

hier eine etwas kleinere Photonenzahl beim Maximum erreicht. Leider reichen die bisherigen exakten Rechnungen nicht aus, um zu entscheiden, wie sich dieser Unterschied bei größeren N -Werten verhält. Wesentlich günstiger ist hingegen die Wiedergabe der Oszillationsperiode. Durch das Auftreten des elliptischen Integrals in (13) wird die Bewegung nämlich nun tatsächlich rein periodisch. Für große N ($N \gg 1$) ergibt sich, wie im Anhang gezeigt wird, als Periode $(\ln \sqrt{N})/\sqrt{N}$.

Die aus der exakten numerischen Rechnung bestimmte Periode wurde mit der aus (13) folgenden für $N = 15, 39, 70, 80$ verglichen, wobei sich eine gute Übereinstimmung zeigte.

Wir können also abschließend feststellen, daß die in diesem Abschnitt besprochene Näherungsmethode auch den oszillatorischen Verlauf der Photonenzahl, von kleineren Fluktuationen abgesehen, recht gut darstellt.

Herrn H. MAIER vom Deutschen Rechenzentrum danken wir für seine wertvolle Hilfe bei der Lösung des Gleichungssystems (6).

Anhang

Um die Periodendauer zu bestimmen, nimmt man das Integral (13) an der oberen Grenze f_{\max} ; dieses Integral läßt sich nun unter Benutzung der Nullstellen des Radikanden N_b und $-N_a$ in folgender Form schreiben:

$$t_{\max} = \int_0^{\sqrt{N_b}} \frac{df}{\sqrt{(f^2 + N_a)(N_b - f^2)}} = \frac{1}{c} F(\alpha, \frac{1}{2} \pi)$$

mit $c = (N^2 + 4N)^{1/4}$ und $\sin \alpha = \sqrt{N_b}/c$. — $F(\alpha, \frac{1}{2} \pi)$ bedeutet hierbei ein elliptisches Integral erster Gattung⁹.

Für große N gilt dann

$$\begin{aligned} t_{\max} &= \frac{F(\alpha, \frac{1}{2} \pi)}{c} = \frac{K(\sin \alpha)}{c} \approx \frac{A}{c} \\ &= \frac{\ln(4/\cos \alpha)}{c} \approx \frac{\ln \sqrt{N}}{\sqrt{N}}. \end{aligned}$$

⁹ Für die Definition von F , K , A siehe JAHNKE-EMDE, Table of Functions etc., 4th Ed. Dover, S. 52 ff.

Zur magnetischen Protonenrelaxation im System $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$

VON SIEGFRIED REBALL und HORST WINKLER

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität, Leipzig

(Z. Naturforschg. **19 a**, 861—866 [1964]; eingegangen am 14. März 1964)

Die magnetischen Protonenrelaxationszeiten in Wasser, das von Aluminiumoxyd (Pulver) sorbiert ist, sind in den Mikroporen und den Makroporen des Adsorbens unterschiedlich. Trotzdem zeigt die longitudinale Relaxation der gesamten Probe annähernd einphasiges Verhalten, weil die Protonen zwischen dem Mikro- und dem Makroporenwasser genügend schnell ausgetauscht werden¹. Imprägniert man das Adsorbens mit Fe_2O_3 , verläuft die longitudinale Relaxation zweiphasig; denn durch das Eisenoxyd sind die longitudinalen Relaxationszeiten im Wasser der Mikro- und der Makroporen des Adsorbens verkürzt und nicht mehr groß gegen die mittleren Verweilzeiten der Protonen in den betreffenden Poren, so daß langsamer Austausch vorliegt. Für die mittlere Verweilzeit der Protonen in der Mikroporenphase läßt sich die Größenordnung 100 ms abschätzen. Entsprechende Untersuchungen an einer Mischung der beiden Aluminiumoxydsorten zeigen keinen Protonenaustausch zwischen dem Mikroporenwasser beider Adsorbentien. In diesem Zusammenhang wird auf ähnliche Arbeiten von SELWOOD und Mitarbeitern^{2, 3} eingegangen.

Existieren in einer Probe mehrere Bereiche unterschiedlicher magnetischer Relaxationszeiten derselben Kernsorte, so erfolgt die Relaxation im allgemeinen nicht in Form einer fallenden Exponentialkurve. Bei zwei Bereichen α und β insbesondere gilt⁴⁻⁶

$$F(t) = P_\alpha' \exp\{-t/T'_{1\alpha}\} + P_\beta' \exp\{-t/T'_{1\beta}\}. \quad (1)$$

Hierbei bedeuten:

$F(t)$ die Amplitude der transversalen Komponente M_\perp oder die Abweichung $M_0 - M_z(t)$ der longitudi-

¹ H. WINKLER, Z. Naturforschg. **16 a**, 780 [1961].

² R. B. SPOONER u. P. W. SELWOOD, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2184 [1949].

³ P. W. SELWOOD u. F. K. SCHROYER, Disc. Faraday Soc. **8**, 337 [1950].

⁴ J. R. ZIMMERMAN u. W. E. BRITTIN, J. Phys. Chem. **61**, 1328 [1957].

⁵ D. E. WOESSNER, J. Chem. Phys. **35**, 41 [1961].

⁶ D. E. WOESSNER u. J. R. ZIMMERMAN, J. Phys. Chem. **67**, 1590 [1963].



nalen Komponente M_z der Kernmagnetisierung vom Gleichgewichtswert M_0 ,

$T'_{1\alpha}$, $T'_{1\beta}$ scheinbare Relaxationszeiten ($l=1$: longitudinale Relaxation, $l=2$: transversale Relaxation),

P'_α , P'_β scheinbare Aufenthaltswahrscheinlichkeiten.

$T'_{1\alpha}$, $T'_{1\beta}$, P'_α und P'_β sind Funktionen der wahren Relaxationszeiten $T_{1\alpha}$ und $T_{1\beta}$, der wahren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten P_α und P_β und der mittleren Verweilzeiten τ_α und τ_β der Kerne in den Bereichen α und β . Bei sehr langsamem Austausch der Kerne zwischen den beiden Bereichen, nämlich für¹

$$\tau_\alpha \gg T_{1\alpha}, \quad \tau_\beta \gg T_{1\beta} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\tau_\alpha}, \frac{1}{\tau_\beta} \ll \left| \frac{1}{T_{1\alpha}} - \frac{1}{T_{1\beta}} \right| \quad (2)$$

gehen die scheinbaren in die wahren Größen über. Im Grenzfall des sehr schnellen Austausches der Kerne zwischen den Bereichen, für

$$\tau_\alpha \ll T_{1\alpha} \quad \text{und} \quad \tau_\beta \ll T_{1\beta}, \quad (3)$$

verläuft die Relaxation rein exponentiell mit einer mittlern Relaxationszeit [vgl. Gl. (5)].

1. Protonenrelaxation von H₂O in reinem Al₂O₃

In der Arbeit¹ hatten wir die Protonenrelaxation in Wasser untersucht, das von Aluminiumoxyd (Pulver) sorbiert ist. Die Ergebnisse ließen sich mit der Existenz von Mikro- und Makroporen im Adsorbens und mit der Bewegungsbehinderung der H₂O-Moleküle auf der Adsorbensoberfläche erklären. Außerdem war die geringfügige paramagnetische Verunreinigung des Aluminiumoxyds von Einfluß. Auf Grund einer einfachen Theorie ergab sich, daß die longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten T_1 und T_2 des Wassers in den Mikroporen und in den Makroporen linear vom Wassergehalt der jeweiligen Porensorte abhängen. Bei hinreichend langen Verweilzeiten der Protonen in den einzelnen Bereichen besteht die Relaxationskurve aus einer Überlagerung von zwei Exponentialkurven mit den Relaxationszeiten des Mikro- und des Makroporenbereiches als Zeitkonstanten und mit Anfangsamplituden, die dem Wassergehalt der Porensorten proportional sind. In dieser Weise verläuft, zumin-

dest angenähert, die transversale Relaxation der Wasserprotonen in dem auch in der vorliegenden Arbeit untersuchten Aluminiumoxyd. Dagegen verhält sich diese Probe hinsichtlich T_1 annähernd einphasig, weil die T_1 der beiden Bereiche groß gegen die T_2 sind und infolgedessen schneller Austausch herrscht.

2. Protonenrelaxation von H₂O in paramagnetisch imprägniertem Al₂O₃

Um die Richtigkeit der entwickelten Vorstellungen weiter zu prüfen, haben wir das Aluminiumoxyd mit Fe₂O₃ imprägniert^{1,7}. Der Eisengehalt liegt unter einem Promille, und die Oberfläche des Al₂O₃ ist bei weitem noch nicht mit einer Fe₂O₃-Schicht bedeckt². Die longitudinale Relaxationszeit T_1^{II} des Wassers im Al₂O₃^{II} verkürzt sich gegenüber T_1^{I} etwa um den Faktor 18. Dadurch sollte auch bei der longitudinalen Relaxation langsamer Austausch der Protonen zwischen Mikro- und Makroporenwasser erzielt werden. Denn durch die Verkürzung von T_1 werden die den schnellen Austausch definierenden Ungleichungen (3) verletzt.

Die longitudinale Relaxation wurde aus der Zeit τ_0 des Nulldurchgangs der Magnetisierung M_z nach einem π -Impuls ermittelt (π -Impuls — $\frac{1}{2}$ π -Impuls-Folge nach CARR und PURCELL^{8,1}; bei einphasiger Probe ist $T_1 = \tau_0 / \ln 2$). Der mittlere Fehler der Relaxationszeiten beträgt etwa 5%. Abb. 1 zeigt auf der ausgezogenen Kurve die Werte $\tau_0 / \ln 2$, die für Wassergehalte $W \gtrsim 0,2$ g H₂O/g Al₂O₃, nach Auffüllung der Mikroporen¹, nicht mehr auf einer Geraden liegen. Es findet also tatsächlich kein schneller Austausch der Protonen zwischen Mikro- und Makroporenwasser mehr statt (vgl. dagegen Abb. 7 in¹).

Wir nehmen nun für $W \gtrsim 0,2$ g H₂O/g Al₂O₃ an, daß die kürzere der beiden scheinbaren Relaxationszeiten $T'_{1\alpha}$ der wahren Relaxationszeit $T_{1\alpha, \text{max}}$ der maximal gefüllten Mikroporen gleich ist und entsprechend $P'_\alpha = P_\alpha = W_{\alpha, \text{max}} / (W_{\alpha, \text{max}} + W_\beta)$ gilt. Hierbei bedeutet $W_{\alpha, \text{max}}$ den Wassergehalt der maximal gefüllten Mikroporen, W_β den Wassergehalt der Makroporen. Damit läßt sich aus τ_0 die längere der beiden (scheinbaren) Relaxationszeiten $T'_{1\beta}$ berech-

⁷ Das nicht imprägnierte Aluminiumoxyd bezeichnen wir mit Al₂O₃^I, das imprägnierte mit Al₂O₃^{II}. Die jeweiligen Grö-

ßen charakterisieren wir ebenfalls durch eine hochgestellte I oder II.

⁸ H. Y. CARR u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. **94**, 630 [1954].

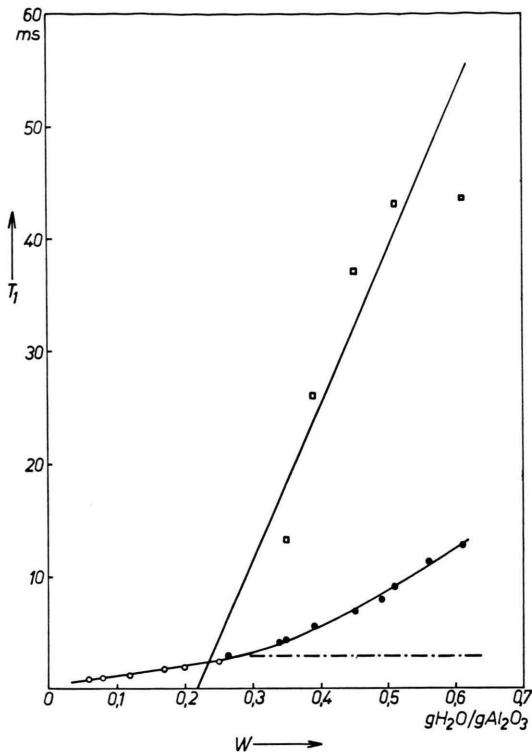


Abb. 1. Longitudinale Protonenrelaxationszeit T_1 von Wasser in $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ als Funktion des Wassergehalts W . $\circ = T_{1a}$, T_1 des Mikroporenwassers, $\bullet = \tau_0/\ln 2$, $\square = T'_{1\beta}$, die scheinbare Relaxationszeit des Makroporenwassers, errechnet nach Gl. (22) aus ¹. Die strich-punktierte Gerade gibt das bei dieser Berechnung verwendete T_{1a} an. Zur steilen Geraden s. Text.

nen ¹. Das Ergebnis für $T_{1a,\text{max}} = 3,0$ ms und $W_{a,\text{max}} = 0,25$ g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ Al_2O_3 stellt die steil verlaufende Punktreihe in Abb. 1 dar.

Wie WOESSNER und ZIMMERMAN ^{5, 6} für zwei praktisch wichtige Fälle gezeigt haben, ändert sich die längere Relaxationszeit $T'_{1\beta}$ schon bei geringen Abweichungen vom sehr langsamen Austausch stark, während *praktisch* noch $T'_{1a} = T_{1a}$ und $P_a' = P_a$ ist. Die obige Annahme $T'_{1a} = T_{1a,\text{max}}$ und $P_a' = P_a$ liefert zwar ein vernünftiges Ergebnis, nämlich linearen Verlauf der $T'_{1\beta}$. Das läßt aber ohne weitere Untersuchung noch nicht den Schluß zu, daß $T'_{1\beta} = T_{1\beta}$ ist, daß also *sehr* langsamer Austausch der Protonen zwischen Mikro- und Makroporenwasser stattfindet. Die Übereinstimmung des Verhältnisses der Steigungen der T'_{1a} - und $T'_{1\beta}$ -Geraden für T_1

und T_2 ist nur dann ein sicheres Kriterium für den *sehr* langsamen Austausch, wenn sich T_1 und T_2 wesentlich unterscheiden (vgl. dagegen ¹). Die in Abb. 1 eingezeichnete steile Gerade stimmt in dieser Hinsicht mit der entsprechenden Geraden für $T'_{2\beta}$ zwar überein ⁹ und wird auch von den experimentellen $T'_{1\beta}$ annähernd eingehalten. Da aber $T_{1a,\text{max}}$ nur etwa gleich $2 T_{2a,\text{max}}$ ist, bedeutet diese Übereinstimmung keinen Beweis für sehr langsamen Austausch selbst bei T_2 des $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$.

Die mittlere Verweilzeit τ_a der Protonen im Mikroporenbereich läßt sich in folgender Weise abschätzen. Nach WOESSNER und ZIMMERMAN ^{5, 6} ist für $T_{1a}/\tau_a \lesssim 0,2$ eine Zerlegung in zwei Phasen sicher möglich, so daß aus dem Ergebnis für T_{1a} in $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ $\tau_a \gtrsim 15$ ms resultiert ¹⁰. Bei der longitudinalen Relaxation des Wassers in $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ ließ sich an den Signalserien keine Zweiphasigkeit erkennen ¹. Damit ergibt sich $P_{\beta}' \gtrsim 0,8$, und aus Abb. 8 in ⁶ folgt $T_{1a}/\tau_a \gtrsim 0,3$. Mit $T_{1a} = 45$ ms für $W_a = 0,2$ g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ Al_2O_3 im $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ wird $\tau_a \lesssim 150$ ms. Insgesamt resultiert das Intervall $30 \text{ ms} \lesssim \tau_a \lesssim 150 \text{ ms}$. Für die obere Grenze $\tau_a = 150$ ms folgt übrigens bei der transversalen Relaxation in $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$: $T_{2a}^{\text{II}}/\tau_a \approx 0,01$, wofür alle gestrichenen Größen innerhalb der Meßgenauigkeit gerade in die ungestrichenen Größen übergehen ⁶, d. h., daß bei der transversalen Relaxation in $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ noch nicht sehr langsamer Austausch vorliegt ($T_{2a}^{\text{I}} \approx 2 T_{2a}^{\text{II}9}$).

3. Protonenrelaxation von H_2O in Mischungen der beiden Al_2O_3 -Sorten

Inwieweit ein Austausch der Wasserprotonen zwischen den einzelnen Körnern des Al_2O_3 -Pulvers ¹¹ stattfindet, läßt sich durch folgendes Experiment nachprüfen. Reines $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ und imprägniertes $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ werden gemischt in verschiedenen Mischungsverhältnissen M ($M = \text{Masse des } \text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}/\text{Masse des } \text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$). Die Zeiten τ_0 des Nulldurchgangs der Magnetisierung als Funktion von M für konstanten Wassergehalt $W = 0,2$ g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ Al_2O_3 , also für etwa maximal gefüllte Mikroporen, zeigt Abb. 2. Außerdem sind die Kurven eingezeichnet, die sich theoretisch unter der Annahme des sehr schnellen (A) und des sehr langsamen Austausches (B) der Protonen zwischen den

⁹ S. REBALL, Diplomarbeit, Leipzig 1963.

¹⁰ Diese Grenze läßt sich noch um den Faktor 2 verschieben; aus dem linearen Verlauf von $T'_{1\beta}$ über W (Abb. 1) folgt nämlich $\tau_a > 10 T_{1a}$, also $\tau_a > 30$ ms ⁹.

¹¹ Die Korndurchmesser haben die Größenordnung 1 bis 100 μm .

Mikroporen des $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ und denen des $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ ergeben. Die Berechnung von τ_0 erfolgt bei sehr langsamem Austausch zwischen n Bereichen nach der Beziehung:

$$\sum_{i=1}^n P_i \exp\{-\tau_0/T_{1i}\} = \frac{1}{2}, \quad (4)$$

wobei die P_i die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, die T_{1i} die longitudinalen Relaxationszeiten der Bereiche darstellen. Bei sehr schnellem Austausch ist

$$\frac{\ln 2}{\tau_0} = \sum_{i=1}^n \frac{P_i}{T_{1i}}. \quad (5)$$

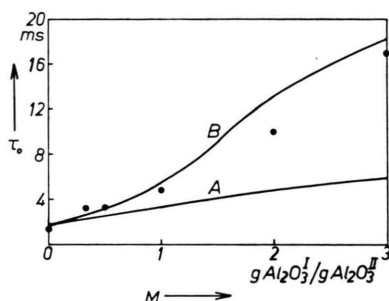


Abb. 2. Nulldurchgangszeit τ_0 der longitudinalen Magnetisierung M_z für Mischungen von $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ als Funktion des Mischungsverhältnisses M für $W=0,2 \text{ g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3$. ● = experimentelle Werte, Kurve A: sehr schneller, Kurve B: sehr langsamer Protonenaustausch zwischen dem Mikroporenwasser des $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ und des $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$.

Ein Vergleich der Kurven mit dem experimentellen Ergebnis zeigt, daß annähernd sehr langsamer Austausch vorliegt, was zu erwarten war. Denn die Makroporen, zu denen auch die Zwischenräume zwischen den Körnern gehören, sind bei $W=0,2 \text{ g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3$ allenfalls mit wenigen Monoschichten Wasser bedeckt, so daß die Protonen bzw. die H_2O -Moleküle nur schlecht von einem Korn zum anderen gelangen können.

Wesentlich andere Verhältnisse sind bei maximalem Wassergehalt $W=0,6 \text{ g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3$ denkbar. Abb. 3 zeigt neben den experimentellen Punkten folgende Fälle:

Kurve A: Zwischen allen vier Bereichen, nämlich dem Wasser in den Mikro- und Makroporen des $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ und des $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$, findet sehr schneller Austausch statt.

Kurve B: Das Wasser in $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ bildet eine Phase, d. h., zwischen dem Mikroporen- und dem Makroporenwasser findet sehr schneller Protonenaustausch statt. Das Wasser in $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ bildet die zweite Phase.

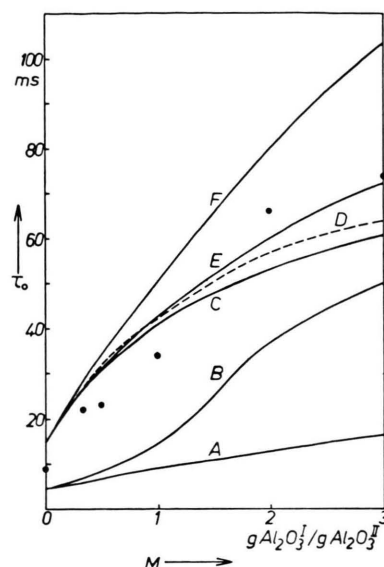


Abb. 3. Nulldurchgangszeit τ_0 der longitudinalen Magnetisierung M_z für Mischungen von $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ als Funktion des Mischungsverhältnisses M für $W=0,6 \text{ g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3$. ● = experimentelle Werte, Kurve A bis F: theoretischer Verlauf für im Text näher erläuterte Protonenaustauschmöglichkeiten.

Kurve C: Das Mikro- und Makroporenwasser des $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ und das Makroporenwasser des $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ bilden die eine Phase, d. h., zwischen diesen drei Bereichen erfolgt sehr schneller Austausch, das Mikroporenwasser des $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ bildet die zweite Phase.

Kurve D: Mikro- und Makroporenwasser von $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ bilden die erste, das Makroporenwasser von $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ die zweite und das Mikroporenwasser von $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ die dritte Phase.

Kurve E: Das Mikroporenwasser in $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ und das in $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ bilden je eine Phase, das Makroporenwasser in $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ und in $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ eine gemeinsame dritte Phase.

Kurve F: Zwischen den vier Bereichen findet sehr langsamer Austausch statt.

Die Berechnung erfolgte mit den Werten:

$$W_{\alpha}^{\text{I}} = W_{\alpha}^{\text{II}} = 0,2 \text{ g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3^{12},$$

$$W_{\beta}^{\text{I}} = W_{\beta}^{\text{II}} = 0,4 \text{ g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3,$$

$$T_{1\alpha}^{\text{I}} = 45 \text{ ms (aus } ^1), \quad T_{1\alpha}^{\text{II}} = 2,5 \text{ ms (aus Abb. 1 } ^{12}),$$

$$T_{1\beta}^{\text{I}} = 1000 \text{ ms und } T_{1\beta}^{\text{II}} = 53 \text{ ms}$$

(theoretischer Wert aus Abb. 1).

¹² Da sich $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{I}}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{II}}$ nur durch die Imprägnierung unterscheiden, wurde hier $W_{\alpha}^{\text{II}} = W_{\alpha}^{\text{I}} = 0,2 \text{ g H}_2\text{O/g Al}_2\text{O}_3$ genommen und $T_{1\alpha}^{\text{II}}$ gegenüber dem in Abb. 1 verwendeten $T_{1\alpha, \text{max}}^{\text{II}}$ entsprechend verkürzt.

Dabei wurde $T_{1\beta}^I$ aus $T_{1\beta}^I = T_{1\beta}^{II} \cdot T_{1\alpha}^I / T_{1\alpha}^{II}$ errechnet. Für $T_{1\beta}^{II}$ wurde der Wert verwendet, der sich ergibt, wenn für die longitudinale Relaxation in $\text{Al}_2\text{O}_3^{II}$ der Austausch so langsam erfolgt wie für die transversale, wo aber unter Umständen noch nicht *sehr* langsamer Austausch stattfindet. Das wahre $T_{1\beta}^{II}$ wäre dann höchstens um den Faktor 2 größer^{5, 6}, was bei den Kurven C, D, E und F größere τ_0 besonders für kleine M zur Folge hätte. Daß sich $T_{1\beta}^I$ auch entsprechend größer ergeben würde, wäre nirgends von wesentlichem Einfluß. Für die Kurven D und F erscheint uns aber die Verwendung von $T_{1\beta}^{II} = 53$ ms gerechtfertigt.

Die experimentell ermittelten Punkte gruppieren sich um die Kurven C, D und E. Erwartet hätte man am ehesten ein Verhalten in der Nähe der Fälle D oder auch C mit einer Abweichung in Richtung auf Fall E. Dieser Erwartung entspricht das experimentelle Ergebnis, ohne eine weiter ins einzelne gehende Aussage zu gestatten. Daß die Punkte für kleine M unter diesen theoretischen Kurven liegen, kann dadurch bedingt sein, daß für $W = 0,6$ g H_2O /g Al_2O_3 das experimentelle $T_{1\beta}^{II'}$ nicht auf der theoretischen Geraden liegt (Abb. 1), also eine Abweichung auf Fall B zu herrscht. Die Abweichung der experimentellen Punkte nach oben für große M läßt sich mit dem nur *annähernd* sehr schnellen Protonenaustausch zwischen den Mikro- und Makroporen des Al_2O_3^I , also mit der Abweichung auf Fall F hin, erklären. Sehr schneller Protonenaustausch zwischen allen vier Bereichen (Fall A) läßt sich mit Sicherheit ausschließen.

In diesem Zusammenhang seien zwei Arbeiten von SELWOOD und Mitarbeitern^{2, 3} erwähnt, die allerdings vor Entwicklung der Vorstellungen über magnetische Kernrelaxation in Mehrphasensystemen^{4-6, 13} durchgeführt wurden. Hier werden ebenfalls reines und imprägniertes Aluminiumoxyd gemischt, und daran wird für einen festen Wassergehalt T_1 bestimmt. Im Gegensatz zu unseren Untersuchungen werden aber verschieden stark imprägnierte Aluminiumoxyde auf den *gleichen* Eisengehalt verdünnt, und die Zunahme von T_1 mit zunehmendem Eisengehalt des imprägnierten Adsorbens wird auf eine Abnahme der Zugänglichkeit des Eisenoxys durch das Wasser geschoben. Diese Deutung, die durch Suszeptibilitätsmessungen gestützt wird, ist aber nur bei sehr schnel-

lem Protonenaustausch zwischen den beiden Aluminiumoxydsorten richtig. Die im Vergleich zu unserer wesentlich stärkere Imprägnierung legt dagegen Mehrphasigkeit nahe, obwohl sich natürlich zwei Adsorbentien ohne nähere Kenntnis ihrer Struktur nicht ohne weiteres vergleichen lassen.

Auch bei Mehrphasigkeit kann man unter T_1 die Zeit verstehen, in der $M_0 - M_z(t)$ auf den e -ten Teil des Anfangswertes $M_0 - M_z(0)$ abgeklungen ist. Ein solches T_1 ist natürlich keine eigentliche Relaxationszeit. Eine Zunahme dieses T_1 kann bei nicht schnelltem Austausch prinzipiell auch allein durch die Zunahme der nicht imprägnierten Komponente bedingt sein, was sich folgendermaßen zeigen läßt. Bei sehr schnellem Austausch der Protonen zwischen reinem und imprägniertem Al_2O_3 und vernachlässigbarer Relaxation im reinen Al_2O_3 ist das resultierende T_1 der Konzentration der zugänglichen paramagnetischen Zentren umgekehrt proportional (wie in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen). Wenn die Zugänglichkeit der paramagnetischen Zentren von ihrer Konzentration im imprägnierten Al_2O_3 unabhängig ist, müßte sich bei Verdünnung verschieden stark imprägnierter Aluminiumoxyde auf die gleiche Konzentration und bei sehr schnellem Protonenaustausch T_1 als konstant ergeben. Wir bezeichnen dieses T_1 mit $T_{1,s}$ und die Relaxationszeit einer Sorte des imprägnierten $\text{Al}_2\text{O}_3^{II}$, die im Mischungsverhältnis M mit Al_2O_3^I verdünnt wird, mit $T_{1,M}^{II}$. Dann ergibt

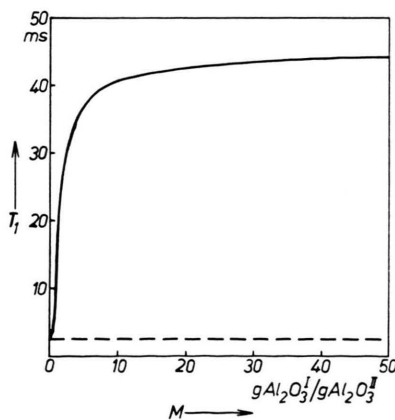


Abb. 4. Die Zeit T_1 , in der $M_0 - M_z(t)$ auf den e -ten Teil des Anfangswertes $M_0 - M_z(0)$ abgeklungen ist, für konstanten Wassergehalt von Mischungen aus Al_2O_3^I und verschieden stark imprägnierten Sorten $\text{Al}_2\text{O}_3^{II}$, die auf den gleichen Gehalt an paramagnetischen Zentren verdünnt sind. Obere Kurve: sehr langsamer Protonenaustausch, gestrichelte Gerade: konstantes T_1 bei sehr schnellem Protonenaustausch.

¹³ H. WINKLER, Bull. Ampère, 10^e année, Fasc. Spéc., 219 [1961].

sich aus Gl. (5) mit $\tau_0/\ln 2 = T_{1,s}$

$$\frac{1}{T_{1,s}} = \frac{1}{M+1} \left(\frac{M}{T_1^I} + \frac{1}{T_{1,M}^{II}} \right). \quad (6)$$

Für $T_{1,s} \ll T_1^I$ folgt hieraus $T_{1,M}^{II} = T_{1,s}/(M+1)$. Wir berechnen nun T_1 für derartige Mischungen unter der Voraussetzung des sehr *langsamen* Protonenaustauschs zwischen Al_2O_3^I und dem jeweiligen $\text{Al}_2\text{O}_3^{II}$. Der Einfachheit halber verwenden wir dazu Zahlen, die bei unseren Experimenten auftreten: $T_1^I = 45$ ms; $T_{1,s} = 2,5$ ms. Das Ergebnis zeigt Abb. 4; die waagerechte Gerade entspricht dem sehr schnellen Protonenaustausch. Aus Tab. 2 bei SEL-

WOOD und SCHROYER³ ergibt sich für $0 \leq M \leq 85$ eine Zunahme von T_1 von 7 auf 30 ms. Einen solchen flachen Anstieg von T_1 läßt der in Abb. 4 erkennbare starke Einfluß der nicht imprägnierten Komponente bei konzentrationsunabhängiger Zugänglichkeit der paramagnetischen Zentren schon bei geringer Abweichung vom sehr schnellen Austausch als durchaus möglich erscheinen.

Für fördernde Diskussionen und zahlreiche Anregungen danken wir Herrn Prof. Dr. H. PFEIFER, Fräulein H. STRANG sei für die Durchführung numerischer Rechnungen gedankt.

ESR-Untersuchungen an kurzlebigen Radikalen während der Redoxpolymerisation einiger Monomeren

Von HANNS FISCHER

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforschg. **19 a**, 866—887 [1964]; eingegangen am 9. April 1964)

By application of a flow system ESR-spectra of 17 transient free radicals are observed in solution during redox-polymerization of some monomers. From the discussion of the splitting parameters a model of the steric structure of these free radicals is derived. A simple rule is given which allows the calculation of spin densities of substituted carbon radicals to a high degree of accuracy. In the frame of this work the so called 5+4-line spectrum of polymerization radicals of methacryl derivatives is completely explained, also.

Elektronenspinresonanz-(ESR)-Untersuchung an freien Radikalen, die im Verlauf der radikalischen Polymerisation ungesättigter Verbindungen (Monomere) auftreten, sind bereits von vielen Autoren publiziert worden¹. Jedoch wurden alle bisher veröffentlichten ESR-Spektren an festen oder geförmigen Proben gewonnen, in denen die Rekombination der reaktionsfreudigen Radikale unterdrückt ist. Durch die Anisotropieverbreiterung der einzelnen ESR-Linien, die bei solchen Proben praktisch immer auftritt², waren die beobachteten ESR-Spektren im allgemeinen nur mäßig aufgelöst und einer exakten Analyse nicht zugänglich.

In jüngster Zeit sind zwei Methoden bekannt geworden, die die Aufnahme der ESR-Spektren kurzlebiger Radikale auch an flüssigen Proben gestatteten

und somit die Anisotropieverbreiterung umgehen:

(1) Nach der Methode von FESSENDEN und SCHULER³⁻⁶ werden kurzlebige Radikale durch Bestrahlung flüssiger organischer Substanzen unmittelbar im Hohlraumresonator des ESR-Spektrometers erzeugt und gleichzeitig vermessen. Zur Durchführung dieser Methode ist ein leistungsstarker VAN DE GRAAFF-Generator ($E > 3$ MeV) als Strahlungsquelle erforderlich. Außerdem können nur Radikale mit nichtpolaren Substituenten untersucht werden. Bisher haben FESSENDEN und SCHULER eine umfangreiche Reihe niedermolekularer Kohlenwasserstoffradikale studiert und eingehend beschrieben⁶.

(2) DIXON und NORMAN⁷⁻¹⁰ erzeugen kurzlebige Radikale organischer Verbindungen durch Anwendung eines Durchflußsystems. Zwei saure wäßrige

¹ R. BENSASSON, A. BERNAS, M. BODARD u. R. MARX, J. Chim. Phys. **60**, 950 [1963] und weitere dort zitierte Arbeiten.

² D. J. E. INGRAM, Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance, Butterworth, London 1958.

³ R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, J. Chem. Phys. **33**, 935 [1960].

⁴ R. W. FESSENDEN, J. Chem. Phys. **37**, 744 [1962].

⁵ R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, Bericht des Mellon Instituts, Pittsburgh, RRL-112 [1963].

⁶ R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, J. Chem. Phys. **39**, 2147 [1963].

⁷ W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, Nature, Lond. **196**, 891 [1962].

⁸ W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, Proc. Chem. Soc. **1963**, 97.

⁹ W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, J. Chem. Soc. **1963**, 3119.

¹⁰ W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, VI. Int. Symp. on Free Radicals, Vortrag AA, Cambridge 1963.