

reihe bei einer Halbwertsbreite von 0,85 ms (Inhomogenität  $\cong 0,05$  Gauß über die Probe). Im ersten Fall erhalten wir Werte für die transversale Relaxationszeit  $T_2$ , die mit den in der Literatur bekannten Werten übereinstimmen<sup>2-5, 14</sup>.

Wird die Probe in den homogensten Bereich des Magnetfeldes angeordnet, so ist über einen weiten

Substanz	Temp. °C	A $T_2$ s	B $T_2$ s	C $T_2$ s
Wasser	-20	0,7	0,73	—
	0	1,6	1,6	1,4
	30	3,8	3,3	3,0
	50	5,8	4,4	4,0
	80	9,2	5,9	5,3
	110	12,3	7,4	—
140	13,8	8,9	—	
Benzol	-20	8,3	6,0	—
	0	12,5	9,8	12,3 (20°)
	30	20,5	15,5	14,2
	50	26,0	18,3	17,7
	80	35,0	20,7	20,0
	110	43,5	20,3	19,2
140	51,4	18,0	17,7	

Tab. 1. Transversale Relaxationszeit  $T_2$  von Wasser und Benzol im Temperaturbereich zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $+140^\circ\text{C}$ : A bei einer Inhomogenität von 0,05 G/cm, B bei einer Inhomogenität von 0,4 G/cm, C nach bekannten Literaturwerten (Wasser<sup>2, 3</sup>, Benzol<sup>5</sup>). \* Transversale Relaxationszeit  $T_2$  bei Zimmertemperatur nach einer privaten Mitteilung von K. H. WEISS, Z. Naturforschg. **21 a**, 853 [1966].

<sup>14</sup> MEIBOOM<sup>15</sup> erklärt die Abweichung vom Verhältnis  $T_1/T_2=1$  für Wasser durch den natürlichen Gehalt an  $^{17}\text{O}$  (0,037%, Spin  $I=1$ ).

Temperaturbereich  $T_1=T_2$  (s. hierzu Tab. 1). Mit Hilfe eines Impulsgruppengenerators in Digitaltechnik wurde von uns bei 15 MHz für Wasser und Benzol bei Zimmertemperatur ebenfalls  $T_1=T_2$  gefunden.

Die hier wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß bei der derzeitigen Meßgenauigkeit von  $\pm 5\%$  sowohl für Wasser als auch für Benzol im Temperaturbereich zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und etwa  $100^\circ\text{C}$  das Verhältnis der Relaxationszeiten  $T_1:T_2=1$  ist. Die oberhalb der genannten Temperatur auftretende Abweichung von der Gleichheit beider Relaxationszeiten ist nicht in Übereinstimmung mit den theoretischen Untersuchungen zu diesem Problemkreis. Die experimentellen Untersuchungen weisen darauf hin, daß bei der Bestimmung langer transversaler Relaxationszeiten  $T_2$  die zeitliche Konstanz und die Homogenität des Magnetfeldes  $H_0$  und die Konstanz der CARR-PURCELL-Folge einen entscheidenden Einfluß auf das Ergebnis haben.

Weitere Untersuchungen zu diesem Problemkreis — vor allem an zyklischen Verbindungen und Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen — sind im Gange. Es soll noch angeführt werden, daß ein deutlicher Unterschied zwischen den Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  bei solchen Flüssigkeiten beobachtet wird, deren Moleküle Atome enthalten, dessen Kernspin  $I \geq 1$  ist<sup>10</sup>.

Herrn Prof. Dr. U. F. FRANCK, Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen, danken wir für sein förderndes Interesse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sind wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln zu Dank verpflichtet.

<sup>15</sup> S. MEIBOOM, J. Chem. Phys. **34**, 375 [1961].

## Ein Beitrag zu den „mirror lines“ im Rotationspektrum von Methanol

H. HARTMANN, R. HOLM und M. MITZLAFF  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Frankfurt am Main

(Z. Naturforschg. **21 a**, 856—857 [1966]; eingegangen am 5. Mai 1966)

Im Mikrowellenspektrum von Methanol treten besondere K-Typ-Dubletts auf, die HUGHES, GOOD und COLES<sup>1</sup> als „mirror lines“ bezeichneten. Auf Grund einer spiegelbildlich liegenden Unsymmetrie der STARK-Komponenten vermuteten die Autoren, daß auch die beiden Linien bei 38 293,5 MHz und 38 452,7 MHz zu diesem Typ gehören.

IVASH und DENNISON<sup>2</sup> stellten für den betrachteten Übergang nachstehendes Schema auf: Es handelt sich um

<sup>1</sup> R. H. HUGHES, W. E. GOOD u. D. K. COLES, Phys. Rev. **84**, 418 [1951].

<sup>2</sup> E. V. IVASH u. D. N. DENNISON, J. Chem. Phys. **21**, 1804 [1953].

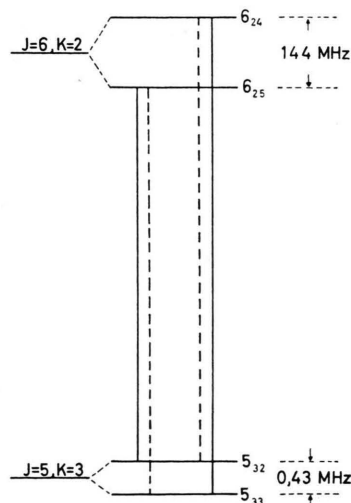


Abb. 1. Termschema des Übergangs  $J=5, K=3 \rightarrow J=6, K=2$  (nach IVASH und DENNISON<sup>2</sup>) zur Erklärung der „mirror lines“.

Übergänge zwischen einem mit mäßiger  $K$ -Aufspaltung behafteten Niveau  $J=6$ ,  $K=2$ ,  $\Delta W=144$  MHz·h und einem fast entarteten Niveau  $J=5$ ,  $K=3$ ,  $\Delta W=0,43$  MHz·h. Zwischen den vier Energiewerten sind vier Übergänge möglich. Die Auswahlregeln für einen  $\mu_b$ -Übergang schließen jedoch die beiden gestrichelten aus. Im elektrischen Feld können auch die verbotenen Linien beobachtet werden. Nach obigem Termschema ist daher zu erwarten, daß die erlaubten Linien einen Abstand von 144 MHz haben, während jede verbotene Linie von der benachbarten erlaubten 0,43 MHz entfernt ist. Dies stimmt mit den von uns beobachteten

Werten von 159 MHz und 0,50 MHz gut überein. Während HUGHES, GOOD und COLES nur aus einer Unsymmetrie des STARK-Effektmusters auf die Existenz der verbotenen Linien schließen konnten, gelang es uns, diese aufzulösen und so die Theorie von IVASH und DENNISON zu bestätigen.

Wir danken den Herren Dipl.-Phys. C. FEIGE und TH. RAMI für ihre Beratung und tatkräftige Unterstützung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln.

## Thermotransport in Lithium Metal

A. LODDING and P. THERNQVIST

Physics Department, Chalmers University of Technology,  
Gothenburg, Sweden

(Z. Naturforschg. 21 a, 857—859 [1966]; received 5 April 1966)

When a temperature gradient is maintained along a Li rod, lattice markers move away from the cold end, and a mass transport visibly takes place in the opposite direction. The calculated SÔRET heat of transport is about +12 kcal/mole. The results suggest that diffuse transport in Li may take place by cooperative motion of atoms in relaxed vacancy regions.

The motion of inert lattice markers on the surface of cylindrical Li rods in a temperature gradient has been studied under a microscope. The metal samples were produced by pouring liquid Li under vacuum into a stainless steel mould. The markers were light transverse razor scratches. The gradient was achieved by passing AC through the rod while force-cooling its ends. One of the electrodes was „floating“ to prevent straining the specimen. The apparatus and procedure were developments of an arrangement used earlier for electrotransport in In<sup>1</sup>. The main modifications were that a) temperature now could be measured (by fine thermocouples embedded in the specimen) at up to 5 points along the rod, b) a slight excess pressure of Ti-gettered argon was maintained in the cell.

The effect observed was rather spectacular in comparison with corresponding experiments (see, e.g., ref.<sup>2</sup>) in other pure metals. An originally cylindrical 4 mm thick, 20 mm long Li specimen, kept at about 150 °C in the middle and about 100 °C at the ends, after 3 weeks had an hour-glass appearance, having contracted to some 3.5 mm diam. in the middle. The maximal marker velocity was about 20 microns a day. The deformation produced was found to be very nearly isotropic, implying<sup>3</sup> that the mass transport velocity was three times the observed (oppositely directed) marker velocity.

Fig. 1 shows a typical marker displacement characteristic along a specimen. A correction for contraction under surface tension creep (see e.g., ref.<sup>1</sup>) was made before a displacement curve was evaluated.

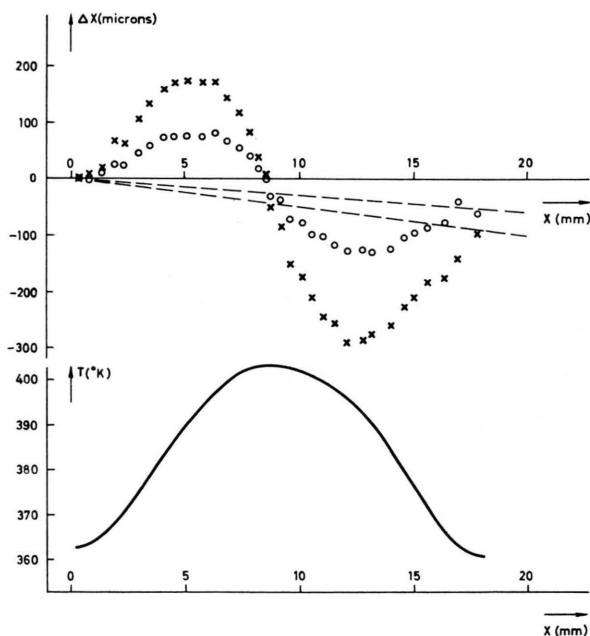


Fig. 1. Marker displacement ( $\Delta x$ ) and temperature distribution along a Li specimen. Circles: after 238 hours; crosses: after 504 hours.

A standard solid-state treatment of SÔRET-effect (see, e.g., ref.<sup>4</sup> or <sup>5</sup>) relates the mass-transport velocity to the „heat of transport“  $Q^*$ , according to

$$v_x = \frac{D}{fRT} Q^* \frac{d(\ln T)}{dx} \quad (1)$$

( $D$  is the self-diffusion coefficient,  $T$  absolute temperature,  $x$  length coordinate along specimen,  $f$  BARDEEN-

<sup>1</sup> A. LODDING, J. Phys. Chem. Solids 26, 143 [1965].

<sup>2</sup> S. C. HO, TH. HEHENKAMP, and H. B. HUNTINGTON, J. Phys. Chem. Solids 26, 251 [1965].

<sup>3</sup> H. B. HUNTINGTON and A. R. GRONE, J. Phys. Chem. Solids 20, 76 [1961].

<sup>4</sup> K. WIRTZ, Z. Naturforschg. 3 a, 672 [1948].

<sup>5</sup> A. LODDING, Z. Naturforschg., in press.