

# NMR of water sorbed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Autor(en): **Winkler, Horst**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **12 (1959)**

Heft 8: **Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739113>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# NMR of water sorbed on $\text{Al}_2\text{O}_3$

by Horst WINKLER

Physikalisches Institut der Universität Leipzig

---

## Résumé.

La communication porte sur les mesures des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  de l'eau adsorbée par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à la température ambiante et à la fréquence de 16 MHz; les mesures s'étendent depuis la teneur d'eau maximum de l'adsorbant jusqu'à une couche quasi monomoléculaire d'eau. Les deux temps ont été mesurés d'après les méthodes de Hahn et Carr-Purcell. Les résultats expérimentaux peuvent être expliqués en admettant les points suivants:

- 1) Lorsque la teneur en eau diminue, ce sont d'abord les macropores, puis les micropores de l'adsorbant qui se vident;
- 2) Durant la mesure, l'eau d'une espèce de pores ne pénètre pas dans l'autre espèce;
- 3) L'eau qui est adsorbée dans le voisinage immédiat de la surface de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a une mobilité très réduite alors que les molécules d'eau se trouvant au-dessus ont la même liberté de mouvement que dans l'eau normale; l'échange des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  entre les deux régions s'effectue si rapidement qu'il s'introduit un temps de relaxation moyen.

$T_1$  est plus grand que  $T_2$  d'un facteur 3 à 10, ce qui s'explique de la manière suivante:  $T_2$  de la première couche mono-moléculaire est déterminé par la diminution de mobilité des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  alors que le temps  $T_1$  correspondant est déterminé par les impuretés para-magnétiques (Fe) de l'adsorbant. L'allure de la relation du temps de relaxation en fonction de la teneur en eau permet de déterminer le volume des micropores de l'adsorbant; pour les deux oxydes d'aluminium utilisés, ces résultats sont en accord à 10 ou 15% près avec les résultats obtenus par d'autres méthodes.

We have investigated the nuclear magnetic relaxation times  $T_1$  and  $T_2$  of water sorbed on alumina at room temperature and at about 16 Mcps starting from maximum water content to about one monomolecular layer [1]. Both relaxation times were measured by the pulse methods of Hahn and of Carr-Purcell (cf. e.g. [2]).

The results can be explained as follows: 1) If the pores of the adsorbent are filled with water, a  $\text{H}_2\text{O}$  molecule in the first layer on the alumina

will be strongly restricted in its mobility. In some distance from the wall of the pore, the water molecules are as mobile as in normal water. Therefore, the relaxation times of these two regions of the liquid are different from one another. If the lifetimes of the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules in the regions are very small compared to the corresponding relaxation times, there exists a mean relaxation time (cf. [4]). The latter depends among other things on the water content of the two regions. 2) The alumina contains micro- and macropores. At a big water content of the sample, both kinds of pores are filled. Now we suppose the lifetimes of the water molecules in the micropores and in the macropores to be much greater than the corresponding relaxation times. Then the measurement of e.g.  $T_2$  according to Carr-Purcell ought to result in the superposition of two exponentially decreasing curves which we indeed see on the screen of the oscilloscope. With decreasing water content of the sample, the macropores are emptied first, afterwards the micropores. From the experimental straight lines representing the relaxation times of the macropores as a function of water content, we can compute the volume of the micropores, according to the coarse theory pointed out above. Volumes of the micropores of two different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (per gramm of adsorbent) determined in that way agree with the values measured by other methods within 10 to 20 percent.

A special part in our considerations play the relaxation times of the first monomolecular layer,  $T_{11}$  and  $T_{21}$ , the magnitudes of which are for instance:  $T_{11} \approx 4$  ms,  $T_{21} \approx 0,4$  ms. From  $T_{21}$  we derive a correlation time  $\tau_c \approx 10^{-7}$  sec. For normal water  $\tau_c = 0,35 \cdot 10^{-11}$  sec [3], in ice of nearly  $0^\circ\text{C}$ ,  $\tau_c$  is greater by a factor of about  $10^6$  [5]. The value of  $T_{11}$  corresponding to  $\tau_c \approx 10^{-7}$  sec would be greater by one order of magnitude than our experimental value of  $T_{11}$  and ought to be frequency dependent, which we could not find experimentally. Therefore, the hindered motion of the adsorbed molecules cannot be the only reason for  $T_{11}$ . We suppose  $T_{11}$  to be caused by paramagnetic impurities of the adsorbent (it contains 0,01 to 0,1 percent (in weight) of iron). Then  $\tau_c$  has to be substituted by the paramagnetic spin-lattice relaxation time  $\rho$ . The requirements on  $\rho$  to get  $T_{11}$  independent of the resonance field  $H_0$  can be fulfilled [6], [8]. Especially, the situation in the first layer can be similar to that in ionic crystals containing paramagnetic impurities. This can be deduced from measurements by Bloembergen [7].

A more detailed paper will be published elsewhere.

1. WINKLER, H., *Kolloid-Z.*, *161*, 127-129, 1958.
  2. PFEIFER, H., H. WINKLER, G. EBERT, *Ann. Phys.*, *6*, 20, 322-330, 1957.
  3. LÖSCHE, A., *Kerninduktion*. Berlin, 1957.
  4. ZIMMERMANN, J. R., W. E. BRITTIN, *J. phys. Chem.*, *61*, 1328-1333, 1957.
  5. BLOEMBERGEN, N., Thesis. Leiden, 1948.
  6. SITNIKOW, K. P., *J. exp. theor. Phys. UdSSR*, *34*, 1090-1092, 1958.
  7. BLOEMBERGEN, N., *Physica*, *15*, 386-426, 1949.
  8. ——— *J. chem. Phys.*, *27*, 572-573, 1957.
-