [7]. Die im Temperaturbereich von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $120^\circ\text{C}$  bei drei Frequenzen (S-, X- und Q-Band) ausgeführten Linienbreitenmessungen stehen nicht in Einklang mit der Annahme einer Spektraldichtefunktion nach Gleichung (1). Die Autoren berechnen daher die Korrelationszeiten für die ZFS-Modulation aus den Maxima der Linienbreiten bei den verschiedenen Frequenzen. Jedoch stimmt die so für Raumtemperatur berechnete Korrelationszeit innerhalb

von 20% mit dem entsprechenden  $\tau_{XQ}$ -Wert überein.

Die unter Zuhilfenahme der Korrelationszeiten  $\tau_{XQ}$  gewonnenen, hier mitgeteilten Aussagen über den Relaxationsmechanismus von  $\text{FeCl}_4^-$  in verdünnter Lösung werden daher durch die unvollständige Kenntnis der Spektraldichtefunktion nicht beeinträchtigt.

Herrn Prof. Dr. G. Klages, der diese Arbeit angeregt hat, sowie Herrn Prof. Dr. M. Stockhausen habe ich für Hinweise und klärende Diskussionen zu danken. Ebenso ist die Bereitstellung von Sachmitteln durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft dankend zu vermerken.

- [1] C. R. Luckhurst in: *Electron Spin Resonance in Liquids*, Plenum, New York 1972.
- [2] N. Bloembergen u. L. O. Morgan, *J. Chem. Phys.* **34**, 842 (1961). — M. Stockhausen, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **77**, 338 (1973). — L. Burlamacchi, *J. Chem. Phys.* **55**, 1205 (1970). — L. Burlamacchi, G. Martini, M. F. Ottaviani u. M. Romanelli, *Adv. Mol. Rel. Proc.* **12**, 145 (1978).
- [3] M. Rubinstein, A. Baram u. Z. Luz, *Mol. Phys.* **20**, 67 (1971).
- [4] H. Levanon, G. Stein u. Z. Luz, *J. Chem. Phys.* **53**, 876 (1970).
- [5] M. Stockhausen, *Z. Naturforsch.* **29a**, 1767 (1974).
- [6] W. Dietz u. M. Stockhausen, *Verh. DPG (VI)* **9**, 679 (1974).
- [7] G. Martini, M. Romanelli u. L. Burlamacchi in: *Molecular Motions in Liquids*, Reidel, Dordrecht 1974.
- [8] A. C. Redfield, *IBM J. Res. Devel.* **1**, 19 (1957).
- [9] F. Lambert, *Diss. Mainz* 1964. — F. Lambert, *Z. Naturforsch.* **20a**, 726 (1965).
- [10] W. Dietz, W. Noerpel u. M. Stockhausen, *Adv. Mol. Rel. Proc.* **7**, 307 (1975).
- [11] F. Hufnagel, *Z. Naturforsch.* **25**, 1143 (1970).
- [12] P. Debye, *Polare Moleküle*, Hirzel, Leipzig 1929.
- [13] A. Gierer u. K. Wirtz, *Z. Naturforsch.* **8a**, 532 (1953). — R. E. D. McClung u. D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* **49**, 3380 (1968). — D. Hoel u. D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* **62**, 1323 (1975).
- [14] W. Dietz, H. Kilp, W. Noerpel, M. Straßmann u. M. Stockhausen, *Z. Naturforsch.* **31a**, 457 (1976).
- [15] J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Dover, New York 1955.
- [16] Landolt-Börnstein, *Viskosität und Diffusion*, Bd. II, 5a, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- [17] S. K. Garg u. C. P. Smyth, *J. Phys. Chem.* **69**, 1294 (1965).
- [18] G. Klages u. N. Roth, *Z. Naturforsch.* **23a**, 171 (1968).