



Abb. 4. Modell einer Stoßkaskade, schematisch.

α -Zerfall gebildeten Thoron-Kerne (0,1 MeV), dürften sich diese Ergebnisse doch qualitativ auf die Untersuchungen über das ε_R der Radon-Isotope aus festen Stoffen übertragen lassen. Die Deutung der in Abb. 2 wiedergegebenen Versuche wäre dann die folgende.

Die gemessenen Austrittswahrscheinlichkeiten sind nicht bedingt durch Tn-Rückstoßatome (das ε_R liegt vielmehr, wie oben berechnet, unter 0,36% infolge des Packungseffekts). Die hohen Austrittswahrscheinlichkeiten der Edelgasatome beruhen vielmehr auf dem Knock-out-Effekt (ε_{ko}), der die Gitteratome in dem Bereich des Rückstoßtrichters (Länge und Breite von der Größenordnung 100 bzw. 10 Å) momentan in einen quasi-gasförmigen Zustand versetzt. Dabei werden einige Gitteratome tatsächlich von der Oberfläche abgedampft (Knock-out-Koeffizient), während der größte Teil schnell wieder kondensiert. Zuvor kann aber das

Tn-Rückstoßatom vom Endpunkt seiner Bahn (und ggf. – bei sehr hoher Konzentration der Muttersubstanz – auch die im Bereich des Rückstoßkanals befindlichen Thoron-Atome thermischer Energie) herausdiffundieren.

Daß diese Deutung in ² zu Gunsten eines „Verunreinigungseffektes“ aufgegeben wurde, beruhte auf dem gedanklichen Fehler, mit einem Diffusionskoeffizienten in einer Schmelze zu rechnen, statt mit dem *D*-Wert in einem heißen Dampf von $> 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$ (womit natürlich nicht gesagt ist, daß nicht u. U. Verunreinigungen in den Poren einen Einfluß auf das ε_R haben können). Die Riehlsche Vorstellung einer explosiven „Ausspülung“ kommt unserem Knock-out-Modell bereits sehr nahe, nur erübrigt es sich, gasförmige Dissoziationsprodukte (wie z. B. CO₂ bei Karbonaten, H₂O bei Hydroxiden etc.) heranzuziehen, was den Effekt in seiner generellen Bedeutung einschränken würde.

Auch die beobachtete Abhängigkeit des gemessenen ε von der Korngröße (Abb. 2) ist verständlich, da ein ε_{ko} – ebenso wie ε_R – umgekehrt proportional r sein muß. Der für $v_p/v_K < 1$ beobachtete Packungseffekt schließlich erklärt sich dadurch, daß bei diesem Preßdruck die freie Oberfläche, d. h. die Oberfläche, von der Knock-out- und Edelgasatome verdampfen können, durch Abdeckung mit anderen Körnern reduziert wird.

Eine Überprüfung der vielen Versuche, bei denen aus einem gemessenen „ ε_R “ Oberflächen berechnet oder andere Schlüssefolgerungen gezogen wurden, dürfte somit notwendig sein. Zuvor sollte die hier vorgebrachte Hypothese weiter experimentell überprüft werden, z. B. durch die zu erwartende Abhängigkeit des ε_{ko} von der Thoron-Konzentration des Festkörpers, und eine quantitative Beziehung für ε_{ko} ermittelt werden.

Über den Multiplett-Effekt bei der dynamischen Kernpolarisation an ¹³C in rotierenden Methylgruppen

WOLFGANG BUCHNER *

Max-Planck-Institut, Abteilung für Molekulare Physik
Heidelberg

(Z. Naturforsch. 26 a, 775—776 [1971]; eingegangen am 3. März 1971)

In einer früheren Arbeit¹ wurde die Beobachtung beschrieben, daß bei der dynamischen Kernpolarisation von α -¹³C-Toluol, in dem ein freies Radikal (p-Cl-BPA) gelöst ist, die inneren Linien des ¹³C-Quartetts der Methylgruppe eine stärker negative Polarisation zeigen als die äußeren. Die beobachtete Abhängigkeit von der Radikalkonzentration läßt darauf schließen, daß dieses Ergebnis auf dem 3-Spin-Effekt² beruht. Im einzelnen

Sonderdruckanforderungen an Sekretariat, Max-Planck-Institut, Abteilung Molekulare Physik, D-6900 Heidelberg,
Jahnstraße 29.

* Jetzige Adresse: AEG-Telefunken, 715 Backnang, Gerberstraße 34.

geht die Theorie¹ davon aus, daß wegen der schnellen Rotation der Methylgruppe die Wirkung der drei Protonen auf die Relaxation des α -¹³C-Kernes durch diejenige eines einzigen, auf der Achse befindlichen Spins I_1 ersetzt werden kann, für den die quantenmechanische Addition der drei Protonenspins die Werte 3/2 (Quartett) bzw. 1/2 (Dublett) ergibt. Nun ist sowohl die Polarisation der Spins I_1 als auch der Anteil der longitudinalen ¹³C-Relaxationsrate, der auf der Wechselwirkung mit I_1 beruht, proportional zu $I_1(I_1+1)$, woraus sich¹ die beobachtete unterschiedliche Polarisation der inneren und äußeren Linien ergibt. Die Theorie ließ also erwarten, daß es sich hierbei um eine allgemeine Erscheinung rasch rotierender Methyl- (und möglicherweise anderer) Gruppen handelt.

In der vorliegenden Arbeit wird die experimentelle Untersuchung des Effektes auf die Xylole und Mesitylen ausgedehnt. Diese Substanzen standen nur mit

¹ W. BUCHNER u. B. EMMERICH, J. Mag. Res. 4, 90 [1971].

² K. H. HAUSSER u. D. STEHLIK, Adv. Mag. Resonance 3, 79 [1968], J. WAUGH, ed., Academic Press, New York 1968.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

natürlichem Isotopenverhältnis zur Verfügung, und die Empfindlichkeit unseres Spektrometers (^{13}C -Resonanzfrequenz ca. 9,3 MHz) reichte zur Beobachtung der unverstärkten ^{13}C -Linien der Methylgruppen nicht aus. Um eine hohe Sättigung der ESR zu erzielen, wurde daher ein Leistungsklystron (Elliot Type 1 FK 12) verwendet, das etwa 6 W Dauerleistung abgibt. Damit ergeben sich folgende besonderen experimentellen Schwierigkeiten. Erstens läßt sich der Sättigungsparameter wegen der Erwärmung durch dielektrische Verluste nur gleichzeitig mit der Probentemperatur verändern. Zweitens aber führt die örtlich verschiedene Erwärmung der Probe zu Dichtegradienten und Konvektionsströmung, was eine Nullpunkts-Instabilität des Kernresonanzspektrometers zur Folge hat, deren Amplitude ein Vielfaches der zu beobachtenden Signale betragen kann. Die Lösung dieses Problems liegt im Prinzip darin, die Mikrowellen der Probe so zuzuführen, daß der Temperaturgradient von unten nach oben stets positiv ist, wodurch die Konvektion vermieden werden kann.

Wegen der genannten experimentellen Schwierigkeiten konnten aus diesen Experimenten nur qualitative Ergebnisse erhalten werden. Wir beginnen mit o-Xylo, das aus der Reihe der übrigen untersuchten Substanzen herausfällt: An zwei Proben der Radikalkonzentrationen $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l und $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l ließ sich mit den zur Verfügung stehenden Mitteln keinerlei Multiplett-Effekt feststellen, sondern das je nach eingestrahlter Leistung mehr oder weniger verstärkte Quartett zeigte die normalen relativen Intensitäten. Dies ist verständlich, da die beiden zueinander orthoständigen Methylgruppen sich gegenseitig so sehr in der Rotation behindern, daß diese zu langsam wird, um die Wirkung der drei Protonenspins auf die ^{13}C -Relaxation durch einen resultierenden, auf der Achse befindlichen Spin

zu beschreiben. Im Gegensatz hierzu zeigen Mesitylen sowie m- und p-Xylo den Multiplett-Effekt prinzipiell in derselben Weise wie Toluol, wobei lediglich wegen der höheren Viskosität die Umkehr der mittleren Linien erst bei höherer Temperatur erfolgt. Allgemein wird eine negative Polarisation, die zunächst bei den inneren, dann auch bei den äußeren Linien auftritt (letzteres nur an Toluol¹ beobachtet), durch folgende Faktoren begünstigt: Hohe Radikalkonzentration, niedrige Viskosität, hohe Temperatur und tiefes Feld^{1, 3}. Diese erhöhen den Einfluß der direkten dipolaren Kopplung zwischen ^{13}C und ungepaartem Elektron gegenüber der skalaren Kopplung bzw. dem Einfluß der Protonen-

spins. Einen weiteren wichtigen „Parameter“ haben wir noch nicht variiert: Das verwendete freie Radikal. Es ist bekannt⁴, daß das Verhältnis von skalarer zu dipolarer Kopplung stark vom Radikal abhängt, und daß p-Cl-BPA verglichen mit anderen Radikalen einen hohen Anteil skalarer Kopplung zeigt. Es erscheint somit nicht aussichtslos, zu versuchen, ob sich der Multiplett-Effekt bei Verwendung eines geeigneten Radikals in dem mit Hilfe kommerzieller Spektrometer besser zugänglichen Feld von etwa 21 kg³ beobachten läßt.

Unsere Ergebnisse bestätigen den in¹ erstmalig beschriebenen und theoretisch erklärten Multiplett-Effekt und seine Deutung. Insbesondere beweist das Gegenbeispiel des o-Xylols die Notwendigkeit der schnellen Methylgruppen-Rotation für das Auftreten des Effekts und zeigt, wie dieser Einblick in die molekulare Bewegung geben kann.

³ H. BRUNNER, W. BUCHNER, B. EMMERICH u. K. H. HAUSSER, Proc. XVI. Coll. Ampère, Bukarest 1970.

⁴ E. H. POINDEXTER, J. R. STEWART u. P. J. CAPLAN, J. Chem. Phys. **47**, 2862 [1967]. — J. A. POTENZA u. E. D. POINDEXTER, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6309 [1968].

Ein Experiment zur retrograden Bewegung von Lichtbögen

KLAUS BARTELS *

I. Physikalisches Institut der RWTH Aachen

(Z. Naturforsch. **26 a**, 776—778 [1971]; eingeg. am 23. Dezember 1970)

Eine elektrische Bogenentladung bewegt sich in einem transversalen magnetischen Feld senkrecht zu diesem Feld und zur Stromrichtung. Im allgemeinen erfolgt diese Bewegung im Sinne der Ampereschen Regel, bei niedrigem Druck jedoch kann sich der Bogen in entgegengesetzter, „retrograder“ Richtung bewegen.

Zur Deutung dieser retrograden Bewegung eines freibrennenden Lichtbogens wurde eine Reihe von Hy-

pothesen¹ aufgestellt, die auf dem Verhalten der kathodischen Entladungsteile bei erniedrigtem Druck beruhen. Hiervon abweichend ziehen neuere Untersuchungen² den Effekt des magnetischen Pumpens³ in der Bogensäule zur Erklärung der retrograden Bewegung heran. In dieser Arbeit wird eine experimentelle Anordnung angegeben, die einen Einfluß der Elektroden auf die Bewegung der Bogensäule ausschließt, so daß eine direkte experimentelle Aussage zu der Frage möglich wird, ob Effekte an den Elektroden oder in der Bogensäule die retrograde Bewegung verursachen.

Hierzu wird die Bewegung einer freibrennenden Bogensäule in einem oszillierenden transversalen Magnetfeld

$$B(t) = B_0 \cdot \sin(2\pi\nu t) \quad (1)$$

¹ W. H. DE MENT, Thesis, NBS-Report AD 652482 [1967].

² H. O. SCHRADE, Aerospace Res. Lab. Report ARL-67-0119 [1967].

* Eine Übersicht findet man in A. EIDINGER u. W. RIEDER, Arch. Elektrotechnik **43**, 94 [1957].