

und durch Differentiation der Funktion  $S(T)$  nach  $T$  folgt  $\kappa(T)$ .

2. Es sei eine radiale Temperaturverteilung  $T(\varrho, I^*)$  für eine bestimmte Stromstärke  $I^*$  gemessen. Dann erhält man bei bekanntem  $S(\varrho, I^*)$  sofort eine Beziehung  $S(T)$ , woraus  $\sigma(T)$ ,  $u(T)$  und  $\kappa(T)$  im Intervall  $T=T_w$  (Wandtemperatur) bis  $T=T_a$  (Achstemperatur) folgen.

3. Es sei die Achstemperatur des Bogens für verschiedene Stromstärken bekannt, d. h.  $T(0, I)$ . Dann läßt sich mit  $S(0, I)$  ebenfalls eine Beziehung  $S(T)$  finden, die, wie oben, zu den Funktionen  $T(\varrho, I)$ ,  $\sigma(T)$ ,  $u(T)$  und  $\kappa(T)$  führt.

Am Beispiel des Stickstoff- und Argonbogens soll das Verfahren in einer folgenden Arbeit praktische Anwendungen finden.

## Die Protonenrelaxation in konzentrierten wäßrigen Lösungen von Magnesiumsulfat

Von U. LINDNER und H. PFEIFER

Physikalisches Institut der Universität Leipzig  
(Z. Naturforsch. 18 a, 773—775 [1963]; eingegangen am 24. Mai 1963)

Abb. 1 zeigt die longitudinale Protonenrelaxationszeit  $T_1$  einer wäßrigen Magnesiumsulfatlösung bei 25 °C als Funktion der Konzentration des gelösten Magnesiumsulfates für eine Protonenresonanzfrequenz von 16 MHz. Die Relaxationsrate  $1/T_1$  läßt sich genähert durch die Beziehung

$$\frac{1}{T_1} = \frac{n N_i}{N} \frac{3}{2} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{b^6} (\tau - \tau_0) + \frac{1}{T_{10}} \quad (1)$$

darstellen. Dabei ist

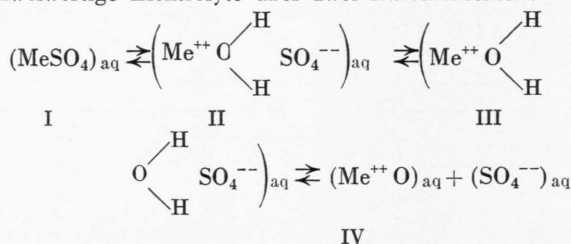
- $n$  die Anzahl der Wassermoleküle in der 1. Koordinationssphäre des  $Mg^{++}$ -Ions,
- $N_i$  die Anzahl der von Wassermolekülen umgebenen Magnesiumionen in der Lösung,
- $N$  die Anzahl der Wassermoleküle in der Lösung,
- $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des Protons,
- $\hbar$  der durch  $2\pi$  geteilte Wert des PLANCKschen Wirkungsquantums,
- $b$  der Abstand der Protonen im Wassermolekül,
- $\tau$  die Korrelationszeit der Rotationsbewegung des  $Mg^{++}$ -Hydratkomplexes,
- $\tau_0$  die Rotationskorrelationszeit eines freien Wassermoleküls und
- $1/T_{10}$  die longitudinale Relaxationsrate von reinem Wasser.

Die Annahme eines einstufigen Dissoziationsgleichgewichtes für Magnesiumsulfat mit der von DAVIS<sup>1</sup> angegebenen Gleichgewichtskonstante  $K = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$  ergibt, daß in einer 3-molalen Magnesiumsulfatlösung weniger als 4%  $Mg^{++}$ -Ionen vorliegen. Aus Gl. (1) erhält man damit

$$\left( \frac{1}{T_1} (c=3 \text{ m}) - \frac{1}{T_{10}} \right) < 0,2 \quad (2)$$

im Widerspruch zu den Meßwerten der Abb. 1. Nach Vorstellungen von EIGEN und TAMM<sup>2</sup> dissoziieren jedoch

zweiwertige Elektrolyte über zwei Zwischenstufen:



und es ergibt sich mit den Gleichgewichtskonstanten von EIGEN und TAMM<sup>2</sup>, daß in der betrachteten Magnesiumsulfatlösung auch bei den höchsten Konzentrationen noch etwa 90% aller  $Mg^{++}$ -Ionen unmittelbar von Wassermolekülen umgeben sein sollten. Dies bedeutet aber, daß der Quotient in Gl. (2) nicht  $< 0,2$ , sondern  $> 1,3$  sein muß in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen. Aus den vorliegenden Meßwerten wurde die mittlere Rotationskorrelationszeit  $\tau \approx 6 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$

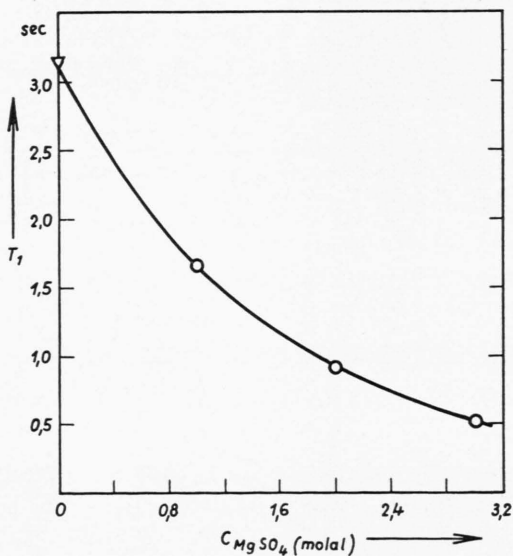


Abb. 1. Longitudinale Protonenrelaxationszeit  $T_1$  einer wäßrigen Lösung von  $MgSO_4$  als Funktion der Konzentration  $C_{\text{MgSO}_4}$  bei einer Resonanzfrequenz von 16 MHz und einer Probentemperatur von 25 °C.

<sup>1</sup> C. W. DAVIS, Disc. Faraday Soc. 24, 83 [1957].

<sup>2</sup> M. EIGEN u. K. TAMM, Z. Elektrochem. 66, 107 [1962].



abgeschätzt. Diese Zeit enthält Anteile der Korrelationszeiten der Rotationsbewegung des hydratisierten  $Mg^{++}$ -Ions in den Zuständen II, III und IV.

Zur Klärung der Frage, inwieweit sich die Korrelationszeit für ein hydratisiertes Metallion in den Zuständen IV und III oder II (*outer-sphere*-Komplexe) unterscheidet, wurde eine  $5 \cdot 10^{-3}$ -molale  $MnSO_4$ -Lösung in Abhängigkeit von dem Magnesiumsulfatzusatz bei Protonenresonanzfrequenzen von 4 und 16 MHz und Temperaturen von 25 °C, 50 °C und 74 °C untersucht. Abb. 2 zeigt die Resultate für die longitudinale Protonenrelaxationszeit bei 16 MHz und man erkennt, daß sich  $T_1$  nur wenig verringert.

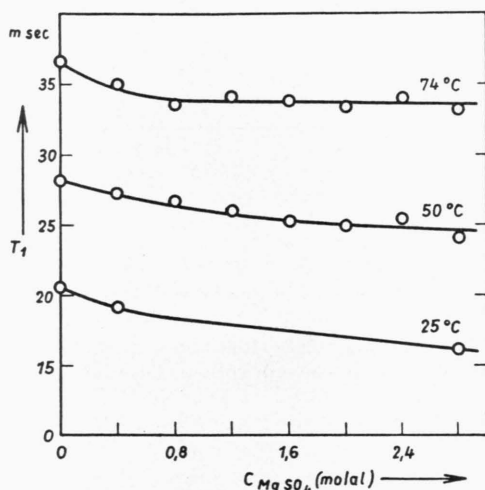


Abb. 2. Abhängigkeit der longitudinalen Protonenrelaxationszeit  $T_1$  einer  $5 \cdot 10^{-3}$ -molalen wäßrigen Lösung von  $MnSO_4$  von der Konzentration  $C_{MgSO_4}$  des Magnesiumsulfatzusatzes bei einer Resonanzfrequenz von 16 MHz und Probentemperaturen von 25 °C, 50 °C und 74 °C.

$Mn^{++}$  ist ein paramagnetisches Ion mit verschwindender Bahnkomponente des magnetischen Momentes. Somit läßt sich die Korrelationszeit  $\tau$  der Rotationsbewegung des von Wassermolekülen umgebenen Ions aus der longitudinalen Protonenrelaxationszeit mit Hilfe der Gl. (3) bestimmen:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{n N_I}{N} \frac{1}{15 r^6} \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) 6 \tau \left( 1 + \frac{7/3}{1 + (\omega_s \tau)^2} \right) \quad (3)$$

$N_I$  ist die Anzahl der paramagnetischen Ionen in der Lösung, die bei diamagnetischem Zusatz unverändert bleibt,

$n$  die Zahl der Wassermoleküle in der 1. Koordinationssphäre des paramagnetischen Ions,

$N$  die Anzahl der Wassermoleküle in der Lösung,

$\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des Protons,

$r$  der Abstand zwischen dem Ion und dem Proton eines Wassermoleküls in der 1. Koordinationssphäre um das Ion,

$\omega_s$  die LAMOR-Frequenz des paramagnetischen Ions, das die Spinquantenzahl  $S$  und das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma_s$  besitzt.

Nach den Vorstellungen von EIGEN und TAMM<sup>2</sup> haben 97% der in der  $5 \cdot 10^{-3}$ -molalen Mangansulfatlösung vorhandenen  $Mn^{++}$ -Ionen als nächste Nachbarn nur Wassermoleküle, die, wie vorhergehende Untersuchungen zeigten<sup>3</sup>, radial ausgerichtet sind ( $r = 2,8 \pm 0,07$  Å). Die Gleichgewichtskonstanten des zugesetzten Magnesiumsulfates stimmen nahezu mit denen des Mangansulfates überein und für den stärksten diamagnetischen Zusatz liegen damit noch etwa 92% der  $Mg^{++}$ - bzw.  $Mn^{++}$ -Ionen frei oder in den *outer-sphere*-Komplexen vor. Das rechtfertigt die Annahme, daß die Größe  $n/r^6$  durch den diamagnetischen Zusatz im wesentlichen ungeändert bleibt.

Die unter dieser Voraussetzung berechneten mittleren Werte für die Korrelationszeiten der Rotationsbewegung der  $Mn^{++}$ - bzw.  $Mg^{++}$ -Ionen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

$C_{MgSO_4}$ (molal)	$\tau \cdot 10^{11}$ (sec)		
0	4,1	2,3	1,4
2,8	5,3	3,0	1,7
$T$ (°K)	298	323	347

Tab. 1.

Man sieht:  $\tau$  nimmt mit wachsendem diamagnetischen Zusatz zu. Aber obwohl in der 2,8-molalen Lösung von den 92% der mit Wassermolekülen umgebenen  $Mg^{++}$ - bzw.  $Mn^{++}$ -Ionen mehr als 95% in *outer-sphere*-Komplexen vorliegen (gegenüber 35% ohne diamagnetischen Zusatz), erhöht sich  $\tau$  nur um 30%.

Damit ist bewiesen, daß sich das hydratisierte Ion innerhalb der *outer-sphere*-Komplexe nahezu frei dreht. Mit Hilfe der EYRINGSchen Formel läßt sich für die in Tab. 1 gezeigten mittleren Rotationskorrelationszeiten die Aktivierungsenergie  $V_r$  bestimmen. Eine Zunahme der Aktivierungsenergie von 10% infolge des diamagnetischen Zusatzes liegt innerhalb der Fehlergrenze und man erhält als Mittelwert

$$V_r = 4,6 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Für die Änderung der molaren Entropie zwischen dem Ausgangszustand und dem angeregten Zustand ergibt sich

$$\Delta S = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}.$$

Um zu entscheiden, ob  $\tau$  tatsächlich die Korrelationszeit der Rotation des hydratisierten Metallions und nicht die der einzelnen Wassermoleküle oder die mittlere Haftzeit eines Wassermoleküls am Ion ist, wurde die transversale Relaxationszeit  $T_2$  gemessen. Die Resultate für die  $5 \cdot 10^{-3}$ -molale Mangansulfatlösung in Abhängigkeit des Magnesiumsulfatzusatzes bei einer Protonenresonanzfrequenz von 16 MHz und Temperaturen von 25, 50 und 74 °C zeigt Abb. 3. Die gleichen Messungen wurden auch bei einer Protonenresonanzfrequenz von 4 MHz durchgeführt. Im Gegensatz zur longitudinalen

<sup>3</sup> H. PFEIFER, Z. Naturforsch. **17 a**, 279 [1962].

Relaxationszeit, die sich durch den diamagnetischen Zusatz verkürzte, verlängert sich die transversale Relaxationszeit.

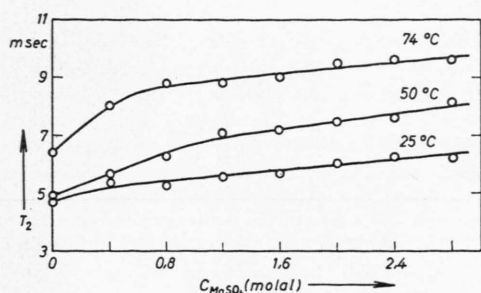


Abb. 3. Abhängigkeit der transversalen Protonenrelaxationszeit  $T_2$  einer  $5 \cdot 10^{-3}$ -molalen wäßrigen Lösung von  $MnSO_4$  von der Konzentration  $C_{MgSO_4}$  des Magnesiumsulfatzusatzes bei einer Resonanzfrequenz von 16 MHz und Proben temperaturen von 25 °C, 50 °C und 74 °C.

Nach der SOLOMON-BLOEMBERGENSchen Theorie<sup>3</sup> wird die transversale Relaxationszeit bei Vernachlässigung des Translationsanteils durch die folgende Gleichung dargestellt:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{n N_I}{N} \frac{1}{15 r^6} \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \cdot 7 \tau \left( 1 + \frac{13/7}{1 + (\omega_s \tau)^2} \right) + \frac{n N_I}{N} \frac{1}{3} S(S+1) \left( \frac{A}{\hbar} \right)^2 \cdot \left( \tau_A + \frac{\tau_A}{1 + (\omega_s \tau_A)^2} \right). \quad (4)$$

Die Bezeichnungen sind dieselben wie bei Gl. (3), jedoch tritt noch zusätzlich die Kopplungskonstante  $A$  und die Korrelationszeit  $\tau_A$  der skalaren Wechselwir-

kung auf. Für  $\tau_A$  gilt:

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_H}, \quad (5)$$

wobei mit  $\tau_s$  die Elektronenrelaxationszeit des paramagnetischen Ions und mit  $\tau_H$  die mittlere Haftzeit eines Wassermoleküls am paramagnetischen Ion bezeichnet wird.

Analog zu der Argumentation hinsichtlich der Größe  $n/r^6$  ist es plausibel anzunehmen, daß  $A/\hbar$  durch den diamagnetischen Zusatz nicht geändert wird. Die mit dieser Annahme errechneten Korrelationszeiten  $\tau_A$  der skalaren Wechselwirkung sind in Tab. 2 zusammengestellt.

$C_{MgSO_4}$ (molal)	$\tau_A \cdot 10^9$ (sec)		
0	2,5	2,7	2,1
2,8	1,5	1,3	1,2
$T$ (°K)	298	323	347

Tab. 2.

Man sieht, daß  $\tau_A$  um mehrere Größenordnungen länger ist als  $\tau$  und daß es außerdem durch den  $MgSO_4$ -Zusatz verkürzt wird. Damit ist bewiesen, daß  $\tau$  tatsächlich die Korrelationszeit der Rotation des hydratisierten Metallkomplexes darstellt. Elektronenresonanzmessungen<sup>4</sup> im X-Band ergaben bei 25 °C eine Verkürzung der Elektronenrelaxationszeit von  $2,9 \cdot 10^{-9}$  sec in reiner Mangansulfatlösung auf  $1,6 \cdot 10^{-9}$  sec bei dem stärksten diamagnetischen Zusatz. Das zeigt, daß  $\tau_A$  bei tiefen Temperaturen im wesentlichen durch die Elektronenrelaxationszeit  $\tau_s$  des paramagnetischen Ions bestimmt wird, während bei hohen Temperaturen die mittlere Haftzeit  $\tau_H$ , die durch die diamagnetischen Ionen ungeändert bleibt, mit wirksam ist.

<sup>4</sup> Für die Durchführung dieser Messungen danken wir Herrn Dipl.-Phys. WINDSCH und Mitarbeitern.

### Isotopentrennung bei viskoser Strömung von geschmolzenem Lithium

VON A. KLEMM

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforsch. 18 a, 775—776 [1963]; eingegangen am 28. Mai 1963)

Um zu untersuchen, ob es möglich ist, das Mischungsverhältnis der Lithiumisotope einfach dadurch zu ändern, daß man das geschmolzene Metall durch ein feinporiges Filter drückt, wurde folgendes Experiment angestellt: Ein Edelstahlrohr (Werkstoff Nr. 4401) von 110 cm Länge, 2 mm Innen- und 4 mm Außendurchmesser wurde am einen Ende zugeschweißt und durch vielfache Wiederholung des Arbeitszyklus „Schütten, Klopfen, Stopfen“ zu 58 Volumen-% mit Eisenpulver der Sorte HFF der Firma BASF gefüllt. Die Teilchen dieses Pulvers sind kugelförmig, haben eine glatte Ober-

fläche und zeigen im Querschnitt eine durch die Herstellung aus Carbonyleisen bedingte Zwiebelschalenstruktur. Der Durchmesser der Teilchen variiert zwischen 1,5 und 2,5  $\mu$ . Die chemische Zusammensetzung ist: mindestens 98,3% Fe und maximal 0,1% Ni, 0,03% Mo, 0,6% C, 0,3% O<sub>2</sub> und 0,8% N<sub>2</sub>. Das Pulver ist mechanisch hart, und die kugelige Gestalt der Teilchen bleibt auch bei Anwendung sehr hoher Preßdrucke erhalten.

Das mit dem Eisenpulver gefüllte Rohr (Trennrohr) wurde in einen Nippel eingeschweißt, der mit seinem Außengewinde unter Verwendung eines kupfernen Dichtungsringes in horizontaler Lage an ein eisernes Preßwerkzeug druckdicht angeschraubt werden konnte. Das Preßwerkzeug bestand aus einem unten geschlossenen, vertikal stehenden Preßzylinder von 20 mm Innendurchmesser mit Verbindungskanal zum Trennrohr am verjüngten Grunde der Bohrung und einem Preßkolben von 20 mm Durchmesser und 60 mm Länge, der 50 mm