

Verschiebungen der magnetischen Kernresonanzsignale adsorbierter Moleküle

D. GESCHKE

Fachbereich Physik der Universität Leipzig, Abteilung Elektronik

(Z. Naturforsch. 23 a, 689—694 [1968]; eingegangen am 12. Februar 1968)

Proton resonance shifts of molecules adsorbed on the surface of silicagels are investigated. In order to explain these shifts which are in the direction to higher fields (compared with the resonances of free liquids) the influence of paramagnetic impurities in the silicagel surface, the different diamagnetic volume susceptibilities, as well as the influence of the relaxation process and of bonding effects are discussed. It is pointed out that the observed resonance shifts are mainly caused by bonding effects in our case. An inhomogeneous broadening of the resonance lines (by a factor F up to 12), found by comparison with spin-echo experiments, is shown to be correlated with the shifts. Using this fact the dependence of the factor F on the surface coverage can be explained qualitatively.

Bei Untersuchungen adsorbierter Moleküle mit Hilfe der hochauflösenden Kernresonanz ergeben sich Abweichungen der Protonenresonanzfrequenzen gegenüber denen der Moleküle der freien Flüssigkeiten^{1, 2}, vgl. auch³.

In der vorliegenden Arbeit werden die möglichen Ursachen für diese Resonanzverschiebungen diskutiert und zur Deutung eigener Experimente herangezogen.

1. Experimentelles

1.1. Probenvorbereitung

Als Adsorbentien wurden SiO₂ I (aktiv, standardisiert nach Spengler, Fa. E. Merck, Darmstadt, 7738 Charge 813514) und SiO₂ III (hergestellt von MICHEL⁴ durch Hydrolyse von SiCl₄) verwendet. Die Vorbehandlung der Adsorbentien zur Beseitigung des an ihnen physikalisch adsorbierten Wassers erfolgte in drei Schritten: 48-stündiges vorsichtiges Abpumpen, Hochheizen unter Vakuum bis auf 300 °C, vierstündiges Evakuieren bei 300 °C und einem Druck kleiner als 10⁻⁴ Torr. Die Beladung der Substanzen mit Wasser, Benzol, Cyclohexan, CD₃-Methanol bzw. CD₃-Toluol wurde unmittelbar danach vorgenommen.

1.2. Kernresonanzmessungen

Die Messungen wurden an einem hochauflösenden Kernresonanzspektrometer des Typs JNM-3H-60 der Firma Jeol bei 60 MHz und Zimmertemperatur ausgeführt*. Da die Proben der adsorbierten Substanzen

keinen äußeren Standard enthielten, mußte die maximale Homogenität des Magnetfeldes mittels einer Eichprobe (Äthylbenzol + TMS) eingestellt und danach ein Probenwechsel vorgenommen werden. Die gleiche Verfahrensweise wurde bei einer Testprobe mit Standard (Cyclohexan) angewandt und an Hand der Linienbreite des Cyclohexansignales die Homogenität überprüft. Dabei ergaben sich nur geringfügige Änderungen.

Vergleichsmessungen der transversalen Relaxationszeiten an denselben Proben erfolgten mit Hilfe eines Impulsspektrometers, das Messungen zwischen 4 und 36 MHz zuläßt⁵. Wegen der geringen Signalintensität wurde dabei in den meisten Fällen das niederfrequente Kernresonanzsignal beobachtet.

2. Ursachen der Resonanzverschiebungen

2.1. Wechselwirkung mit paramagnetischen Zentren der Adsorbensoberfläche

Elektronenresonanzuntersuchungen ergaben, daß die beiden verwendeten Silikagele paramagnetische Verunreinigungen enthalten, wobei die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß sich ein Teil der paramagnetischen Ionen (Fe³⁺) in der Oberfläche des Adsorbens befindet. Neben der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Protonen des Adsorbates mit den Spins der ungepaarten Elektronen ist eine Wechselwirkung beider Partner über die Elektronenhülle, die sogen. skalare Wechselwirkung, möglich. Sie gibt in erster Ordnung der Störung Anlaß zu einer Linienverschie-

¹ K. HIROTA, K. FUEKI u. T. SAKAI, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1545 [1962].

² J. FRAISSARD u. a., J. Chim. Phys. 60, 1017 [1963].

³ D. GESCHKE, Dissertation, Leipzig 1967.

⁴ D. MICHEL, Dissertation, Leipzig 1967. — Herrn Dipl.-Phys. D. MICHEL danke ich herzlich für die Überlassung dieses Silikagels.

* Für die freundliche Unterstützung bei den Messungen danke ich den Mitarbeitern des Labors für Hochauflösung des Arbeitsbereiches für physikalische Methoden der analytischen Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

⁵ H. PFEIFER u. K.-H. WEISS, in: A. LÜSCHE u. W. SCHÜTZ, Hochfrequenzspektroskopie, Akademie-Verl., Berlin 1961, S. 40—48.



bung und trägt in zweiter Ordnung ebenfalls zur Relaxation bei⁶. Das durch den Elektronenspin S am Ort des Kernes I hervorgerufene Ortsfeld beträgt

$$H_S = -AS/\hbar\gamma_I, \quad (1)$$

wobei A/\hbar die Kopplungskonstante der skalaren Wechselwirkung und γ_I das gyromagnetische Verhältnis der Protonen bezeichnet. Mit $H_S = \Delta H$ ergibt sich unter der Voraussetzung eines schnellen Protonen- bzw. Molekülaustausches zwischen der ersten Koordinationssphäre eines paramagnetischen Zentrums der Adsorbensoberfläche und der übrigen Flüssigkeit für die relative Linienverschiebung

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{m N_{IO}}{N} \left(\frac{A}{h} \right) \frac{h}{3 k T} \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_I} \right) S(S+1), \quad (2)$$

m : Zahl der Moleküle unmittelbar am paramagnetischen Zentrum, N : Zahl der Moleküle pro g Adsorbens, N_{IO} : Zahl der paramagnetischen Zentren pro g Adsorbensoberfläche, γ_S : gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons.

Bei Annahme einer Gleichverteilung der paramagnetischen Ionen (Gesamtzahl pro g Silikagel etwa 10^{19} g^{-1}) und bei Verwendung der für wäßrige Lösungen paramagnetischer Ionen gefundenen Werte für die Kopplungskonstante $A/h \approx 1 \text{ MHz}$ ⁷ lassen sich für die relativen Verschiebungen Werte abschätzen, die in die Größenordnung der gemessenen Werte kommen (s. Tab. 1).

MICHEL⁸ untersuchte sehr ausführlich den Einfluß der paramagnetischen Verunreinigungen der beiden Silikagele auf die Protonenrelaxationszeiten von daran adsorbiertem Wasser und erhielt folgendes Resultat: Während die Relaxationszeiten des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \text{ I}$ im wesentlichen durch Proton-Elektron-Wechselwirkung bestimmt werden, stellt beim System $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \text{ III}$ die Proton-Proton-Wechselwirkung den dominierenden Relaxationsmechanismus dar, und es tritt erst bei höheren Temperaturen ein merklicher Proton-Ion-Anteil an den Relaxationsraten auf. Dieser signifikante Unterschied wurde von MICHEL darauf zurückgeführt, daß das EPR-Spektrum des $\text{SiO}_2 \text{ III}$ im Gegensatz zu $\text{SiO}_2 \text{ I}$ keine bei $g = 4,3$ liegende Linie zeigt.

Eine Linie mit einem g -Wert von etwa 4,3 deutet auf ein starkes kristallelektrisches Feld niederer Symmetrie hin. Ein solches Kristallfeld ist für der

Oberfläche besonders nahe paramagnetische Zentren wahrscheinlich, woraus sich deren großer Einfluß auf die Adsorbatprotonen erklärt.

Falls die paramagnetischen Verunreinigungen die Ursache für die Linienverschiebung sind, sollte sich bei der Adsorption von Molekülen an den beiden Silikagelen gleichfalls ein deutlicher Unterschied in der Größe der Resonanzabweichung ergeben.

Tab. 1 enthält die Meßwerte für einige Systeme.

Aus den experimentellen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

a) Bei Beladung mit etwa einer statistischen Monoschicht ergeben sich sowohl bei den Systemen Wasser/ $\text{SiO}_2 \text{ I}$ und Wasser/ $\text{SiO}_2 \text{ III}$ als auch bei den Systemen Cyclohexan/ $\text{SiO}_2 \text{ I}$ u. Cyclohexan/ $\text{SiO}_2 \text{ III}$ im wesentlichen gleich große Linienverschiebungen. Da im $\text{SiO}_2 \text{ III}$ keine wirksamen paramagnetischen Ionen vorhanden sind, muß angenommen werden, daß andere Effekte die Ursache der Resonanzverschiebung sind.

System	Beladung mg/g	T_2 ms	T_2' ms	$F = T_2/T_2'$	$\Delta f/f$ ppm
Wasser/ $\text{SiO}_2 \text{ I}$	110	1,6	0,9	1,8	1,50
	234	3,0	1,6	1,9	0,85
	285	3,3	1,7	1,9	0,67
	427	6,5	3,4	1,9	0,45
Benzol/ $\text{SiO}_2 \text{ I}$	123	6,5	3,0	2,2	0,54
	178	9,7	3,1	3,1	0,59
	310	14,5	3,3	4,4	0,64
$\text{CD}_3\text{-Toluol}/\text{SiO}_2 \text{ I}$	82	2,3	1,8	1,3	0,32
	256	8,0	2,7	3,0	0,62
Cyclohexan/ $\text{SiO}_2 \text{ I}$	184	15,0	3,3	4,5	0,85
Wasser/ $\text{SiO}_2 \text{ III}$	308	2,5	1,6	1,6	0,45
Benzol/ $\text{SiO}_2 \text{ III}$	180	136	11,0	12,4	—
Cyclohexan/ $\text{SiO}_2 \text{ III}$	192	—	12,0	—	0,80

Tab. 1.

T_2 : Mit einem Spinechospektrometer bei 16 MHz gemessene transversale Relaxationszeit.

T_2' : Aus der Halbwertsbreite des bei 60 MHz aufgenommenen Absorptionssignales berechnete Zeitkonstante, wobei die experimentell gefundene Lorentz-Form der Resonanzlinie zugrunde gelegt wurde.

$\Delta f/f$: Relative Linienverschiebung.

— : Beladungen, die etwa einer statistischen Monoschicht entsprechen.

⁶ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press 1961.

⁷ Z. LUZ u. R. G. SHULMAN, J. Chem. Phys. **43**, 3750 [1965].

⁸ D. MICHEL, Z. Naturforsch. **22 a**, 1751 [1967].

b) Während beim System Wasser/SiO₂ I die gemessenen Linienverschiebungen infolge des Verdünnungseffektes etwa proportional mit wachsender Beladung abnehmen, ist beim System Benzol/SiO₂ I bzw. CD₃-Toluol/SiO₂ I eine Zunahme der Resonanzabweichung mit ansteigendem Bedeckungsgrad zu beobachten, die darauf hindeutet, daß die in der Oberfläche des SiO₂ I vorhandenen paramagnetischen Zentren nicht zur Erklärung der Verschiebungen herangezogen werden können.

2.2. Einfluß der diamagnetischen Suszeptibilität

Das magnetische Feld im Inneren des Probenvolumens beträgt

$$H_i = (1 - \chi) H_0. \quad (3)$$

H_0 bezeichnet dabei die äußere Magnetfeldstärke und χ die diamagnetische Volumenssuszeptibilität der Probe. Der Entmagnetisierungsfaktor κ hängt von der Form der Probe ab. Er beträgt für einen langen Zylinder, dessen Längsachse senkrecht zur Feldrichtung steht, 2π (vgl. z.B. LÖSCHE⁹). Das auf einen einzelnen Kernspin wirkende Feld ergibt sich zu

$$H = H_K + H_F + H_i. \quad (4)$$

H_K liefert den Beitrag einer den Kern umgebenden Kugel, deren Radius groß gegen die Kernabmessung, jedoch klein gegen die Probenabmessung ist. H_F entsteht durch die magnetisierende bzw. entmagnetisierende Wirkung der herausgegriffenen Kugel. Der Anteil H_K verschwindet, wenn sich alle Teilchen in vollkommener Unordnung befinden⁹. Mit

$$H_F = \frac{4}{3}\pi\chi H_i \quad (5)$$

erhält man

$$H = (1 - \frac{2}{3}\pi\chi) H_0. \quad (6)$$

Für den Fall adsorbierter Flüssigkeiten soll eine mittlere Suszeptibilität χ_M angenommen werden, die sich nach dem Wiedemannschen Gesetz berechnen läßt zu

$$\chi_M = p_1 \chi_1 + p_2 \chi_2 + p_3 \chi_3. \quad (7)$$

Die p_i bezeichnen dabei die Volumenanteile der einzelnen Komponenten, und für die χ_i sind die entsprechenden Volumenssuszeptibilitäten einzusetzen.

Aus Gl. (6) und (7) ergibt sich somit für die relative Linienverschiebung

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{H_M - H_{F1}}{H_0} = \frac{2\pi}{3} (\chi_{F1} - \chi_M). \quad (8)$$

Die Symbole der Gl. (8) haben folgende Bedeutung:

χ_{F1} : diamagnetische Volumenssuszeptibilität der Flüssigkeit,

χ_M : diamagnetische Volumenssuszeptibilität des Systems Flüssigkeit/Adsorbens,

H_{F1} : die χ_{F1} entsprechende Feldstärke gemäß Gl. (6),

H_M : die χ_M entsprechende Feldstärke gemäß Gl. (6).

Die Verwendung der angegebenen Gleichungen führt zweifellos nur zu einer groben Abschätzung der Linienverschiebung, weil die Zugrundelegung makroskopischer Größen für das heterogene System Adsorbat/poröser Festkörper sicher nicht exakt ist. Dieselben Schwierigkeiten treten bei entsprechenden dielektrischen Messungen auf (vgl. McINTOSH¹⁰), für deren näherungsweise Auswertung jedoch gleichfalls eine makroskopische Beschreibung erfolgt.

Mit entsprechenden Werten für die Suszeptibilitäten wurden einige Verschiebungen $\Delta f/f$ berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen (vgl. Tab. 1) verglichen. Dabei ergab sich folgendes:

a) Bei einer Bedeckung des Adsorbens SiO₂ I mit etwa einer Monoschicht Wasser ist die experimentell bestimmte relative Verschiebung um 0,53 ppm größer als die mit Hilfe von Gl. (8) berechnete; die Abweichung beim System Cyclohexan/SiO₂ I beträgt dagegen nur 0,24 ppm (bei gleicher Beladung).

b) Die mit Gl. (8) berechneten Linienverschiebungen ergeben eine geringere Beladungsabhängigkeit als die gemessenen Größen.

Beide Resultate weisen darauf hin, daß auch die Änderungen der diamagnetischen Suszeptibilität nicht von entscheidender Bedeutung sind, obwohl sie sicher auftreten.

2.3. Verschiebungen infolge des Relaxationsprozesses

Die theoretische Behandlung der Linienform eines Zweispinsystems ungleicher Spins mit $\gamma_S \gg \gamma_I$ ergibt als Resonanzlinie eine Lorentz-Kurve, deren Resonanzfrequenz jedoch nicht durch die Beziehung

$$\omega_I = -\gamma_I H_0 \quad (9)$$

gegeben wird, sondern es tritt infolge des Relaxationsprozesses noch eine Linienverschiebung Ω auf (vgl. ^{11,3}).

⁹ A. LÖSCHE, Kerninduktion, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

¹⁰ R. McINTOSH et al., Proc. Roy. Soc. London **208**, 292 [1951].

¹¹ D. SAMES, Ann. Phys. Leipzig **15**, 363 [1965].

Für $\omega_S \gg \omega_I$ gilt

$$\frac{\Omega}{\Delta\omega_{1/2}} = \frac{\frac{6\omega_I\tau_c}{1+(\omega_I\tau_c)^2} + \frac{10\omega_S\tau_c}{1+(\omega_S\tau_c)^2}}{16 + \frac{12}{1+(\omega_I\tau_c)^2} + \frac{52}{1+(\omega_S\tau_c)^2}}. \quad (10)$$

τ_c bezeichnet dabei die Korrelationszeit und $\Delta\omega_{1/2}$ die Halbwertsbreite der Resonanzlinie, für die gilt

$$\Delta\omega_{1/2} = 2/T_2. \quad (11)$$

Für den Fall gleicher Spins ergibt sich analog (vgl. z. B. ^{11, 12})

$$\frac{\Omega}{\Delta\omega_{1/2}} = \frac{\frac{\omega_I\tau_c}{1+(\omega_I\tau_c)^2} + \frac{4\omega_I\tau_c}{1+(2\omega_I\tau_c)^2}}{6 + \frac{10}{1+(\omega_I\tau_c)^2} + \frac{4}{1+(2\omega_I\tau_c)^2}}. \quad (12)$$

Es läßt sich in beiden Fällen leicht abschätzen, daß die Linienverschiebungen maximal nur etwa 10% der Linienbreiten betragen, so daß auch damit keine Deutung der experimentell ermittelten Resonanzabweichungen erfolgen kann.

2.4. Einfluß von Bindungs- und Adsorptionseffekten

Der Untersuchung dieses Einflusses dienten die Vergleichsmessungen der Verschiebungen $\Delta f/f$ an den Systemen Cyclohexan/SiO₂ I, Benzol/SiO₂ I und Wasser/SiO₂ I bei jeweils gleichem Bedeckungsgrad der Adsorbentien (ca. eine Monoschicht). Erwartet wurde dabei eine Zunahme der Frequenzabweichung in der Reihenfolge der angegebenen Adsorbate wegen des unterschiedlichen Charakters der Moleküle. Im Falle der Wasseradsorption liegt eine ausgesprochen spezifische Wechselwirkung der H₂O-Moleküle mit den Hydroxylgruppen der Adsorbensoberfläche (Wasserstoffbrückenbindung) vor. Die Cyclohexanmoleküle dagegen sind unpolar, und eine Wechselwirkung ergibt sich auf Grund von Induktions- und Dispersionskräften. Sie ist im Vergleich zur dipolaren Wechselwirkung wesentlich geringer.

Eine mittlere Abweichung sollte sich bei Benzol ergeben, das mittels seiner π -Elektronen gleichfalls Wasserstoffbrückenbindungen mit Oberflächenhydroxylgruppen eingeht. Diese unterschiedlichen Bindungen der Moleküle an die Oberfläche sind infrarotspektroskopisch schon wiederholt untersucht worden; sie finden u. a. Ausdruck in den Absorptionsbandenverschiebungen der gestörten Oberflächenhydroxylgruppen. Die Abweichungen gegenüber den Hydroxylgruppen des unbeladenen Adsorbens ver-

laufen in Richtung niedrigerer Wellenzahlen und nehmen in der Reihenfolge der Adsorbate Wasser, Benzol, Cyclohexan ab (vgl. z. B. FILIMONOV ¹³).

Die eigenen Kernresonanzuntersuchungen sind mit den angegebenen Resultaten nur z. Tl. in Übereinstimmung (Tab. 1). Im Vergleich zur Resonanzfrequenz der freien Flüssigkeit zeigte Cyclohexan im adsorbierten Zustand wie erwartet eine geringere Verschiebung als Wasser. Noch kleinere Werte wurden jedoch im Falle der Benzoladsorption gefunden.

Zur Deutung dieses Sachverhaltes und der gleichfalls noch nicht erklärten Beladungsabhängigkeit der Verschiebung $\Delta f/f$ bei den Systemen C₆H₆/SiO₂ I bzw. CD₃C₆H₅/SiO₂ I muß der für aromatische Systeme typische Ringstromeffekt betrachtet werden. Im Mittel liegen bekanntlich die Resonanzlinien von Wasserstoffatomen aromatischer Ringe um 1–2 ppm niedriger als diejenigen von Wasserstoffatomen an Äthylendoppelbindungen. Verdünnt man Benzol mit Cyclohexan, wird die Resonanzfrequenz des Benzols nach noch tieferem Feld verschoben, da durch die C₆H₁₂-Moleküle der Abstand zwischen den Benzolringen vergrößert und damit deren gegenseitige Wechselwirkung vermindert wird. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen reinem Benzol und dem isolierten Benzolmolekül beträgt nach Korrektur der unterschiedlichen Volumenssuszeptibilitäten etwa 0,7 ppm ¹⁴.

Damit kann eine Deutung der am System Benzol/SiO₂ I erhaltenen Ergebnisse erfolgen. Bei niedrigen Beladungen, bei denen noch keine Kapillarkondensation vorliegt (<200 mg/g), werden die Moleküle nur in einer Schicht adsorbiert vorliegen und sich wenig beeinflussen. Dadurch wirkt einer Verschiebung der Resonanzlinie nach höherem Feld (infolge einer Bindung an die Adsorbensoberfläche), die größer sein sollte als die bei der Cyclohexanadsorption, eine Verschiebung nach tieferem Feld, bedingt durch den Ringstromeffekt, entgegen. Mit wachsendem Bedeckungsgrad, d. h. mit einsetzender Kapillarkondensation, wird die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle größer, was zu einer Abschwächung dieses Effektes führt. Es verringert sich zwar gleichzeitig die Verschiebung nach höherem Feld wegen des Verdünnungseffektes, die Nettoabweichung bleibt aber größer als bei niedrigen Beladungen und nähert sich erst bei sehr großem

¹² H. SCHNEIDER, Dissertation, Leipzig 1964.

¹³ V. N. FILIMONOV, Opt. i Spektroskopia **1**, 490 [1956].

¹⁴ H. SUHR, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1965.

Adsorbatgehalt dem Wert Null. Die Resonanzverschiebungen nach höherem Feld deuten auf eine stärkere Abschirmung der Protonen der adsorbierten Moleküle hin. Eine mögliche Erklärung dieses Effektes besteht in der Annahme einer Überlagerung der Elektronenwolken der Adsorbat- und der Oberflächenatome, die bei der Cyclohexanadsorption offensichtlich sehr schwach ist. Die gemessenen Abweichungen an den Systemen Wasser/SiO₂ lassen sich erklären unter Verwendung eines von O'REILLY u. a.¹⁵ angegebenen Wertes für die Differenz der Resonanzfrequenzen der Hydroxylprotonen eines Silikageles und denen des freien Wasser von (3 ± 2) ppm.

Nimmt man schnellen Austausch der Protonen der in der ersten Monoschicht physikalisch adsorbierten Moleküle mit denen des darüber befindlichen Adsorbates an, läßt sich mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{\Delta f}{f} = p \left(\frac{\Delta f}{f} \right)_M \quad (13)$$

die Beladungsabhängigkeit der Verschiebungen abschätzen. Die Größe p gibt dabei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Protons in der Monoschicht an. Mit einem plausibel erscheinenden Wert von $(\Delta f/f)_M \approx 2$ ppm folgt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten (Tab. 1).

Die Linienverschiebungen hängen also bei den untersuchten Systemen von Bindungs- bzw. Adsorptionseffekten ab und ergeben damit u. U. zusätzliche Informationen, da die Linienbreiten in vielen Fällen durch Proton-Ion-Wechselwirkung bestimmt werden.

3. Inhomogene Linienverbreiterungen

Der aus Tab. 1 ersichtliche Unterschied zwischen T_2 und T_2' (bis $F \approx 12!$) lag in allen Fällen außerhalb der Fehlergrenzen, so daß er genauer untersucht wurde. Dabei konnten folgende Ursachen sofort ausgeschlossen werden:

a) Fehlleitungen: Bei Untersuchungen wäßriger Kobaltnitratlösungen ergab sich im Frequenzbereich 16–60 MHz $T_2 = T_2'$.

b) Unbekannte Frequenzabhängigkeit bei den adsorbierten Proben: T_2 war zwischen 16 und 60 MHz im wesentlichen frequenzunabhängig, wobei galt $T_2^{16} \approx T_2^{60} = T_2'^{60} \cdot F$.

c) Sättigungsverbreiterung: Wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses mußte zwar bei höheren H_1 -Feldern gemessen werden (im Vergleich zur Untersuchung von Flüssigkeiten), es ergaben sich jedoch keine merklichen Linienbreitenänderungen bei verschiedenen H_1 -Feldstärken.

d) Inhomogenität des äußeren Feldes: Dieser Effekt konnte wegen der stark verbreiterten Linien der adsorbierten Moleküle unberücksichtigt bleiben.

Es muß deshalb der Schluß gezogen werden, daß bei Messungen der Linienbreiten adsorbierter Moleküle mit dem stationären NMR-Verfahren eine zusätzliche inhomogene Linienverbreiterung auftritt, während bei Anwendung des Spinechoverfahrens natürlich nur die gesuchte Halbwertsbreite der homogen verbreiterten Linie bestimmt wird. Verursacht wird eine solche inhomogene Linienverbreiterung durch die Heterogenität der Adsorbensoberfläche. KVLIVDSE u. a.^{16, 17} fanden z. B. an der Oberfläche eines Silikageles drei verschiedene OH-Gruppentypen, die zu etwas abweichenden Linienverschiebungen der an ihnen angelagerten Moleküle und damit zu einer Verteilung der Resonanzfrequenzen führen können.

Abb. 1 zeigt den experimentell ermittelten Zusammenhang zwischen der mittleren Linienverschiebung Δf und dem Faktor F . Mit aufgenommen sind dabei Meßwerte, über die an anderer Stelle berichtet wird. Je kleiner die Verschiebung im Vergleich zur Linienbreite ist, desto kleiner ist der auftretende Faktor F ; d. h. man erhält immer dann eine besonders starke inhomogene Verbreiterung, wenn $T_2 \Delta f \gg 1$ wird. Berücksichtigt man, daß in den vorliegenden Fällen die transversale Relaxationszeit T_2 im wesentlichen frequenzunabhängig ist, so folgt, daß die Inhomogenitätsverbreiterung vor allen Dingen bei höheren Frequenzen deutlich zum Ausdruck kommt. Mit Abb. 1 läßt sich auch sofort die Abhängigkeit des Faktors F vom Bedeckungsgrad der Adsorbentien bestimmen. In den Fällen, in denen sowohl die Linienbreite als auch die mittlere Verschiebung infolge des Verdünnungseffektes umgekehrt proportional der Beladung abnimmt, wird der Faktor F unabhängig von der Beladung sein. Für diesen Fall charakteristische Ergebnisse lieferten die Untersuchungen, bei denen Wasser bzw. CD₃OH als Adsorbat dienten (vgl. Tab. 1 bzw. Abb. 2).

¹⁵ D. E. O'REILLY u. H. P. LEFTIN, J. Chem. Phys. **29**, 970 [1958].

¹⁶ V. I. KVLIVDSE, N. M. IJESKAJA, T. S. JEGOROWA, W. F. KISELEV u. N. D. SOKOLOV, Kinetika i Kataliz **3**, 91 [1962].

¹⁷ V. I. KVLIVDSE, Dokl. Akad. Nauk SSSR **157**, 158 [1964].

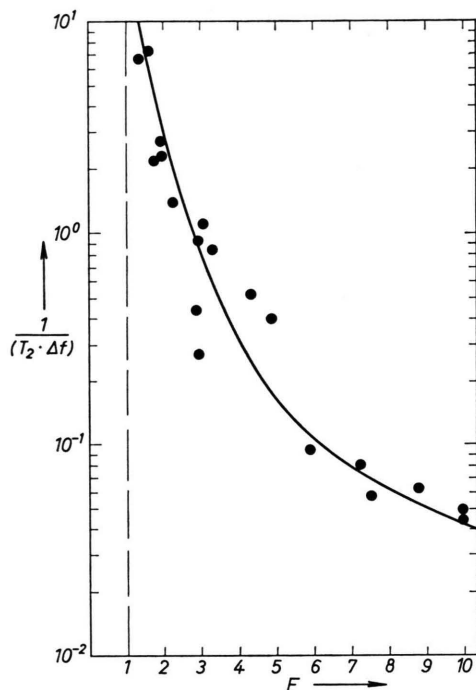


Abb. 1. Zusammenhang des Faktors F mit der Linienverschiebung Δf und der Relaxationszeit T_2 .

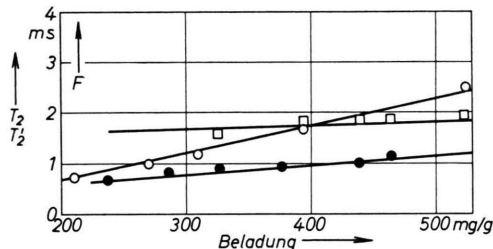


Abb. 2. Beladungsabhängigkeit des Faktors F am System $\text{CD}_3\text{OH}/\text{SiO}_2 \text{ I}$, \square — \square F , \circ — \circ T_2 , \bullet — \bullet T_2' .

Ändern sich die Verschiebung und die Linienbreite in Abhängigkeit von der Beladung dagegen in einem gewissen Bereich in entgegengesetzter Weise, so ist eine Beladungsabhängigkeit des Faktors F sofort verständlich. Ein derartiges Verhalten tritt z. B. bei aromatischen Adsorbaten auf (vgl. Tab. 1 bzw. Abb. 3), wo ein deutliches Anwachsen des Faktors F mit zunehmendem Bedeckungsgrad des Adsorbens zu beobachten ist.

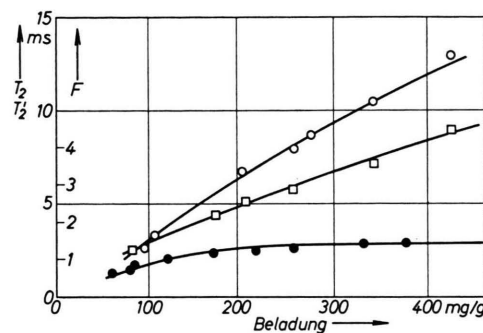


Abb. 3. Beladungsabhängigkeit des Faktors F am System $\text{CD}_3\text{C}_6\text{H}_5/\text{SiO}_2 \text{ I}$, \square — \square F , \circ — \circ T_2 , \bullet — \bullet T_2' .

Zusammenfassend sei gesagt, daß die experimentell bestimmte inhomogene Linienverbreiterung in engem Zusammenhang mit den durch Bindungs- und Adsorptionseffekte verursachten Linienverschiebungen steht und bei der Diskussion der aus Halbwertsbreiten berechneten transversalen Relaxationszeiten adsorbierter Moleküle berücksichtigt werden muß.

Herrn Prof. Dr. H. PFEIFER danke ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen und viele wertvolle Hinweise. Herrn Dr. habil. H. WINKLER gilt mein Dank für nützliche Diskussionen und der Forschungs- und Entwicklungsstelle des VEB Kombinat „Otto Grotewohl“ Böhlen für die finanzielle Förderung der Arbeit.