

Über die KMR-Spektren adsorbierter Moleküle

III. Mitteilung*

Von

G. KARAGOUNIS und C. I. STASSINOPOULOS

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der „Hellenic Research Foundation“
Basileos Konstantinou Av. 48, Athen, Griechenland

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 19. März 1970)

Es wird an Hand der KMR-Spektren von Äthyläther adsorbiert an LiF und von Essigsäure adsorbiert an SiO_2 gezeigt, daß die Protonensignale der Adsorbte bis zur verfügbaren Feldstärke von 0,5 mG für das H_1 -Feld keinerlei Sättigungserscheinungen zeigen, sofern sie die monomolekulare Belegung nicht überschreiten. Die Anteile hingegen, welche zu den mehrfachen Molekülschichten gehören, zeigen Sättigungserscheinung wie die Flüssigkeiten. Hierauf wird ein experimentelles Kriterium für monomolekular adsorbierte Schichten gegründet. Es gelingt in eindeutiger Weise, die durch die Adsorption an der LiF -Oberfläche bedingte Verschiebung des chemical shifts des Äthyläthers zu beobachten. Sie beträgt 151 Hz nach kleineren Feldstärken. Es werden die KMR-Spektren der Essigsäure, adsorbiert an SiO_2 , unter verschiedenen Bedingungen von Belegungsdichte und Temperatur untersucht und diskutiert.

Die bisherigen Erfahrungen mit KMR-Spektren adsorbierter Moleküle zeigen¹⁻¹⁰, daß die Feldwirkung der Unterlage sehr stark ist, so daß die Protonenpeaks große Verbreiterung erfahren. Dieses hat

* I. Mitteilung: G. KARAGOUNIS, *Nature* [London] **201** (1964) 604. — II. Mitteilung: G. KARAGOUNIS und M. GUTEROD, *Praktika Akad. Athenon* **41** (1967).

¹ J. R. ZIMMERMAN, B. G. HOLMES und J. A. LASATER, *J. physic. Chem.* **60** (1956) 1157.

² D. E. O REILLY, *Advances in Catalysis XII* (1960) 31.

³ G. KARAGOUNIS, *Nature* [London] **201** (1964) 604.

⁴ W. S. BREY, JR., und K. D. LAWSON, *J. physic. Chem.* **68** (1964) 1474.

⁵ H. A. RESING, J. K. THOMPSON und J. J. KREBS, *J. physic. Chem.* **68** (1964) 1621; *J. chem. Physics* **43** (1965) 3853.

⁶ G. KARAGOUNIS und M. GUTEROD, *Praktika Akad. Athenon* **41** (1967).

⁷ E. G. DEBOUANE, *Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique* **54** (1968) 1341; *Bull. Soc. chim. Belgique* **78** (1969) I, II, III, 89.

ein Verwaschen der Feinstruktur der Spektren zur Folge, wozu aber auch die Inhomogenisierung des magnetischen Feldes durch die fein verteilte feste Substanz bedeutend beiträgt. In dem Bestreben, die Wechselwirkung zwischen fester Unterlage und der adsorbierten Substanz möglichst klein zu halten, haben wir als Untersuchungssystem den leicht flüchtigen Äthyläther, adsorbiert an LiF , untersucht.

Äthyläther auf LiF

Die Wahl des LiF als adsorbierende Oberfläche geschah deshalb, weil, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, das elektrostatische Feld der LiF -Oberfläche sehr rasch mit der Entfernung von der Oberfläche abfällt. Bei einer Vergrößerung des Oberflächenabstandes von der einen Moleküllage zur nächst höheren vermindert sich die Feldstärke um ca. 4 Zehnerpotenzen. Der Berechnung dieser Kurve lag die Formel von E. HÜCKEL¹¹ zugrunde

$$F = 2\pi \cdot 16 \frac{e}{a^2} e^{-2\pi\sqrt{2} \frac{r}{a}},$$

worin r den senkrechten Abstand von der Oberfläche und a die Gitterkonstante des LiF bedeuten.

Die KMR-Spektren von Äthyläther auf LiF , wozu ein Präparat der spez. Oberfläche von 29 m²/g benutzt wurde, zeigen einige Besonderheiten, welche besprochen werden sollen. Bei einer Belegungsdichte von ca. vier Moleküllagen ($n = 4$) werden zwei Banden f und g ohne Feinstruktur mit den Halbwertsbreiten $(H_{1/2})_f = 28$ und $(H_{1/2})_g = 22$ Hertz beobachtet, deren Abstand 135 Hz beträgt, (Abb. 2). Sie werden der CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppe des Äthyläthers zugeschrieben, zumal der genannte Abstand mit dem im flüssigen Äther (137 Hz) übereinstimmt. Hierzu muß man das Spektrum des flüssigen Äthers ohne Drehung der Röhren aufnehmen, um bei jedem Peak den Schwerpunkt der Adsorption ohne Feinstruktur zu erhalten. Unterhalb dieser Banden wird eine breite Absorption (m) mit einer Halbwertsbreite von 313 Hz registriert, deren Maximum gegenüber dem Schwerpunkt der beiden genannten Banden um 151 Hz nach kleineren Feldstärken verschoben ist. Durch vorsichtiges Abpumpen

⁸ J. H. PICKETT und L. B. ROGERS, *Analyt. Chem.* **39** (1967) 1872.

⁹ D. GESCHKE, *Z. Naturforsch.* **23a** (1968) 689.

¹⁰ G. M. MUHA und D. J. C. YATES, *J. chem. Physics* **49** (1968) 5073.

¹¹ E. HÜCKEL, *Adsorption und Kapillarkondensation*, S. 126, Leipzig 1928.

des Äthers, so daß die verbleibende Äthermenge einer monomolekularen Belegung auf der LiF -Oberfläche entspricht, verschwinden die beiden Banden (f) und (g), und es bleibt nur die breite Absorption (m) zurück. Diese läßt sich durch starkes Abpumpen des Äthers bei einer Temperatur von 250° ebenfalls zum Verschwinden bringen (Spektrum C). Die in Abb. 2 abgebildeten Spektren wurden durch Summation mit einem Time Averaging Computer* aufgenommen,

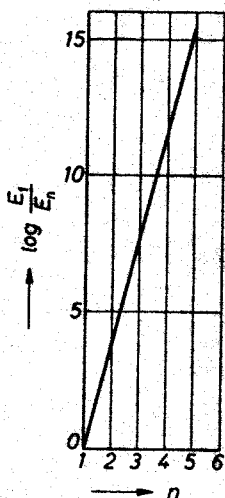


Abb. 1

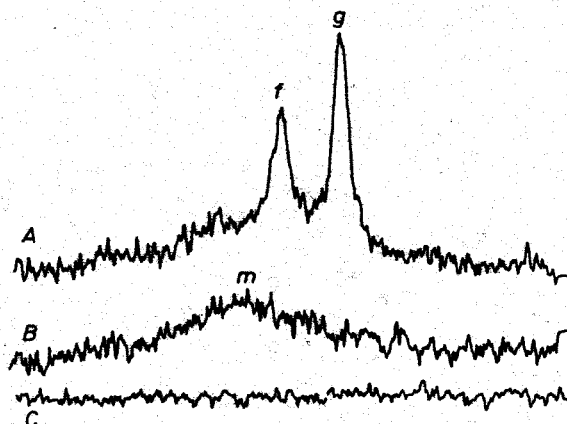


Abb. 2

Abb. 1. Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke vom senkrechten Abstand von einer LiF -Kristalloberfläche. Der Abstand ist in Anzahlen von Moleküllagen ausgedrückt

Abb. 2. KMR-Spektren von Äthyläther adsorbiert an LiF . Spektrum A circa 4 Moleküllagen, B monomolekulare Belegung, C reine LiF -Oberfläche

da die Substanzmenge bei der LiF -Oberfläche von $29 \text{ m}^2/\text{g}$ und den wenigen Moleküllagen des Adsorbierten zu gering ist, um bei einem einzigen Durchgang registriert zu werden. Wir schreiben die breite Absorptionsbande (m) der ersten, festhaftenden Molekülschicht des Äthyläthers zu, da sie durch die Behinderung der Molekülbeweglichkeit stark verbreitert ist. Die schärferen Banden (f) und (g) im Spektrum A kommen der zweiten und den höheren Absorptionsschichten zu, bei welchen die Moleküle wegen der sehr geringeren Feldwirkung

* C 1024 Varian AG.

der Salzoberfläche (vgl. Abb. 1) bereits die Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle besitzen. Die CH_2 - und CH_3 -Signale können hier getrennt beobachtet werden.

Wir konnten durch Sättigungsversuche zeigen, daß diese Zuordnung richtig ist. Wie im Falle der adsorbierten Essigsäure weiter unten ausführlich besprochen wird, besteht in kernmagnetischer Hinsicht ein Unterschied zwischen Flüssigkeiten bzw. Lösungen einerseits und Adsorbaten andererseits. Die Adsorbate zeigen beim

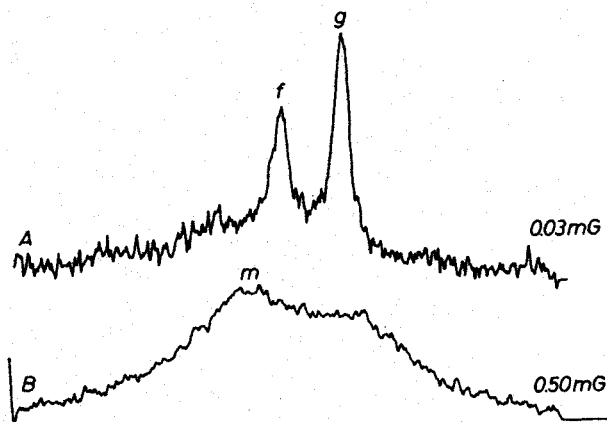


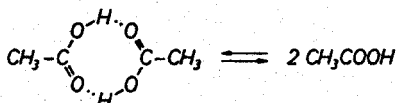
Abb. 3. Sättigungsunterschiede der KMR-Signale von Mono- (*m*) und Polyschichten (*f*) und (*g*) von Äthyläther an LiF

Erhöhen des RF-Feldes bis zu den verfügbaren Feldstärken von 0,5 mG keinerlei Neigung zu Sättigungserscheinungen, während die KMR-Signale von Flüssigkeiten bzw. Lösungen bei diesen Feldstärken durch Ausgleich der Besetzungszahlen der beiden Niveaus fast vollkommen ausbleiben. Diese Unterschiede werden benutzt, um im Falle der LiF -Ätheradsorbate zu entscheiden, welche Schichten die Beweglichkeit der kompakten Flüssigkeit und welche die Haftfestigkeit adsorbierter Moleküle besitzen. Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß durch Anwendung einer Feldstärke von 0,5 mG für das H_1 -Feld die beiden Banden (*f*) und (*g*), die den höheren, lockeren Schichten zugeschrieben werden, völlig unterdrückt werden, während die breite Bande (*m*), welche der Monoschicht zukommt, erhalten bleibt. Wir besitzen somit in den Sättigungserscheinungen ein experimentelles Kriterium, um zwischen adsorbierten und nicht adsorbierten Anteilen, welche etwa durch Kapillarkondensation vorhanden sind, zu unterscheiden.

Die Tatsache, daß es gelingt, im Falle des an LiF adsorbierten Äthyläthers an derselben Probe gleichzeitig, d. h. bei der gleichen magnetischen Suszeptibilität, sowohl die Lage der adsorbierten als auch der nicht adsorbierten Moleküle zu beobachten und ihren relativen Abstand zu bestimmen, bedeutet, daß es möglich ist, die Verschiebung der chemical shifts, welche durch den Adsorptionsvorgang verursacht wird, zu ermitteln. Man ist somit unabhängig von der Benutzung einer Bezugssubstanz, welche durch die verschiedenen magnetischen Suszeptibilitäten Schwierigkeiten bereitet. Im Fall des Äthyläthers beträgt die Verschiebung der Resonanzlage durch die LiF -Oberfläche 151 Hz. Man wird in der Lage sein, aus der Größe des durch die polarisierende Wirkung der Unterlage induzierten Dipolmoments und der beobachteten Verschiebung des chemical shifts die Relation zwischen Ladungsverschiebung und Abschirmung der Protonen zu erfahren.

Essigsäure, an SiO_2 adsorbiert

Das KMR-Spektrum der Essigsäure, adsorbiert auf SiO_2 großer Oberfläche (Syloid $F_s = 650 \text{ m}^2/\text{g}$), zeigt zwei breite Banden, deren Abstand von einander 395 ± 10 Hertz beträgt. Die Bande bei der tieferen Feldstärke wird dem Proton der OH -Gruppe, die bei den höheren Feldstärken den Protonen der CH_3 -Gruppe zugeschrieben. Diese Zuordnung steht im Einklang mit allen weiter unten mitgeteilten Beobachtungen. Der erwähnte Abstand von 395 Hertz differiert sehr auffallend vom Abstand von 564 Hertz der OH -Bande von der CH_3 -Bande im flüssigen Zustand der Essigsäure. Obwohl wir die Lage der chemical shifts nur gegenüber einem äußeren Standard angeben können, glauben wir, daß diese Unterschiede auf einer Verschiebung des OH -chemical shifts nach größeren Feldstärken durch den Adsorptionsvorgang beruhen. Die Verschiebung erfolgt im Sinne einer Aufhebung der Wasserstoffbrücke, so daß wir annehmen müssen, daß das damit verbundene Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Essigsäure durch die SiO_2 -Oberfläche nach rechts verschoben wird,



d. h. die SiO_2 -Oberfläche wirkt im Sinne einer Depolymerisation.

Der Temperaturkoeffizient der Verschiebung des *OH*-Signals beträgt sowohl für die flüssige als auch für die gasförmige Essigsäure 0,80 Hertz/Grad. Wollte man diesen Temperaturkoeffizienten einer Temperaturberechnung zugrunde legen, so entspricht der adsorbierte Zustand der Essigsäure aufgrund der Lage des *OH*-Signals einer Temperatur von 250°. Im adsorbierten Zustand ist der genannte Temperaturkoeffizient doppelt so groß d. h. 1,75 Hertz pro Grad. Das bedeutet, daß die Aufhebung der Wasserstoffbrücken temperatur-

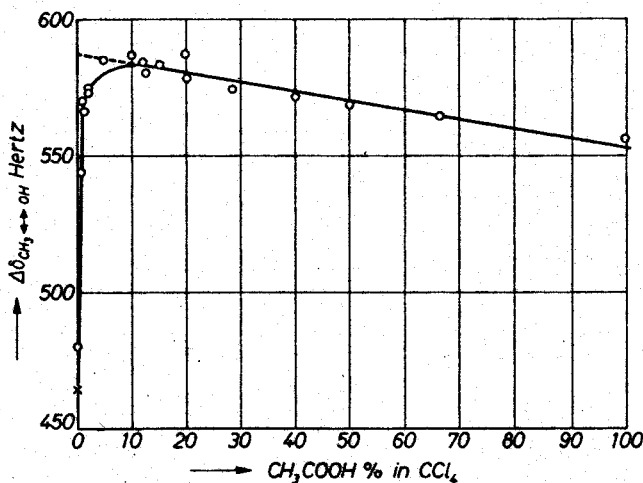


Abb. 4. Abhängigkeit der Differenz der chemical shifts von *CH*₃ und *OH* der Essigsäure von deren Konzentration in *CCl*₄

empfindlicher ist, wenn das Essigsäuremolekül sich auf der *SiO*₂-Oberfläche aufhält im Vergleich zum kompakten flüssigen Zustand. Die Dissoziationsenthalpie wird demnach durch die Adsorption herabgesetzt.

Wie aus Abb. 4 ersichtlich, ist der Verlauf der Kurve $\Delta\delta$ (*CH*₃ ↔ *OH*) gegen die Konzentration der Essigsäure in *CCl*₄ recht kompliziert. Die Kurve geht bei einem Gehalt von 10% an Säure durch ein Maximum, um nach beiden Seiten mit unterschiedlicher Neigung abzufallen. Dieser Verlauf ist auf die verschiedenen Gleichgewichte zwischen der monomeren Essigsäure, dem cyclischen Dimeren und den linearen Polymeren zurückzuführen¹². Durch Extrapolation des rechten Astes auf null Prozent läßt sich ein Wert für die Lage der Protonen am

¹² L. W. REEVES und W. C. SCHNEIDER, Trans. Faraday Soc. 54 (1958) 314.

Sauerstoff im cyclischen Dimeren gegenüber dem CH_3 -Signal zu 598 Hz ermitteln. Es ist interessant, den Gang der Lage des OH -Signals (als Differenz gegenüber dem Signal der CH_3 -Gruppe) mit der Verdünnung einerseits in CCl_4 (linker Ast der Kurve), andererseits auf der Oberfläche des SiO_2 zu vergleichen. Beide Lagen streben bei unendlicher Verdünnung dem gleichen Grenzwert von 460 Hz zu. Dies bedeutet, daß im monomeren CH_3COOH -Molekül die OH -Protonen den gleichen chemical shift besitzen, unabhängig von ihrer Lösungsumgebung.

Wenn man die gemessenen Halbwertsbreiten gegen die Belegungsdichten aufträgt und auf die Belegung Null extrapoliert, erhält man die Halbwertsbreiten der Adsorbate bei unendlicher Oberflächenverdünnung. Trägt man die Logarithmen dieser Werte gegen $\frac{1}{T}$ auf, so erhält man aus der Neigung der gewonnenen Geraden die Enthalpie der Diffusion auf der Oberfläche oder die Aktivierungsenergie für einen Platzwechsel der adsorbierten Moleküle. Das ergibt sich aus den Formeln (2) und (3):

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta H/RT} \quad (2)$$

$$H_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} = \sigma_0 \tau, \quad (3)$$

worin τ die Korrelations- oder Verweilzeit an einer Adsorptionsstelle, ΔH die Aktivierungsenthalpie eines Platzwechsels und σ_0 das zweite Moment von VAN VLECK bedeuten¹³. Man errechnet auf diese Weise für ΔH den Wert von $570 \frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$. Wir können diesen Wert verwenden, um die Größe der durch die magnetische Inhomogenität der Substratprobe bedingten Verbreiterung des Signals abzuschätzen. Aus der Diskussion der Gleichung (2) ergibt sich, daß der τ_0 -Faktor die Bedeutung der Aufenthaltszeit an einer Stelle besitzt, wenn die Aktivierungsenergie des Platzwechsels Null ist. Dieser Zustand ist in den frei beweglichen Flüssigkeitsmolekülen verwirklicht. Wenn wir somit in obiger Gleichung die Signalbreite der frei bewegten Flüssigkeitsmoleküle (etwa 3 Hz) und den experimentellen Wert von $590 \frac{\text{cal}}{n}$ für ΔH einsetzen, können wir die zu erwartende Signalbreite der Adsorbate bei dieser Haftfestigkeit des Moleküles an der Oberfläche unter Ausschluß der Inhomogenisierung des Magnetfeldes durch die

¹³ H. A. RESING, J. K. THOMPSON and J. J. KREBS, Molecular Relaxation Proc. Chem. Soc. special Publ. 20 (1966) 145.

Substanzprobe berechnen. Es ergibt sich ein Wert von 7,5 Hz. Dies bedeutet, daß bei adsorbierten Molekülen eine Feinstruktur der KMR-Spektren wohl zu beobachten wäre, wenn sie nicht durch die magnetische Inhomogenität des fein verteilten Substrates und die damit verbundene große Signalverbreiterung (in diesem Falle ca. 400 Hz) verdeckt wäre.

Wir konnten eine gewisse experimentelle Stütze für diese Ansicht liefern, indem wir die Signalbreite von Äthylalkohol, mit welchem sehr feine Glasperlen von $2,9 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ (Ecco-Spheres) durchtränkt waren,

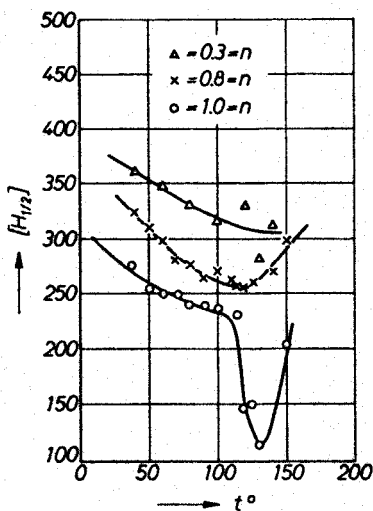


Abb. 5. Halbwertsbreiten des CH_3 -Signals der Essigsäure adsorbiert an SiO_2 bei verschiedenen Temperaturen und Belegungsdichten

ermittelten. Sie betrug für das CH_3 - 81 Hz und für das OH -Signal 101 Hz. Da die Größe der Adsorption wegen der geringen spezifischen Oberfläche der Glasperlen zu gering ist und das Spektrum der adsorbierten Moleküle in diesem Falle nicht zu beobachten ist, ist die gesamte Absorption und folglich auch deren Verbreiterung auf den flüssigen Äthylalkohol zurückzuführen. Auch die positiven Sättigungsversuche zeigen, daß die Signale von flüssigen Alkoholanteilen herühren. Die durch die Glasperlen verursachte Inhomogenität des Magnetfeldes hat folglich die erwähnte Signalverbreiterung hervorgerufen.

Die Halbwertsbreite des CH_3 -Signals der Essigsäure an SiO_2 nimmt von kleinen Belegungsdichten an bis zur monomolekularen

Schicht regelmäßig ab. Bei Temperatursteigerung fällt zunächst die Halbwertsbreite, um nach Passieren eines Minimums, das um so ausgesprochener ist, je dichter die Oberflächenbelegung, wieder anzusteigen (Fig. 5). Wir erklären den abfallenden Ast der Kurve als verursacht durch die erhöhte Beweglichkeit der Moleküle auf der SiO_2 -Oberfläche beim Temperaturanstieg. Das Zustandekommen des Minimums durch die weitere Temperatursteigerung erfolgt durch Zunahme der Zahl der Zusammenstöße der Essigsäuremoleküle auf der SiO_2 -Oberfläche und damit durch die erhöhte molekulare Wechselwirkung. Letzteres geschieht bei um so tieferer Temperatur, je dichter die Oberfläche mit Substanz belegt ist. Rechnet man die relative Steigerung der Stoßzahl für die Temperaturdifferenz des aufsteigenden Teiles der Temperaturkurve bei einer Belegung von $n = 0,8$, so findet man 31%, während die damit verbundene relative Verbreiterung der Signale 21% beträgt. Bei der höheren Belegung von $n = 1,0$ ist der Einfluß der Stoßzahl wesentlich größer, d. h. bei der gleichen Zunahme der Stoßzahl von 31% beträgt die Verbreiterung der Signale 75%.

Die Temperaturlage des Minimums befindet sich in ungefährender Nähe des Siedepunktes der Essigsäure (110° bei 760 mm). Wir benötigen für diese Beobachtung keine Erklärung, um so mehr als die NMR-Meßröhrchen unter Vakuum zugeschmolzen waren und damit die Essigsäureadsorbate unter dem eigenen Druck standen. Die oben genannte Siedetemperatur beim Atmosphärendruck ist daher irrelevant.

Sättigungs- und Intensitätsmessungen

Einen sehr auffallenden Unterschied gegenüber Flüssigkeiten und Lösungen zeigen adsorbierte Moleküle bezüglich der Sättigung des KMR-Signals beim Erhöhen der Stärke des H_1 -Feldes. Abb. 6 demonstriert, wie die Intensität des Signals der flüssigen Essigsäure mit steigender H_1 -Feldstärke ständig abnimmt, was durch den Ausgleich der Besetzungszahlen der durch das H_0 -Feld aufgespaltenen Energieniveaus verursacht wird¹⁴. Dieses Verhalten ist gleich für flüssige wie für gelöste CH_3COOH -Moleküle. Hingegen zeigen die CH_3COOH -Adsorbate auf SiO_2 bis zu Feldstärken von 0,5 mG für das RF-Feld keinerlei Neigung zur Sättigung (Abb. 7), selbst wenn die Temperatur bis auf 140° gesteigert wird. Hierauf läßt sich ein Verfahren zur Erkennung und Unterscheidung adsorbierter und nichtadsorbierter

¹⁴ H. STREHLOW, Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur, S. 25, Fortschritte der physik. Chemie, Band 7, Steinkopff-Verlag 1962.

Moleküle gründen. Ein demonstratives Beispiel dafür zeigt Abb. 8. Es ist das KMR-Spektrum von Furan in monomolekularer Belegung auf SiO_2 (breite Kurve *m*) und von Oktamethyltetrasiloxan (OMS) auf SiO_2 in mehr als bimolekularer Belegung (schärfere Bande *p*),

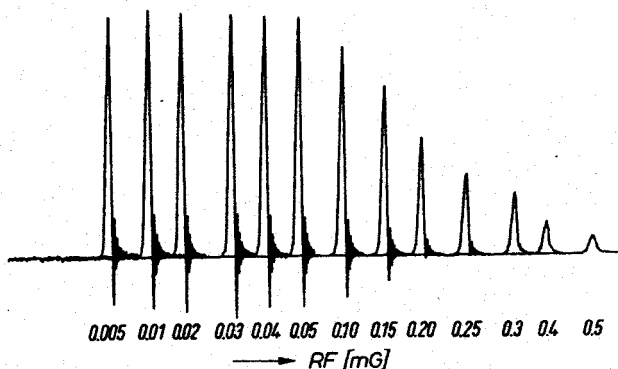


Abb. 6. Sättigungserscheinungen des CH_3 -Signales der flüssigen Essigsäure mit steigender Intensität des H_1 -Feldes

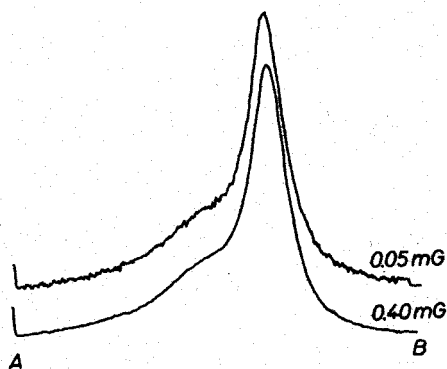


Abb. 7. Sättigungsversuch des CH_3 -Signales einer untermonomolekularen Schicht von Essigsäure adsorbiert an SiO_2

vermischt mit dem ersten Präparat in einem Mengenverhältnis 1 : 1. Das OMS dient als Bezugssignal. Bei Anwendung eines starken H_1 -Feldes erfährt das polymolekular belegte OMS-Präparat eine Verminderung seiner Signalintensität, wogegen das Signal des monomolekularen Furanpräparates unverändert bleibt.

Die Integralintensitäten der CH_3 - und OH -Signale zeigen, obwohl ihre Auswertung wegen der Breite der Signale mit einer Unsicherheit

behaftet ist, eine Abhängigkeit von der Zahl der Molekülschichten. Ihr Verhältnis $\frac{\text{Int. } CH_3}{\text{Int. } OH}$ ist bei der Essigsäure in gelöstem Zustand gleich dem Verhältnis der Protonenzahl, nämlich 3. Durch die Adsorption verringert sich dieses Verhältnis um so mehr, je kleiner die Belegungsdichte ist. Auf die Belegung Null extrapoliert beträgt es nur noch 1,5. Mit steigender Belegung steigt es rasch an und erreicht bereits bei bimolekularer Bedeckung den Grenzwert 3.

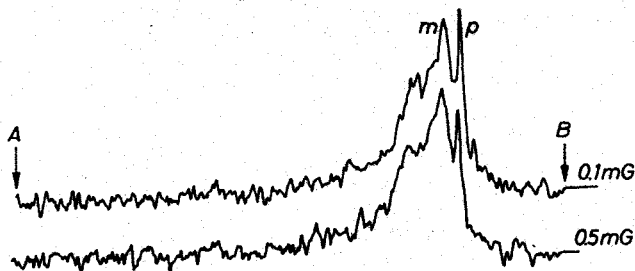


Abb. 8. Sättigungsversuche an Furan (Monoschicht *m*) und Oktamethyltetrasiloxan (Polyschicht *p*) adsorbiert an SiO_2 bei verschiedenen H_1 -Feldstärken

Ähnliche Verhältnisse liegen bei dem auf SiO_2 adsorbierten Mesithylen vor¹⁵. Das Verhältnis der Integralintensität der CH - und CH_3 -Protonen ist in Lösung 1 : 3, das in adsorbiertem Zustand stark zugunsten der CH -Absorption verschoben ist. In diesem Falle läßt sich das Intensitätsverhältnis der CH_3 - bzw. CH -Signale sehr genau bestimmen.

Wir erklären dieses Verhalten durch die Änderung der Besetzungszahlen von Grundzustand und angeregtem Zustand durch die Adsorption des Moleküls an der SiO_2 -Oberfläche. Die Protonen, welche am festesten an einer Adsorptionsstelle festgehalten werden, erfahren durch die Bevorzugung des Grundzustandes eine Vergrößerung der Differenz der Besetzungszahlen ($n_+ - n_-$), was eine Erhöhung der Intensität des Signals zur Folge hat. Dies ist in der Tat bei der untersuchten Essigsäure der Fall. Das Molekül haftet an der SiO_2 -Oberfläche durch die OH -Gruppe. Man stellt dementsprechend eine Veränderung des Intensitätsverhältnisses $\frac{\text{Int. } CH_3}{\text{Int. } OH}$ durch die Adsorption in der oben erwähnten Richtung fest. Im früher untersuchten Mesithylen ist die Intensität des CH_3 -Signals gegenüber dem CH -Signal

¹⁵ G. KARAGOUNIS, Nature [London] 201 (1964) 604.

erhöht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die CH_3 -Gruppe sehr wahrscheinlich die Verankerungsgruppe an der Oberfläche ist. Im Einklang mit dieser Intensitätserhöhung durch die Zunahme der Differenzen der Besetzungszahlen steht das Ausbleiben der Sättigungserscheinung am Adsorbat bis zu den zugänglichen RF- H_1 -Feldstärken von 0,5 mG.

Das Ausbleiben der Sättigungserscheinungen bei den Adsorbaten kann außer durch Begünstigung des einen der beiden magnetischen Zustände durch die Adsorption auch in formaler Weise durch eine kurze Relaxationszeit, wie bei den Festkörpern, erklärt werden. Für das Auftreten dieser kleinen Relaxationszeiten würden die gleichen Ursachen für beide Zustände gelten. Zwischen diesen beiden Alternativen sollen noch Versuche entscheiden.