

FRITTS²⁹ die Wärmeleitfähigkeit K_{ges} von p-PbTe, das mit Na dotiert wurde, bei 300 °C:

$$K_{\text{ges}} = 17,5 \text{ mWatt cm}^{-1} \text{ °K}^{-1},$$

während vergleichsweise für das beste (Ag_{0,4}Pb_{0,2}Sb_{0,4})Te-Präparat P₅ bei 300 °C nach Abb. 12

$$K_{\text{ges}} = 4,75 \text{ mWatt cm}^{-1} \text{ °K}^{-1}$$

beträgt. Infolge der niedrigen Wärmeleitfähigkeit sind die Mischkristalle daher nach (5.1) dem PbTe um den Faktor 3,7 überlegen. Bei strukturell nahe verwandten Halbleitern lässt sich annehmen, daß in erster Näherung bei optimalen Bedingungen⁴²

$$(\alpha^2 \sigma)_{\text{Sb0,8}} : (\alpha^2 \sigma)_{\text{PbTe}} \approx 1$$

⁴² Bei Nichtentartung ist $(\alpha^2 \sigma)_{\text{opt}}$ im wesentlichen proportional zu $m_p^{3/2} \mu_p$. Mit den Werten für PbTe bei 25 °C (vgl. Anm.²⁷): $m_p = 0,4$ m_0 und $\mu_p \approx 300(T/300)^{-2,2}$ $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ und den vorläufigen Werten für AgSbTe₂ (nach WOLFE u. Mitarb.¹⁰): $m_p = 1,1$ m_0 und $\mu_p = 25$

ist. FRITTS²⁹ erzielte bei 300 °C an p-PbTe eine optimale Effektivität von $Z_{\text{opt}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ °K}^{-1}$. Es sollte daher bei 300 °C mit Mischkristallen günstigstenfalls eine Effektivität von $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ °K}^{-1}$ erzielt werden können.

Für die Anregung zu diesen Untersuchungen sowie zahlreiche eingehende Diskussionen möchte ich Herrn Prof. H. WELKER, und für das der Arbeit entgegengebrachte fördernde große Interesse Herrn Prof. W. WALCHER herzlich danken. Den Herren Dr. O. G. FOLBERTH, Dr. H. PFISTER und Dipl.-Ing. R. MAIER danke ich für wertvolle Hinweise und die Überlassung von metallographischen und röntgenographischen Analysen, und nicht zuletzt Frau H. BIEBL und Fräulein G. MANDL für die Hilfe bei den Messungen und numerischen Berechnungen.

$(T/300)^{-1/2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ergibt sich bei 300 °C ebenfalls $(m_p^{3/2} \mu_p)_{\text{AgSbTe}_2} : (m_p^{3/2} \mu_p)_{\text{PbTe}} \approx 1$. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von F. D. ROSI, J. P. DISMUKES u. E. F. HOCKINGS, Electr. Engr. Merch. **79**, 450 [1960], wird sogar für AgSbTe₂ $\mu_p \approx 200 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ angegeben.

Über die kernparamagnetischen Relaxationszeiten von Wasser, das durch Aluminiumoxyd sorbiert ist*

Von HORST WINKLER

Aus dem Physikalischen Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig
(Z. Naturforsch. **16 a**, 780—790 [1961]; eingegangen am 28. Dezember 1960)

Es wird über Untersuchungen der Protonenrelaxation in Wasser, das von Aluminiumoxyd (Pulver) sorbiert ist, von maximalem Wassergehalt bis zu etwa monomolekularer Bedeckung berichtet. Die Ergebnisse lassen sich mit der Existenz von Mikro- und Makroporen im Adsorbens erklären, ferner durch die Bewegungsbehinderung der H₂O-Moleküle in der ersten monomolekularen Schicht, wodurch die transversale Relaxationszeit T_2 bestimmt wird. Für diese Schicht errechnet sich eine Korrelationszeit τ_{cM} von 10^{-7} sec, deren Wert näher an dem für Eis als an dem für normales Wasser liegt. Die longitudinale Relaxationszeit T_1 wird durch die paramagnetische Verunreinigung (Eisen) des Adsorbens bedingt. Eine Abschätzung der Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_{ion} der Fe³⁺-Ionen im Adsorbens ergibt einen Wert zwischen dem im Festkörper und dem in wäßriger Lösung.

Sorbierte Flüssigkeiten oder Gase mit Kernresonanzverfahren zu untersuchen wird unter anderem dadurch nahegelegt, daß die zur Beschreibung des Verhaltens der Kernmagnetisierung eingeführten longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten T_1 und T_2 auch von der Beweglichkeit der betreffenden Moleküle abhängen. Über zahlreiche Untersuchungen dieser Art wird in¹ kurz referiert. Es handelt sich dabei unter anderem um die Bestimmung des Wassergehaltes poröser Substanzen und um Messungen der Linienbreiten der Kernresonanzsignale aus adsorbierten Stoffen an verschiedenen Adsor-

bentien (jedoch nicht an Aluminiumoxyd). Vor allem seien die grundlegenden Veröffentlichungen von ZIMMERMAN und Mitarbeitern²⁻⁴ genannt. Dort werden die beiden Relaxationszeiten T_1 und T_2 von Protonen in Wasser, das durch Silicagel sorbiert ist, als Funktion des Wassergehaltes untersucht. Allerdings wird zur Deutung der Ergebnisse die Existenz von Mikro- und Makroporen im Adsorbens nicht herangezogen.

Im übrigen sollten Kernresonanzmethoden nicht nur Aussagen über die Bewegung sorbierter Moleküle gestatten, sondern die hochauflösenden Kern-

* Auszug aus¹.

¹ H. WINKLER, Dissertation, Leipzig 1960.

² J. R. ZIMMERMAN, B. G. HOLMES u. J. A. LASATER, J. Phys. Chem. **60**, 1157 [1956].

³ J. R. ZIMMERMAN u. W. E. BRITTIN, J. Phys. Chem. **61**, 1328 [1957].

⁴ J. R. ZIMMERMAN u. J. A. LASATER, J. Phys. Chem. **62**, 1157 [1958].



resonanzspektrometer müßten, wenigstens prinzipiell, wie die Infrarotspektroskopie (s. z. B. SHEPPARD und YATES⁵) in der Lage sein, über eventuelle Verzerrungen der adsorbierten Moleküle Auskunft zu geben. Unseres Wissens sind derartige Untersuchungen bisher noch nicht durchgeführt worden. Sie befinden sich bei uns in Vorbereitung **.

1. Theoretischer Teil

Bei der Untersuchung kernparamagnetischer Resonanzen befindet sich die Probe in einem (im allgemeinen starken) magnetischen Gleichfeld \mathfrak{H}_0 in einer Hochfrequenzspule, deren Achse senkrecht zu \mathfrak{H}_0 steht. Diese Spule stellt die Induktivität eines Schwingkreises dar, der auf die LARMOR-Frequenz der zu untersuchenden Atomkerne, $\omega_I = |\gamma_I| |\mathfrak{H}_0|$, abgestimmt ist. Hierbei bedeutet γ_I das gyromagnetische Verhältnis der Kerne (bei uns der Protonen des Wassers). Durch Anlegen von intensiven kurzen Hochfrequenzimpulsen an den Schwingkreis ($\omega_{HF} = \omega_I$) wird das thermische Gleichgewicht gestört, und das Verhalten der Kernmagnetisierung läßt sich in einfachen Fällen durch die bereits erwähnten zwei Relaxationszeiten beschreiben: Die longitudinale Relaxationszeit T_1 , die ein Maß für die Spin-Gitter-Wechselwirkung ist, charakterisiert die Annäherung der Kernmagnetisierung an das thermische Gleichgewicht; die transversale Relaxationszeit T_2 , die von der Spin-Gitter- und der Spin-Spin-Wechselwirkung abhängt, beschreibt bei Abwesenheit des Wechselfeldes das Abklingen einer zum Gleichfeld transversalen Komponente der Kernmagnetisierung auf ihren Gleichgewichtswert Null (vgl. hierzu LÖSCHE⁶).

a) Bemerkungen zur Theorie der kernmagnetischen Relaxationszeiten in Flüssigkeiten

Wir wollen uns bei den Kernen, deren Resonanzverhalten untersucht wird, auf solche mit dem Spin $I = 1/2$ beschränken, da wir Protonen betrachten. Es braucht dann keine Quadrupolwechselwirkung berücksichtigt zu werden.

Ursache für das Auftreten der Relaxationszeiten ist die magnetische Wechselwirkung der untersuchten Kerne untereinander und mit anderen in der Probe vorhandenen magnetischen Momenten. Beschränken wir uns im weiteren auf Spin-Paare, deren Partner außerdem nur in Dipol-Dipol-Wechselwirkung untereinander stehen sollen⁷, dann geht die störungstheoretische Behandlung von folgender Störung des HAMILTON-Operators aus:

$$H' = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 b^{-3} \{ (\mathfrak{J} \mathfrak{S}) - 3 (\mathfrak{J} e_{IS}) (\mathfrak{S} e_{IS}) \}. \quad (1)$$

Hierbei bedeutet \mathfrak{J} den Spin der untersuchten Kerne, \mathfrak{S} den Spin der Wechselwirkungspartner, γ_I und γ_S die entsprechenden gyromagnetischen Verhältnisse, b den Abstand zwischen den Teilchen und e_{IS} den Einheitsvektor in Richtung ihrer Verbindungsgeraden.

Unter der Voraussetzung, daß die Wechselwirkung von vernachlässigbarem Einfluß auf die Relaxation des Spins S ist, ergibt sich schließlich ($I = 1/2$):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{15} \frac{\gamma_I^2 \mu^2}{b^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + ([\omega_I - \omega] \tau_c)^2} + \frac{3 \tau_c}{1 + (\omega_I \tau_c)^2} + \frac{6 \tau_c}{1 + ([\omega_I + \omega] \tau_c)^2} \right] \quad (2)$$

und

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{15} \frac{\gamma_I^2 \mu^2}{b^6} \left[4 \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + ([\omega_I - \omega] \tau_c)^2} + \frac{3 \tau_c}{1 + (\omega_I \tau_c)^2} + \frac{6 \tau_c}{1 + (\omega \tau_c)^2} + \frac{6 \tau_c}{1 + ([\omega_I + \omega] \tau_c)^2} \right]. \quad (3)$$

Hierin bezeichnet ω_I die LARMOR-Frequenz der untersuchten Kerne, ω die der mit ihnen wechselwirkenden Partner, μ deren magnetisches Moment. Dabei kann es sich auch um Teilchen mit einem Spin $S > 1/2$ und mit $\mu = \mu_S = \gamma_S \hbar \sqrt{S(S+1)}$ oder um Ionen mit einem auch vom Bahnmoment herührenden magnetischen Moment $\mu = \mu_{ion}$ handeln (vgl. etwa BLOEMBERGEN⁸, HAUSSER und LAUKIEN⁹). Die Korrelationszeit τ_c hängt von der Brownschen Bewegung der miteinander wechselwirkenden Teilchen ab.

Für den Fall $\omega = \omega_I$ gilt ($S = I = 1/2$):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \frac{\gamma_I^4 \hbar^2}{b^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_I \tau_c)^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + (2 \omega_I \tau_c)^2} \right], \quad (2a)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20} \frac{\gamma_I^4 \hbar^2}{b^6} \left[3 \tau_c + \frac{5 \tau_c}{1 + (\omega_I \tau_c)^2} + \frac{2 \tau_c}{1 + (2 \omega_I \tau_c)^2} \right]. \quad (3a)$$

eine stark verbreiterte Linie auf, deren Spitze gegenüber der CH_3 -Linie nicht verschoben ist.

⁶ A. LÖSCHE, Kerninduktion, Berlin 1957.

⁷ I. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955].

⁸ N. BLOEMBERGEN, Nuclear Magnetic Relaxation, Dissertation, Leiden 1948.

⁹ R. HAUSSER u. G. LAUKIEN, Z. Phys. **153**, 394 [1959].

⁵ N. SHEPPARD u. D. J. C. YATES, Proc. Roy. Soc., Lond. A **238**, 67 [1956].

^{**} Anm. b. d. Korr.: Inzwischen hat M. GUYOT DE LA HARDROUYÈRE (Arch. Sci., Genf **13**, 1 [1961]) mit einem hochauflösenden Spektrometer Äthylalkohol untersucht, der an einem Katalysator (zu 85% aus SiO_2) adsorbiert war. Statt der drei Linien des normalen Äthylalkohols tritt

Gemäß Gl. (2) bzw. (2 a) und (3) bzw. (3 a) sind in Flüssigkeiten, bei denen im allgemeinen $(\omega_1 \tau_c)^2 \ll 1$ ist, die beiden Zeiten T_1 und T_2 gleich groß. Dies wurde unter anderem für Wasser und zahlreiche wässrige Lösungen paramagnetischer Ionen experimentell annähernd bestätigt (siehe z. B. Anm. ^{6, 10, 11}). Eine Ausnahme bilden z. B. Manganalzlösungen, in denen bei Frequenzen der Größenordnung Megahertz T_1 etwa eine Größenordnung größer als T_2 ist (s. z. B. Anm. ^{12, 13}). Diese Tatsache lässt sich nach BLOEMBERGEN ¹⁴ durch eine skalare Wechselwirkung $A(\mathfrak{J} \mathfrak{S})$ zwischen den Spins erklären. Obwohl sich auch bei uns T_1 als etwa eine Größenordnung größer als T_2 erweist, spielt diese skalare Wechselwirkung hier offenbar keine ausschlaggebende Rolle.

b) Zur Theorie der Relaxation im sorbierten Wasser

Die meisten Adsorbentien, zu denen Aluminiumoxyd gehört, besitzen eine poröse Struktur, in der Poren verschiedenen Radius auftreten ^{15–17}. Es handelt sich um sogenannte Mikroporen, die einen Radius $\lesssim 10^{-5}$ cm besitzen und dadurch definiert werden, daß die Flüssigkeiten in diesen Kapillaren eine messbare Dampfdruckerniedrigung erfahren ^{18, 19}, und um Makroporen mit einem Radius $\gtrsim 10^{-5}$ cm. Die Hohlräume zwischen den Aluminiumoxyd-Körnern stellen im allgemeinen Makroporen dar.

Die Moleküle in der ersten monomolekularen Schicht (Monoschicht) auf dem Adsorbens werden durch die Adsorptionskräfte festgehalten und daher in ihrer Bewegungsfreiheit beeinträchtigt ^{20, 21} (über die Natur der Adsorptionskräfte s. z. B. DE BOER ²²). Bei einheitlicher (statistischer) Bewegung der Moleküle in dieser Schicht können wir ihr eine Korrela-

tionszeit und dementsprechend je eine Relaxationszeit (T_1 und T_2) zuordnen. Insbesondere wird die transversale Relaxationszeit T_2 kleiner sein als in freiem Wasser.

Nach Auffüllung der ersten Monoschicht füllen sich mit wachsendem Wassergehalt im Adsorbens zunächst die Mikroporen. In ihnen tritt nämlich wegen der Erniedrigung des Sättigungsdampfdruckes gemäß der KELVIN-Gleichung (s. z. B. BRUNAUER ¹⁵, S. 120) Kapillarkondensation ein. Auch wenn man annimmt, daß die Adsorption schichtweise geschieht, sind die Mikroporen mit ihrem kleineren Radius eher als die Makroporen gefüllt.

Die Beweglichkeit der H_2O -Moleküle nimmt mit der Entfernung vom Porenrand offenbar rasch zu und gleicht schließlich der in normalem Wasser ²³. Das lässt sich auch daraus schließen, daß die Adsorptionskräfte mit der Entfernung stark abnehmen, und wird nahegelegt durch die schnelle Abnahme der Adsorptionswärme mit zunehmendem Wassergehalt auf den Wert der normalen Kondensatowärme (s. etwa Abb. 2 bei KUROSAKI ²⁰). Auch in verschiedenen anderen physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich das außerhalb der ersten Monoschicht in den Poren sorbierte Wasser nur wenig von normalem Wasser (s. z. B. TAKAMURA ²⁴). Wir können daher diesem Bereich ²⁵ über der ersten Monoschicht – zumindest näherungsweise – die Relaxationszeit T_{10} ²⁷ des freien Wassers zuordnen.

In dem vom Aluminiumoxyd sorbierten Wasser befinden sich die einzelnen Kernspins also in Bereichen unterschiedlicher Relaxationszeiten. In diesen Bereichen erfolgt daher die exponentielle Änderung der Magnetisierung jeweils mit anderer Zeitkonstante. Im Verlaufe der Zeit durchwandern die

¹⁰ H. PFEIFER, H. WINKLER u. G. EBERT, Ann. Phys., Lpz. (6) **20**, 322 [1957].

¹¹ G. LAUKIEN u. J. SCHLÜTER, Z. Phys. **146**, 113 [1956].

¹² R. A. BERNHEIM, T. H. BROWN, H. S. GUTOWSKY u. D. E. WOESSNER, J. Chem. Phys. **30**, 950 [1959].

¹³ H. PFEIFER, Bericht über die Hochfrequenzspektroskopie-Tagung im April 1960 in Leipzig, Akademie-Verlag, Berlin (im Druck).

¹⁴ N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **27**, 572 und 595 [1957].

¹⁵ S. BRUNAUER, The Adsorption of Gases and Vapors, Vol. I: Physical Adsorption, Oxford 1945.

¹⁶ E. WICKE, Kolloid-Z. **60**, 774 [1956].

¹⁷ A. W. LYKOW, Transporterscheinungen in kapillarporösen Körpern, Berlin 1958.

¹⁸ P. C. CARMAN, J. Phys. Chem. **57**, 56 [1953].

¹⁹ Manche Autoren, z. B. BRUNAUER ¹⁵, bezeichnen Poren mit $r < 10^{-6}$ cm als Mikroporen.

²⁰ S. KUROSAKI, J. Phys. Chem. **58**, 320 [1954].

²¹ J. H. DE BOER, The Dynamical Character of Adsorption, Oxford 1953.

²² J. H. DE BOER, Advances in Colloid Science **3**, 1 [1950].

²³ Siehe z. B. S. 3 und 9 bei LYKOW ¹⁷.

²⁴ T. TAKAMURA, Sci. Rep. Tôhoku Univ., Ser. I, **41**, 261 [1958].

²⁵ Wir wollen im folgenden zwischen Phasen und Bereichen unterscheiden. Eine Phase ist durch eine einheitliche, direkt messbare Relaxationszeit charakterisiert. Zum Beispiel ergibt bei Anwesenheit von zwei Phasen eine T_2 -Messung nach CARR und PURCELL ²⁶ eine Überlagerung von zwei Exponentialkurven. Ein Bereich besitzt ebenfalls eine einheitliche Relaxationszeit, die aber nicht direkt messbar ist. Vielmehr geht sie dadurch in eine mittlere Relaxationszeit ein, daß zwischen mehreren Bereichen mit verschiedenen Relaxationszeiten ein schneller Austausch der Protonen erfolgt.

²⁶ H. Y. CARR u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. **94**, 630 [1954].

²⁷ Wir wollen unter der Relaxationszeit T_1 die beiden Relaxationszeiten T_1 und T_2 verstehen, zweite Indizes sollen Bereiche oder Phasen kennzeichnen.

Spins verschiedene solche Bereiche. Deshalb wird nach ZIMMERMAN und BRITTIN³ die Größe

$$I(t) = e^{-\int_0^t dt/T_1(t)} \quad (4)$$

eingeführt. Hierbei ist $T_1(t)$ die stochastisch variable Relaxationszeit, die die Werte T_{11}, \dots, T_{1r} ²⁷ annehmen kann, d. h. es gebe r Bereiche (Zustände).

Wir haben nun den Wert $\overline{I(t)}$, der sich im Mittel bis zur Zeit t eingestellt hat, zu bestimmen. Dazu wird ein MARKOV-Prozeß zugrunde gelegt: Ein Spin, der sich zur Zeit $t=0$ im i -ten Bereich (Relaxationszeit T_{1i}) aufhält, sei mit einer Wahrscheinlichkeit $P_{ij}(t)$, die unabhängig von der Vorgeschichte ist, zur Zeit t im j -ten Bereich. Mit $I_{ij}(t)$ bezeichnen wir den Erwartungswert der Größe $I(t)$ für den Fall, daß sich das betrachtete System (eine Gruppe von Spins) zur Zeit t im Zustand j befindet, wenn es zur Zeit $t=0$ im Zustand i war. Aus der CHAPMAN-KOLMOGOROV-Gleichung für diese $I_{ij}(t)$ resultiert die Matrizengleichung

$$dI/dt = -\mathbf{I}\mathbf{F}, \quad (5)$$

wobei die Matrix \mathbf{I} die Elemente $I_{ij}(t)$ besitzt und die Matrix \mathbf{F} sich als Summe

$$\mathbf{F} = \mathbf{D} + \mathbf{E} \quad (6)$$

schreiben läßt mit

$$D_{ij} = C_i(\delta_{ij} - p_{ij}) \quad \text{und} \quad E_{ij} = \delta_{ij}/T_{1i}. \quad (7)$$

Hierin ist δ_{ij} das KRONECKER-Symbol, C_i stellt die sekundliche Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß das System den i -ten Zustand verläßt, p_{ij} bedeutet die bedingte Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System aus dem i -ten Zustand, falls es diesen verläßt, in den j -ten Zustand übergeht ($p_{ii} = 0$).

Mit den aus Gl. (5) berechneten $I_{ij}(t)$ erhalten wir schließlich die gesuchte Größe

$$\overline{I(t)} = \sum_{i,j=1}^r P_i I_{ij}(t). \quad (8)$$

Die P_i bedeuten hierbei die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Spins in den einzelnen Bereichen.

Bei sehr schnellem Austausch der Systeme zwischen den einzelnen Bereichen, nämlich für $C_i \gg 1/T_{1i}$, ergibt sich eine mittlere Relaxationszeit T_{1m} :

$$\frac{1}{T_{1m}} = \sum_{i=1}^r \frac{P_i}{T_{1i}}. \quad (9)$$

Sehr langsamer Austausch, d. h. ein Verhalten wie bei r getrennten Proben, besteht unter der Vor-

aussetzung, daß zwischen den Matrizen \mathbf{E} und \mathbf{F} die Beziehung $\mathbf{F} \approx \mathbf{E}$ gilt. Bei ZIMMERMAN³ wird dieser Grenzfall durch die Ungleichung

$$C_i \ll 1/T_{1i} \quad (10)$$

definiert. Wir sind jedoch der Ansicht, daß diese Beziehung nicht hinreichend ist. Insbesondere liefert sie im Fall von zwei Bereichen α und β nur dann einfache Ergebnisse, wenn sich außerdem noch die Relaxationszeiten der beiden Bereiche um etwa eine Größenordnung unterscheiden. Andernfalls muß zusätzlich gefordert werden

$$C_\alpha, C_\beta \ll \left| \frac{1}{T_{1\beta}} - \frac{1}{T_{1\alpha}} \right|. \quad (11)$$

Für die zum konstanten Magnetfeld \mathfrak{H}_0 parallele Komponente der Kernmagnetisierung $M_{||}$ ergibt sich bei sehr langsamem Austausch für den Anfangswert ($t=0$) $M_{||0} = -M_0$ (M_0 statische Kernmagnetisierung) :

$$M_0 - M_{||}(t) = 2 M_0 \sum_{i=1}^r P_i e^{-t/T_{1i}}. \quad (12)$$

Der Anfangswert wird dadurch verwirklicht, daß zur Messung von T_1 nach CARR und PURCELL²⁶ der erste der beiden angelegten Impulse die Magnetisierung um 180° umklappt. Für die zum konstanten Feld \mathfrak{H}_0 senkrechte Komponente der Kernmagnetisierung M_{\perp} lautet das Ergebnis für den Anfangswert $M_{\perp 0}$ ($t=0$) analog:

$$M_{\perp}(t) = M_{\perp 0} \sum_{i=1}^r P_i e^{-t/T_{2i}}. \quad (13)$$

Wir betrachten nun eine beliebige Pore des Adsorbens. Das in ihr befindliche Wasser besteht aus zwei Bereichen: aus der ersten Monoschicht mit der Relaxationszeit T_{1M} und der Wassermenge W_{MP} und dem darüber befindlichen Wasser mit der Relaxationszeit T_{10} von normalem Wasser und der Menge $W_P - W_{MP}$, wobei W_P der gesamte Wassergehalt der Pore ist. Dabei soll stets $W_P \geq W_{MP}$ sein, d. h., wir interessieren uns hier nicht für die Relaxationszeit beim Abbau der ersten Monoschicht.

Es ergibt sich dann unter der Voraussetzung des schnellen Austausches der Protonen zwischen beiden Bereichen für die mittlere Relaxationszeit T_{1m} nach Gl. (9) :

$$\frac{1}{T_{1m}} = \frac{1}{W_P} \frac{W_{MP} T_{10} + (W_P - W_{MP}) T_{1M}}{T_{1M} T_{10}}. \quad (14)$$

Dabei haben wir als Aufenthaltswahrscheinlichkeit P_i im i -ten Bereich das Verhältnis der Wassermenge

des i -ten Bereichs zum Gesamtwassergehalt W_P verwendet. Falls die Ungleichung

$$(W_P - W_{MP})/T_{10} \ll W_{MP}/T_{1M} \quad (15)$$

erfüllt ist, wird die mittlere Relaxationszeit für die herausgegriffene Pore

$$T_{1m} \approx \frac{T_{1M}}{W_{MP}} W_P. \quad (16)$$

Eine der Gl. (14) analoge Beziehung erhalten wir auch dann, wenn das betrachtete Gebiet der Probe aus mehreren Bereichen besteht, für die einzeln Gl. (14) gilt, falls der Austausch zwischen diesen Bereichen schnell genug verläuft. Damit wir insbesondere dem ganz oder teilweise mit Wasser gefüllten Mikroporenvolumen *eine* Relaxationszeit zuordnen können, wird es nicht nötig sein, daß jedes Proton durch das ganze Mikroporenvolumen, d. h. aber durch die ganze Probe diffundiert. Vielmehr werden sich die Verhältnisse in einem Aluminiumoxyd-Korn oder auch schon in einem Bruchteil eines solchen immer wiederholen²⁸. Daher besitzt die mittlere Relaxationszeit T_{1m} für die Protonen aus verschiedenen solchen Teilgebieten zumindest angenähert den gleichen Wert. Wir können dann Gl. (14) auch für das gesamte Mikroporenvolumen, charakterisiert durch den Index α , aufschreiben (den Index m an T_{1m} lassen wir jetzt weg):

$$T_{1\alpha} = \frac{T_{1M} T_{10}}{W_{Ma} T_{10} + (W - W_\beta - W_{Ma}) T_{1M}} (W - W_\beta). \quad (17)$$

Hierin bezeichnen wir mit W den Wassergehalt²⁹ der ganzen Probe:

$$W = W_\alpha + W_\beta. \quad (18)$$

W_β bedeutet den Wassergehalt der Makroporen. Mit einer der Ugl. (15) entsprechenden Beziehung und für den im allgemeinen vorliegenden Fall $W \gg W_\beta$ ergibt sich schließlich

$$T_{1\alpha} \approx \frac{T_{1M}}{W_{Ma}} W. \quad (19)$$

Bildet das Wasser in den Mikroporen und das in den Makroporen je eine Phase für sich, werden also die Protonen zwischen diesen beiden Poresorten

nicht oder genügend langsam ausgetauscht, dann gilt für die Makroporenphase (Index β):

$$T_{1\beta} \approx \frac{T_{1M}}{W_{M\beta}} (W - W_\alpha), \quad (20)$$

falls wieder die Ugl. (15) analoge Bedingung erfüllt ist.

2. Experimenteller Teil

a) Bemerkungen zu den Substanzen

Als Adsorbentien fanden zwei Aluminiumoxyde Verwendung. Probe I enthielt „Aluminiumoxyd, wasserfrei, reinst“ der Firma E. M e r c k , Darmstadt. Hierbei handelt es sich gemäß DEBYE-SCHERRER-Aufnahme³⁰ um $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Der Eisengehalt beträgt nach Angaben des Herstellers höchstens 0,008%. Die Substanz besitzt eine spezifische Oberfläche von $98 \text{ m}^2/\text{g}$ ³⁰. Das Mikroporenvolumen ergibt sich aus der Stickstoffisotherme zu $0,222 \text{ cm}^3/\text{g}$, mit Benzol nach KUBELKA³¹ zu $0,193 \text{ cm}^3 \text{ pro g}$ ³⁰. Bei Probe II wurde als Adsorbens „Aluminiumoxyd-CWD, alkalifrei“ des VEB Chemie-Werk Greiz-Döla verwendet. Wie aus der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme³⁰ hervorgeht, besteht dieses Präparat aus hydrargillithaltigem Böhmit, also aus basischen Oxyden. Der Eisengehalt beträgt nach Auskunft des Herstellers weniger als 0,1%. Das Adsorbens besitzt eine spezifische Oberfläche von $107 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Mikroporenvolumen von $0,137 \text{ cm}^3/\text{g}$ (aus der Stickstoffisotherme) bzw. $0,135 \text{ cm}^3/\text{g}$ (mit Benzol nach KUBELKA)³⁰.

Nach Untersuchungen von EBERT³⁰ erweist sich als Vorbehandlung der Proben zur Entfernung der physikalisch adsorbierten Gase und Dämpfe, vor allem des Wassers, eine dreistündige Erwärmung des Adsorbens auf etwa 200°C und anschließendes einstündigiges Abpumpen mit einer Vorpumpe bei etwa $5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$ und bei ebenfalls 200°C als ausreichend. Danach wird das Adsorbens mit zweifach destilliertem Wasser auf maximalen Wassergehalt gebracht. Mindestens 12 Stunden später erfolgt die Messung der Relaxationszeiten. Anschließend werden 20 bis 30 mg Wasser pro Gramm Adsorbens abgepumpt und nach der gleichen Wartezeit wieder die Relaxationszeiten bestimmt.

b) Messungen und Auswertung

Zur Messung der Relaxationszeiten haben wir Impulsverfahren verwendet, die einschließlich der Apparatur an anderer Stelle ausführlich beschrieben sind (vgl. z. B. Anm.^{6, 10, 32}). T_1 und T_2 wurden beide aus Spin-Echo-Serien nach HAHN³³ und aus Serien freier Induk-

²⁸ Dies geht auch aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen unserer Adsorbentien hervor¹.

²⁹ Alle Wassermengen werden stets auf ein Gramm Adsorbens bezogen und in $\text{g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3$ angegeben.

³⁰ G. EBERT, Dielektrische Untersuchungen am System γ -Aluminoxyd-Wasser, Dissertation, Leipzig 1959.

³¹ P. KUBELKA, Kolloid-Z. 135, 96 [1954].

³² H. PFEIFER, Bericht über die Hochfrequenzspektroskopie-Tagung im April 1960 in Leipzig, Akademie-Verlag, Berlin (im Druck).

³³ E. L. HAHN, Phys. Rev. 80, 580 [1950].

tionssignale und Echoserien nach CARR und PURCELL²⁶ bei einer Temperatur von 20 bis 30 °C und bei einer Resonanzfrequenz $\nu_1 = \omega_1/2\pi$ von etwa 16 MHz bestimmt. Bei großem Wassergehalt wurde die longitudinale Relaxationszeit T_1 auch bei etwa 4 MHz gemessen. Nach kleinem Wassergehalt hin ist die Bestimmung der Relaxationszeiten durch die Empfindlichkeit der Apparatur begrenzt. Der mittlere Fehler der Relaxationszeiten beträgt außer für Wassergehalte $W \lesssim 0,03 \text{ g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3$ etwa 5%.

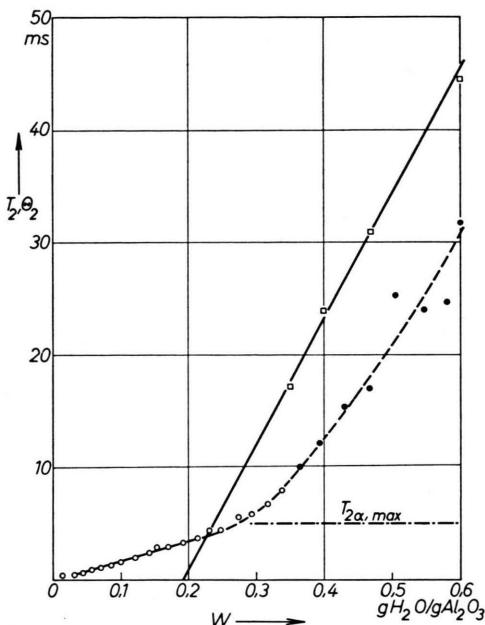


Abb. 1. Transversale Relaxationszeit T_2 der Probe I als Funktion des Wassergehaltes W . ● = Θ_2 , die Zeit, in der die betreffende Echoserie auf $1/e$ abgeklungen ist, ○ = T_2 aus rein exponentieller Echoserie, □ = $T_{2\beta}$, T_2 der Makroporenphase [errechnet nach Gl. (21), die strich-punktierte Gerade gibt das hierbei verwendete $T_{2\alpha, \max}$ an].

Die transversale Relaxationszeit T_2 in Abhängigkeit vom Wassergehalt W zeigen Abb. 1 und 2. Aus den einzelnen T_2 -Aufnahmen (Abb. 3, 4, 5) geht hervor, daß bei großem Wassergehalt der Abfall der Signalserie nicht rein exponentiell geschieht. Daher erweist es sich als zweckmäßig, eine weitere Zeitkonstante Θ_2 einzuführen, die angibt, in welcher vom ersten Echo an gemessenen Zeit eine solche Echoserie auf den e -ten Teil abgeklungen ist. Diese Zeiten Θ_2 sind im gestrichelten steilen Kurventeil der Abb. 1 und 2 mit eingezzeichnet.

Wir wollen nun schon hier den Kurvenverlauf kurz deuten: Bei großem Wassergehalt existieren eine Mikro- und eine Makroporenphase nebeneinander. Die entsprechende Echoserie besteht also aus zwei überlagerten Exponentialkurven (Abb. 3 und

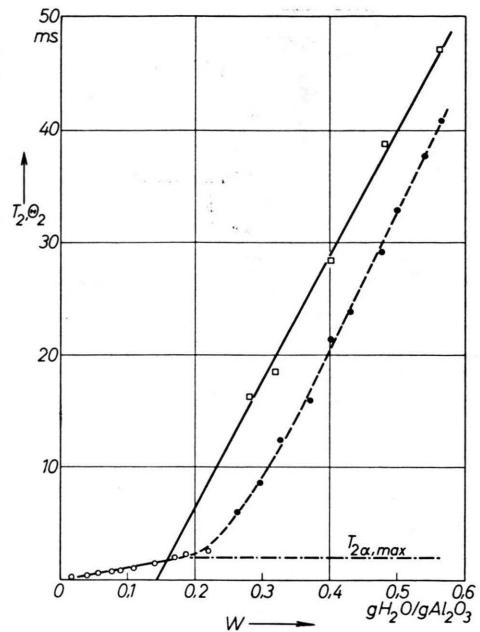


Abb. 2. Transversale Relaxationszeit T_2 der Probe II als Funktion des Wassergehaltes W . ● = Θ_2 , die Zeit, in der die betreffende Echoserie auf $1/e$ abgeklungen ist, ○ = T_2 aus rein exponentieller Echoserie, □ = $T_{2\beta}$, T_2 der Makroporenphase [errechnet nach Gl. (21), die strich-punktierte Gerade gibt das hierbei verwendete $T_{2\alpha, \max}$ an].

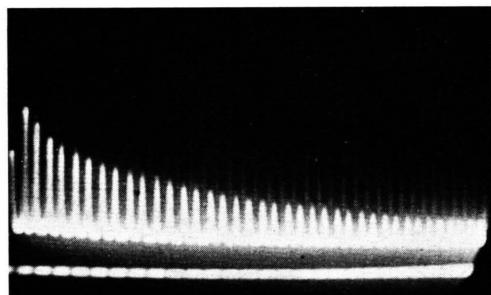


Abb. 3. Echoserie nach CARR und PURCELL von Probe II ($W=0.43 \text{ g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3$, $\Theta_2=24 \text{ ms}$, Zeitmarkenabstand 2 ms).

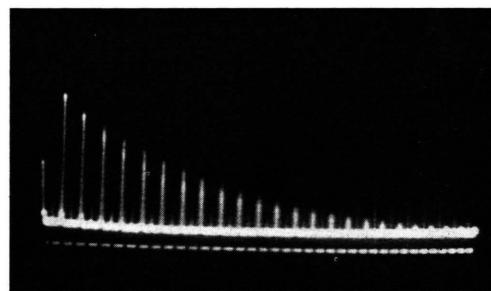


Abb. 4. Zum Vergleich mit Abb. 3 eine Echoserie nach CARR und PURCELL von einer wässrigen CuSO_4 -Lösung ($2 \cdot 10^{19} \text{ Cu}^{2+}$ -Ionen pro cm^3 , $T_2=25 \text{ ms}$, Zeitmarkenabstand 2 ms).

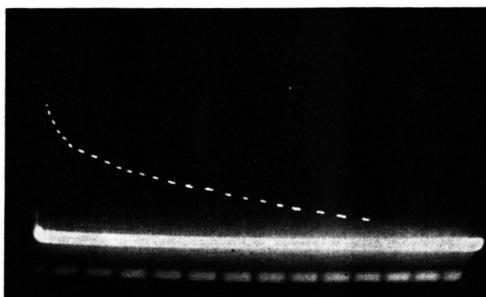


Abb. 5. Echoserie nach HAHN von Probe II ($W=0,43 \text{ g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3$, Zeitmarkenabstand 2 ms). Die Echoinhüllende ist auf der Photographie zusätzlich weiß markiert.

$T_{2\alpha}$ bzw. $T_{2\beta}$ bedeutet die transversale Relaxationszeit der Mikro- bzw. Makroporenphase, t_0 die Zeit, zu der das erste Echo erscheint. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten P_i in Gl. (13) haben wir durch die auf die Phasen entfallenden Wassermengen W_α/W (Mikroporenphase) und W_β/W (Makroporenphase) ausgedrückt. Wenn alle Größen der rechten Seite von Gl. (21) bekannt sind, läßt sich die transversale Relaxationszeit der Makroporenphase berechnen. Daß $T_{2\beta}$ auch rechts auftritt, ist so lange ohne merklichen Einfluß, wie $T_{2\beta} \lesssim 5 T_{2\alpha}$ ist. Außerdem hat man oberhalb des Knickes den Anhalt, daß natürlich $T_{2\beta} > \Theta_2$ sein muß.

Nach unserer Vorstellung bleiben während der Leerung der Makroporen die Mikroporen unverändert voll gefüllt, d. h., es ist W_α gleich $W_{\alpha,\max}$, dem Wassergehalt des maximal gefüllten Mikroporenvolumens des Adsorbens. Der Wert von $W_{\alpha,\max}$ läßt sich näherungsweise aus dem Knick ablesen, wenn er nicht durch das auf andere Weise bestimmte Mikroporenvolumen $V_{\alpha,\max} = W_{\alpha,\max}/\varrho$ (ϱ Dichte des Wassers³⁴) bekannt ist. $T_{2\alpha}$ ist gleich der Relaxationszeit der Phase im maximal gefüllten Mikroporenvolumen, $T_{2\alpha,\max}$. Auch diesen Wert liefert das Experiment als T_2 im flachen Kurventeil nahe dem Knick (vgl. Abb. 1 und 2). Ferner gilt: $W_\beta = W - W_{\alpha,\max}$, und schließlich ist die Zeit t_0 unmittelbar aus der Echoserie abzulesen.

Die so berechneten $T_{2\beta}$ -Werte sind in Abb. 1 und Abb. 2 angegeben. Sie liegen auf einer Geraden, wie es die Theorie verlangt [Gl. (20)]. Unter mehreren Geraden, die sich für verschiedene Werte von

³⁴ J. H. DE BOER, Angew. Chem. **70**, 383 [1958]. Hiernach ist auch die Dichte von adsorbiertem Wasser $\varrho = 1 \text{ g/cm}^3$.

5). Mit abnehmendem Wassergehalt werden zunächst die Makroporen und (anschließend an den Knick) die Mikroporen geleert. Die Wassermengen der beiden Phasen sowie deren Relaxationszeiten lassen sich natürlich prinzipiell aus dem Verlauf der Echoserie bestimmen (vgl. z. B. Anm.²⁻⁴). Genaue Daten zu erhalten ist jedoch nicht bei jedem Verhältnis der Anteile der beiden Phasen und ihrer Relaxationszeiten möglich¹.

Es ergibt sich aber unter Berücksichtigung der Definition der Zeit Θ_2 bei Anwesenheit von zwei Phasen aus Gl. (13) folgende Beziehung:

$$T_{2\beta} = \Theta_2 / \ln \frac{W_\beta}{[W_\beta + W_\alpha \exp\{-t_0/T_{2\alpha}\} + (t_0/T_{2\beta})\}] \cdot \frac{1/e - W_\alpha \exp\{-t_0/T_{2\alpha}\} - (\Theta_2/T_{2\alpha})}{1/e - W_\alpha \exp\{-t_0/T_{2\alpha}\} - (\Theta_2/T_{2\alpha})}. \quad (21)$$

$T_{2\alpha,\max}$ und $W_{\alpha,\max}$ ergeben, schneidet die richtige die W -Achse im Punkt $W_{\alpha,\max}$, wobei $W_{\alpha,\max}$ eben der bei der Rechnung verwendete Wert ist.

Die Abb. 6 und 7 stellen die longitudinale Relaxationszeit T_1 in Abhängigkeit vom Wassergehalt W dar. Bei dem Verfahren nach CARR und PURCELL²⁶

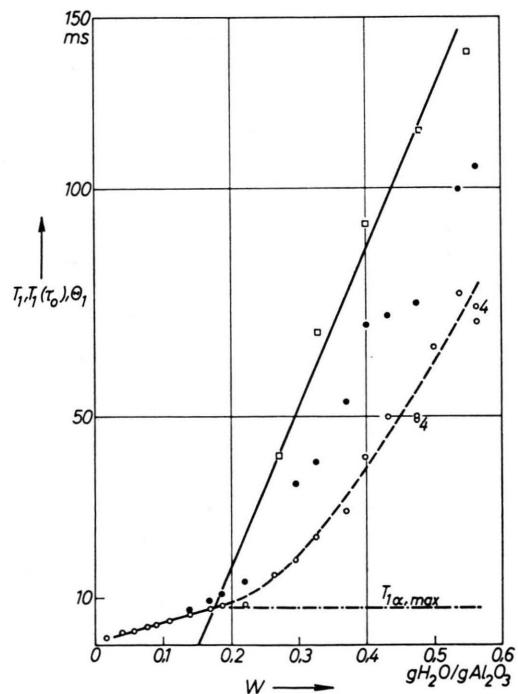


Abb. 6. Longitudinale Relaxationszeit T_1 der Probe II als Funktion des Wassergehaltes W . $\circ = T_1(\tau_0)$, die aus der Nullstelle τ_0 der Serie der freien Induktion bestimmte Zeitkonstante, $\bullet = \Theta_1$, die Zeit, in der die HAHNsche Echoserie auf $1/e$ abgefallen ist, $\square = T_{1\beta}$, T_1 der Makroporenphase [errechnet nach Gl. (22)], die strich-punktierte Gerade gibt das hierbei verwendete $T_{1\alpha,\max}$ an], $\bigcirc_4 = T_1(\tau_0)$ bei 4 MHz.

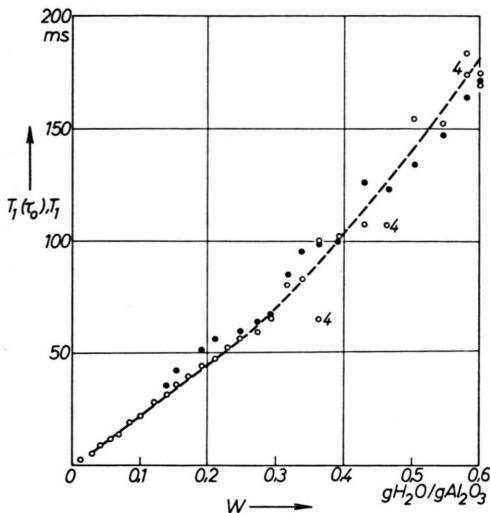


Abb. 7. Longitudinale Relaxationszeit T_1 der Probe I als Funktion des Wassergehaltes W . ○ = $T_1(\tau_0)$, die aus der Nullstelle τ_0 der Serie der freien Induktion bestimmte Zeitkonstante, ● = T_1 aus rein exponentieller HAHNScher Echoserie, ○₄ = $T_1(\tau_0)$ bei 4 MHz.

wurde lediglich die Zeit τ_0 der Nullstelle der zu \mathfrak{H}_0 parallelen Komponente $M_{||}(t)$ der Magnetisierung, nicht aber deren zeitlicher Verlauf ermittelt. Infolgedessen läßt sich nicht entscheiden, ob mehrere Phasen vorliegen. Bei Anwesenheit mehrerer Phasen kommt dem aus τ_0 bestimmten T_1 , das wir mit $T_1(\tau_0)$ bezeichnen, eine analoge Bedeutung zu wie der Größe Θ_2 .

In den Echoserien zur Bestimmung von T_1 nach HAHN³³ deutet sich zwar bei Probe II meist eine Zweiphasigkeit an, eine Auswertung für die beiden Phasen ist jedoch nicht möglich. Deshalb wurde in Abb. 6 nur die Zeit Θ_1 eingetragen, in der die Echoserie vom ersten Echo ab auf $1/e$ abgeklungen ist. Daß diese Werte Θ_1 größer sind als die $T_1(\tau_0)$, ist ein weiterer Beweis für die Zweiphasigkeit; denn bis zur Zeit τ_0 ist nach Gl. (12) die Differenz $M_0 - M_{||}(t)$ nur auf die Hälfte ihres Anfangswertes abgeklungen. Bei den nach HAHN bestimmten Θ_1 ist demgegenüber das Meßintervall länger. Deshalb macht sich in Θ_1 die Phase mit dem längeren T_1 stärker bemerkbar als bei der τ_0 -Messung. Hinzu kommt noch, daß die T_1 -Serie nach HAHN nicht zur Zeit $t=0$, sondern zur Zeit $t \approx 3\tau$ beginnt, wobei τ den Abstand der beiden ersten Impulse bedeutet.

Wie bei der transversalen Relaxationszeit haben wir auch hier die longitudinale Relaxationszeit der Makroporenphase, $T_{1\beta}$, indirekt ermittelt. Aus-

gehend von Gl. (12) (mit $i = \alpha, \beta$), ergibt eine einfache Rechnung

$$T_{1\beta} = \frac{\tau_0}{\ln \frac{2 W_\beta}{W_\beta + W_\alpha (1 - 2 \exp\{-\tau_0/T_{1\alpha}\})}}. \quad (22)$$

Auf der rechten Seite stehen bekannte Größen. Im übrigen gelten analoge Bemerkungen wie im Anschluß an Gl. (21).

3. Diskussion

a) Die Relaxationszeiten in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Schon aus dem Verlauf der drei Kurven folgt, daß sich Probe II hinsichtlich T_1 und T_2 (Abb. 6 und 2) und Probe I hinsichtlich T_2 (Abb. 1) bei großem Wassergehalt nicht einphasig verhalten. Denn bei Einphasigkeit müßten gemäß Gl. (17), die dann eben für das gesamte Wasser im Adsorbens gelten würde (mit $W_\beta = 0$), die Relaxationszeiten mit zunehmendem Wassergehalt eine steigende Gerade oder eine Kurve mit abnehmender positiver Steigung ergeben.

Daß die für größere W -Werte existierenden zwei Phasen aus dem Wasser in den Mikroporen und dem in den Makroporen gebildet werden, schließen wir aus folgendem: Die errechneten $T_{1\beta}$ -Werte liegen in Übereinstimmung mit Gl. (20) auf einer Geraden, wobei für diese Berechnung $W_\alpha = W_{\alpha, \text{max}}$ und $T_{1\alpha} = T_{1\alpha, \text{max}}$ gesetzt, beide Größen also unabhängig von W konstant gelassen wurden. Außerdem ergibt sich das Verhältnis der Steigungen der $T_{1\beta}$ - und der $T_{1\alpha}$ -Geraden zu $S = W_{\alpha}/W_{\beta}$, es ist also gleich dem Verhältnis der Wassermengen der ersten Monoschichten in den beiden Poresystemen und muß natürlich bei einer Probe für beide Relaxationszeiten T_1 und T_2 das gleiche sein. Bei Probe II, wo dieser Vergleich allein durchgeführt werden kann, beträgt dieses Verhältnis $S = 7,8$ bei T_1 und $S = 10,0$ bei T_2 . Der Unterschied zwischen beiden Werten ist vermutlich auf die zugrunde liegende grobe Theorie oder auch auf die Ungenauigkeit des Verfahrens zurückzuführen. Andernfalls könnte die Differenz darauf hindeuten, daß bei der longitudinalen Relaxationszeit doch bereits eine geringe Abweichung vom sehr langsamem Austausch vorliegt, weil $T_1 \approx 5 T_2$ ist und damit die den Grenzfall definierenden Ungleichungen (10) und (11) für T_1 unter Umständen nicht so gut erfüllt sind wie für T_2 . Dann würde

nämlich τ_0 und damit $T_{1\beta}$ kleiner sein als im unendlich langsamem Grenzfall¹.

Bei Probe I ergibt sich das Verhältnis der Steigungen der $T_{2\beta}$ - und der $T_{2\alpha}$ -Geraden zu $S = 6,5$. Aus den S -Werten erhalten wir den Anteil der Makroporenoberfläche an der Gesamtoberfläche des Adsorbens bei Probe I zu 13%, bei Probe II zu 10%. Setzen wir kugelförmige Makroporen voraus, so ergibt sich als mittlerer Porenradius $\bar{r} = 3 V/O$, wenn wir unter V bzw. O das gesamte Volumen bzw. die gesamte Oberfläche der Makroporen (pro Gramm Adsorbens) verstehen. Hiermit errechnen wir für Probe I und für Probe II: $\bar{r} \approx 10^{-5}$ cm, es handelt sich also wirklich um Makroporen.

Im Einklang mit der Theorie befindet sich auch die Tatsache, daß sich bei Probe II aus der $T_{1\beta}$ - und $T_{2\beta}$ -Geraden innerhalb der Fehlergrenzen von etwa $\pm 10\%$ die gleichen Mikroporenvolumina $V_{\alpha, \text{max}} = W_{\alpha, \text{max}}/\rho$ ergeben³⁴. Dieser Wert $V_{\alpha, \text{max}} \approx 0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ stimmt unseres Erachtens auch gut mit den beiden oben mitgeteilten und auf völlig andere Art ermittelten Werten $V_{\alpha, \text{max}} = 0,137$ und $0,135 \text{ cm}^3/\text{g}$ überein. Für Probe I erhalten wir $V_{\alpha, \text{max}} = 0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$ aus der $T_{2\beta}$ -Geraden, mit den anderen Methoden ergibt sich 0,222 und $0,193 \text{ cm}^3/\text{g}$ (s. o.).

Bei der longitudinalen Relaxationszeit T_1 von Probe I (Abb. 7) liegt etwa ab $W = 0,25 \text{ g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3$ zweifellos eine Abweichung der Kurve $T_1(W)$ vom geradlinigen Verlauf vor. Andererseits stimmen innerhalb der Fehlergrenzen $T_1(\tau_0)$ und die aus Echoserien nach HAHN bestimmten T_1 überein, ohne daß etwa stets $T_1 > T_1(\tau_0)$ ist. Auch verlaufen die entsprechenden HAHNSchen Echoserien innerhalb der Meßgenauigkeit rein exponentiell.

Hierfür erscheint uns folgende Erklärung als plausibel: Wir befinden uns in der Nähe des Grenzfalles des unendlich schnellen Austauschs der Protonen zwischen den Mikro- und Makroporen, weil unsere $T_1(\tau_0)$ -Werte in der Nähe der Verlängerung der $T_{1\alpha}$ -Geraden liegen, auf der sie sich bei unendlich schnellem Austausch befinden würden. Es läßt sich nämlich zeigen, daß τ_0 beim Weggang vom unendlich schnellen Austausch größer wird¹. Daß bei T_1 nicht auch langsamer Austausch (wie bei T_2) vorliegt, ist darauf zurückzuführen, daß die longitudinale Relaxationszeit der ersten Monoschicht,

T_{1M} , bei Probe I eine Größenordnung größer ist als T_{2M} (s. u.).

b) Zum Unterschied zwischen longitudinaler und transversaler Relaxationszeit

Dieser Unterschied zwischen T_1 und T_2 ist nach Gl. (17) dadurch bedingt, daß T_{1M} und T_{2M} voneinander verschieden sind. Der Wassergehalt W_M der ersten Monoschicht beträgt nach DE BOER³⁴ $24,4 \text{ mg H}_2\text{O pro } 100 \text{ m}^2$ Oberfläche. Für $W = W_M$ entnehmen wir den $T_{1\alpha}$ -Geraden folgende Werte der Relaxationszeiten für Probe I ($W_M = 0,024 \text{ g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3$): $T_{1M} = 5,0 \text{ ms}$, $T_{2M} = 0,4 \text{ ms}$, und für Probe II ($W_M = 0,026 \text{ g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3$): $T_{1M} = 1,5 \text{ ms}$, $T_{2M} = 0,3 \text{ ms}$. Diese Zeiten stimmen einigermaßen mit den in der Nähe liegenden Meßpunkten, die infolge ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses eine Ungenauigkeit von 10 bis 20% besitzen, überein.

Wenn wir vermuten, daß neben der Bewegungsbehinderung der adsorbierten Moleküle die paramagnetischen Verunreinigungen des Adsorbens die Relaxationszeiten bedingen, dann gilt:

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{1}{T_{1M, \text{ads}}} + \frac{1}{T_{1M, \text{ion}}}. \quad (23)$$

Wir wollen nun die Korrelationszeit τ_{cM} der H_2O -Moleküle in der ersten Monoschicht berechnen und setzen damit voraus, daß sich die entsprechende statistische Bewegung der Moleküle durch eine Zeit τ_{cM} beschreiben läßt. Wir benötigen dazu den Anteil $T_{2M, \text{ads}}$ von T_{2M} .

Es werde experimentell $T_{1M} = a T_{2M}$ gefunden, und es röhre T_{1M} nur von Ionen her, d. h., es sei $T_{1M} = T_{1M, \text{ion}}$ und also $T_{1M, \text{ads}} \gg T_{1M}$. Da sich T_1 und damit T_{1M} experimentell als frequenzunabhängig erweist (Abb. 6 und 7), folgt aus Gl. (2) und (3), daß $T_{1M, \text{ion}} \approx T_{2M, \text{ion}}$ ist. Schließlich ergibt sich aus Gl. (23):

$$T_{2M, \text{ads}} \approx \frac{a}{a-1} T_{2M}. \quad (24)$$

Aus $T_{2M, \text{ads}}$ bestimmen wir mit Gl. (3 a) unter der Voraussetzung $(\omega_1 \tau_c)^2 \gg 1$ die Korrelationszeit τ_{cM} der ersten Monoschicht für Probe I bzw. Probe II zu $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$ bzw. $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$ mit einem Abstand der beiden Protonen im H_2O -Molekül $b = 1,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ³⁵.

Die erste Monoschicht ist also hinsichtlich ihrer Korrelationszeit zwischen Festkörper und Flüssigkeit einzuordnen. Denn für Eis von $-0,1^\circ\text{C}$ beträgt die DEBYESche Relaxationszeit nach AUTY und COLE³⁶

³⁵ J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Physiker und Chemiker, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1949.

³⁶ R. P. AUTY u. R. H. COLE, J. Chem. Phys. **20**, 1309 [1952].

etwa $2 \cdot 10^{-5}$ sec. Nach BLOEMBERGEN⁸ kann man dann für die Korrelationszeit einen Wert gleicher Größenordnung annehmen, während für normales Wasser bei Zimmertemperatur die Korrelationszeit der Rotation $\tau_{c, \text{rot}}$ den Wert $0,35 \cdot 10^{-11}$ sec⁸ besitzt.

Die den Werten von τ_{cM} entsprechenden longitudinalen Relaxationszeiten $T_{1M, \text{ads}}$ ergeben sich nach Gl. (2 a) zu $T_{1M, \text{ads}} \approx 100 T_{2M, \text{ads}} \approx 45$ ms für Probe I und zu $\approx 130 T_{2M, \text{ads}} \approx 50$ ms für Probe II. Sie sind somit um etwa eine Größenordnung größer als die experimentell ermittelten T_{1M} , so daß die Ungleichung $T_{1M, \text{ads}} \gg T_{1M}$ wirklich erfüllt ist. Außerdem müßte T_{1M} im Falle $T_{1M} = T_{1M, \text{ads}}$ nach Gl. (2 a) wegen $(\omega_I \tau_c)^2 \gg 1$ frequenzabhängig sein und beim Übergang von $\nu_I = \omega_I/2\pi = 16$ MHz zu $\nu_I = 4$ MHz auf 1/16 der eben angegebenen Werte abnehmen, was nicht der Fall ist (Abb. 6 und 7). Die longitudinale Relaxationszeit T_{1M} wird also offensichtlich nur in geringem Maß durch die Bewegungsbehinderung der adsorbierten H₂O-Moleküle beeinflußt.

Folgendes Experiment stützt unsere Vermutung, daß T_{1M} vorwiegend durch die paramagnetische Verunreinigung (Eisen) des Adsorbens verursacht wird: Wir stellen mit Al₂O₃ (Merck) zwei Proben her, die sich nur darin unterscheiden, daß die eine mit Eisennitrat [Fe(NO₃)₃] imprägniert und das Nitrat bei etwa 240 °C zu wasserunlöslichem Fe₂O₃ zersetzt worden ist. Die Messung der Relaxationszeiten ergibt bei gleichem Wassergehalt der Proben für die nicht imprägnierte Probe T_1 zu 71 ms, T_2 zu 2,3 ms, für die imprägnierte Probe T_1 zu 8,3 ms, T_2 zu 1,7 ms. Die Vergrößerung der paramagnetischen Verunreinigung hat also eine starke Abnahme der longitudinalen Relaxationszeit auf fast 1/10 zur Folge, während sich die transversale Relaxationszeit nur um etwa 25% verringert. Diese Abnahme von T_2 ist lediglich dadurch bedingt, daß in Gl. (23) für T_{2M} jetzt der zweite Summand nicht mehr vernachlässigbar ist. Falls die skalare Wechselwirkung (s. o.) und nicht die Bewegungsbehinderung der H₂O-Moleküle in der ersten Monoschicht den Unterschied zwischen T_1 und T_2 verursachen würde, hätte sich das Verhältnis T_1/T_2 mit Zunahme der Anzahl der Fe³⁺-Ionen nicht geändert. Außerdem hätte sich dann T_1 als frequenzabhängig erweisen müssen¹³.

Auch das unterschiedliche Verhalten von T_1 bei Probe I und II läßt sich durch den offenbar verschiedenen Eisengehalt der beiden Adsorbentien erklären.

c) Abschätzung der Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_{ion} der paramagnetischen Ionen

Die Spin-Gitter-Wechselwirkung der Protonen der ersten Monoschicht kann nicht durch die für T_{2M} maßgebende Korrelationszeit τ_{cM} bestimmt werden, denn dann müßte T_{1M} wegen $(\omega_I \tau_{cM})^2 \gg 1$ von der Frequenz abhängen. Es ist jedoch die Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_{ion} der paramagnetischen Fe³⁺-Ionen z. B. in festem FeNH₄(SO₄)₂ · 12 H₂O bei Zimmertemperatur (vgl. SITNIKOV³⁷) und auch in entsprechenden Lösungen (vgl. BLOEMBERGEN¹⁴) kurz gegen den oben angegebenen Wert von τ_{cM} . Infolgedessen bestimmt τ_{ion} den Einfluß der Ionen auf T_{1M} , d. h., in Gl. (2) ist τ_c gleich τ_{ion} zu setzen.

Aus Gl. (2) erhalten wir für T_{1M} , wenn wir $(\omega_I \tau_{\text{ion}})^2 \ll 1$ wegen der Frequenzunabhängigkeit von T_{1M} und $(\omega \tau_{\text{ion}})^2 \gg 1$ wegen $\omega \approx 660 \omega_I$ ⁶ voraussetzen:

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{2}{5} \frac{\gamma^2 \mu^2}{b^6} \frac{N_c N_{\text{ion}}}{N_p} \tau_{\text{ion}}. \quad (25)$$

Der Faktor $N_c N_{\text{ion}}/N_p$ gibt dabei die Wahrscheinlichkeit an, mit der die Proton-Ion-Wechselwirkung eintritt (N_{ion} Anzahl der paramagnetischen Ionen in der obersten Adsorbenschicht, N_c Anzahl der Protonen in der Hydrathülle bzw. in der unmittelbaren Nachbarschaft eines paramagnetischen Ions der obersten Adsorbenschicht, N_p Anzahl der Protonen der ersten Monoschicht).

Aus Gl. (25) soll τ_{ion} für Probe I berechnet werden. Da der Abstand Proton – Ion in der sechsten Potenz eingeht, berücksichtigen wir nur die Fe³⁺-Ionen in der obersten Adsorbenschicht. Insbesondere nehmen wir an, daß diese Ionen in das Aluminiumoxyd-Gitter eingebaut sind. Dann ergibt sich aus der Kristallstruktur des γ-Al₂O₃^{38, 39}, der Angabe des Eisengehalts und der spezifischen Oberfläche des Adsorbens N_{ion} zu $6,1 \cdot 10^{16}$. Da um ein Fe³⁺-Ion höchstens vier H₂O-Moleküle Platz finden, ist $N_c \leq 8$. Die Anzahl der Protonen in der ersten Monoschicht beträgt $N_p = 16 \cdot 10^{20}$. Mit dem Grundzustand des Fe³⁺-Ions (⁶S_{5/2}) ist uns μ bekannt, und schließlich ist b kaum kleiner als $2,5 \cdot 10^{-8}$ cm, wobei berücksichtigt wird, daß die Protonen des H₂O-Dipols vorwiegend der Sauerstoffoberfläche des

³⁷ K. P. SITNIKOV, Sh. Exp. Teor. Fis. **34**, 1090 [1958].

³⁸ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chem. Tabellen, 6. Aufl., 1. Band, 4. Teil, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955.

³⁹ G. Hägg, Z. phys. Chem. (B) **29**, 88 [1935].

Al_2O_3 zugewandt sind. Mit $T_{1M} = 5 \cdot 10^{-3}$ sec folgt $\tau_{\text{ion}} = 0,2 \cdot 10^{-9}$ sec bzw. $0,5 \cdot 10^{-9}$ sec für $b = 2,5 \cdot 10^{-8}$ cm bzw. $3,0 \cdot 10^{-8}$ cm (vgl. die Bemerkungen über den Abstand des adsorbierten Moleküls von der Adsorbensoberfläche bei DE BOER²², S. 3 und S. 7).

Mit diesen Werten für τ_{ion} haben wir sicher annähernd die richtige Größenordnung erhalten. Der bei SITNIKOV³⁷ angeführte Wert von $3 \cdot 10^{-9}$ sec in festem $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ bei Zimmertemperatur ist zwar eine Größenordnung größer als unsere Ergebnisse. Aber wir befinden uns wahrscheinlich auch hinsichtlich der Ionenspin-Gitter-Wechselwirkung, also hinsichtlich τ_{ion} in einem Zustand zwischen Festkörper und Flüssigkeit. Für eine wäßrige Lösung von Fe^{3+} -Ionen gibt BLOEMBERGEN¹⁴ nämlich ein $\tau_{\text{ion}} < 10^{-10}$ sec an. In unserem Fall hängt τ_{ion} offenbar nicht vom Magnetfeld \mathfrak{H}_0 ab, ein Ergebnis, das auch SITNIKOV³⁷ in $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ findet.

4. Schlußbemerkung

Zusammenfassend können wir auf Grund der experimentellen Ergebnisse feststellen, daß das unseren Betrachtungen zugrunde liegende Bild über

den Relaxationsmechanismus offenbar eine gute Näherung ist. Insbesondere diffundiert also ein Proton z. B. in den Mikroporen durch ein hinreichend großes Gebiet in einem genügend kleinen Bruchteil der Beobachtungsdauer, so daß das Wasser in den Mikroporen einphasiges Verhalten zeigt.

Hiermit steht auch folgende Überlegung in Einklang: Angenommen, wir könnten als Diffusionskonstante des sorbierten Wassers die von normalem Wasser, $D = 2 \cdot 10^{-5}$ cm^2/sec , verwenden. Dann würden die H_2O -Moleküle in einer Zeit von 10^{-5} sec, die klein gegen die transversale Relaxationszeit der Mikroporenphase ist, in einer Dimension im Mittel eine Strecke von $2 \cdot 10^{-5}$ cm zurücklegen. Diese Strecke ist mindestens eine Größenordnung größer als die Mikroporenradien unserer Proben (von höchstens 10^{-6} cm ³⁰). Entsprechendes gilt für die Makroporen¹.

Für zahlreiche Anregungen und häufige fördernde Diskussionen bin ich Herrn Professor Dr. A. LÖSCHE, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, und Herrn Professor Dr. H. PFEIFER zu ganz besonderem Dank verpflichtet. Aus gleichem Grund habe ich Herrn Dr. G. EBERT zu danken. Den Herren M. BORKENHAGEN, G. SEIFFERT und R. HOOP gilt mein Dank für die Mitarbeit bei den langwierigen Messungen und Auswertungen.

Die Walsh'sche Regel im Rahmen der MO-LCAO-Näherung I (AH_2 -Moleküle)

Von H.-H. SCHMIDTKE * und H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München
(Z. Naturforsch. **16 a**, 790—799 [1961]; eingegangen am 2. Juni 1961)

Die Behandlung der Moleküle vom Typ AH_2 der ersten Periode nach einer MO-LCAO-Methode mit SLATER-Funktionen ermöglicht eine theoretische Herleitung der WALSHSchen Regel und eine Kritik an den von WALSH zur Ableitung dieser Regel aufgestellten Postulaten. Beim Übergang zu lokalisierten Molekülfunktionen werden die WALSHSchen Kurven (Einteilchenenergien als Funktion vom Valenzwinkel) erhalten. Die Verwendung von wasserstoffähnlichen Atomfunktionen führt dagegen nicht zum Ziele, da in ihnen die Elektronenwechselwirkung durch Abschirmung der Kernladung des Zentralatoms zu wenig berücksichtigt wird. Die Resultate werden in Form von Tabellen und graphischen Darstellungen wiedergegeben.

I. Einleitung

Ein wichtiges Problem der Quantenchemie ist die Frage nach den räumlichen Anordnungen der Atome in Molekülen. Bekanntlich konnten theoretische Untersuchungen bisher nur an drei- und vieratomigen

Molekülen durchgeführt werden, während bei den Rechnungen an größeren Molekülen die geometrische Anordnung der Atome vorausgesetzt werden muß. Zur Diskussion des Valenzwinkelproblems bei drei- und vieratomigen Verbindungen ist im Rahmen der theoretischen Untersuchungen insbesondere die Self-consistent-field-Methode (SCF-LCAO)¹ herangezogen worden, die zu ihrer Durchführung einen großen Rechenaufwand erfordert und beim Übergang

* Neue Anschrift: Cyanamid European Research Institute, Cologny, Genf.

¹ C. C. J. ROOHAAN, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 [1951].