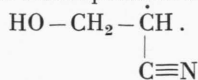


Sie entstehen durch Anlagerung weiterer Monomereinheiten an die Monomerradikale.

Im allgemeinen waren die beobachteten Spektren Superpositionen der Spektren aller drei Radikaltypen. Durch Variation der Monomerenkonzentration gelang es jedoch, die relativen Anteile der einzelnen Radikaltypen in den Spektren zu steuern.

Als Beispiel für die erreichte Auflösung der Spektren zeigt die Abbildung das ESR-Spektrum des Acrylnitrilmonomerradikals



Die Aufspaltungsparameter der Protonen und des Stickstoffkerns dieses Radikals sind

$$A_{\text{N}}^{\text{CN}} = (3,53 \pm 0,05) \text{ Oe},$$

$$A_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = (28,15 \pm 0,05) \text{ Oe}$$

und  $A_{\text{H}}^{\text{CH}} = (20,10 \pm 0,08) \text{ Oe}.$

Die Untersuchungen wurden mit einem Varian-

ESR-Spektrometer mit 100 kHz durchgeführt, die ESR-Spektren wurden mit Protonenresonanz vermessen. Der Durchsatz der Lösungen betrug  $3,4 \text{ cm}^3/\text{sec}$ .

Eine ausführlichere Publikation der Ergebnisse und der experimentellen Einzelheiten ist in Vorbereitung.

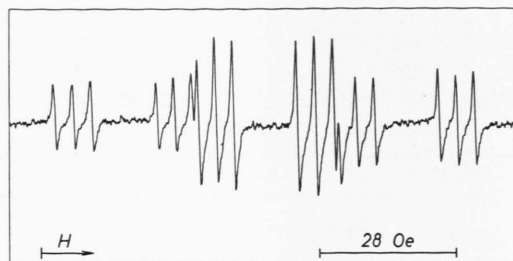


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikals  $\text{HO}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H} \cdot$   
|  
 $\text{CN}$

## Zur Protonenrelaxation des Wassers

VON R. HAUSER

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforsch. 18 a, 1143–1144 [1963]; eingeg. am 26. September 1963)

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  der Protonen des Wassers wurde schon mehrmals im Temperaturbereich von  $0-100^\circ\text{C}$  untersucht<sup>1</sup>. Dabei zeigte sich ungefähre Übereinstimmung mit der BLOEMBERGENSchen Theorie<sup>2</sup>, welche unter Benützung der STOKES-EINSTEIN-Beziehung und der DEBYE-Gleichung die Spin-Gitter-Relaxationszeit mit der Viskosität der Substanz verknüpft<sup>3</sup>. Die Meßwerte lagen zwar bei höheren Temperaturen stets niedriger als die Theorie angab, jedoch ermutigten die Abweichungen (etwa 20%) nicht zu einer wesentlich über eine qualitative Kritik der STOKES-EINSTEIN-Beziehung und der DEBYE-Gleichung hinausgehende Verfeinerung der Theorie.

Da wir vermuteten, daß die Unstimmigkeiten auch von der Anregung von Molekülrotationen und damit von magnetischen Momenten der Moleküle<sup>4</sup> und deren relaxationszeitverkürzender Wechselwirkung mit den Protonen herrühren könnten, wurden Messungen an reinem Wasser bis  $350^\circ\text{C}$  durchgeführt. Zur Probenherstellung wurde doppelt quartzdestilliertes Wasser durch Abpumpen sorgfältig entgast, dann 24 Stunden mit Reinststickstoff gesättigt, nochmals entgast und anschließend in Quarzröhrchen vakuumdestilliert. Wasser ist bei hohen Temperaturen sehr aggressiv und löst

große Mengen Glas, das sich deshalb als Behältermaterial verbietet; selbst Quarz ist unbeständig: die Proben trüben sich nach einiger Zeit merklich.

Die Meßergebnisse sind in Abbildung 1 zusammengestellt: Die Spin-Gitter-Relaxationszeit hat ein Maximum bei etwa  $280^\circ\text{C}$ ; dort ist also die mit steigender

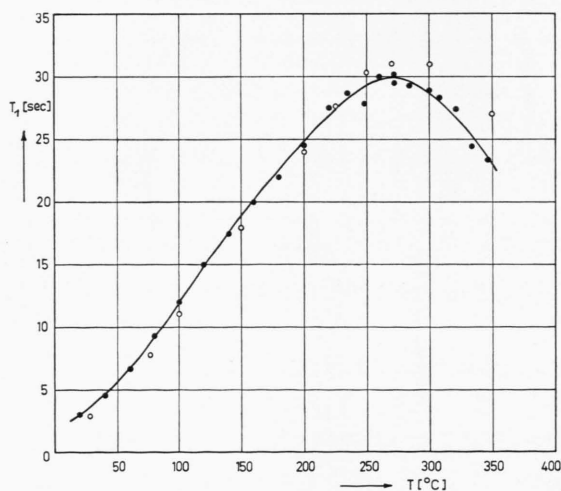


Abb. 1. Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  der Protonen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen. ● Probendurchmesser 8 mm, ○ Probe mit großer Oberfläche.

<sup>1</sup> H. PFEIFFER, in: Hochfrequenzspektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 58, dort auch weitere Literatur.

<sup>2</sup> N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL u. R. V. POUND, Phys. Rev. 73, 679 [1948] und A. ABRAGAM, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford 1961.

<sup>3</sup> Vgl. z. B. G. LAUKIEN, in: FLÜGGE, Handbuch der Physik, Bd. XXXVIII, und A. LÖSCHE, Kerninduktion, VEB-Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

<sup>4</sup> Die Spin-Rotations-Wechselwirkung ist in Gasen seit langem bekannt<sup>2</sup>, in Flüssigkeiten wurde sie kernmagnetisch von GUTOWSKY und Mitarbeitern an Freonen entdeckt und seitdem in einigen weiteren Fällen gefunden, vgl. dazu z. B. P. S. HUBBARD, Phys. Rev. 131, 1155 [1963] und J. S. Blicharski u. K. KRYNICKI, 11. Coll. Amp. 189 [1962].



Temperatur abnehmende Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Protonen etwa von derselben Größe wie ein zusätzlicher Wechselwirkungsmechanismus mit umgekehrter Temperaturabhängigkeit, der mit weiter steigender Temperatur die Relaxationszeit verkleinert. Die vermutete Spin-Rotations-Wechselwirkung ergäbe die benötigte Temperaturabhängigkeit; damit allein kann aber z. Zt. noch nicht eindeutig entschieden werden, ob sie tatsächlich vorliegt. Der Einfluß des gelösten Quarzes auf die Relaxationszeit konnte durch Wiederholung der Messung mit derselben Probe ausgeschlossen werden. Oberflächenrelaxation an Quarz scheint die Ergebnisse ebenfalls nicht wesentlich zu verfälschen, da eine mit

sorgfältig gereinigten Quarzfäden dotierte Wasserprobe, welche etwa die 100-fache Oberfläche einer Normalprobe hatte, eher noch längere Relaxationszeiten lieferte (Abb. 1). Messungen von NORBERG und Mitarbeitern<sup>5</sup> an flüssigem Helium weisen in dieselbe Richtung.

Herrn Prof. Dr. H. O. KNESER sei für seine fachliche und menschliche Unterstützung aufrichtig gedankt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte diese Arbeit durch Sachbeihilfen.

<sup>5</sup> J. GAINES, K. LUSZCZYNSKI u. R. E. NORBERG, Phys. Rev. **131**, 901 [1963].

## Auswertung von Röntgen-Pulveraufnahmen mit elektronischen Datenverarbeitungsanlagen

Von H. KIRCHMAYR und M. LEEB

Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien (Vorstand: Prof. Dr. F. LIHL)

(Z. Naturforschg. **18 a**, 1144—1145 [1963]; eingeg. am 12. September 1963)

RÖNTGEN-Feinstrukturaufnahmen von Kristallpulvern (DEBYE-SCHERRER-, GUINIER-, Goniometer-Aufnahmen) können oft nur schwer, beziehungsweise mit großem Rechenaufwand ausgewertet und indiziert werden. Es lag daher nahe, dazu elektronische Datenverarbeitungsanlagen heranzuziehen.

So allgemein anwendbar wie nur möglich ist ein in seiner Grundidee von LIPSON<sup>1</sup> angegebenes Indizierungsverfahren. Es bezieht sich auf orthorhombische Kristallsysteme, so daß alle orthogonal darstellbaren Kristallsysteme, das sind das kubische, tetragonale, hexagonale, rhomboedrische und orthorhombische Systeme, erfaßt werden können.

Die Beugungswinkel  $\vartheta$  der Linien ( $hkl$ ) orthorhombischer Systeme gehorchen einer Beziehung der Form

$$\sin^2 \vartheta = A h^2 + B k^2 + C l^2.$$

Wird aus den  $\sin^2 \vartheta$ -Werten zweier Linien mit beliebigen, aber bei beiden Linien gleichen  $k$ - und  $l$ -Werten, jedoch dem Index  $h=0$  bzw. 1, die Differenz gebildet, so entspricht diese dem Wert  $A$ . Dieser ist durch die Beziehung

$$A = \lambda^2 / 4 a^2$$

mit der Gitterkonstante  $a$  eindeutig verknüpft. Der gleiche Wert  $A$  kommt mit großer Wahrscheinlichkeit unter allen möglichen Differenzen aller  $\sin^2 \vartheta$ -Werte öfter vor, und daraus kann auf die Gitterkonstante geschlossen werden. In analoger Weise können die Werte  $B$  und  $C$  und die Gitterkonstanten  $b$  und  $c$  aufgefunden werden.

Das Verfahren wurde modifiziert, wesentlich erweitert und für eine elektronische Datenverarbeitungsanlage vom Typ IBM 1620 programmiert. Diese Anlage steht in öffentlichen Rechenzentren auch dann zur Ver-

fügung, wenn man über keine eigene Anlage dieses Typs verfügt.

Mit dem genannten Programm können aus Pulveraufnahmen in relativ kurzer Zeit die Gitterkonstanten bestimmt und die Beugungslinien indiziert werden. Eingebene Daten von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen werden wahlweise bezüglich Filmschrumpfung und Stäbchenabsorption nach HADDING<sup>2</sup> korrigiert. Bei bereits bekannten Gitterkonstanten kann das Programm auch lediglich zur Indizierung verwendet werden.

Prinzipiell können mit dem gleichen Programm auch Aufnahmen von Pulvergemischen ausgewertet und die den einzelnen Komponenten zugehörigen Gitterkonstanten und Indizierungen bestimmt werden. Unter welchen Voraussetzungen dies tatsächlich möglich ist, muß noch untersucht werden. Sie dürften im wesentlichen jenen entsprechen, die GLOCKER<sup>3</sup> für den allgemeinen Fall angibt.

Das Verfahren ist gegen Fremdlinien relativ unempfindlich. Die bei der Ausmessung der Linien erforderliche Genauigkeit von  $\pm 0,05^\circ$  kann unschwer erreicht werden. Die bisher gerechneten Testbeispiele aus allen oben angeführten Kristallsystemen erforderten für die Dateneingabe, die Korrektur der systematischen Fehler, die Gitterkonstantenbestimmung, die Indizierung und die Ausgabe der Ergebnisse (das sind eingebene Werte, korrigierte Winkel  $\vartheta_{\text{kor.}}$ ,  $\sin^2 \vartheta_{\text{kor.}}$ , Indizierung ( $hkl$ ) und  $\sin^2 \vartheta_{\text{errechnet}}$ ) eine Rechenzeit von weniger als 5 Minuten. Die Genauigkeit der errechneten Gitterkonstanten (ohne Extrapolation auf  $\vartheta = 90^\circ$ ) lag bei  $\pm 8\%$ .

Unter Umständen werden Gitterkonstantentripel zusätzlich ausgegeben, die sich durch Drehung, Translation etc. des Systems ergeben, sofern sich eine hinreichende, frei wählbare Anzahl der eingegebenen Linien indizieren läßt. Eine eindeutige Zuordnung der Gitterkonstanten ergibt sich unter Heranziehung der Linienintensitäten, die im vorliegenden Programm nicht berücksichtigt werden. Sind mehrere Gitterkonstantentripel möglich, so werden diese samt Indizierung nach einer weiteren Rechenzeit von je etwa 20–40 Sekunden ausgegeben.

<sup>1</sup> H. LIPSON, Acta Cryst. **2**, 43 [1949].

<sup>2</sup> A. HADDING, Zbl. Min. Geol. Paläontol. **20**, 631 [1921].

<sup>3</sup> R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Verlag Springer, 4. Aufl., Berlin 1958.