

Therefore, it seems reasonable to conclude that the large solubility of such polar molecules in ionic media is due to the electrostatic bonding ion-dipole, whose energy is proportional to the moment of the dipole.

Further investigations on the solubility of different polar molecules would provide information on

the dependence of the solubility on their dipole moments.

The contribution of the energy expended for hole formation — which plays the principal rôle when dealing with rare gases⁵ — is, in the present case, negligible.

Zur Protonenrelaxation von Wasser an Silikagelen

D. MICHEL

Physikalisches Institut der Universität Leipzig, Abteilung Elektronik

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1751—1760 [1967]; eingegangen am 23. Juni 1967)

In most cases the proton relaxation of adsorbed liquids and gases is caused by the proton-proton dipolar interaction and the coupling between protons and paramagnetic impurities (e. g. Fe^{3+} -ions) of the adsorbent. The latter relaxation mechanism, however, has been neglected up till now although in some commercial silica gels its contribution can be the most important one (see Section 2.2). Consequently, motional phenomena of adsorbed molecules can only be studied by NMR techniques if the relative largeness of these two relaxation rates has been estimated, as can be done by investigating the dependence of proton relaxation-times on the H/D-ratio. Relaxation-time measurements in the temperature range from -100° to $+80^\circ \text{C}$ indicate that proton transfers occur between surface hydroxyls and adsorbed particles. In a sample of $3/4$ statistical monolayer the presence of two different types of water, clusters containing 95% of the adsorbed molecules with correlation time $\tau_{c2} = 2.7 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ (0°C), and more individually adsorbed particles with $\tau_{c1} \approx 2.3 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ (0°C), has been inferred (see Section 2.1).

In den bisherigen Arbeiten¹⁻⁸ wird bei der Deutung der Protonenrelaxation von Wasser an Silikagelen stets davon ausgegangen, daß die dipolare Wechselwirkung der Protonen untereinander den einzigen Relaxationsmechanismus darstellt. Wegen ihres großen magnetischen Momentes können die nur in geringer Zahl (ca. 0,1%) in den Adsorbentien vorhandenen paramagnetischen Ionen die Protonenrelaxation so stark beeinflussen, daß die Proton-Ion-Wechselwirkung den dominierenden Relaxationsmechanismus darstellt⁹. Da die Relaxationsraten Produkte aus Korrelationszeiten und Wechselwirkungsenergien darstellen, sind bei einer falschen Annahme über die Größe des zweiten Faktors die berechneten Bewegungsparameter mit einem großen Fehler behaftet. Aus diesem Grunde werden Untersuchungen an Silikagelen nahegelegt, bei denen die Größe der einzelnen Anteile an den Relaxationsraten bekannt ist.

Das Verhalten von Wasser, das an Silikagelen adsorbiert ist, wurde von ZIMMERMAN und Mitarbeitern¹⁻³ und WOESSNER^{4,5} mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz ausgiebig untersucht. Die an technischen Silikagelen durchgeführten Experimente^{1,3} zeigen, daß die adsorbierten Wassermoleküle in zwei Phasen vorliegen, die durch unterschiedliche Kernspinrelaxationszeiten charakterisiert werden. Zwischen den beiden Bereichen besteht ein Austausch der Protonen, die Aufenthaltszeit eines Protons in einer Phase beträgt bei Zimmertemperatur etwa 1 ms². Die Arbeiten^{4,5} befassen sich mit der Temperaturabhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten von Wasser an einem sehr reinen Silikagel, das aus Äthylorthosilikat hergestellt wurde. In⁵ werden die Untersuchungen von⁴ auf einen größeren Temperaturbereich von -80°C bis $+100^\circ \text{C}$ ausgedehnt. Die transversale Relaxationsfunktion besteht auch hier aus zwei Exponentialkurven, deren Zeitkonstan-

¹ J. R. ZIMMERMANN, B. G. HOLMES u. J. A. LASATER, J. Phys. Chem. **60**, 1157 [1956].

² J. R. ZIMMERMAN u. W. E. BRITTIN, J. Phys. Chem. **61**, 1328 [1957].

³ J. R. ZIMMERMAN u. J. A. LASATER, J. Phys. Chem. **62**, 1157 [1958].

⁴ D. E. WOESSNER u. J. R. ZIMMERMAN, J. Phys. Chem. **63**, 1590 [1963].

⁵ D. E. WOESSNER, J. Chem. Phys. **39**, 2783 [1963].

⁶ W. I. KWLIWIDSE, N. M. LEWSKAYA, T. S. JEGOROWA, W. F. KISELEW u. N. D. SOKOLOW, Kinetika i Kataliz **3**, 91 [1962].

⁷ W. I. KWLIWIDSE, Dokl. Akad. Nauk USSR **157**, 158 [1964].

⁸ M. M. EGOROW, W. I. KWLIWIDSE, W. F. KISELEW u. K. G. KRASSILNIKOW, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **212**, 126 [1966].

⁹ D. MICHEL, Z. Naturforsch. **21 a**, 366 [1966].



ten durch den Austausch der Protonen zwischen diesen Bereichen unterschiedlicher Beweglichkeit stark beeinflusst werden. Die Aktivierungsenergie von etwa 5 kcal/Mol für die mittlere Lebensdauer der Protonen im Bereich a mit der größeren Beweglichkeit läßt vermuten, daß der Protonenaustausch mit dem Bruch von Wasserstoffbrückenbindungen verbunden ist. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich die longitudinalen Relaxationszeiten des an verschiedenen Silikagelen adsorbierten Wassers ^{1, 3-5} bei sonst gleichen Parametern der Beladung und der Temperatur bis um eine Größenordnung unterscheiden können (vgl. z. B. Fig. 4 in ³ mit Fig. 3 in ⁴). Solche Unterschiede in den Protonenrelaxationsraten wurden in ⁹ auf die Wechselwirkung der Protonen mit paramagnetischen Verunreinigungen in den benutzten Adsorbentien zurückgeführt.

Wasserbeladene und adsorbatfreie Oberflächen von einem besonders gereinigten technischen Silikagel untersuchen KWIWIDSE, KISELEW und Mitarbeiter ⁶⁻⁸. Die Abhängigkeit des 2. Momentes der bei 93 °K beobachteten breiten Protonenresonanzlinie von der Wasserzugabe spricht dafür, daß die Anlagerung der Wassermoleküle bei geringen Beladungen zunächst in kleinen Inseln erfolgt und erst bei größeren Adsorbatmengen durch das Verschmelzen dieser Cluster eine zusammenhängende Molekülschicht ausgebildet wird. Ohne nähere Angaben über die Adsorbatmenge zu machen, wird auch in ⁶ ein größenordnungsmäßiger Unterschied zwischen den longitudinalen Relaxationszeiten von Wasser an dem verwendeten technischen und einem durch SiCl₄-Hydrolyse hergestellten reinen Silikagel festgestellt. Die Protonenresonanzlinie der Silikagel-OH-Gruppen läßt sich in drei Komponenten zerlegen. Daraus schließen die Autoren, daß auf der Oberfläche drei Sorten von Hydroxylgruppen vorhanden sind.

In der vorliegenden Arbeit ¹⁰ werden zwei verschiedene Silikagele benutzt. Im Abschnitt 2.1 kann das Relaxationsverhalten von adsorbiertem Wasser durch die dipolare Wechselwirkung zwischen den Protonen in den Wassermolekülen erklärt werden. Die Verkürzung der Relaxationszeiten im adsorbierten Zustand ist also durch die Bewegungsbehinderung bedingt. Bei einer Beladung von 3/4 statisti-

schen Monoschichten läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten durch einen Protonenaustausch zwischen Adsorbatmolekülen und Oberflächen-OH-Gruppen und durch die Existenz zweier Sorten von H₂O-Molekülen auf der Silikageloberfläche deuten.

Wie im Abschnitt 2.2 gezeigt wird, spielt bei dem kommerziellen Silikagel nur die Proton-Ion-Wechselwirkung eine Rolle. Während die dipolare Proton-Ion-Wechselwirkung den Temperaturverlauf bei tiefen Temperaturen bestimmt, herrscht die skalare Wechselwirkung bei höheren Temperaturen vor.

1. Experimentelles

1.1. Probenvorbereitung

Als Adsorbentien werden SiO₂ I (aktiv, standard, nach SPENGLER, Charge 813514, Fa. E. Merck, Darmstadt) und SiO₂ III benutzt, das nach einer Methode von BARTELL und Mitarbeitern ^{11, 12} durch Hydrolyse von SiCl₄ selbst hergestellt wurde. Nach einem 48-stündigen vorsichtigen Abpumpen, Hochheizen unter Vakuum bis auf 300 °C und einem 4-stündigen Evakuieren bei 300 °C und $p < 10^{-4}$ Torr werden die Substanzen durch Überdestillieren von sorgfältig entgastem aqua bidest. beladen. Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen und der Porenverteilungskurven werden Stickstoff-Adsorptionsisothermen aufgenommen. Die Strukturgrößen der nach der BET-Methode ¹³ und einer Methode nach CRANSTON und INKLEY ¹⁴ ausgewerteten Adsorptionsmessungen sind in Tab. 1 dargestellt. Die aus der Wasser-Adsorptionsisotherme bestimmten Sättigungswerte bei $p/p_0 = 1$ (p = Gleichgewichtsdampfdruck, $p_0 = 17,8$ Torr = Sättigungsdampfdruck) stimmen mit den an Hand der Tab. 1 berechneten Werten überein, währenddessen die formale Anwendung der BET-Theorie auf den Verlauf der H₂O-Isotherme infolge der Heterogenität der Oberfläche zu beträchtlichen Abweichungen in den spezifischen Daten führt, wenn man zu

Substanz	S_{BET} m ² /g	S^{14} m ² /g	V cm ³ /g	V_m cm ³ /g
SiO ₂ I	480	570	0,770	0,106
SiO ₂ III	480	440	0,835	0,090

Tab. 1. Daten aus der Stickstoff-Adsorptionsisotherme. S_{BET} Spezifische Oberfläche nach BET, S^{14} Spezifische Oberfläche, die nach einer Methode von ¹⁴ bestimmt wurde, V Sättigungswert der Isotherme bei $p/p_0 = 1$, V_m Mikroporenvolumen mit $d \leq 20$ Å, d = Porendurchmesser.

¹⁰ D. MICHEL, Dissertation, Leipzig 1967, in Vorbereitung.

¹¹ F. E. BARTELL u. YING FU, J. Phys. Chem. **33**, 676 [1929].
— F. E. BARTELL u. D. J. DONAHUE, J. Phys. Chem. **56**, 665 [1952].

¹² R. K. ILER, The Colloid Chemistry of Silica and the Silicates, Cornell University Press, New York 1955.

¹³ S. BRUNAUER, Physical Adsorption of Gases and Vapours, Oxford University Press 1945.

¹⁴ R. W. CRANSTON u. F. A. INKLEY, Advan. Catalysis **9**, 143 [1957].

¹⁵ K. S. W. SING u. J. D. MADELEY, J. Appl. Chem. **4**, 365 [1954].

ihrer Berechnung die bekannten Abmessungen des Wassermoleküls benutzt¹⁵⁻¹⁷.

1.2. Resonanzuntersuchungen

Kernrelaxationszeiten wurden mit Hilfe der in¹⁸ beschriebenen Apparatur bestimmt, für Breitlinienresonanzuntersuchungen stand das Spektrometer KRB 35 der Akademiewerkstätten Berlin zur Verfügung und EPR-Spektren der Adsorbentien wurden mit dem JEOL-Gerät JES 3 BQ aufgenommen. Ein sehr empfindliches Spin-Echo-Spektrometer¹⁹ gestattete bei mittleren Temperaturen genaue Vergleichsmessungen an Proben mit einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis, insbesondere von Proben mit 80% D₂O-Gehalt bei gleicher Gesamtbladung von 3/4 Monoschichten.

Sämtliche Meßergebnisse sind über einen längeren Zeitraum von einem Jahr reproduzierbar gemessen worden, außerdem stehen stets zwei Proben mit denselben Eigenschaften zur Verfügung, die zu verschiedenen Zeitpunkten unabhängig voneinander vorbereitet wurden.

2. Resultate

2.1. System SiO₂ III – Wasser

In Abb. 1 ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten dargestellt. Während sich die transversale Relaxationsfunktion als Summe von zwei Exponentialkurven beschreiben läßt,

$$F(t) = p'_{2a} \cdot \exp(-t/T'_{2a}) + p'_{2b} \cdot \exp(-t/T'_{2b}), \quad (1)$$

konnte bei der longitudinalen Relaxation über den ganzen Temperaturbereich nur ein einphasiges Verhalten beobachtet werden (s. unten). Die Bestimmung der Konstanten T'_{2b} des Bereiches b mit der geringeren Beweglichkeit ist mit einem größeren Fehler von $\pm 25\%$ behaftet. Hinzu kommt noch die Unsicherheit, ob es sich tatsächlich um eine Exponentialkurve der Form von Gl. (1) handelt. Die Größe T'_{2b} ist nahezu temperaturunabhängig. Dagegen weist die scheinbare Relaxationszeit T'_{2a} bei

mittleren Temperaturen ein Maximum auf, das man durch den zunehmenden Austausch der Protonen zwischen den Bereichen a und b deuten kann. Nur bei niedrigen Temperaturen, bei denen die Verweilzeiten der Protonen in den Bereichen groß gegen die Relaxationszeiten sind, stellen die gemessenen Größen die wahren Werte der für diese Bereiche zutreffenden Relaxationszeiten dar. In diesem Temperaturintervall läßt sich der Verlauf von $T'_{2a} = T_{2a}$ durch eine Aktivierungsenergie (vgl. Tab. 3) beschreiben.

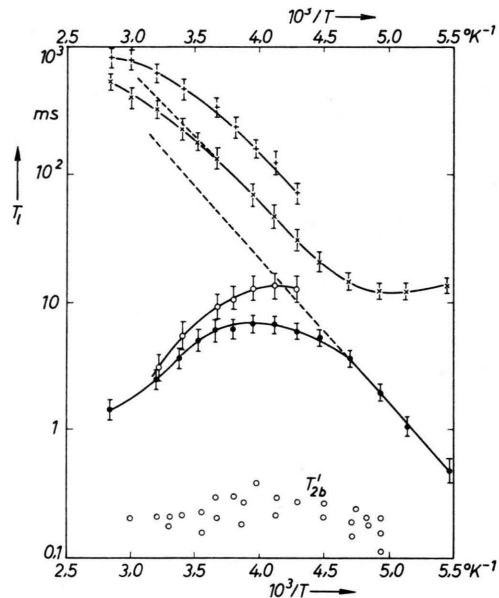


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten T_1 und T_2 für eine Beladung von 100 mg Wasser/g SiO₂ III ($\Theta \approx 3/4$).
+ T_1 (80% D₂O im Wasser), × T_1 (100% H₂O),
○ T'_{2a} (80% D₂O im Wasser), ● T'_{2a} (100% H₂O).

Mit Hilfe der Theorie von ZIMMERMAN und BRITTIN² können die scheinbaren Werte p'_{1a} , p'_{1b} , T'_{1a} und T'_{1b} ($l = 1, 2$) mit den wahren verknüpft werden.

Es ergeben sich ziemlich unübersichtliche Ausdrücke

$$T'_{1a}{}^{-1} = \frac{1}{2} \{ T_{1a}{}^{-1} + T_{1b}{}^{-1} + \tau_a{}^{-1} + \tau_b{}^{-1} (\mp) [(T_{1b}{}^{-1} - T_{1a}{}^{-1} + \tau_b{}^{-1} - \tau_a{}^{-1})^2 + 4 \tau_a{}^{-1} \tau_b{}^{-1}]^{1/2} \}, \quad (2)$$

$$p'_{1a} = \frac{1}{2} \frac{+}{-} \frac{1}{2} \cdot \frac{(p_a - p_b) (T_{1b}{}^{-1} - T_{1a}{}^{-1}) + \tau_a{}^{-1} + \tau_b{}^{-1}}{[(T_{1b}{}^{-1} - T_{1a}{}^{-1} + \tau_b{}^{-1} - \tau_a{}^{-1})^2 + 4 \tau_a{}^{-1} \tau_b{}^{-1}]^{1/2}}, \quad (3)$$

a, b Bereiche mit unterschiedlicher Beweglichkeit,
 τ_a , τ_b Verweilzeiten der Protonen,

T_{1a} , T_{1b} Relaxationszeiten ($l = 1, 2$),

p_a , p_b Aufenthaltswahrscheinlichkeiten,

¹⁶ L. D. BELJAKOWA, D. M. DSHIGIT u. A. W. KISELEW, Zh. Fiz. Khim. **31**, 1577 [1957].

¹⁷ M. M. EGOROW, T. S. EGOROWA, W. F. KISELEW u. K. G. KRASILNIKOW, Dokl. Akad. Nauk USSR **114**, 579 [1957].

¹⁸ H. PFEIFER u. K.-H. WEISS, in A. LÖSCHE u. W. SCHÜTZ, Hochfrequenz-Spektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin 1961.

¹⁹ D. FENZKE, Phys. Letters **13**, 215 [1964].

die in der Form eines Kurvenatlanten von WINKLER²⁰ in einer für praktische Anwendungen besonders geeigneten Weise dargestellt sind. Auch im vorliegenden Falle empfiehlt sich die Benutzung von²⁰, da insbesondere die bekannte Näherung des 3. Spezialfalles [Entwicklung von Gln. (2) und (3) nach Potenzen von $x = p_b/p_a$ in 1. Ordnung] wegen $p_b \approx 0,3$ (also nicht $\ll 1$) nicht benutzt werden kann. Auf diese Weise läßt sich aus p'_{2b} , T_{2a} (Extrapolation des geradlinigen Verlaufes bei tiefen Temperaturen über den ganzen Temperaturbereich), T'_{2a} und T'_{2b} die mittlere Verweilzeit τ_b bestimmen, die in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 2 angegeben ist. Die Aktivierungsenergie für diesen Austauschprozeß beträgt $V \approx 4$ kcal/Mol. Die auf eine ähnliche Art erhaltene Größe T_{2b} unterscheidet sich nur geringfügig von T'_{2b} und stimmt etwa mit der Zeitkonstante T_{20H} der Hydroxylprotonen der adsorbierbaren Oberfläche (vgl. Abb. 4) überein. Es ist daher naheliegend, den Bereich b den OH-Gruppen der Oberfläche zuzuschreiben.

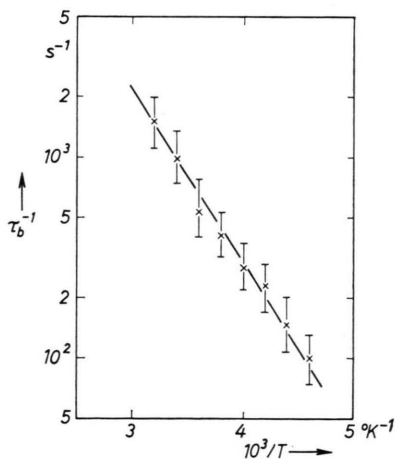


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der mittleren Verweilzeit τ_b der Protonen im Bereich b. $V \approx 4$ kcal/Mol.

Wir betrachten die longitudinale Relaxation. Infolge der starken Bewegungsbehinderung der Hydroxylgruppen gilt im Bereich b $T_{1b} \gg T_{2b}$ und insbesondere auch $T_{1b} \gg T_{1a}$ ²¹. Obwohl für das vorliegende System noch keine T_{1b} -Werte vorhanden sind, kann man aus den Relaxationszeiten T_1 (Abb. 1) einige Informationen über T_{1a} gewinnen. Am T_1 -

Minimum liegt der Grenzfall des langsamen Austausches vor (vgl. Abb. 2), und die angegebene Größe von T_1 stellt unmittelbar T_{1a} dar. (Wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses konnte nur im Anfangsgebiet der Relaxationsfunktion gemessen werden, dessen Abfall durch T_{1a} bestimmt wird.) Dagegen gibt die Größe T_1^{-1} bei höheren Temperaturen infolge eines schnellen Austausches ($\tau_a \ll T_{1a}$) eine mittlere Relaxationsrate an:

$$1/T_1 = p_a/T_{1a} + p_b/T_{1b}.$$

Die maximale Abweichung des Parameters T_{1a} vom gemessenen T_1 -Wert tritt dann auf, wenn der zweite Summand p_b/T_{1b} vernachlässigt werden kann. Dieser Umstand wurde bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie für T_{1a} ($V_{c2} = 4,5 \dots 4,8$ kcal/Mol) berücksichtigt. Die Abhängigkeit der longitudinalen Protonenrelaxationszeit vom H/D-Verhältnis bei einer gleichen Gesamtbeladung läßt erkennen, daß für nicht zu hohe Temperaturen die Proton-Proton-Wechselwirkung für die Relaxation maßgebend ist⁹. Die Verringerung des Verhältnisses

$$T'_{2a}(80\% \text{ D}_2\text{O})/T'_{2a}(0\% \text{ D}_2\text{O})$$

um 0°C ist dagegen durch den Protonenaustausch bedingt. Infolge von $T_{2b} \approx \tau_b$ werden nämlich in diesem Intervall die Relaxationsraten $1/T'_{2a}$ in zunehmendem Maße durch die Verweilzeiten der Protonen bestimmt, die unabhängig vom Isotopenmischungsverhältnis sind. Bei schnellem Austausch zwischen den Bereichen wird sich natürlich entsprechend dem Proton-Proton-Anteil das Verhältnis dieser Relaxationszeiten wieder vergrößern, wie es bei größeren Beladungen ($\Theta = 4$) auch beobachtet werden konnte¹⁰. Für eine weitere Diskussion ist somit eine Anwendung der korrigierten BPP-Formeln^{22, 23} erlaubt:

$$T_1^{-1} = \frac{1}{3} M_2 \cdot \{j(\omega) + 4j(2\omega)\}, \quad (4)$$

$$T_2^{-1} = \frac{1}{6} M_2 \cdot \{j(0) + 5j(\omega) + 2j(2\omega)\}, \quad (5)$$

$$M_2 = \frac{3}{4} I(I+1) \gamma_I^4 \hbar^2 N^{-1} \sum_i |F_{ij}^{(0)}(t)|^2 \\ = \frac{3}{4} I(I+1) \gamma_I^4 \hbar^2 |\overline{F^{(0)}(t)}|^2, \quad (6)$$

$$j(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (7)$$

$$F_{ij}^{(0)}(t) = (1 - 3 \cos^2 \Theta_{ij}(t)) \cdot r_{ij}^{-3}, \quad (8)$$

$$G(\tau) = \overline{F^{(0)}(t) \cdot F^{(0)*}(t+\tau)} / |\overline{F^{(0)}(t)}|^2, \quad (9)$$

²⁰ H. WINKLER, Kernmagnetische Resonanz und Relaxation von Festkörperoberflächen und daran adsorbierten Molekülen, Habilitationsschrift, Leipzig 1966.

²¹ D. E. O'REILLY, Advan. Catalysis **12**, 31 [1960]. — D. E. WOESSNER, J. Phys. Chem. **70**, 1217 [1966], III, A.

²² N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL u. R. V. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 [1948].

²³ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

	Isotrope Bewegung	Bewegung mit 2 KZ		Verteilung von KZ ²⁴
		Zweiphasenformel (vgl. Gl. (10))	Bevorzugte Rotation ⁴	
$j(\omega)$	$\frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}$	$\sum_{i=1,2} \frac{2p_i\tau_{ci}}{1+\omega^2\tau_{ci}^2}$ $p_1+p_2=1$	$\sum_{i=1,2} \frac{2a_i\tau_i}{1+\omega^2\tau_i^2}$ $a_1=\frac{1}{4},$ $a_2=\frac{3}{4}$	$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(Z) \frac{2\tau}{1+\omega^2\tau^2} dZ,$ $\psi(Z) = (B/\pi) \exp\{-B^2 Z^2\}, Z = \ln(\tau/\tau^*)$ $j(0) = 2\tau^* \cdot \exp\{1/(2B)^2\}$
Korrelations- zeiten (KZ)	τ_c	τ_{c1}, τ_{c2}	$\tau_1 = \tau_c,$ $\tau_2 = (\tau_c^{-1} + 4\tau_r^{-1}),$	$\tau^* = \exp[\ln \tau]$

Tab. 2. Zusammenstellung von $j(\omega)$ für einige Bewegungsmechanismen. τ_c , τ_{ci} KZ der isotropen rotatorischen Bewegung, τ_r KZ der bevorzugten Rotation um eine Achse, τ^* mittlere KZ bei einer Verteilung von KZ, am T_1 -Minimum gilt $\omega \tau^* \approx 0,6$.

- γ_I gyromagnetisches Verhältnis des Protons,
 $I = 1/2,$
 \mathbf{r}_{ij} Kernverbindungsvektor vom i -ten zum j -ten
 Kern, $\mathbf{r}_{ij} = \{r_{ij}, \Theta_{ij}, \Phi_{ij}\},$
 M_2 2. Moment nach VAN VLECK²³.

In Tab. 2 sind die normierten Spektraldichtefunktionen für einige Bewegungsformen adsorbierter Moleküle angegeben. Wir untersuchen nun, welches Modell die Temperaturabhängigkeit von T_{1a} und T_{2a} erklären kann.

Da das Verhältnis von $(T_{1a}/T_{2a})_{\text{Min.}} \approx 7,5$ am T_1 -Minimum beträchtlich größer als 1,6 ist, kann der Fall der isotropen Bewegung mit einer Korrelationszeit nicht vorliegen. Prinzipiell läßt sich ein vergrö-

ßertes Verhältnis der Relaxationszeiten am Dispersionsgebiet durch eine Verteilung von Korrelationszeiten nach einer GAUSS-Kurve mit einem geeignet gewählten Verteilungsparameter B deuten. Diese Möglichkeit scheidet aber aus, da die einem solchen Parameter entsprechende Verbreiterung der T_1 -Kurve am Minimum nicht auftritt. Eine bevorzugte Rotation um die zum Kernverbindungsvektor im Wassermolekül senkrechte Achse (eine andere Lage der Rotationsachse ist physikalisch wenig sinnvoll) hätte ein zweites Dispersionsgebiet bei $T_1 = 40 \dots 50$ ms zur Folge. Jedoch konnte in diesem Gebiet eine Abweichung vom linearen Verlauf nicht festgestellt werden.

Bereich	a			a ⁵	b	b ⁵	H ₂ O ²⁵
	MW	a, 1	a, 2	MW			
τ_{ci} (0°C) [s]	Min. bei -70°C	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	Min. bei -50°C	—	—	$2,5 \cdot 10^{-12}$ (25°C)
V_{ci} [kcal/Mol]	$T_1: 4,5$ $T_2: 5,3$	5,4 ... 5,8	4,5 ... 4,8	$T_1: 6,9$ $T_2: 7,2$	—	—	3,8
$M_2^{(i)} \cdot p_i$ [G ²]	—	$5 \cdot 10^{-2} \cdot M_2^{(2)} \cdot p_2$	12,4	—	—	—	—
$M_2^{(i)}$ [G ²]	12,4	27 *	12,4 ... 13	28,7 **	—	—	—
p_i	0,7	$\approx 0,05 \cdot p_a$	$\approx 0,95 \cdot p_a$	0,7	0,3	0,3	—
τ_i (0°C) [s], $i = a, b$	$(p_a/p_b) \cdot \tau_b$	—	—	$(p_a/p_b) \cdot \tau_b$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	—
$V\tau_i$ [kcal/Mol]	4	—	—	4,9	4	4,9	—
Erklärung	Adsorbatmoleküle	Vereinzelte H ₂ O-Mol.	Inseln von H ₂ O-Mol.		Oberflächen-OH Gruppen		Freies Wasser

Tab. 3. Darstellung der aus den Relaxationsraten ($\nu = 16$ MHz, $\nu^5 = 25$ MHz, $\nu^{25} = 28$ MHz) bestimmten Parameter.

* Dieser Wert ist angenommen worden. Da der Bereich a, 1 nur von wenigen, relativ unbeweglichen Molekülen gebildet wird, scheint die Annahme $M_2^{(1)} = 27$ G² naheliegend. Diese Annahme ist aber für eine weitere Abschätzung von $M_2^{(2)}$ unkritisch, denn bei einer Variation von $M_2^{(1)}: 12 \text{ G}^2 \leq M_2^{(1)} \leq 30 \text{ G}^2$ ändert sich $M_2^{(2)}$ nur geringfügig: $12,2 \text{ G}^2 \leq M_2^{(2)} \leq 13 \text{ G}^2$.

** Die T_1 -Werte am Minimum stellen Mittelwerte dar⁵.

MW bezeichnet die unmittelbar aus den gemessenen Relaxationszeiten bestimmten mittleren Werte.

²⁴ A. ODAJIMA, Progr. Theoret. Phys. Kyoto **10**, 142 [1959]. — ²⁵ K. KRYNICKI, Physica **32**, 167 [1966].
 H. A. RESING, J. Chem. Phys. **43**, 669 [1965].

Dagegen führt das Modell einer Relaxation in den zwei Bereichen a, 1 und a, 2, zwischen denen ein schneller Austausch besteht,

$$1/T_{1a} = p_1/T_{11} + p_2/T_{12}, \quad (10)$$

nicht zu Widersprüchen. Während die Korrelationszeit in der Phase a, 2 mit der größeren Beweglichkeit aus dem Dispersionsgebiet bei $t \approx -70^\circ\text{C}$ bestimmt werden kann, gilt für den Bereich a, 1 bei Zimmertemperatur noch $\omega^2 \tau_{c1}^2 \gg 1$. Dafür spricht sowohl eine geringe Frequenzabhängigkeit bei höheren Temperaturen (Verlängerungsfaktor der longitudinalen Relaxationszeit zwischen 16 und 36 MHz von 1,2) als auch das T_{1a}/T_{2a} -Verhältnis. Aus dem Abbiegen von T_{1a} bei höheren Temperaturen genauere Schlüsse über den Bereich a, 1 zu ziehen, ist leider nicht möglich, da bei diesen Temperaturen gleichzeitig ein merklicher Ionenanteil an der Gesamtrelaxationsrate auftritt, wie es insbesondere die an Proben mit einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis ($\Theta = 2$) durchgeführten Untersuchungen mit teilweise deuteriertem Wasser gezeigt haben. Infolgedessen lassen sich bei einigen der in Tab. 3 dargestellten Größen nur Abschätzungen angeben.

2.2. System SiO_2 I – Wasser

Während die Relaxationserscheinungen am Adsorbenten SiO_2 III durch die dipolare Proton-Proton-Wechselwirkung und einen speziellen Bewegungsmechanismus hervorgerufen wurden, stellt bei diesem System die Proton-Ion-Wechselwirkung den dominierenden Relaxationsmechanismus dar⁹.

In Tab. 4 sind einige Ergebnisse angegeben, die aus den Elektronenresonanzspektren gewonnen wurden. Der direkte Nachweis von Fe^{3+} -Ionen in der Ausgangssubstanz für die SiO_2 III-Herstellung, die Herstellerangaben über Eisenverunreinigungen im SiO_2 I und die Arbeit²⁶ stützen die Vermutung, daß es sich bei diesen Zentren um Fe^{3+} -Ionen handelt. Im Unterschied zum SiO_2 III treten bei SiO_2 I noch schmalere Linien mit $g=2$ und $g \approx 4$ auf. CASTNER und Mitarbeiter²⁶ erklären eine bei einem g -Wert von $g=4,2$ beobachtete EPR-Linie von Fe^{3+} -Ionen in Gläsern durch die Wirkung eines im Vergleich zur ZEEMAN-Energie starken kristallelektrischen Feldes niedriger Symmetrie (E -Term).

Die Deutung der Kernrelaxation infolge einer Proton-Ion-Wechselwirkung stößt aus folgenden

Substanz	Meßwert	Linie 1	Linie 2	Linie 3
SiO_2 I	g -Wert	4..4.2	2,2	2,0
	ΔH_{S-S}	150	800...900	17
	N_{Si}	$7 \cdot 10^{16}$	$9 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{15}$
	τ_e'	$3,7 \cdot 10^{-10}$	10^{-10}	$7 \cdot 10^{-9}$
SiO_2 III	g -Wert	—	2,1	—
	ΔH_{S-S}	—	500...600	—
	N_{Si}	—	$7 \cdot 10^{-18}$	—
	τ_e'	—	$2 \cdot 10^{-10}$	—

Tab. 4. Ergebnisse von EPR-Untersuchungen (X-Band, $t = 20^\circ\text{C}$) an unbeladenen, bei 300°C evakuierten Adsorbenten. ΔH_{S-S} Linienbreite in Gauß, die aus dem Abstand der beiden Spitzen im differenzierten Spektrum bestimmt wurde. N_{Si} Anzahl der Spins pro Gramm Adsorbens, die durch Vergleich mit einer Eichprobe abgeschätzt wurde. $\tau_e' = 2\hbar/(g \cdot \beta \cdot \Delta H_{S-S})$ Zeitkonstante, die unter der Annahme einer LORENTZ-Kurve ermittelt wurde [s].

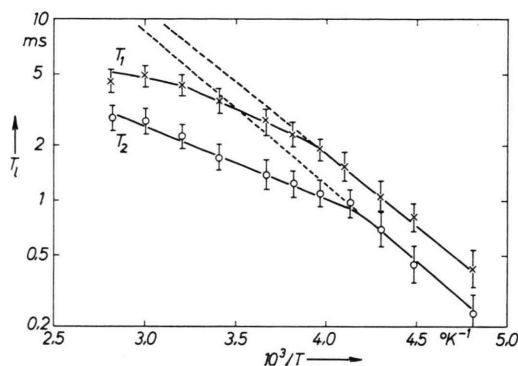


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten T_1 und T_2 für eine Beladung von 110 mg Wasser/g SiO_2 I ($\Theta \approx 3/4$) T_1 \times , T_2 \circ .

Gründen auf größere Schwierigkeiten:

1. Die Größe des Proton-Ion-Abstandes b , der die Wechselwirkungsenergie sehr stark beeinflusst, hängt von der Lage der paramagnetischen Verunreinigungen im Adsorbenten ab. Deshalb stellt, wie Tab. 4 und Abschnitt 2.1 zeigen, das Vorhandensein einer intensiven EPR-Linie keine *hinreichende* Bedingung für einen großen Proton-Ion-Anteil an der Protonenrelaxation des Adsorbates dar.
2. Es liegen für dieses System keine Angaben über die Größe der longitudinalen Elektronenrelaxationszeit vor.

Die Behandlung der Protonenrelaxation infolge der Wechselwirkung mit paramagnetischen Ionen nach SOLOMON²⁷ und BLOEMBERGEN^{23, 28} (Rotationsanteil)

²⁶ T. CASTNER JR., G. S. NEWELL, W. C. HOLTON u. C. P. SLICHTER, J. Chem. Phys. **32**, 668 [1960].

²⁷ I. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955].

²⁸ N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **27**, 572 [1957].

²⁹ H. PFEIFER, Ann. Phys. Leipzig **8**, 1 [1961].

und PFEIFER²⁹ (Translationsanteil; dieser wird im folgenden vernachlässigt)

$$\frac{1}{T_l} = \frac{m N_S}{N} \cdot \frac{1}{T_{lH} + \tau_h} + \frac{1}{T_{lW}}, \quad \frac{m N_S}{N} \ll 1, \quad (11) \quad \frac{1}{T_{lH}} = \frac{1}{T_{lD}} + \frac{1}{T_{l\text{skal}}}, \quad (12)$$

$$\frac{1}{T_{lH}} = \frac{1}{15} \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)}{b^6} \left[\frac{14 \tau'_{c2}}{1 + \omega_S^2 \tau_{c2}^2} + \frac{6 \tau'_{c1}}{1 + \omega_I^2 \tau_{c1}^2} \right] + \frac{2}{3} \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 S(S+1) \cdot \frac{\tau_{A2}}{1 + \omega_S^2 \tau_{A2}^2}, \quad (13)$$

$$\frac{1}{T_{2H}} = \frac{1}{15} \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)}{b^6} \left[4 \tau'_{c1} + \frac{3 \tau'_{c1}}{1 + \omega_I^2 \tau_{c1}^2} + \frac{13 \tau'_{c2}}{1 + \omega_S^2 \tau_{c2}^2} \right] + \frac{1}{3} \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 S(S+1) \left[\tau_{A1} + \frac{\tau_{A2}}{1 + \omega_S^2 \tau_{A2}^2} \right]. \quad (14)$$

$$\tau_{ci}^{-1} = \tau_c^{-1} + \tau_{Ai}^{-1}, \quad (15')$$

$$\tau_{Ai}^{-1} = \tau_h^{-1} + \tau_{Si}^{-1}, \quad (15'')$$

T_{2H} : Translationsanteil der Relaxationsrate,

$\frac{m N_S}{N} \cdot \frac{1}{T_{lH} + \tau_h}$: Rotationsanteil der Relaxationsrate,

τ Korrelationszeit der dipolaren Wechselwirkung,

τ_{Ai} Korrelationszeit der skalaren Wechselwirkung,

τ_o Korrelationszeit der rotatorischen Diffusion der Adsorbatmoleküle,

τ_h Haftzeit der Protonen an einem paramagnetischen Zentrum,

τ_{Sl} Elektronenspinrelaxationszeiten ($l = 1, 2$)

m Zahl der Wassermoleküle an einem paramagnetischen Zentrum,

N_S Zahl der paramagnetischen Ionen pro g Adsorbens,

N Zahl der Wassermoleküle (Beladung),

A/\hbar Kopplungskonstante,

γ_S gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons,

setzt voraus, daß die Spinentartung der Ionen ausschließlich durch das äußere Magnetfeld H_0 beseitigt wird oder die Aufhebung der Spinentartung durch das kristallelektrische Feld nur zu Energiedifferenzen (Nullfeldaufspaltung) führt, die gegen die ZEE-MAN-Energie vernachlässigbar sind³⁰, d. h. D/\hbar , $E/\hbar \ll \gamma_S H_0$ (D - und E -Term des HAMILTON-Operators für das Kristallfeld können als eine kleine Störung betrachtet werden). LINDNER³⁰ zeigte, daß auch die Substitution von $[\gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)]^{1/2}$ in Gl. (13) und Gl. (14) durch ein effektives magnetisches Moment $[\langle \mu^2 \rangle]^{1/2}$ ^{31, 32} nicht die Protonenrelaxation in Lösungen paramagnetischer Ionen mit starker Nullfeldaufspaltung erklären kann.

Nur der Erfolg, ein nicht eintretender Widerspruch bei der Deutung der in Abb. 3 dargestellten Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten, kann im folgenden die Verwendung der gegenüber der verbesserten Theorie³⁰ wesentlich einfacheren Gln. (11) bis (15) mit

$$\omega_S = \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1), \quad (16)$$

$$\langle \mu^2 \rangle = g \beta H_0 / \hbar, \quad (17)$$

rechtfertigen.

Der Temperaturverlauf deutet darauf hin, daß zwei Relaxationsmechanismen mit unterschiedlichen Korrelationszeiten maßgebend sind. Da sich die Relaxationszeiten bei tiefen Temperaturen wenig voneinander unterscheiden und die Aktivierungsenergien von 3,7 ... 4 kcal/Mol im Bereich der Werte für die rotatorische Diffusionsbewegung der Wassermoleküle liegen (Tab. 3), ordnen wir diesen Bereich einer vornehmlichen Dipolwechselwirkung zu. Das Abbiegen in einen flacheren Verlauf wird durch die hinzukommende skalare Wechselwirkung verursacht.

Es ist naheliegend, die in Tab. 3 angegebenen Korrelationszeiten für die rotatorische Bewegung zu benutzen. Der Vergleich dieser Werte mit den Größen τ'_e der Tab. 4 (als eine untere Grenze für τ_{S2}) läßt erkennen, daß die Annahme $\omega_S^2 \tau_{c2}^2 \gg 1$ sinnvoll ist. Wenn wir gleichzeitig noch $\omega_I^2 \tau_{c1}^2 \ll 1$ verwenden, so lauten die Dipolanteile

$$\frac{1}{T_{1D}} = \frac{2}{5} \gamma_I^2 \langle \mu^2 \rangle b^{-6} \tau'_{c1} \frac{m N_S}{N} = \frac{7}{6} \frac{1}{T_{2D}}. \quad (18)$$

Durch einen Vergleich mit den Aktivierungsenergien im Abschnitt 2.1 haben wir festgestellt, daß $\tau_{c1} \approx \tau_c \approx \tau_{c2}$ bis zu den niedrigsten Temperaturen nur durch die Rotation bestimmt wird. Gemäß Gl. (15) bedeutet dies aber $\tau_{c2} \ll \tau_{S1}$ ($t \approx -70^\circ \text{C}$).

³⁰ U. LINDNER, Ann. Phys. Leipzig 16, 319 [1965].

³¹ A. ABRAGAM²³, S. 303 ff.

³² L. O. MORGAN u. A. W. NOLLE, J. Chem. Phys. 31, 365 [1959]. — D. SAMES, Ann. Phys. Leipzig 15, 363 [1965].

Wir nehmen an, daß diese Bedingung schon durch die Ungleichung

$$\tau_{S1}(-70^\circ\text{C}) \gtrsim 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ s} = 10 \tau_{c2}(-70^\circ\text{C}) \quad (19)$$

erfüllt ist.

Wenn man die Werte

$$\frac{m N_S}{N} = 10^{-4} \quad (m=4, N_S=N_{S1}=7 \cdot 10^{16}, N=3,3 \cdot 10^{21}), \quad (20)$$

$$\langle \mu^2 \rangle = 1,2 \cdot 10^{-38} \text{ erg}^2 \text{ G}^{-2}$$

[Gln. (16) und (17), $S=5/2$], $\tau_c = \tau_{c2}$ (Tab. 3)

und die Größen von $T_1 = T_{1D}$ bei niedrigen Temperaturen benutzt, so ergibt sich ein Proton-Ion-Abstand von $b = 2,85 \text{ \AA}$. Durch eine Differenzbildung zwischen den Relaxationsraten bei höheren Temperaturen und den extrapolierten Dipol-Anteilen bestimmen wir $T_{1\text{skal}}^{-1}$ und $T_{2\text{skal}}^{-1}$, die eine Abschätzung des Anteils

$$\frac{1}{T_{2\text{skal}}} - \frac{1}{2 T_{1\text{skal}}} = \frac{1}{3} \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 S(S+1) \tau_{s1} \cdot \frac{m N_S}{N} \quad (21)$$

erlauben. Bei Vernachlässigung einer Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten (A/\hbar) gilt entsprechend diesem Anteil

$$\tau_{S1} = (\tau_{S1})_0 \cdot \exp\{|V_{S1}|/RT\}, \quad |V_{S1}| \leq 0,6 \text{ kcal/Mol}, \quad (22)$$

und die Berücksichtigung von Werten der Gln. (19) bis (22) führt zu einer oberen Grenze von

$$(A/\hbar) \lesssim 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

Die Verwendung des Wertes für N_S , $N_S = 7 \cdot 10^{16}$ (vgl. Tab. 4), in Gl. (20) erscheint aus folgenden Gründen sinnvoll:

1. Eine Elektronenresonanzlinie bei einem Wert von $g = 4,2$ deutet auf ein starkes kristallelektrisches Feld mit niederer Symmetrie hin. Da an der Silikageloberfläche die größten Störungen des Kristallfeldes möglich sind, liegt die Vermutung nahe, daß sich die zur Linie 1 beitragenden Zentren an den der Oberfläche am nächsten liegenden Plätzen der Si-Atome in den SiO_4 -Tetraedern befinden. Dieser Schluß wird auch dadurch gestützt, daß das Adsorbens SiO_2 III, bei dem die EPR-Linie 1 nicht vorhanden ist, keinen merklichen Proton-Ion-Anteil an den Protonenrelaxationsraten angelagerter Wassermoleküle zeigt.

2. Während die Linie 2 infolge einer starken Verbreiterung bei tiefen Temperaturen nicht mehr festgestellt werden kann, bleibt die Breite der Linie 1 zwischen -150°C und den höchsten in Abb. 3 vorkommenden Meßtemperaturen nahezu temperaturunabhängig. Dies steht nicht im Gegensatz zu Gl. (22), die eine obere Grenze für die aus der Kernrelaxationsrate abgeschätzte Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Elektronenrelaxationszeit τ_{S1} angibt.

3. Diskussion

Im Abschnitt 2.1 konnte das Verhalten von adsorbiertem Wasser ($\Theta = 3/4$) durch ein in Tab. 3 zusammengefaßtes Modell für eine Relaxation in mehreren Bereichen, zwischen denen ein Austausch besteht, erklärt werden.

Ähnliche Verhältnisse einer Relaxation in zwei Bereichen a und b beobachtet auch WOESSNER⁵. Ohne eine weitere Diskussion führt er jedoch das zu große T_1/T_2 -Verhältnis am Dispersionsgebiet auf eine anisotrope Bewegung mit zwei Korrelationszeiten (vgl. Tab. 2) in einem der Bereiche zurück. Analog zum Abschnitt 2.1 kann aber gezeigt werden, daß die experimentellen Werte in⁵ dieser Deutung widersprechen, wenn man nur die sinnvolle senkrechte Orientierung zwischen Rotationsachse und Kernverbindungsvektor im Wassermolekül zuläßt. Bemerkenswert sind die Unterschiede in den Aktivierungsenergien für die Relaxationszeiten. Während in der vorliegenden Arbeit diese Energiewerte in der Nähe der entsprechenden Größe der freien Flüssigkeit liegen (Tab. 3), ergeben sich in⁵ fast doppelt so große Werte. Sie sind aber noch geringer als die für eine Rotation mit einem Bruch von jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen, d. h. beim Übergang vom Eis- zum „Flüssigkeitsgitter“ ohne Vergrößerung der Koordinationszahl³³, erforderliche Energie von 9...10 kcal/Mol (Energiewert nach PAULING). Außerdem ergibt sich, wenn man nur eine dipolare Proton-Proton-Wechselwirkung berücksichtigt, aus den Resultaten in⁵ ein 2. Moment der Protonenresonanz von 28,5 G², das einen Platz zwischen dem eines isolierten Wassermoleküls (27 G²) und dem des Eises³⁴ (36,7 G²) einnimmt, im Vergleich zu $M_2 = 12 \dots 13 \text{ G}^2$ im vorliegenden Falle. Diese An-

³³ G. NÉMETHY u. H. A. SCHERAGA, J. Chem. Phys. **36**, 3382 [1962].

³⁴ K. KUME, J. Phys. Soc. Japan **15**, 1493 [1960].

gaben sprechen dafür, daß die Flüssigkeitsinseln an beiden Adsorbentien beträchtliche Strukturunterschiede aufweisen. Die erwähnten Temperaturverläufe der Relaxationszeiten bei höheren Bedeckungsgraden am Silikagel SiO_2 III ($\Theta = 2$, $\Theta = 4$) lassen die interessante Tatsache erkennen, daß schon bei einer 2-Monoschichten-Beladung die Aktivierungsenergien von $V \approx 3,5$ kcal/Mol für die longitudinalen Relaxationszeiten mit denen des freien Wassers zwischen $0 \dots 100^\circ \text{C}$ übereinstimmen.

Mit den bekannten Dimensionen eines Wassermoleküls ($\text{H}-\text{H} = 1,54 \text{ \AA}$, $\angle \text{H}-\text{O}-\text{H} = 105^\circ$ und $\text{O}-\text{H} = 0,975 \text{ \AA}$) läßt sich das 2. Moment nicht vereinbaren. Andere Möglichkeiten („Verdünnungseffekt“ bei einer schichtenförmigen Wasseradsorption), die eine weitere Korrektur des Wertes erlauben würden, sind unplausibel, so daß man gezwungen ist, eine Deformation des Wassermoleküls zuzulassen. Mit dem aus $M_2^{(2)} \approx 13 \text{ G}^2$ bestimmten Protonenabstand von $\text{H}-\text{H} = 1,71 \text{ \AA}$ und dem OH-Abstand von $\text{O}-\text{H} = 0,975 \text{ \AA}$ ergibt sich ein Bindungswinkel von 123° . STAAB³⁵ gibt eine Deformationsenergie von $0,5$ kcal/Mol an, die im flüssigen Wasser für eine Deformation des Valenzwinkels um $5,7^\circ$ aufgewendet werden müßte. Dieser Energiewert schließt die berechnete Deformation des Wassermoleküls nicht aus. Eine gleiche Vergrößerung des Bindungswinkels tritt beispielsweise auch bei den in Monohydraten von Säuren vorkommenden Hydroxoniumionen H_3O^+ auf ($\text{H}-\text{H} = 1,72 \text{ \AA}$). Eine genauere Aufklärung von solchen Strukturproblemen bedarf jedoch weiterer Untersuchungen, insbesondere mit der Breitlinienresonanzmethode bei sehr tiefen Temperaturen. HUMMEL³⁶ findet bei Kernresonanzuntersuchungen am System Wasser-Kohle ebenfalls eine Deformation des adsorbierten Wassermoleküls durch eine Vergrößerung des $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ -Bindungswinkels.

ANDERSON und WICKERSHEIM³⁷ schließen auch aus Infrarotuntersuchungen auf die Existenz von mindestens zwei Sorten von Wassermolekülen auf Silikageloberflächen bei nicht zu großen Beladungen. Bei der Hydratation werden die Valenzschwingungsfrequenzen der freien Hydroxylgruppen der dehydrierten Oberfläche (OH I : $\bar{\nu} = 3740 \text{ cm}^{-1}$) infolge einer Wechselwirkung mit adsorbierten Wassermolekülen nach niedrigeren Frequenzen verschoben (OH II). Diese

Bande ist aber von den Absorptionsbanden der individuell adsorbierten Wassermoleküle ($\text{H}_2\text{O I}$) überdeckt, so daß ihre Verschiebung von $\Delta\bar{\nu} = 200 \text{ cm}^{-1}$ relativ zu den OH I-Banden nur indirekt an Hand von Kombinationsbanden mit SiOH -Deformationschwingungen ermittelt werden kann. Die Frequenzverschiebung entspricht einer Bindungsenergie zwischen den Hydroxylgruppen OH II und den Molekülen $\text{H}_2\text{O I}$ von $2 \dots 3$ kcal/Mol, die allerdings noch kleiner ist als die mit Hilfe der Kernresonanzmethode unmittelbar bestimmbare Aktivierungsenergie für eine rotatorische Diffusionsbewegung solcher Wassermoleküle (Tab. 3). Ferner erscheint eine breite Bande bei 3400 cm^{-1} . Wegen ihrer Ähnlichkeit zur antisymmetrischen Valenzschwingung im freien Wasser wird diese Bande solchen Wassermolekülen $\text{H}_2\text{O II}$ zugeschrieben, die, in Clustern auf der Oberfläche angeordnet, ein der Struktur des flüssigen Wassers vergleichbares Netzwerk bilden. Die Diskussion der mit der Kernresonanz gewonnenen Resultate über das Verhalten von H_2O an SiO_2 ließ aber ohne Zweifel erkennen, daß Strukturunterschiede der Inseln zum freien Wasser vorhanden sein können.

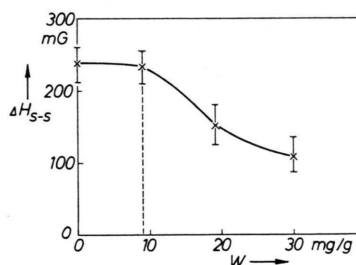


Abb. 4. Beladungsabhängigkeit der Linienbreiten bei kleinen Beladungen. W Wassergehalt von adsorbiertem Wasser [mg Wasser/g SiO_2 III]; ΔH_{S-S} mittlere Linienbreite, die aus dem Abstand der beiden Spitzen im differenzierten Spektrum bestimmt wurde [mG].

Kleine Wasserbeladungen verursachen keine Linienbreitenänderung des Protonenresonanzsignals (vgl. Abb. 4). Die ersten Wassermoleküle sind also an besonders aktiven Plätzen der Oberfläche sehr fest gebunden. Erst im Auffüllungsgebiet $\Theta \approx 0,06$ erscheinen in zunehmendem Maße beweglichere Teilchen. Aus der Menge W der an der Oberfläche S fest gebundenen Wassermoleküle kann man die Zahl der primären Adsorptionszentren bestimmen. Mit den

³⁵ H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

³⁶ R. HUMMEL, Dissertation, Leipzig 1967.

³⁷ J. H. ANDERSON JR. u. K. A. WICKERSHEIM, Surface Sci. **2**, 252 [1964].

Werten für $S = 460 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Tab. 1) und $W = 9 \text{ mg Wasser/g SiO}_2 \text{ III}$ (Abb. 4) folgt, daß diese Zahl nicht größer als $Z_a = 7 \cdot 10^{17} \text{ Zentren/m}^2$ sein kann. (EGOROW und Mitarbeiter⁸ bestimmen für ihre Substanz einen Wert $Z_a = 3 \cdot 10^{17} \text{ Zentren/m}^2$.) Wenn wir annehmen, daß an der Ausbildung einer Insel von beweglichen Wassermolekülen $\text{H}_2\text{O II}$ des Bereiches a, 2 mindestens 1 primäres Adsorptionszentrum beteiligt ist, dann ergibt sich aus der Gesamtbelastung von $\Theta = 3/4$, der relativen Größe des Bereiches $p_2 \approx 0,95$ und der Annahme einer Gleichverteilung eine Anzahl von mindestens 10 Wassermolekülen in einem Cluster. Selbst wenn wir zulassen, daß der Bereich a, 1 nur von Gebilden mit jeweils 2 OH-Gruppen und einem angelagerten Wassermolekül besteht, was aber wegen der relativ kurzen Korrelationszeit als ein kaum verwirklichter Grenzfall angesehen werden kann, erkennt man, daß nur etwa 20% der weniger aktiven Hydroxylgruppen mit einem $\text{H}_2\text{O I}$ -Molekül versehen sind. (Die Gesamtzahl der OH-Gruppen nach der Vakuumbehandlung wurde aus der Intensität der Resonanzlinie bestimmt: $Z_{\text{OH}} \approx 4 \cdot 10^{18}/\text{m}^2$, 300°C , 4 h bei $p < 10^{-4} \text{ Torr}$.)

Die grundlegenden Unterschiede im Relaxationsverhalten des Systems $\text{SiO}_2 \text{ I} - \text{H}_2\text{O}$ zeigte der Abschnitt 2.2. Leider erlaubte der Näherungscharakter der Rechnungen und die ungenügende Kenntnis verschiedener Parameter nicht, genauere Zahlenwerte

anzugeben. Die Werte für die Kopplungskonstante der skalaren Wechselwirkung von $A/\hbar \approx 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und den Proton-Ion-Abstand von $b \approx 3 \text{ \AA}$ liegen im Bereich der Größen, wie sie aus wäßrigen Ionenlösungen bekannt sind. Die Größe von b fügt sich in die möglichen Proton-Ion-Abstände ein, wenn man zu ihrer Berechnung die Lage der Fe^{3+} -Ionen an Stelle des Siliciums in den SiO_4 -Tetraedern²⁶ an der Oberfläche, die Si-O-Abstände der Cristobalit- oder Tridymitstruktur des SiO_2 und verschiedene Anlagerungen adsorbierter Wassermoleküle (Wasserstoffbrückenbindungen von ein oder zwei Hydroxylprotonen mit dem Sauerstoff der Wassermoleküle oder der Wasserprotonen mit Sauerstoffatomen der Silikageloberfläche) in Betracht zieht.

Diese Diskussion beweist eindeutig, daß man nur bei Systemen mit einer überwiegenden Proton-Proton-Relaxationsrate genauere Aussagen über die Beweglichkeit und die Struktur des Adsorbates erhalten kann, da in den anderen Fällen (vgl. System $\text{SiO}_2 \text{ I} - \text{Wasser}$) die größere Anzahl von zusätzlichen unbekannten Parametern eine Auswertung experimenteller Resultate bedeutend erschwert.

Herrn Prof. Dr. H. PFEIFER möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Hinweise herzlich danken. Herrn Dr. habil. H. WINKLER danke ich für viele nützliche Diskussionen und Hinweise und Herrn Dipl.-Phys. F. PRZYBOROWSKI bin ich für die Messungen am EPR-Spektrometer sehr verbunden.