

H. WÄNKE, Mainz (Treysa), Dr. E. ANDERS, Chicago (Piñon) und Prof. E. KRINOV, Moskau (Sichote Alin) sehr zu Dank verpflichtet.

Einige kleinere Proben entstammen der Sammlung von Prof. F. A. PANETH.

Die Osmiridium-Minerales wurden uns von Herrn Dr. L. O. NICOLAYSEN und der Johannesburg Consolidated Instrument Company, Ltd. sowie von Herrn Dr.

H. H. MORTIMER of the Engelhard Industries, Inc., Refining Division, Newark/N.Y., freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Die Untersuchungen wurden mit Sachmitteln des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Der Schweizerischen Kommission für Atomwissenschaften danken wir für ihre Unterstützung.

## Änderung der kernmagnetischen Wechselwirkungen in Flüssigkeiten durch Einfluß von Festkörper-Oberflächen

Von H. KIMMEL

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforsch. 16 a, 1058—1062 [1961]; eingegangen am 15. Juli 1961)

Messungen der Protonen-Relaxationszeiten an Gemischen von Wasser mit Spektralkohlepulver ergaben, daß mit zunehmendem Kohlegehalt die Spin-Spin-Wechselwirkung um Größenordnungen ansteigt, während sich die Spin-Gitter-Wechselwirkung im Vergleich dazu nur wenig ändert. Dieser Effekt läßt sich deuten, wenn man annimmt, daß die Brownsche Bewegung abwechselnd mit verschiedenen Korrelationszeiten erfolgt, welche den festkörpernen bzw. -fernen Zuständen eines Moleküls entsprechen, wobei die Aufenthaltsdauer im Wirkungsbereich der Oberfläche kürzer ist als die Relaxationszeiten der Kernspins.

Bei Kernresonanzuntersuchungen hängt die Breite der Resonanzlinie und deren Sättigungsverhalten bei Hochfrequenzeinstrahlung von den Wechselwirkungen der Kerndipole mit ihrer näheren Umgebung ab. Deshalb ist es z. B. möglich, durch solche Untersuchungen Aufschluß über die Lage oder den Bewegungszustand der einzelnen Kerne relativ zueinander zu erhalten. Die exakte Berechnung solcher Probleme stößt jedoch meist auf beträchtliche Schwierigkeiten, so daß man sich häufig mit relativ groben Abschätzungen begnügt. Aus diesem Grunde soll auch im folgenden erst gesondert der experimentelle Befund, nämlich die Änderung der Wechselwirkungen in Flüssigkeiten durch Einfluß von Festkörperoberflächen beschrieben und erst im letzten Abschnitt eine Deutung des Effektes gegeben werden.

### 1. Die Relaxationszeiten als Maß für die Wechselwirkungen

Die Magnetisierung einer Probe kann sich nicht sofort einstellen, da die einzelnen Kernmomente infolge ihres Drehimpulses dem Einklappen in Feldrichtung einen Widerstand entgegensetzen; sie be-

ginnen zu präzedieren. Erst ein Energieaustausch mit der Umgebung, also eine Wechselwirkung, befähigt einen Kern, seine Einstellung zum äußeren Feld zu ändern. Für den zeitlichen Vorgang kann man ansetzen, daß die Änderungsgeschwindigkeit der Magnetisierung der Differenz zwischen dem momentanen Wert und dem Gleichgewichtszustand proportional ist. Das System nähert sich dem Endzustand exponentiell. Die Wechselwirkungen selbst werden dann einfach durch die Zeit charakterisiert (Relaxationszeit), in der diese Differenz auf den  $e^{-1}$ -Teil abgeklungen ist.

Eine reine Spin-Spin-Wechselwirkung vermag an der Energie bzw. Magnetisierung eines Spin-Systems nichts zu ändern, da hierdurch der Übergang eines Kernspins in einen Zustand kleinerer Energie stets mit dem Übergang eines anderen in einen solchen höherer Energie gekoppelt ist. Um die Magnetisierung zu ändern, ist ein Energieaustausch mit dem Gitter nötig\*, eine Spin-Gitter-Wechselwirkung. Aus diesen Überlegungen heraus nimmt man zwei verschiedene Relaxationsmechanismen an, und zwar einen in Richtung des konstanten Magnetfeldes  $H$  und einen in der dazu senkrechten Richtung. Die entsprechenden Relaxationszeiten nennt man die

\* Auf dem Gebiet der Kernresonanz faßt man den Begriff „Gitter“ allgemeiner und versteht darunter sämtliche Frei-

heitsgrade der Einzelteilchen mit Ausnahme der Spinorientierung.



longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  und die transversale Relaxationszeit  $T_2$ .

$T_1$  wird also allein durch die Spin-Gitter-Wechselwirkung bestimmt, während in  $T_2$  außerdem noch die Spin-Spin-Wechselwirkung enthalten ist. Hieraus folgt bereits, daß stets  $T_2 \leq T_1$  sein muß, wobei das Gleichheitszeichen für den Fall fehlender Spin-Spin-Wechselwirkung gilt. Ein Maß für die reine Spin-Spin-Wechselwirkung erhält man, wenn man zunächst an Stelle der Relaxationszeiten Wahrscheinlichkeiten einführt. Dann ist die phänomenologisch eingeführte Relaxationszeit als Verweilzeit in einem angeregten Zustand anzusehen und somit umgekehrt proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit. Man setzt deshalb

$$1/T_1 = p W_1 \quad \text{und} \quad 1/T_2 = q W_2.$$

Wird die reine Spin-Spin-Wechselwirkung durch eine Wahrscheinlichkeit  $W_2'$  charakterisiert, dann gilt

$$W_2 = W_2' + W_1,$$

und die zu  $W_2'$  gehörige Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2'$  definiert man entsprechend durch

$$1/T_2' = r W_2'.$$

Wie die Quantenmechanik zeigt<sup>1</sup>, ist für Protonen  $p = 2$  und  $q = r = 1$ . Damit ergibt sich dann

$$1/T_2 = (1/T_2') + (1/2 T_1). \quad (1)$$

## 2. Messung der Relaxationszeiten an Wasser-Spektralkohle-Gemischen

Die Relaxationszeiten wurden mit einem Varian-Wide-Line-Spektrometer bei 16 MHz aus der Linienbreite des Resonanzsignals und deren Abhängigkeit von der Hochfrequenzfeldstärke ermittelt. Zwischen diesen Größen besteht der Zusammenhang:

$$\Delta\omega = [1/(\sqrt{3} T_2)] \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}.$$

Hierin ist  $2\Delta\omega$  die Linienbreite, gemessen von Wendepunkt zu Wendepunkt,  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis und  $H_1$  die Feldstärke des hochfrequenten Magnetfeldes. Durch Auftragen von  $\Delta\omega^2$  gegen  $H_1^2$  ergibt sich eine Gerade, aus deren Ordinatenabschnitt  $T_2$  und aus deren Steigung das Verhältnis  $T_1/T_2$  ermittelt worden ist.

Bei sämtlichen Proben betrug die Wassermenge 0,1 cm<sup>3</sup>, während die Kohlenmenge variiert wurde. Da bei reinem Wasser die Relaxationszeiten zu lang,

die Linien also zu schmal sind, um mit einem Wide-Line-Gerät gemessen werden zu können, wurden dem Wasser definiert paramagnetische Ionen durch Lösen von  $\text{MnSO}_4$  zugesetzt. Diese haben bekanntlich die Eigenschaft, im wesentlichen die Spin-Gitter-Wechselwirkung zu vergrößern, also  $T_1$  und  $T_2$  zu verkleinern. Die Meßpunkte stellen somit eine zweiparametrische Schar dar, wobei die beiden unabhängigen Veränderlichen die Konzentration von Wasser in Kohle und die Konzentration paramagnetischer Ionen in Wasser sind.

Experimentell wurde so vorgegangen, daß zunächst drei Stammlösungen von  $\text{MnSO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  angesetzt und deren transversale Relaxationszeiten  $T_2$  bei 16 MHz bestimmt wurden. Es ergaben sich Werte von  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $5,1 \cdot 10^{-4}$  und  $9,7 \cdot 10^{-4}$  sec. Von jeder dieser Stammlösungen wurden dann verschiedene konzentrierte Flüssigkeits-Kohlegemische hergestellt und deren Relaxationszeiten ebenfalls gemessen. Trägt man für jede der drei Lösungen  $1/T_2$  als Funktion des Verhältnisses von Wasser zu Kohle auf, so ergeben sich völlig gleiche Kurven, die nur parallel zur  $1/T_2$ -Achse verschoben sind. Bei großem Wassergehalt sind die  $1/T_2$ -Werte gleich denen der Stammlösungen. Mit abnehmendem Wassergehalt fangen sie bei etwa 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro Grammatom C an zu steigen und bei etwa 0,3 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro Grammatom C sind sie bereits um  $2 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$  höher. Diesen Messungen zufolge ließ sich vermuten, daß reines Wasser, welches mit seinen Relaxationszeiten von einigen Sekunden weit aus dem Bereich der mit einem Wide-Line-Gerät meßbaren Zeiten herausfällt, durch Zugabe entsprechender Kohlemengen auch um Beträge in der Größenordnung  $10^3 \text{ sec}^{-1}$  verschoben und damit im Wide-Line-Gerät gemessen werden kann. Um das zu prüfen, wurden wieder verschieden konzentrierte Wasser-Kohle-Gemische hergestellt und  $1/T_2$  gegen die Konzentration aufgetragen. Das Ergebnis waren Meßpunkte, die so lagen, daß sich eine weitere, zu den ersten drei Kurven ebenfalls parallele Kurve durchlegen ließ, welche bei hohem Wassergehalt für  $1/T_2$  den Wert von reinem Wasser annimmt. Die Kurven mit den eingezeichneten Meßpunkten sind in Ab. 1 wiedergegeben. Kurvenparameter ist die Konzentration paramagnetischer Ionen in Wasser.

Ein vollkommen anderes Verhalten zeigten die longitudinalen Relaxationszeiten  $T_1$ . Im gleichen Konzentrationsbereich, in dem sich bei Mischungen von reinem Wasser mit Kohle  $T_2$  um 4 Zehnerpoten-

<sup>1</sup> A. LÖSCHE, Kerninduktion, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

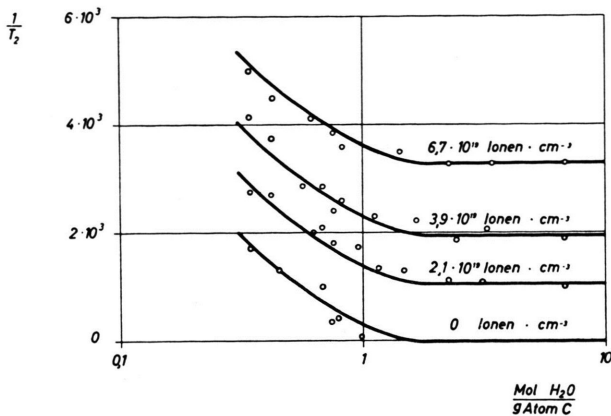


Abb. 1. Einfluß von Kohle und paramagnetischen Ionen auf die Linienbreite.

zen verkleinerte, wurde  $T_1$  nur um den Faktor 5 kleiner. Bei den übrigen, mit  $\text{MnSO}_4$  versetzten Mischungen, war überhaupt keine Änderung von  $T_1$  zu messen.

Bei der im Vergleich zu  $T_2$  geringen Änderung von  $T_1$  bei reinem Wasser erscheint es nicht verwunderlich, daß bei den mit paramagnetischen Ionen versetzten Mischungen innerhalb der Meßgenauigkeit  $T_1$  konstant bleibt. Nehmen wir nämlich probe-weise einmal an, daß analog zu den  $1/T_2$ -Kurven auch die  $1/T_1$ -Kurven parallel wären und sich gemäß dem Meßergebnis bei reinem Wasser in dem untersuchten Mischungsbereich von Wasser zu Kohle um  $3 \text{ sec}^{-1}$  ändern ( $T_1$  verkleinerte sich bei reinem  $\text{H}_2\text{O}$  von 3 sec bei Zugabe von Kohle auf 0,3 sec, also  $\frac{1}{0,3} - \frac{1}{3} = 3$ ), dann wären das bei den  $\text{MnSO}_4$  enthaltenden Proben relative Änderungen kleiner als 1%, also jedenfalls nicht mehr nachweisbar.

### 3. Einfluß der Kohle auf die Wechselwirkungen

Die Frage, welchen Einfluß die Kohle auf die Wechselwirkungen der Protonen mit ihrer Umgebung hat, läßt sich nun sofort beantworten. Da nämlich die stark variierende Größe  $T_2$  nur von  $T_2'$  und dem gegenüber der Änderung von  $T_2$  praktisch konstanten  $T_1$  abhängt, muß sich  $T_2'$  ebenfalls um Größenordnungen ändern. Der Einfluß der Kohle auf die Wechselwirkungen besteht also offensichtlich in einer Vergrößerung der Spin-Spin-Wechselwirkung der Protonen. Nun kann man die gesamten Wechselwirkungen aus ihren einzelnen Komponenten durch Addition der entsprechenden reziproken Relaxationszeiten zusammensetzen. Wenn z. B. die Spin-Spin-

Wechselwirkung in reinem Wasser  $(1/T_2')_w$  ist, läßt sie sich bei Anwesenheit paramagnetischer Ionen durch  $(1/T_2')_w + (1/T_2')_{\text{Ion}}$  darstellen, wobei der letzte Beitrag ausschließlich durch die paramagnetischen Ionen hervorgerufen wird. Für den hier vorliegenden Fall der Flüssigkeits-Kohlegemische kann man dann ganz analog drei Terme ansetzen und schreiben

$$1/T_2' = (1/T_2')_w + (1/T_2')_{\text{Ion}} + (1/T_2')_C. \quad (2)$$

Dabei ist der letzte Term ein Maß für die allein durch die Anwesenheit der Kohle bedingte Übergangswahrscheinlichkeit eines Spin-Zustandes der Protonen, soweit sie die Spin-Spin-Wechselwirkung betrifft, gleichgültig wie der Mechanismus im einzelnen auch verlaufen mag.

Die Summe der ersten beiden Terme in (2) ist gerade die Spin-Spin-Wechselwirkung einer Lösung paramagnetischer Ionen in Wasser. Wir schreiben deshalb

$$(1/T_2')_w + (1/T_2')_{\text{Ion}} = (1/T_2')_L. \quad (3)$$

$(1/T_2')_L$  kann nun wieder gemäß (1) aus  $(1/T_1)_L$  und  $(1/T_2)_L$  berechnet werden, so daß man schließlich aus (2) unter Berücksichtigung von (1) und (3) erhält:

$$\left(\frac{1}{T_2'}\right)_C = \frac{1}{T_2} - \left(\frac{1}{T_2}\right)_L - \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{T_1} - \left(\frac{1}{T_1}\right)_L \right\}. \quad (4)$$

Die Größe  $(1/T_2')_C$ , welche den Einfluß der Kohle auf die Wechselwirkungen der Protonen charakterisiert, läßt sich also aus den gemessenen longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten berechnen. In Abb. 2 ist ihr Verlauf als Funktion des

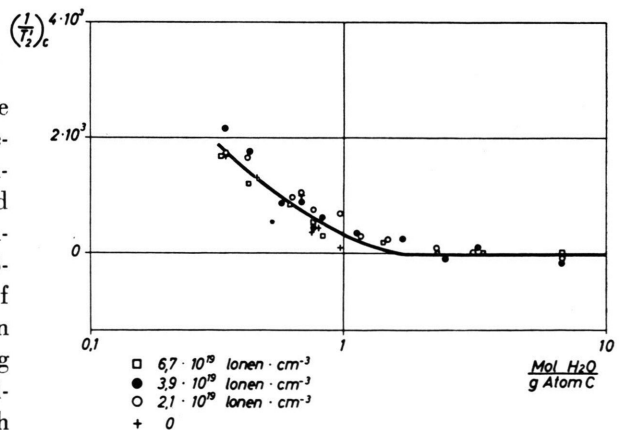


Abb. 2. Einfluß der Kohle auf die Spin-Spin-Wechselwirkung.

Verhältnisses von Wasser zu Kohle dargestellt. Die verschieden geformten Punkte sollen zeigen, bei welcher Ionenkonzentration der jeweilige Wert ermittelt wurde.

Die Linienbreite eines Kernresonanzsignals kann also außer durch Zusatz paramagnetischer Ionen auch durch Zusatz von Kohlepulver vergrößert werden. Reines Wasser, das mit seinen schmalen Linien nicht mehr in einem Wide-Line-Kernspektrometer untersucht werden kann, wird hierdurch in einen gut meßbaren Bereich gerückt. Die Verbreiterung einer Linie durch Kohlepulver kann z. B. dann angewandt werden, wenn das zu untersuchende Wasser nicht mit paramagnetischen Ionen verunreinigt werden darf, oder wenn eine Flüssigkeit nur zu wenig paramagnetische Ionen aufnimmt. So traten z. B. an Benzol, dessen Protonen-Resonanzlinien für ein Wide-Line-Gerät viel zu schmal sind, durch Zugabe von  $\text{MnSO}_4$  keine bemerkbaren Veränderungen auf, während durch Zumischen von Kohlepulver eine gut meßbare Linienbreite erreicht wurde. Die Linienverbreiterung durch Kohlepulver ist nicht auf Protonen allein beschränkt. Mit dieser Methode wurde z. B. auch an der  $\text{P}^{31}$ -Resonanz in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  eine Wide-Line-Untersuchung ermöglicht.

#### 4. Deutung der Ergebnisse

Um irgendwelche Vorstellungen von der Ursache des Effektes zu bekommen, wird man zunächst einmal fragen, was bei der Berechnung der Relaxationszeiten von reinem Wasser abzuändern ist, um die an den Wasser-Kohle-Gemischen gemessenen Ergebnisse zu erhalten. Dabei ist zu bemerken, daß man von solchen Überlegungen im Hinblick auf die stark idealisierten Modellvorstellungen nur einen relativ groben Umriss der wirklichen Verhältnisse erwarten darf.

Ganz allgemein liefert die Theorie<sup>2</sup> von der kernmagnetischen Relaxation etwa folgendes Bild: Ein beliebig herausgegriffener Kern befindet sich nicht nur in den von außen angelegten Feldern, sondern auch im zusätzlichen Feld seiner Nachbaratome. Dieses zusätzliche, sogenannte lokale Feld besteht im ideal starren Gitter aus zwei Anteilen, nämlich einem statischen Teil und einem von der LARMOR-Präzession der Nachbaratome hervorgerufenen Wechselfeld. Diese beiden Anteile stellen die Spin-Spin-

Wechselwirkung dar. Eine Spin-Gitter-Wechselwirkung kann nur auftreten, wenn sich die Kerne relativ zueinander bewegen und das Spektrum ihrer Bewegung die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  und die doppelte Resonanzfrequenz  $2\omega_0$  enthält. Eine Bewegung mit der Frequenz  $\omega_0$  hat zur Folge, daß das im starren Gitter als statischer Anteil bezeichnete Feld nun ebenfalls eine Wechselkomponente der Frequenz  $\omega_0$  aufweist, welche den Kern zu Übergängen anregen kann und somit die Relaxationszeit verkürzt. Der Doppelfrequenzterm läßt sich etwa folgendermaßen verstehen: das von den präzedierenden Komponenten der Nachbaratome herrührende Feld besteht sowohl aus rechts- als auch aus links-zirkular polarisierten Anteilen. Im starren Gitter können nur die im richtigen Sinne rotierenden den Kern zu Übergängen anregen, während die anderen um  $2\omega_0$  von der Resonanzstelle entfernt liegen. Enthält jedoch das Bewegungsspektrum auch die Frequenz  $2\omega_0$ , so ergibt diese zusammen mit der mit einfacher Frequenz gegensinnig rotierenden gerade wieder die richtige Resonanzfrequenz  $\omega_0$ .

Für den speziell hier vorliegenden Fall der Protonenrelaxationszeiten liefert die Theorie quantitativ

$$1/T_1 = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J_1(\omega_0) + \frac{1}{2} J_2(2\omega_0)], \quad (5)$$

$$1/T_2' = \frac{3}{2} \gamma^2 \hbar [I(I+1)/3]^{1/2} \left[ \frac{1}{2\pi} \int_{-2/T_2'}^{+2/T_2'} J_0(\omega) d\omega \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Hierin sind die Funktionen  $J_i(\omega)$  definiert durch

$$J_i(\omega) = C_i [2\tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2)]. \quad (7)$$

Die  $C_i$  sind Konstanten und  $\tau_c$  ist die Korrelationszeit der Brownschen Bewegung, die bei reinem Wasser in der Größenordnung  $10^{-11}$  sec liegt. Führt man noch ein

$$(2\tau_c) / (1 + \omega^2 \tau_c^2) = J(\omega, \tau_c)$$

und berücksichtigt, daß  $J(\omega, \tau_c)$  im Integrationsbereich von (6) praktisch konstant ist, dann kann man (5) und (6) in der Form schreiben

$$1/T_1 = K_1 J(\omega_0, \tau_c) + K_2 J(2\omega_0, \tau_c), \quad (8)$$

$$1/T_2' = K_0 J(0, \tau_c). \quad (9)$$

Die  $K_i$  sind wieder Konstanten.

Die experimentell gefundene Vergrößerung der Spin-Gitter-Wechselwirkung um den Faktor 5 bei gleichzeitiger Vergrößerung der Spin-Spin-Wechselwirkung um den Faktor  $10^4$  läßt sich offensichtlich allein durch eine Änderung von  $\tau_c$ , dem einzigen

<sup>2</sup> N. BLOEMBERGEN, E. PURCELL u. R. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 [1948].



Parameter, nicht erklären. Es scheint nur eine Möglichkeit in Frage zu kommen, nämlich eine Änderung der Funktion  $J(\omega, \tau_c)$ . Sie muß so abgeändert werden, daß mit  $\omega \rightarrow 0$  nochmal ein Anstieg erfolgt, der gerade die Spin-Spin-Wechselwirkung in der richtigen Größe liefert. Die abgeänderte Funktion soll deshalb folgendermaßen aussehen:

$$\tilde{J}(\omega, \tau_{c1}, \tau_{c2}, \alpha) = (1 - \alpha) \frac{2 \tau_{c1}}{1 + \omega^2 \tau_{c1}^2} + \alpha \frac{2 \tau_{c2}}{1 + \omega^2 \tau_{c2}^2} \quad (10)$$

Die Funktion wird nun durch drei verschiedene Parameter bestimmt. Es sind dies die beiden Korrelationszeiten  $\tau_{c1}$ ,  $\tau_{c2}$  und die Größe  $\alpha$ , deren physikalische Bedeutung noch ersichtlich wird. Von den beiden Termen (die zunächst völlig gleichwertig sind) soll der erste im wesentlichen die alte Darstellung wiedergeben. Wir erwarten also, daß er die Spin-Gitter-Wechselwirkung in der richtigen Größe ergibt und daß  $\alpha \ll 1$  gilt. Der zweite Term soll die Spin-Gitter-Wechselwirkung praktisch nicht beeinflussen, sondern den erforderlichen Anstieg für  $\omega \rightarrow 0$  liefern und damit die Spin-Spin-Wechselwirkung richtig wiedergeben.

Wir werden nun die Werte von  $\tau_{c1}$ ,  $\tau_{c2}$  und  $\alpha$  abschätzen, welche gegenüber reinem Wasser die Spin-Gitter-Wechselwirkung um den Faktor 5, die Spin-Spin-Wechselwirkung um den Faktor  $10^4$  vergrößern.

Zur Vergrößerung der Spin-Gitter-Wechselwirkung muß im ersten Term von (10) zunächst einmal die Korrelationszeit um den Faktor 5 größer werden als bei reinem Wasser, d. h. es muß  $\tau_{c1} = 5 \cdot 10^{-11}$  sec gesetzt werden.

Die Spin-Spin-Wechselwirkung ergibt sich bei  $\omega = 0$ . Der erste Term in (10) ändert sich dabei praktisch nicht, da bei der Meßfrequenz von 16 MHz selbst im Doppelfrequenzanteil das Produkt  $(2 \omega_0)^2 \cdot \tau_{c1}^2$  im Nenner gegen 1 zu vernachlässigen ist. Der zweite Term in (10) muß die Vergrößerung der Spin-Spin-Wechselwirkung um den Faktor  $10^4$  gegenüber reinem Wasser bringen. Es muß also  $\alpha \cdot \tau_{c2} = 10^{-7}$  sec sein. Als weitere Gleichung zur Abschätzung von  $\alpha$  und  $\tau_{c2}$  soll die Bedingung dienen, daß der zweite Term in (10) nicht mehr zur Spin-Gitter-Wechselwirkung beitragen darf, denn es ergab sich experimentell kein Unterschied, wenn statt bei 16 MHz bei 8, bei 4 oder bei 2 MHz gemessen wurde. Da aber der zweite Term mit kleiner werdenden Frequenzen größer wird, muß er demnach min-

destens noch bei 2 MHz zu vernachlässigen, also sagen wir kleiner als 1% des ersten sein. Es soll deshalb gelten

$$\frac{\alpha \cdot \tau_{c2}}{1 + (2 \pi \cdot 2 \cdot 10^6)^2 \cdot \tau_{c2}^2} < 5 \cdot 10^{-13}.$$

Mit diesen Bedingungen für  $\alpha$  und  $\tau_{c2}$  ergibt sich dann  $\tau_{c2} > 3,5 \cdot 10^{-5}$  sec und  $\alpha < 2,9 \cdot 10^{-3}$ .

Die physikalische Bedeutung der drei Parameter  $\tau_{c1}$ ,  $\tau_{c2}$  und  $\alpha$  ist sofort einzusehen, wenn probe-weise einmal  $\alpha$  variiert wird. Für  $\alpha = 0$  ergibt sich offensichtlich die auch für reines Wasser zutreffende Darstellung, nur mit dem Unterschied, daß die Korrelationszeit geringfügig größer geworden ist. Für  $\alpha = 1$  erhält man wieder die bekannte Darstellung, diesmal jedoch mit einer Korrelationszeit, die gegenüber reinem Wasser um mehr als 6 Zehnerpotenzen größer geworden ist! Der zweite Term in (10) repräsentiert also Kerne, die in ihrer Beweglichkeit erheblich eingeschränkt sind. Ist nun  $0 < \alpha < 1$ , so liegt offensichtlich ein Bewegungszustand vor, der sich teils aus großer Beweglichkeit mit  $\tau_{c1}$  und teils aus geringer Beweglichkeit mit  $\tau_{c2}$  zusammensetzt, wobei  $\alpha$  ein Maß für die Anteile der verschiedenen Bewegungsformen an der Gesamtbewegung eines Teilchens darstellt. Wird nun noch das zeitliche mit dem räumlichen Mittel vertauscht, kann man auch sagen,  $\alpha$  ist ein Maß für die Anzahl der schwer beweglichen Kerne im Verhältnis zu den leicht beweglichen. Es liegt nun wohl die Deutung nahe, daß die schwerbeweglichen Kerne diejenigen sind, welche in einem der festen Kohle unmittelbar benachbarten Molekül sitzen, während die übrigen den leicht beweglichen Anteil darstellen.

Auf eine Besonderheit soll abschließend noch hingewiesen werden: Die mittlere Aufenthaltsdauer eines Teilchens im behinderten Bewegungszustand ist offenbar kleiner als  $T_2'$ , da sich nur ein einziges verbreitertes Kernresonanzsignal ergibt und nicht die Überlagerung eines schmalen und eines breiten Signals, etwa wie bei Kunststoffen mit amorphem und kristallinem Anteil. Während bei letzteren stets die gleichen Kerne im leicht- bzw. schwerbeweglichen Zustand anzutreffen sind, erfolgt hier ein dauernder Austausch, so daß für jedes Teilchen die Wahrscheinlichkeit gleich groß ist, irgendwann einmal im behinderten Bewegungszustand zu sein.

Für die Mithilfe bei den Messungen danke ich Herrn K. SCHNITZKE.