

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 gases<sup>5</sup> — 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<sup>3+</sup>-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  $-100^\circ$  to  $+80^\circ\text{C}$  indicate that proton transfers occur between surface hydroxils 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  $\tau_{c2}=2.7 \cdot 10^{-10}\text{ s}$  ( $0^\circ\text{C}$ ), and more individually adsorbed particles with  $\tau_{c1} \gtrsim 2.3 \cdot 10^{-8}\text{ s}$  ( $0^\circ\text{C}$ ), has been inferred (see Section 2.1).

In den bisherigen Arbeiten<sup>1–8</sup> 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 Adsorbenien vorhandenen paramagnetischen Ionen die Protonenrelaxation so stark beeinflussen, daß die Proton-Ion-Wechselwirkung den dominierenden Relaxationsmechanismus darstellt<sup>9</sup>. 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 Mitarbeitern<sup>1–3</sup> und WOESSNER<sup>4, 5</sup> mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz ausgiebig untersucht. Die an technischen Silikagelen durchgeföhrten Experimente<sup>1, 3</sup> 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 ms<sup>2</sup>. Die Arbeiten<sup>4, 5</sup> befassen sich mit der Temperaturabhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten von Wasser an einem sehr reinen Silikagel, das aus Äthylorthosilikat hergestellt wurde. In<sup>5</sup> werden die Untersuchungen von<sup>4</sup> auf einen größeren Temperaturbereich von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $+100^\circ\text{C}$  ausgedehnt. Die transversale Relaxationsfunktion besteht auch hier aus zwei Exponentialkurven, deren Zeitkonstan-

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

<sup>2</sup> J. R. ZIMMERMANN u. W. E. BRITTIN, J. Phys. Chem. **61**, 1328 [1957].

<sup>3</sup> J. R. ZIMMERMANN u. J. A. LASATER, J. Phys. Chem. **62**, 1157 [1958].

<sup>4</sup> D. E. WOESSNER u. J. R. ZIMMERMANN, J. Phys. Chem. **63**, 1590 [1963].

<sup>5</sup> D. E. WOESSNER, J. Chem. Phys. **39**, 2783 [1963].

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

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

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

<sup>9</sup> 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<sup>1, 3-5</sup> bei sonst gleichen Parametern der Beladung und der Temperatur bis um eine Größenordnung unterscheiden können (vgl. z. B. Fig. 4 in<sup>3</sup> mit Fig. 3 in<sup>4</sup>). Solche Unterschiede in den Protonenrelaxationsraten wurden in<sup>9</sup> auf die Wechselwirkung der Protonen mit paramagnetischen Verunreinigungen in den benutzten Adsorbentien zurückgeführt.

Wasserbeladene und adsorbatfreie Oberflächen von einem besonders gereinigten technischen Silikagel untersuchten KWLIWIDSE, KISELEW und Mitarbeiter<sup>6-8</sup>. 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<sup>6</sup> ein Größenordnungsmäßiger Unterschied zwischen den longitudinalen Relaxationszeiten von Wasser an dem verwendeten technischen und einem durch SiCl<sub>4</sub>-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<sup>10</sup> 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 adsorbier-ten 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 H<sub>2</sub>O-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 tie- feren Temperaturen bestimmt, herrscht die skalare Wechselwirkung bei höheren Temperaturen vor.

## 1. Experimentelles

### 1.1. Probenvorbereitung

Als Adsorbentien werden SiO<sub>2</sub> I (aktiv, standard. nach SPENGLER, Charge 813514, Fa. E. Merck, Darmstadt) und SiO<sub>2</sub> III benutzt, das nach einer Methode von BARTELL und Mitarbeitern<sup>11, 12</sup> durch Hydrolyse von SiCl<sub>4</sub> selbst hergestellt wurde. Nach einem 48-stündigen vorsichtigen Abpumpen, Hochheizen unter Va-kuum bis auf 300 °C und einem 4-stündigen Evakuie- ren bei 300 °C und  $p < 10^{-4}$  Torr werden die Sub- stanzen durch Überdestillieren von sorgfältig ent- gastem aqua bidest. beladen. Zur Bestimmung der spe- zifischen Oberflächen und der Porenverteilungskurven werden Stickstoff-Adsorptionsisothermen aufgenommen. Die Strukturgrößen der nach der BET-Methode<sup>13</sup> und einer Methode nach CRANSTON und INKLEY<sup>14</sup> ausgewer- teten Adsorptionsmessungen sind in Tab. 1 dargestellt. Die aus der Wasser-Adsorptionsisotherme bestimmten Sättigungswerte bei  $p/p_0 = 1$  ( $p$  = Gleichgewichtsdampf- druck,  $p_0 = 17,8$  Torr = Sättigungsdampfdruck) stimmen mit den an Hand der Tab. 1 berechneten Werten über- ein, währenddessen die formale Anwendung der BET-Theorie auf den Verlauf der H<sub>2</sub>O-Isotherme infolge der Heterogenität der Oberfläche zu beträchtlichen Abwei- chungen in den spezifischen Daten führt, wenn man zu

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

Tab. 1. Daten aus der Stickstoff-Adsorptionsisotherme.  $S_{\text{BET}}$  Spezifische Oberfläche nach BET,  $S^{14}$  Spezifische Ober- fläche, die nach einer Methode von<sup>14</sup> bestimmt wurde,  $V$  Sättigungswert der Isotherme bei  $p/p_0 = 1$ ,  $V_m$  Mikroporenvolu- men mit  $d \leq 20 \text{ \AA}$ ,  $d$  = Porendurchmesser.

<sup>10</sup> D. MICHEL, Dissertation, Leipzig 1967, in Vorbereitung.

<sup>11</sup> 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].

<sup>12</sup> R. K. ILER, The Colloid Chemistry of Silica and the Sili- cates, Cornell University Press, New York 1955.

<sup>13</sup> S. BRUNAUER, Physical Adsorption of Gases and Vapours, Oxford University Press 1945.

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

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

ihrer Berechnung die bekannten Abmessungen des Wassermoleküls benutzt<sup>15-17</sup>.

### 1.2. Resonanzuntersuchungen

Kernrelaxationszeiten wurden mit Hilfe der in <sup>18</sup> 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-Spektrometer<sup>19</sup> gestattete bei mittleren Temperaturen genaue Vergleichsmessungen an Proben mit einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis, insbesondere von Proben mit 80% D<sub>2</sub>O-Gehalt bei gleicher Gesamtbeladung 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 SiO<sub>2</sub> 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'<sub>2b</sub> 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'<sub>2b</sub> ist nahezu temperaturunabhängig. Dagegen weist die scheinbare Relaxationszeit T'<sub>2a</sub> 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'<sub>2a</sub> = T<sub>2a</sub> durch eine Aktivierungsenergie (vgl. Tab. 3) beschreiben.

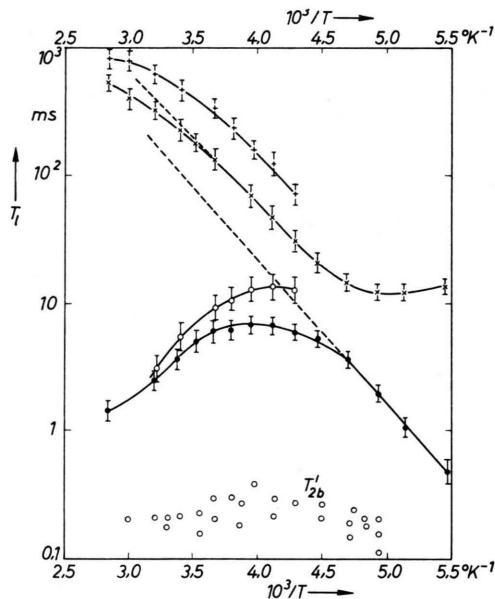


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> für eine Beladung von 100 mg Wasser/g SiO<sub>2</sub> III ( $\Theta \approx 3/4$ ).  
 + T<sub>1</sub> (80% D<sub>2</sub>O im Wasser), × T<sub>1</sub> (100% H<sub>2</sub>O),  
 ○ T'<sub>2a</sub> (80% D<sub>2</sub>O im Wasser), ● T'<sub>2a</sub> (100% H<sub>2</sub>O).

Mit Hilfe der Theorie von ZIMMERMAN und BRITTIN<sup>2</sup> können die scheinbaren Werte p'<sub>la</sub>, p'<sub>lb</sub>, T'<sub>la</sub> und T'<sub>lb</sub> ( $l=1, 2$ ) mit den wahren verknüpft werden.

Es ergeben sich ziemlich unübersichtliche Ausdrücke

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

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

a, b      Bereiche mit unterschiedlicher Beweglichkeit,  
 $\tau_a, \tau_b$     Verweilzeiten der Protonen,

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

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

T<sub>la</sub>, T<sub>lb</sub>    Relaxationszeiten ( $l=1, 2$ ),  
 $p_a, p_b$     Aufenthaltswahrscheinlichkeiten,

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

<sup>19</sup> D. FENZKE, Phys. Letters **13**, 215 [1964].

die in der Form eines Kurvenatlanzen von WINKLER<sup>20</sup> in einer für praktische Anwendungen besonders geeigneten Weise dargestellt sind. Auch im vorliegenden Falle empfiehlt sich die Benutzung von<sup>20</sup>, da insbesondere die bekannte Näherung des 3. Spezialfallen [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  $\tau_b$  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 adsorbatfreien Oberfläche (vgl. Abb. 4) überein. Es ist daher naheliegend, den Bereich b den OH-Gruppen der Oberfläche zuzuschreiben.

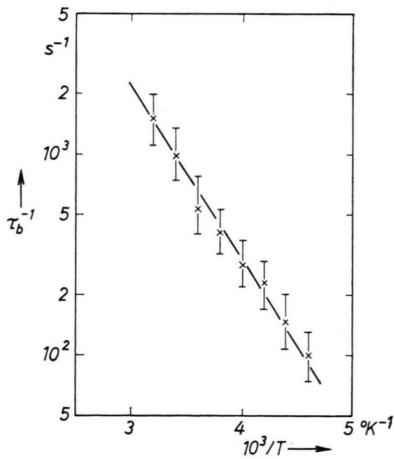


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der mittleren Verweilzeit  $\tau_b$  der Protonen im Bereich b.  $V \approx 4$  kcal/Mol.

Wir betrachten die longitudinale Relaxation. Infolge der starken Bewegungsbehinderung der Hydroxylgruppen gilt im Bereich b  $T_{1b} \gg T_{2b}$  und insbesondere auch  $T_{1b} \gg T_{1a}$ <sup>21</sup>. 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 langsamsten 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 ist<sup>9</sup>. 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 konnte<sup>10</sup>. Für eine weitere Diskussion ist somit eine Anwendung der korrigierten BPP-Formeln<sup>22, 23</sup> erlaubt:

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

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

$$\begin{aligned} M_2 &= \frac{3}{4} I(I+1) \gamma_1^4 \hbar^2 N^{-1} \sum_i |\overline{F_{ij}^{(0)}(t)}|^2 \\ &= \frac{3}{4} I(I+1) \gamma_1^4 \hbar^2 |\overline{F^{(0)}(t)}|^2, \end{aligned} \quad (6)$$

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

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

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

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

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

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

<sup>23</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

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

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

- $\gamma_I$  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 VLECK<sup>23</sup>.

In Tab. 2 sind die normierten Spektraldichte-funktionen 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		MW	a <sup>5</sup>	b	b <sup>5</sup>	$\text{H}_2\text{O}^{25}$
	MW	a, 1					
$\tau_{ci}(0^\circ\text{C}) [\text{s}]$	Min. bei $-70^\circ\text{C}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	Min. bei $-50^\circ\text{C}$	—	—	$2,5 \cdot 10^{-12} (25^\circ\text{C})$
$V_{ci}$ [kcal/Mol]	$T_1: 4,5$ $T_2: 5,3$	$5,4 \dots 5,8$	$4,5 \dots 4,8$	$T_1: 6,9$ $T_2: 7,2$	—	—	3,8
$M_2^{(1)} \cdot p_i [\text{G}^2]$	—	$5 \cdot 10^{-2} \cdot M_2^{(2)} \cdot p_2$	12,4	—	—	—	—
$M_2^{(1)} [\text{G}^2]$	12,4	27 *	12,4 ... 13	28,7 **	—	—	—
$p_i$	0,7	$\lesssim 0,05 \cdot p_a$	$\gtrapprox 0,95 \cdot p_a$	0,7	0,3	0,3	—
$\tau_i(0^\circ\text{C}) [\text{s}], i = a, b$	$(p_a/p_b) \cdot \tau_b$			$(p_a/p_b) \cdot \tau_b$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	—
$V\tau_i$ [kcal/Mol]	4	—	—	4,9	4	4,9	—
Erklärung	Adsorbatmoleküle	Vereinzelte H <sub>2</sub> O-Mol.	Inseln von H <sub>2</sub> 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  $M_2^{(1)} = 27 \text{ G}^2$  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:  $12,2 \text{ G}^2 \lesssim M_2^{(2)} \lesssim 13 \text{ G}^2$ .

\*\* Die  $T_1$ -Werte am Minimum stellen Mittelwerte dar<sup>5</sup>.

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

<sup>24</sup> A. ODAJIMA, Progr. Theoret. Phys. Kyoto **10**, 142 [1959]. — <sup>25</sup> 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,

$$1/T_{la} = p_1/T_{l1} + p_2/T_{l2}, \quad (10)$$

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  $\omega^2 \tau_{cl}^2 \gg 1$ . 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 $\text{SiO}_2$ I – Wasser

Während die Relaxationserscheinungen am Adsorbenten  $\text{SiO}_2$  III durch die dipolare Proton-Proton-Wechselwirkung und einen speziellen Bewegungsmechanismus hervorgerufen wurden, stellt bei diesem System die Proton-Ion-Wechselwirkung den dominierenden Relaxationsmechanismus dar<sup>9</sup>.

In Tab. 4 sind einige Ergebnisse angegeben, die aus den Elektronenresonanzspektren gewonnen wurden. Der direkte Nachweis von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in der Ausgangssubstanz für die  $\text{SiO}_2$  III-Herstellung, die Herstellerangaben über Eisenverunreinigungen im  $\text{SiO}_2$  I und die Arbeit<sup>26</sup> stützen die Vermutung, daß es sich bei diesen Zentren um  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen handelt. Im Unterschied zum  $\text{SiO}_2$  III treten bei  $\text{SiO}_2$  I noch schmalere Linien mit  $g = 2$  und  $g \approx 4$  auf. CASTNER und Mitarbeiter<sup>26</sup> erklären eine bei einem  $g$ -Wert von  $g = 4,2$  beobachtete EPR-Linie von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in Gläsern durch die Wirkung eines im Vergleich zur ZEEMAN-Energie starken kristallelektrischen Feldes niederer Symmetrie (E-Term).

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

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

<sup>27</sup> I. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955].

Substanz	Meßwert	Linie 1	Linie 2	Linie 3
$\text{SiO}_2$ I	$g$ -Wert $\Delta H_{S-S}$ $N_{Si}$ $\tau_e'$	4..4.2 150 $7 \cdot 10^{16}$ $3,7 \cdot 10^{-10}$	2,2 800...900 $9 \cdot 10^{18}$ $10^{-10}$	2,0 17 $5 \cdot 10^{15}$ $7 \cdot 10^{-9}$
$\text{SiO}_2$ III	$g$ -Wert $\Delta H_{S-S}$ $N_{Si}$ $\tau_e'$		2,1 500...600 $7 \cdot 10^{-18}$ $2 \cdot 10^{-10}$	

Tab. 4. Ergebnisse von EPR-Untersuchungen (X-Band,  $t = 20^\circ\text{C}$ ) an unbeladenen, bei  $300^\circ\text{C}$  evakuierten Adsorbentien.  $\Delta H_{S-S}$  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].

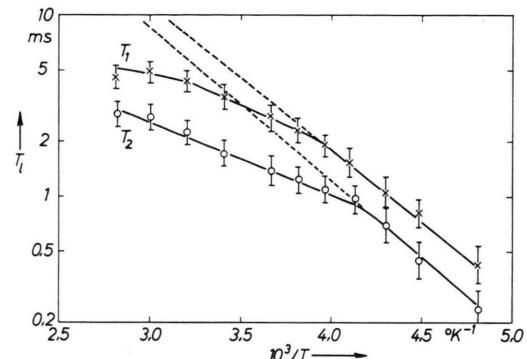


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  für eine Beladung von 110 mg Wasser/g  $\text{SiO}_2$  I ( $\Theta \approx 3/4$ )  
 $T_1 \times, T_2 \circ$ .

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 SOLOMON<sup>27</sup> und BLOEMBERGEN<sup>23, 28</sup> (Rotationsanteil)

<sup>28</sup> N. BLOEMBREGEN, J. Chem. Phys. **27**, 572 [1957].

<sup>29</sup> H. PFEIFER, Ann. Phys. Leipzig **8**, 1 [1961].

und PFEIFER<sup>29</sup> (Translationsanteil; dieser wird im folgenden vernachlässigt)

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

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

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

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

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

$T_{2H}$  : Translationsanteil der Relaxationsrate,

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

$\tau$  Korrelationszeit der dipolaren Wechselwirkung,

$\tau_{Ai}$  Korrelationszeit der skalaren Wechselwirkung,

$\tau_c$  Korrelationszeit der rotatorischen Diffusion der Adsorbatmoleküle,

$\tau_h$  Haftzeit der Protonen an einem paramagnetischen Zentrum,

$\tau_{Si}$  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,

$\gamma_S$  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 ZEEMAN-Energie vernachlässigbar sind<sup>30</sup>, 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). LINDNER<sup>30</sup> 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  $[\langle \mu^2 \rangle]^{1/2}$ <sup>31, 32</sup> 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 Theorie<sup>30</sup> 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  $\tau_e'$  der Tab. 4 (als eine untere Grenze für  $\tau_{SS}$ ) läßt erkennen, daß die Annahme  $\omega_S^2 \tau'^2_{c2} \gg 1$  sinnvoll ist. Wenn wir gleichzeitig noch  $\omega_I^2 \tau'^2_{c1} \ll 1$  verwenden, so lauten die Dipolanteile

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

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  $\tau_{c2} \ll \tau_{S1}$  ( $t \gtrsim -70^\circ\text{C}$ ).

<sup>29</sup> U. LINDNER, Ann. Phys. Leipzig **16**, 319 [1965].  
<sup>30</sup> A. ABRAGAM<sup>23</sup>, S. 303 ff.

<sup>31</sup> 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

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

erfüllt ist.

Wenn man die Werte

$$\frac{m N_S}{N} = 10^{-4}$$

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

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

[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

$$\frac{1}{T_{2\text{skal}}} - \frac{1}{2T_{1\text{skal}}} = \frac{1}{3} \left( \frac{A}{\hbar} \right)^2 S(S+1) \tau_{S1} \cdot \frac{m N_S}{N} \quad (21)$$

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 niedriger Symmetrie hin. Da an der Silikatoberfläche 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  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern befinden. Dieser Schluß wird auch dadurch gestützt, daß das Adsorbens  $\text{SiO}_2$  III, bei dem die EPR-Linie 1 nicht vorhanden ist, keinen merklichen Proton-Ion-Anteil an den Protonenrelaxationsraten angelagelter 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  $-150^\circ\text{C}$  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  $\tau_{S1}$  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 WOESSNER<sup>5</sup>. 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 in<sup>5</sup> 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 in<sup>5</sup> 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 Koordinationszahl<sup>33</sup>, erforderliche Energie von  $9 \dots 10 \text{ kcal/Mol}$  (Energiewert nach PAULING). Außerdem ergibt sich, wenn man nur eine dipolare Proton-Proton-Wechselwirkung berücksichtigt, aus den Resultaten in<sup>5</sup> ein 2. Moment der Protonenresonanz von  $28,5 \text{ G}^2$ , das einen Platz zwischen dem eines isolierten Wassermoleküls ( $27 \text{ G}^2$ ) und dem des Eises<sup>34</sup> ( $36,7 \text{ G}^2$ ) einnimmt, im Vergleich zu  $M_2 = 12 \dots 13 \text{ G}^2$  im vorliegenden Falle. Diese An-

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

<sup>34</sup> 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  $\text{SiO}_2$  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  $123^\circ$ . STAAB<sup>35</sup> 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 Hydroniumionen  $\text{H}_3\text{O}^+$  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. HUMMEL<sup>36</sup> 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 WICKERSHEIM<sup>37</sup> 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 ( $\text{OH I}$ :  $\bar{\nu} = 3740 \text{ cm}^{-1}$ ) infolge einer Wechselwirkung mit adsorbierten Wassermolekülen nach niedrigeren Frequenzen verschoben ( $\text{OH II}$ ). Diese

Banden 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-Deformationsschwingungen 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 bestimmbar Aktivierungsenergie für eine rotatorische Diffusionsbewegung solcher Wassermoleküle (Tab. 3). Ferner erscheint eine breite Bande bei  $3400 \text{ cm}^{-1}$ . 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  $\text{H}_2\text{O}$  an  $\text{SiO}_2$  ließ aber ohne Zweifel erkennen, daß Strukturunterschiede der Inseln zum freien Wasser vorhanden sein können.

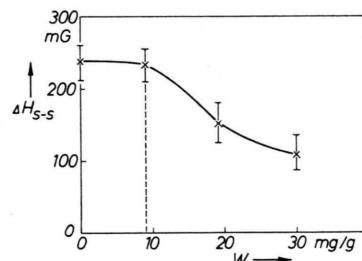


Abb. 4. Beladungsabhängigkeit der Linienbreiten bei kleinen Beladungen.  $W$  Wassergehalt von adsorbiertem Wasser [mg Wasser/g  $\text{SiO}_2$  III];  $\Delta H_{S-S}$  mittlere Linienbreite, die aus dem Abstand der beiden Spitzen im differenzierten Spektrum bestimmt wurde [mG].

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  $\Theta \gtrsim 0,06$  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

<sup>35</sup> H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

<sup>36</sup> R. HUMMEL, Dissertation, Leipzig 1967.

<sup>37</sup> 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 Mitarbeiter<sup>8</sup> 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 H<sub>2</sub>O II des Bereiches a, 2 mindestens 1 primäres Adsorptionszentrum beteiligt ist, dann ergibt sich aus der Gesamtbeladung von  $\Theta = 3/4$ , der relativen Größe des Bereiches  $p_2 \gtrsim 0,95$  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 H<sub>2</sub>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 SiO<sub>2</sub> I – H<sub>2</sub>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  $A/\hbar \lesssim 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  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<sup>3+</sup>-Ionen an Stelle des Siliciums in den SiO<sub>4</sub>-Tetraedern<sup>26</sup> an der Oberfläche, die Si – O-Abstände der Cristobalit- oder Tridymitstruktur des SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub> I – 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.