3. Ein Wolfram-Einkristall wird auf 78 °K gekühlt und mit Kr-85 beschossen (Strahlrichtung in diesen und den folgenden Versuchen wieder 7,5° aus $\langle 111 \rangle$). Nach Aufwärmen auf Zimmertemperatur erhalten wir das Reichweiteprofil Kurve 3. Der supertail ist stark ausgeprägt.

4. Ein Wolfram-Einkristall wurde auf 78 °K gekühlt, mit Kr-85 beschossen und anschließend mit einer hohen Dosis von 50 keV-He⁺-Ionen bestrahlt (Dosis $1,3 \cdot 10^{16}/\text{cm}^2$). Nach dem Aufwärmen auf Zimmertemperatur wurde das Profil Kurve 4 erhalten. Der Anteil der Kr-85-Ionen im supertail hat deutlich abgenommen.

5. Der Versuch 4 wurde mit der 2,5fachen He⁺-Dosis wiederholt: Kurve 5. Der letzte Meßpunkt bei 7500 Å ist wegen des geringen Kr-85-Gehaltes bereits unsicher; in größeren Tiefen ließ sich kaum noch Kr-85 nachweisen.

Aus diesen Ergebnissen darf geschlossen werden: Der supertail bildet sich bei 78 °K erst nach der Bestrahlung aus, während der Aufwärmung auf Zimmertemperatur. Er kommt durch die Diffusion von rund 10⁻²% der eingeschossenen Kr-Ionen zustande. Aus

den Versuchen bei 78 °K und Zimmertemperatur kann die Aktivierungsenergie der Diffusion abgeschätzt werden. Für $D = D_0 \cdot \exp \{ -Q/(RT) \}$ wird mit $D_0 = 0,1 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (Versuchszeit rund 10⁵ sec) die Aktivierungsenergie im Intervall $0,3 < Q < 0,8 \text{ eV}$ liegen. Dieser relativ niedrige Wert von Q spricht dafür, daß die diffundierenden Kr-85-Atome sich auf Zwischengitterplätzen befinden. Durch den He⁺-Beschuß werden Senken erzeugt, in denen bei der nachträglichen Diffusion ein großer Teil der Kr-Atome eingefangen und immobilisiert wird. Die Zunahme des supertail-Anteils bei Einschluß in $\langle 111 \rangle$ (Kurve 2) ist gleichzeitig ein Hinweis, daß die infolge der Lenkung durch die parallel zum Strahl liegenden Atomreihen tief (um 1000 Å) ins Gitter eindringenden Ionen nach der Abbremsung zumindest teilweise als Zwischengitteratome liegen bleiben.

Anmerkung bei der Korrektur: J. A. DAVIES (Chalk River, Ontario, Canada) hat durch Variation der Einschlußrichtung die *isotope* Verteilung der Atome im supertail nachgewiesen. Auch dieser Befund deutet auf eine Diffusionsausbreitung hin. (Private Mitteilung; Veröffentlichung in Phys. Rev. vorgesehen.)

Einfluß von paramagnetischen Verunreinigungen auf die kernmagnetischen Relaxationszeiten von adsorbiertem Wasser

D. MICHEL

Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. 21 a, 366—368 [1966]; eingeg. am 12. Februar 1966)

Um den Unterschied zwischen dem gemessenen und dem mit den Formeln der dipolaren Proton-Proton-Wechselwirkung zwischen zwei gleichen Spins bei isotroper Bewegung¹ berechneten Verhältnis T_1/T_2 der kernmagnetischen Protonenrelaxationszeiten des adsorbierten Wassers zu deuten, werden unterschiedliche Annahmen gemacht. WINKLER² führt das um eine Größenordnung zu kleine Verhältnis $(T_1/T_2)_{\text{expt.}}$ (vgl. auch Tab. 2) darauf zurück, daß die longitudinale Relaxationszeit hauptsächlich durch eine Wechselwirkung mit paramagnetischen Verunreinigungen bestimmt wird, während die transversale Relaxation im wesentlichen durch die Proton-Proton-Wechselwirkung verursacht werden soll. WOESSNER und ZIMMERMAN³ erklären dagegen den gleichen Effekt durch eine anisotrope Bewegung der adsorbierten Moleküle bei ausschließlicher Proton-Proton-Wechselwirkung.

Zur Klärung dieser Frage wurden die Protonenrelaxationszeiten an Gemischen aus H₂O und D₂O, die an verschiedenen Adsorbentien sorbiert sind, in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis, aber bei gleicher Gesamtbeladung gemessen. Dabei handelt es sich um

Al₂O₃ (wasserfrei reinst, Charge 744843, paramagnetische Verunreinigungen: Fe < 0,01%) und SiO₂ I (aktiv, standard. nach Spengler, Charge 813514, paramagnetische Verunreinigungen: Fe < 0,1%, Cu und V spektralanalytisch) der Fa. E. Merck, Darmstadt, sowie um ein sehr sauberes, durch Hydrolyse von SiCl₄ hergestelltes SiO₂ II⁴. Daten zur Struktur dieser Materialien sind in der Tab. 1 dargestellt.

An der z. B. in⁵ beschriebenen Apparatur wurden die Relaxationszeiten T_1 aus dem Verlauf der freien Induktion nach einer $\pi/2 - \pi/2$ -Impulsfolge und T_2 aus dem Abfall einer Echo-Serie nach CARR und PURCELL bestimmt. Bei schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis wurde die transversale Relaxationszeit außerdem an einem Spektrometer mit digitaler Anzeige⁶ gemessen.

	$S [\text{m}^2/\text{g}]$	$V [\text{cm}^3/\text{g}]$	Porenradienverteilung
Al ₂ O ₃ ⁷	98	0,222	breites Max. bei $r = 30 \text{ Å}$ (Halbwertsbreite 33 Å)
SiO ₂ I	≈ 530	0,767	Max. bei $2r = 55 \text{ Å}$ $V_m \approx 0,106 \text{ cm}^3/\text{g}$
SiO ₂ II	≈ 600	0,747	Hauptmax. bei $2r = 80 \text{ Å}$ Nebenmax. bei $2r = 35 \text{ Å}$ $V_m \approx 0,118 \text{ cm}^3/\text{g}$

Tab. 1. Daten zur Struktur. S = spezifische Oberfläche, V = Gesamtmikroporenvolumen mit $2r \lesssim 500 \text{ Å}$ (aus N₂-Isotherme), V_m = Mikroporenvolumen mit $2r \lesssim 10 \text{ Å}$, r = Porenradius.

¹ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford 1961, Kap. VIII.

² H. WINKLER, Z. Naturforsch. 16 a, 780 [1961].

³ D. E. WOESSNER u. J. R. ZIMMERMAN, J. Phys. Chem. 67, 1590 [1963].

⁴ R. K. ILER, The Colloid Chemistry of Silica and the Silicates, Cornell University Press, New York 1955.

⁵ H. PFEIFER, in A. LÖSCHE u. W. SCHÜTZ, Hochfrequenz-Spektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin 1961.

⁶ D. FENZKE, Phys. Letters 13, 215 [1964].

⁷ G. EBERT, Dissertation, Leipzig 1959.

In freien, nicht adsorbierten $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ -Gemischen wächst die longitudinale Relaxationszeit T_1 der Protonen mit zunehmender Konzentration β von D_2O in H_2O gemäß

$$T_1^{-1} = T_{1W}^{-1} \cdot \eta(\beta - 1 + \beta R) \quad (1)$$

an⁸, wobei T_{1W} die Relaxationszeit im reinen Wasser, η das Verhältnis der Viskositäten des Gemisches zu der des H_2O und $R=0,042$ eine Konstante bezeichnet. Bei der transversalen Relaxationszeit sind die Verhältnisse ähnlich, jedoch spielt hier noch die skalare Wechselwirkung zwischen den Protonen und den Deuteronen eine Rolle⁹.

Beispielsweise ergibt sich

$$[T_2(\beta=0,75)]/[T_2(\beta=0)] \approx 2 \quad (2)$$

und nach Gl. (1)

$$[T_1(\beta=0,75)]/[T_1(\beta=0)] \approx 3. \quad (3)$$

Falls bei den Adsorbentien (vgl. Tab. 1) die Protonenrelaxation durch eine Proton-Proton-Wechselwirkung verursacht wird, erwarten wir eine Vergrößerung der Relaxationszeiten mit wachsendem Wert von β .

Wenn man annimmt, daß sich die isotope Zusammensetzung in der Hydrathülle eines paramagnetischen Ions nicht von der des freien Wassers unterscheidet und alle für die Wechselwirkung zwischen den Protonen und dem paramagnetischen Ion charakteristischen Korrelationszeiten konzentrationsunabhängig sind, dann sollten die Protonenrelaxationszeiten unabhängig vom Mischungsverhältnis sein (vgl. z. B. SPRINZ¹⁰). Dies wurde experimentell für Al_2O_3 und SiO_2 I gefunden.

Abb. 1. Abhängigkeit der longitudinalen Protonenrelaxationszeit vom $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnis (21°C , $\nu=16$ MHz) a) 150 mg Wasser pro 1 g Al_2O_3 , b) 600 mg Wasser pro 1 g SiO_2 I. Das gleiche Verhalten der Relaxationszeiten zeigt sich auch bei anderen Beladungen.

Wie die Abb. 1 und 2 zeigen, bleiben die Relaxationszeiten T_1 und T_2 mit zunehmender Verdünnung innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Die Unabhängigkeit

Abb. 2. Abhängigkeit der transversalen Protonenrelaxationszeit vom $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnis (Bezeichnungen vgl. Abb. 1).

der T_1 -Werte vom Mischungsverhältnis stimmt mit den Vorstellungen von WINKLER² überein, daß die longitudinale Relaxation maßgeblich durch die Wechselwirkung zwischen Protonen und paramagnetischen Ionen bestimmt wird. Dagegen läßt sich das Verhalten von T_2 weder mit den Vorstellungen von WINKLER² noch von WOESSNER und ZIMMERMAN³ erklären, und man muß annehmen, daß auch T_2 hauptsächlich durch eine Wechselwirkung mit paramagnetischen Verunreinigungen bestimmt wird. Es gelang aber weder am beladenen noch am unbeladenen Adsorbens, diese paramagnetischen Zentren mit Hilfe eines ESR-Spektrometers hoher Empfindlichkeit (10^{11} Spins/Gauß, X-Band) bei Zimmertemperatur nachzuweisen. Dies ist ein Beweis dafür, daß die kernmagnetische Resonanz unter Um-

Abb. 3. Abhängigkeit der longitudinalen Protonenrelaxationszeit vom Mischungsverhältnis bei der Adsorption des Wassers an SiO_2 II (21°C , $\nu=16$ MHz, 600 mg/g SiO_2 II): O = expt. Werte, + = berech. nach Gl. (1).

⁸ A. ABRAGAM¹, S. 328.

⁹ W. LOHMANN, Dissertation, Leipzig 1966.

¹⁰ H. SPRINZ, Z. Naturforsch. **19a**, 1243 [1964].

Abb. 4. Abhängigkeit der transversalen Relaxationszeit vom Mischungsverhältnis bei der Adsorption an SiO_2 II (vgl. Abb. 3): $\circ$ =expt. Werte, $+$ =berech. nach Gl. (2).

ständen empfindlicher auf paramagnetische Zentren reagiert als die elektronenparamagnetische Resonanz selbst. Völlig andere Resultate für die Protonenrelaxationszeiten T_1 und T_2 von H_2O - D_2O -Gemischen ergeben sich bei Adsorption am SiO_2 II, wie man aus den Abb. 3 und 4 erkennt. Der Anstieg der Geraden der T_2 -Werte in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis β stimmt mit der Gl. (2) überein. Die Zunahme der T_1 -

Werte ist aber geringer als nach Gl. (1) erwartet wird. Außerdem ist, wie man aus der Tab. 2 erkennt, das Verhältnis $(T_1/T_2)_{\text{expt.}}$ sogar größer als bei der Annahme der Proton-Proton-Wechselwirkung und einer isotropen Bewegung mit einer Korrelationszeit τ_c . Diese Vergrößerung des T_1/T_2 -Verhältnisses kann z. B. dann auftreten, wenn es eine Verteilung von Korrelationszeiten in der Probe gibt^{11, 12}. Zur Klärung dieses Sachverhaltes und der noch immer zu geringen Zunahme der T_1 -Werte mit der Verdünnung sind noch weitere Untersuchungen im Gange.

System	Zitat	T_1/T_2 expt.	T_1/T_2 berechn.	τ_c aus T_2 berechn.
$\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	2, *	12	100	10^{-7} s
$\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ **	3	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^{-7}$ s
$\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ I	*	5	34	$6 \cdot 10^{-8}$ s
$\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ II	*	170	25	$5 \cdot 10^{-8}$ s

* Eigene Messungen.

** Diese Absolutwerte von $(T_1/T_2)_{\text{expt.}}$ sind mit den anderen nicht vergleichbar, da sie einer geringeren Adsorbatmenge ($\Theta=1/3$) entsprechen.

Tab. 2. T_1/T_2 -Verhältnis bei einer Monoschichtbeladung ($\Theta=1$) von Wasser an verschiedenen Adsorbentien.

Herrn Prof. Dr. PFEIFER danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Hinweise. Herrn Dr. WINKLER danke ich für Diskussionen.

¹¹ A. ODAJIMA, Suppl. Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) **10**, 142 [1959].

¹² H. A. RESING, J. Chem. Phys. **43**, 669 [1965].

BERICHTIGUNGEN

Zu A. MÜLLER und B. KREBS, Infrarotspektren von Ammonium- und Thallium(I)-pertechnetat, Z. Naturforsch. **20 a**, 967 [1965].

In der Überschrift muß es statt „Pertechnat“ heißen: „Pertechnetat“.

Auf Seite 967 (linke Spalte) muß statt „Nujol-Suspensionen und KBr-Preßlinge“ nur „Nujol-Suspensionen“, auf Seite 968 (linke Spalte, 5. Zeile von unten) statt „ ν^2/ν^4 “ „ ν_2/ν_4 “ und in Tabelle 1 für TiTeO_4 „ $\nu_3=900$ (Sch), 875 (st), 860 (Sch)“ statt „ $\nu_3=918$ (Sch), 905 (Sch), 880 (st)“ stehen.

Vgl. eine ausführliche Arbeit über IR-Spektren kristalliner Permanganate, Pertechnetate und Perrhenate: A. MÜLLER und B. KREBS, Z. Naturforsch. **21 b**, 3 [1966].

Zu B. KREBS und A. MÜLLER, Kraftkonstanten des Trithiocarbonat-Ions, Z. Naturforsch. **20 a**, 1124 [1965].

Auf Seite 1126 (linke Spalte oben) sind f_{ra} und f'_{ra} zu vertauschen.

Auf Seite 1127 (linke Spalte, 3. Zeile von unten) muß es statt „Atomgewicht“ heißen: „Ordnungszahl“.

Zu B. KOCKEL, Eine Berechnung des Methanmoleküls II, Band **20 a**, 1472 [1965].

Auf S. 1475, rechte Spalte, Abschnitt III, muß der Schlußsatz lauten: „Man findet die Werte der Tab. 1.“