Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 14 (1961)

Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Untersuchung von Adsorptionserscheinungen mit Kerninduktionsmethoden

Autor: Winkler, Horst

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739626

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Untersuchung von Adsorptionserscheinungen mit Kerninduktionsmethoden

von Horst WINKLER

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität, Leipzig

Summary

NMR techniques, applied to nuclei in sorbed liquids and gases, give various informations about the sorbed molecules and the adsorbing surface.

From the transversal relaxation time T_2 or the line width and also from the longitudinal relaxation time T_1 of a monomolecular layer (monolayer) the correlation time τ_c may be determined. For water, adsorbed on several diamagnetic inorganic adsorbents, the order of magnitude of τ_c amounts to 10^{-7} sec (at room temperature), the mobility of the adsorbed molecules being strongly restricted, compared with the free liquid. Thus, the transversal relaxation time of adsorbed molecules is always less than in liquids. The temperature dependence of τ_c may yield the activation energy.

In some cases, the surface of the adsorbent consists of sites or districts on which the molecules are adsorbed with different strength. Consequently, we have phases of different sets of relaxation times in the adsorbed liquid. From *nmr* measurements, the populations and the relaxation times of those phases may be determined, provided that the nuclei investigated are not exchanged too quickly.

Phases of different relaxation times also appear at larger liquid contents of the adsorbent, as soon as the pore structure (micro- and macropores) of the adsorbent becomes important. Under suitable conditions, the lifetime of a nucleus in an adsorbing phase can be estimated. The analysis of such multiple phase systems has been essentially developed by Zimmerman and Brittin.

In general, for nuclei in sorbed molecules T_1 is much greater than T_2. The relaxation times T_1 and T_2, therefore, may result from different mechanisms. T_1, for instance, may be strongly influenced by paramagnetic impurities of the adsorbent. In one case, the paramagnetic spin-lattice relaxation time of Fe^{3+} ions in γ-Al_2O_3 could be estimated. Often, T_1 and T_2 are different functions of the liquid content of the adsorbent.

The accessibility of catalysts and the influence of their preparation (heating, vacuum) on their activity can be investigated by measurements of nuclear relaxation times of liquids sorbed by those catalysts. The application of *nmr* techniques to liquids sorbed on semiconductor surfaces (silicon), however, still gives difficulties because of the small specific surface area of the silicon, even if powdered.

Relaxation times of water sorbed on cellulose also show multiphase behaviour. The temperature dependence of the exchange of nuclei between the (two) phases has been studied. Swelling of the cellulose has to be taken into consideration.

Wall effects, giving troubles in measuring long relaxation times in liquids, may originate in the adsorption of liquid molecules on the wall of the vessel. Procedures are mentioned how to find out wall effects.

Line widths of molecules adsorbed in the first monolayer, as a rule, are too great to be detected by means of high resolution spectrometers. Ethyl alcohol adsorbed on a cracking catalyst, however, gives a sufficiently narrow line as the $CH_3 - CH_2 - OH$ molecule is adsorbed perpendicular to the surface of the catalyst. Thus, the methyl group still enjoys enough motional freedom. The electron distribution in the molecule seems to be unchanged as far as its effectiveness on the CH_3 group is considered. For several organic liquids sorbed on non-porous carbon blacks the chemical shift has been studied as a function of liquid content, but only for considerably greater coverages than correspond to one monolayer.

Without adsorbed « probing » molecules, too, surfaces can be examined by *nmr* techniques. The line width of nuclei *in* solid surfaces can be broadened due to quadrupole interaction to such an extent that those nuclei do not contribute to the signal. The protons of a dehydrated silica — alumina catalyst are revealed to be bound as rather isolated $Si - OH$ groups in the surface layer.

Einleitung

Bei den folgenden Ausführungen handelt es sich gleichsam um Ergänzungen zu dem Vortrag, den Professor Giulotto [1] in Pisa über „Relaxation nucléaire dans les liquides" gehalten hat.

Wir wollen unter Adsorption die Aufnahme von Gasen und Flüssigkeiten an Festkörperoberflächen und in kapillarporösen Körpern verstehen. Im einzelnen handelt es sich dabei um physikalische Adsorption in monomolekularer Schicht (Monoschicht), wobei die Adsorbatmoleküle durch van der Waalssche Kräfte an der Adsorbensoberfläche festgehalten werden [5], um Adsorption in multimolekularen Schichten und um Kapillarkondensation [44]. Auf Chemisorption wollen wir hier nicht eingehen. Alle diese Erscheinungen werden oft auch unter der Bezeichnung Sorption zusammengefasst [44].

Neben anderen moderneren Messmethoden, wie Ultrarotspektroskopie [2] oder dielektrischen Messungen [3, 4], haben seit mehreren Jahren die Verfahren der magnetischen Kernresonanz (KR) auf die Untersuchung von Adsorptionserscheinungen Anwendung gefunden. Anhand einer Auswahl wollen wir uns informieren, welche Aussagen sich auf diesem Gebiet aus KR-Messungen machen lassen. Wir werden uns dabei mit Relaxationszeit-, Linienbreitenmessung und Untersuchung der Linienform, insbesondere auch mit Hochauflösung beschäftigen.

Auf Doppelresonanzexperimente soll nicht eingegangen werden. Wir

wollen aber die Untersuchungen von Uebersfeld und Mitarbeitern [47, 48, 49, 50, 51, 52, 53] erwähnen, die sich vorwiegend mit Flüssigkeiten und Gasen beschäftigen, die an Kohle adsorbiert sind, sowie eine theoretische Arbeit von Torrey und Mitarbeitern [54].

Die kernmagnetischen Relaxationszeiten und die Liniengestalt (ausser Hyperfeinstruktur) von adsorbierten Flüssigkeiten und Gasen

Die unmittelbar auf der Adsorbensoberfläche adsorbierten Moleküle werden durch die Adsorptionskräfte festgehalten und dadurch in ihrer Beweglichkeit beeinträchtigt, die die Bewegung charakterisierende Korrelationszeit und damit die Linienbreite wird im Vergleich zur normalen Flüssigkeit vergrössert, die transversale Relaxationszeit T_2 wird verkleinert.

So erhalten Mays und Brady [6] für Wasser, das in etwa $\frac{1}{10}$ — monomolekularer Schicht auf TiO_2 adsorbiert ist, bei Zimmertemperatur eine Linienbreite von 0,25 Gauss. Daraus errechnen sie eine Korrelationszeit τ_c der Grössenordnung 10^{-7} sec (in normalem Wasser beträgt die Korrelationszeit der Rotation bei Zimmertemperatur $\tau_{c,\,\mathrm{rot}} = 0{,}3 \,.\, 10^{-11}$ sec, in Eis von — 0,1° C hat τ_c die Grössenordnung 10^{-5} sec [7]).

Nach der Auffüllung der ersten monomolekularen Schicht nimmt die Beweglichkeit der Moleküle in der sorbierten Flüssigkeit mit der Entfernung von der Adsorbensoberfläche rasch zu und gleicht schliesslich der in der normalen Flüssigkeit [8]. Das lässt sich daraus schliessen, dass die Adsorptionskräfte mit der Entfernung stark abnehmen, und wird z. B. nahegelegt durch die schnelle Abnahme der differentiellen Adsorptionswärme mit zunehmendem Flüssigkeitsgehalt des Adsorbens auf den Wert der normalen Kondensationswärme (siehe z. B. [3]).

Es treten also bei genügend grossem Flüssigkeitsgehalt des Adsorbens Bereiche mit unterschiedlicher Molekülbeweglichkeit und entsprechend verschiedenen kernmagnetischen Relaxationszeiten auf. Ob diese Relaxationszeiten auch unmittelbar in Erscheinung treten, ob also z. B. bei der Existenz von zwei Bereichen eine T_2-Messung eine Überlagerung von zwei e-Kurven gibt mit diesen beiden T_2 als Zeitkonstanten, hängt von der Aufenthaltsdauer der Kerne in den einzelnen Bereichen ab. Sind die beiden Relaxationszeiten *direkt* messbar, werden also die Kerne zwischen den Bereichen genügend langsam ausgetauscht, so wollen wir die Bereiche

als Phasen bezeichnen. Ganz allgemein sollen Phasen durch direkt messbare Relaxationszeiten charakterisiert sein. Bei genügend schnellem Austausch der Kerne zwischen den Bereichen erhalten wir dagegen *eine* mittlere Relaxationszeit.

Der allgemeine Fall wird ausführlich von Zimmerman und Brittin [9] behandelt. Bei Einphasigkeit verläuft die Relaxation nach folgender Beziehung:

$$\frac{dQ_l}{dt} = -\frac{Q_l}{T_l}, \tag{1}$$

$l = 1$: longitudinale Relaxation, $Q_1 = M_0 - M_{\parallel}$
(M_0 statische Kernmagnetisierung, $M_{\parallel}$ Komponente der Kernmagnetisierung parallel zum Gleichfeld $\vec{H}_0$),

$l = 2$: transversale Relaxation, $Q_2 = M_{\perp}$
($M_{\perp}$ transversale Komponente der Kernmagnetisierung).

Bei mehreren Bereichen mit verschiedenen Relaxationszeiten T_l gilt Gl. (1) für eine Gruppe von Kernen, die sich gleich verhalten, und die Lösung lautet:

$$Q_l(t) = Q_{l_0} e^{-\int_0^t \frac{dt}{T_l(t)}}. \tag{2}$$

Hierbei ist $T_l(t)$ eben die stochastisch variable Relaxationszeit, die die Werte $T_{l_1}, \ldots, T_{l_r}$ annehmen kann, d. h., es gebe r Bereiche (r endlich). Uns interessiert nun der Wert $\overline{Q_l(t)}$, der sich im Mittel bis zur Zeit t eingestellt hat. Seiner Berechnung wird ein Markov-Prozess zugrunde gelegt: Ein Spin, der sich zur Zeit $t = 0$ im i-ten Bereich (Relaxationszeit T_{li}) aufhält, sei mit einer Wahrscheinlichkeit $P_{ij}(t)$, die unabhängig von der Vorgeschichte ist, zur Zeit t im j-ten Bereich.

Bei nur zwei Bereichen ergibt sich

$$\overline{Q_l(t)} = Q_{l_0}(a_1 e^{-\mu_1 t} + a_2 e^{-\mu_2 t}). \tag{3}$$

Hierbei bezieht sich Q_{l_0} auf die gesamte Probe, und es ist

$$a_1 = \frac{1}{\mu_2 - \mu_1}\left(\mu_2 - \frac{1}{T_{lm}}\right), \tag{4}$$

$$a_2 = \frac{1}{\mu_2 - \mu_1}\left(\frac{1}{T_{lm}} - \mu_1\right), \tag{5}$$

$$\frac{1}{T_{lm}} = \frac{P_1}{T_{l_1}} + \frac{P_2}{T_{l_2}}. \tag{6}$$

$$\mu_{1,2} = \left(\frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} + \frac{1}{T_{l_1}} + \frac{1}{T_{l_2}}\right) \mp \left(\left\{\frac{1}{t_2} - \frac{1}{t_1} + \frac{1}{T_{l_2}} - \frac{1}{T_{l_1}}\right\}^2 + \frac{4}{t_1 t_2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{7}$$

und

$$t_2 = \frac{P_2}{P_1} t_1 . \tag{7a}$$

Dabei bedeutet P_i die Aufenthaltswahrscheinlichkeit und t_i die mittlere Aufenthaltsdauer der Spins im i-ten Bereich.

Bei unendlich schnellem Austausch der Kerne zwischen den Bereichen:

$$t_i \ll T_{li} \tag{8}$$

ergibt sich ein exponentieller Verlauf:

$$\overline{Q_l(t)} = Q_{l_0} e^{-\frac{t}{T_{lm}}}. \tag{9}$$

Bei unendlich langsamem Austausch (vgl. [10]):

$$t_i \gg T_{li} \quad \textit{und} \quad \frac{1}{t_1}, \frac{1}{t_2} \ll \left|\frac{1}{T_{l_1}} - \frac{1}{T_{l_2}}\right| \tag{10}$$

erhalten wir

$$\overline{Q_l(t)} = Q_{l_0}\left(P_1 e^{-\frac{t}{T_{l_1}}} + P_2 e^{-\frac{t}{T_{l_2}}}\right), \tag{11}$$

also eine Überlagerung von zwei e-Kurven wir im allgemeinen Fall, nur dass als Zeitkonstanten jetzt die Relaxationszeiten der beiden Bereiche auftreten. Wir werden noch sehen, dass für eine Deutung der experimentellen Ergebnisse diese beiden Grenzfälle besonders wichtig sind.

Wenden wir uns nun einigen Ergebnissen zu, die Zimmerman und Mitarbeiter [9, 11, 12] bei der Messung der Protonenrelaxationszeiten in Wasser, das an Silicagel sorbiert ist, erhalten. Die transversale Relaxationszeit als Funktion des Wassergehaltes zeigt Abb. 1. Die Messungen wurden mit der Hahnschen Spinechomethode durchgeführt.

Bei grossem Wassergehalt existieren zwei Phasen: das Wasser in den ersten beiden Monoschichten mit der Relaxationszeit $T_{21} \approx 1{,}5$ msec, die im Vergleich zu normalem Wasser ($T_2 \approx 2$ sec) kurz ist, und das Wasser darüber. Dessen Relaxationszeit T_{22} steigt mit dem Wassergehalt stark an, während T_{21} annähernd konstant bleibt. Die Zuordnung erfolgt aus der Echoserie (Abb. 2), die sowohl die Relaxationszeiten als auch den auf die

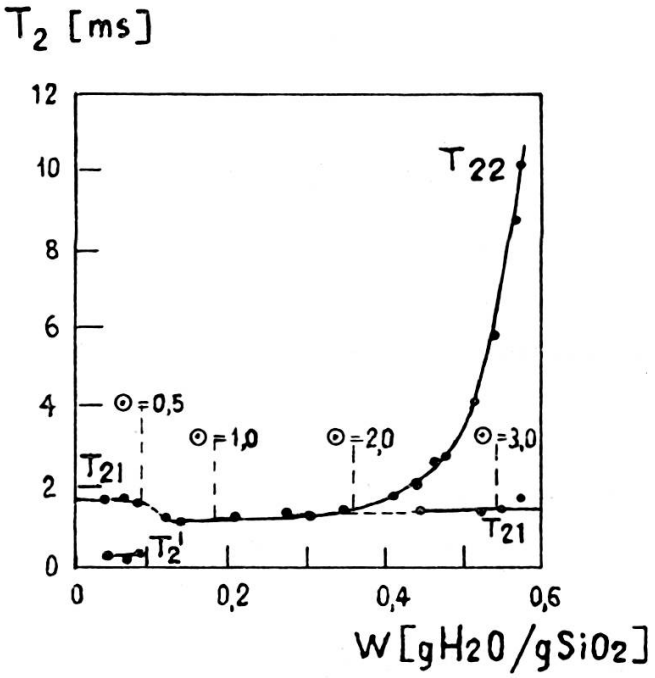

Abb. 1.
Transversale Relaxationszeit T_2 für Protonen des Wassers, das an Silicagel adsorbiert ist, als Funktion des Wassergehalts W (nach Zimmerman und Mitarbeitern [11]). θ ist die Anzahl der monomolekularen Schichten.

Phasen entfallenden Wasseranteil zu bestimmen gestattet. Für den Wassergehalt der Phase 1 mit dem kurzen T_{21} ergibt sich eben gerade der Wert, der $\theta \approx 2$ (θ = Anzahl der Monoschichten) entspricht. Wir möchten darauf hinweisen, dass Zimmerman [11] versehentlich die Indizes an A_{01} und A_{02} vertauscht hat. Dadurch erhält er $A_{01}/A_{02} = 0{,}407$. Dieses Ergebnis deutet er dann natürlich so: Die Phase mit dem kurzen T_{21} entspricht der ersten Monoschicht, die andere Phase dem Wasser darüber. Die richtiggestellte Aussage dagegen stimmt mit dem überein, was aus Abb. 1 zu entnehmen ist: Für $\theta \lessapprox 2$ existiert nur eine Phase. Erst für $\theta > 2$ baut sich eine zweite Phase auf.

Für $1 > \theta > 0{,}5$ scheint T_{21} konstant zu bleiben. Für $\theta < 0{,}5$ treten wieder zwei Phasen auf. Dass T_{21} dabei anwächst, erklärt Zimmerman [11]

damit, dass die Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Protonen in verschiedenen H_2O-Molekülen (im Vergleich zur intramolekularen Wechselwirkung) doch eine beträchtliche Rolle spielt und dass diese Wechselwirkung

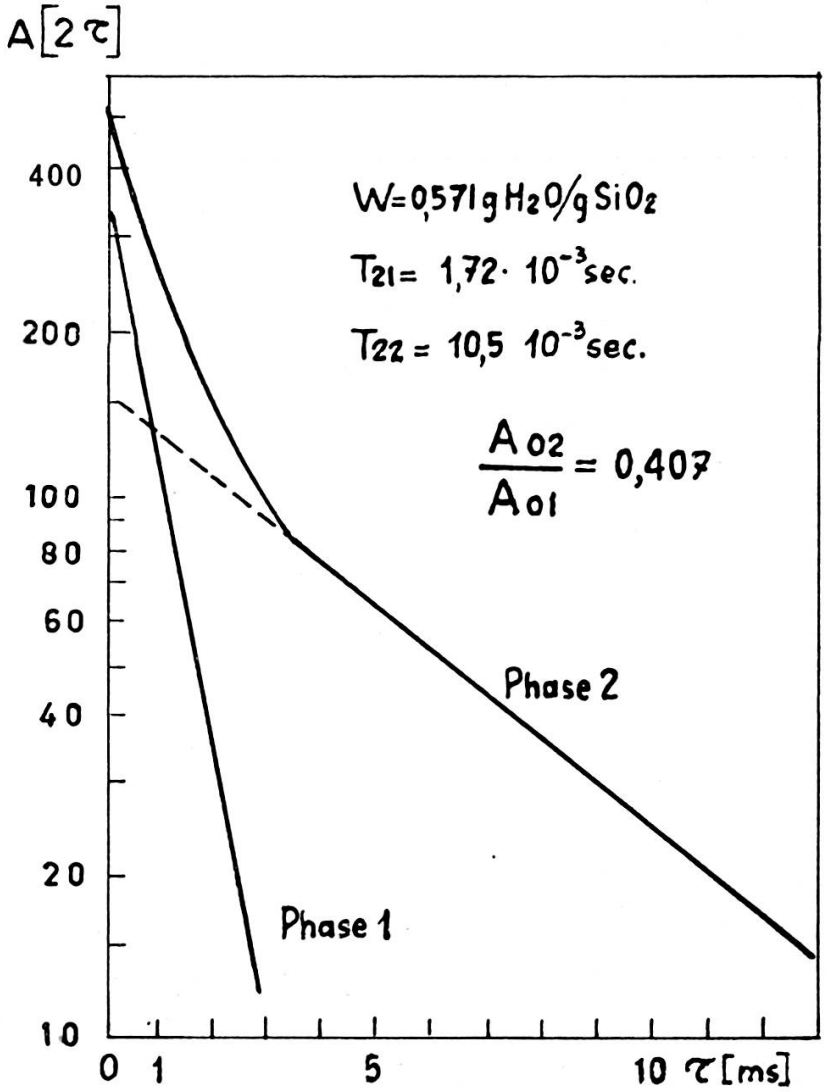

Abb. 2.
Amplitude A (2τ) einer Hahnschen Echoserie (in logarithmischer Darstellung) von Wasser, das an Silicagel adsorbiert ist (nach Zimmerman und Mitarbeitern [11]). τ ist der zeitliche Abstand der beiden Impulse.

für $\theta < 0{,}5$ vernachlässigbar wird. Die Phase mit dem kurzen T_2 (T_2') wird von nur relativ wenigen H_2O-Molekülen gebildet und konnte auch erst bei geringem Wassergehalt überhaupt ermittelt werden. Es wird vermutet, dass diese H_2O-Moleküle an dem Al_2O_3, mit dem das Silicagel

verunreinigt ist, adsorbiert sind, und zwar fester als die H_2O-Moleküle am Silicagel, weil $T_2' < T_{21}$ ist. Auch ergibt sich, dass mit wachsendem Wassergehalt zunächst die T_2'-Phase, also die mit der grösseren Adsorptionsenergie aufgebaut wird, wie man das erwartet.

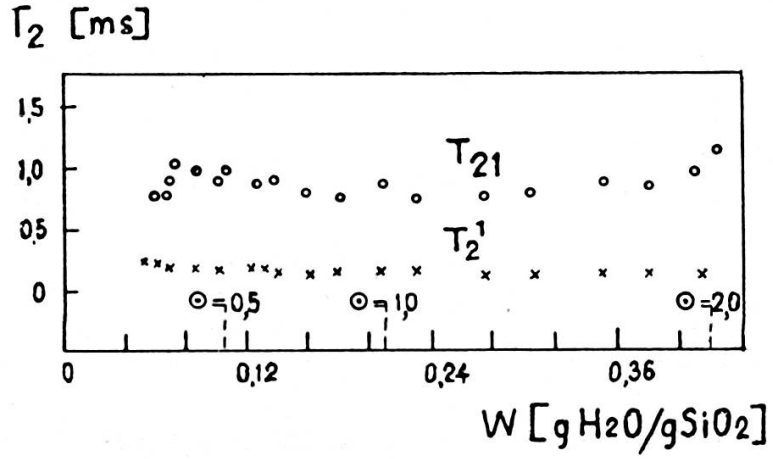

Abb. 3.
Transversale Relaxationszeit T_2 für Protonen des Wassers, das an Silicagel adsorbiert ist, als Funktion des Wassergehalts W (nach Zimmerman und Lasater [12]).

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich für Wasser an einem anderen Silicagel: Zunächst tritt eine Phase mit einem kurzen T_2' in Erscheinung, dann auch eine Phase mit einem längeren T_{21}. Beide T_2 bleiben, ausser bei grossem Wassergehalt, konstant (Abb. 3). Verwunderlich ist allerdings (s. Abb. 9 bei [12]), dass der Wasseranteil in beiden Phasen mit wachsendem Gesamtwassergehalt ansteigt und dass sich nicht die Phase mit dem kurzen T_2', d. h. der grösseren Adsorptionsenergie, erst *vollständig* ausbildet.

Wesentlich anders verhält sich die longitudinale Relaxationszeit T_1 als Funktion des Wassergehalts (Abb. 4). Sie ist fast über den ganzen Bereich einphasig und bis zu zwei Grössenordnungen grösser als T_2. Für so grosse T_1 sind offenbar die Ungleichungen erfüllt, die den schnellen Austausch definieren. Das sehr *plötzliche* Auftreten von zwei Phasen bei $\theta \approx 0{,}5$ lässt sich nicht einfach nur damit erklären, dass T_1 kürzer wird. Zimmerman [12] vermutet, dass ausserdem die Lebensdauern der Protonen in den beiden Bereichen bei diesem Bedeckungsgrad plötzlich ansteigen, was allerdings nicht näher begründet wird. Aus der T_1- und T_2-Messung ergeben sich die gleichen auf die beiden Phasen entfallenden Wasseranteile. Das legt nahe, dass langsamer Austausch vorliegt.

Während sich unseres Erachtens T_2 auf eine starke Behinderung der Rotation der adsorbierten H_2O-Moleküle zurückführen lässt, spielt bei T_1 möglicherweise auch der Translationsanteil eine bedeutende Rolle. Deshalb halten wir es nicht für vorteilhaft, aus der *longitudinalen* Relaxationszeit T_1 die Korrelationszeit τ_c (nach der BPP-Theorie) zu berechnen, wie es Zimmerman und Lasater [12] tun.

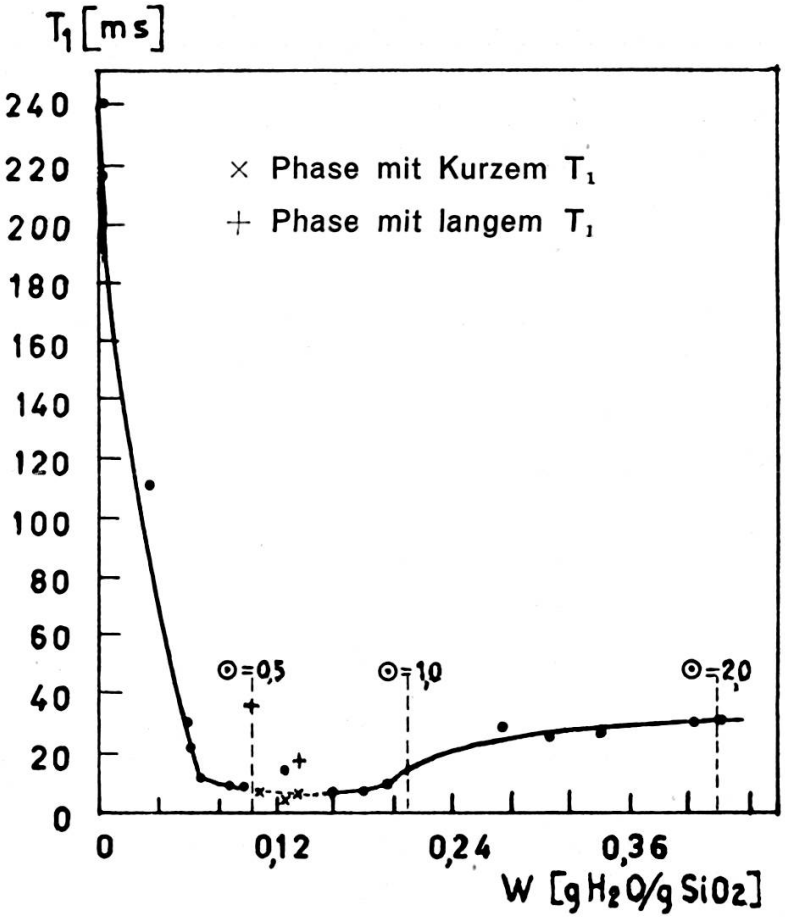

Abb. 4.
Longitudinale Relaxationszeit T_1 für Protonen des Wassers, das an Silicagel adsorbiert ist, als Funktion des Wassergehalts W (nach Zimmerman und Lasater [12]).

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass sich mit Hilfe der oben angeführten Ungleichungen (8) und (10) und mit der Beziehung

$$\frac{1}{\mu_2} \leqq T_{l_2} \leqq T_{lm} \leqq \frac{1}{\mu_1} \leqq T_{l_1} \tag{12}$$

die Aufenthaltsdauer t_i der Protonen in den Phasen bzw. Bereichen zu-

mindest abschätzen lässt. So ergibt sich für die Phase mit dem langen T_{21} bei Zimmerman und Lasater [12] $t_1 \approx 3 \,.\, 10^{-3}$ sec für $\theta \approx 0{,}5$.

Hier in Leipzig wurden die Protonenrelaxationszeiten in Wasser gemessen, das von Aluminiumoxyd (Pulver) sorbiert war [10, 13]. Teilweise haben wir hierüber schon 1959 in London berichtet [55].

Zur Deutung der Ergebnisse berücksichtigen wir insbesondere die Porenstruktur unseres Adsorbens. In porösen Adsorbentien treten nämlich im allgemeinen Mikroporen auf, die einen Radius $\lesssim 10^{-5}$ cm besitzen und dadurch definiert werden, dass die Flüssigkeiten in diesen Kapillaren eine messbare Dampfdruckerniedrigung erfahren [45], und Makroporen mit einem Radius $\gtrsim 10^{-5}$ cm [8, 44, 46]. Die Hohlräume zwischen den Aluminiumoxyd-Körnern stellen im allgemeinen Makroporen dar.

Wir setzen nun folgendes voraus:

1. Das Wasser über der ersten Monoschicht (Relaxationszeit T_{lM}) lässt sich durch *eine* Relaxationszeit T_{l_0} beschreiben, die näherungsweise der von normalem Wasser gleicht.
2. Innerhalb der Mikroporen findet zwischen Bereichen mit verschiedenen Relaxationszeiten, insbesondere zwischen der ersten Monoschicht und dem Wasser darüber, schneller Austausch der Protonen statt. Dasselbe gelte für die Makroporen.
3. Für das Wasser in den Mikroporen gelte die Ungleichung:

$$(W_{mi} - W_{M,\,mi}) \,/\, T_{l_0} \ll W_{M,\,mi} \,/\, T_{lM}. \tag{13}$$

Hierin bedeutet:

W_{mi} Wassergehalt der Mikroporen (pro Gramm Adsorbens),
$W_{M,\,mi}$ Wassergehalt der ersten Monoschicht in den Mikroporen,
T_{lM} Relaxationszeit T_l der ersten Monoschicht.

Für die Makroporen gelte die entsprechende Ungleichung.

Dann erhalten wir für die Protonenrelaxationszeit in den Mikroporen:

$$T_{l,\,mi} \approx \frac{T_{lM}}{W_{M,\,mi}} W_{mi} \tag{14}$$

und in den Makroporen (Index *ma*):

$$T_{l,\,ma} \approx \frac{T_{lM}}{W_{M,\,ma}} (W - W_{mi}), \tag{15}$$

wobei W den gesamten Wassergehalt pro Gramm Adsorbens bedeutet. Dabei haben wir als Aufenthaltswahrscheinlichkeit P_i im i-ten Bereich das Verhältnis des Wassergehaltes W_i zum gesamten Wassergehalt der Mikro- bzw. Makroporen verwendet. Ausserdem ist natürlich vorausgesetzt, dass

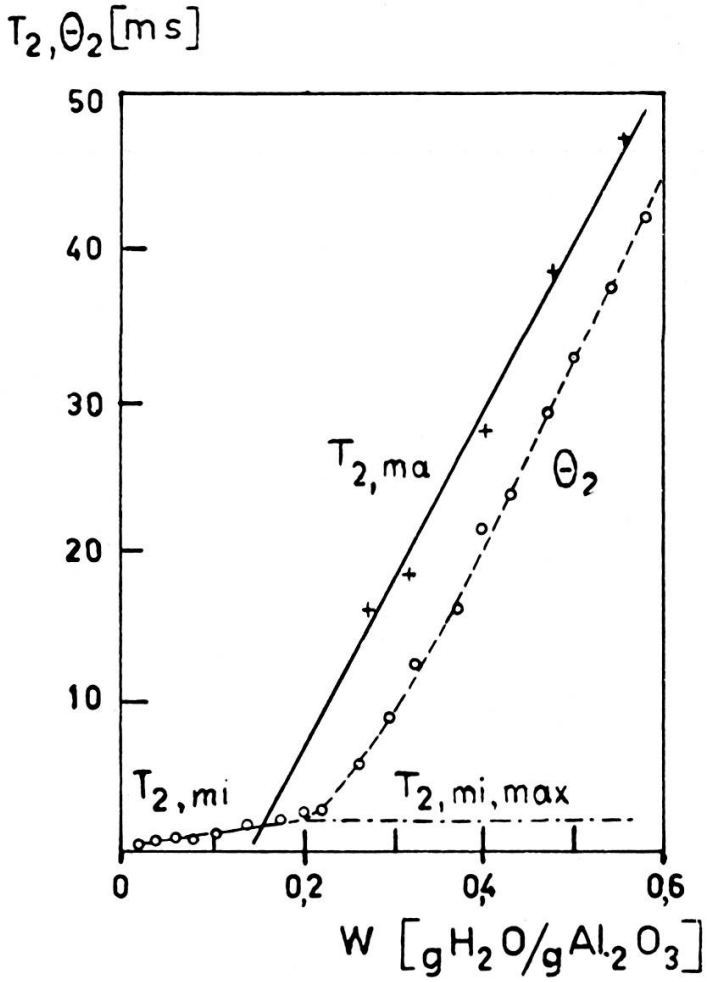

Abb. 5.
Transversale Relaxationszeit T_2 für Protonen des Wassers, das von Aluminiumoxyd sorbiert ist, als Funktion des Wassergehalts W. θ_2 ist die Zeit, in der die betreffende Echoserie auf $1/e$ abgeklungen ist (vgl. Text; nach [10]).

zwischen der Mikro- und der Makroporenphase unendlich langsamer Austausch besteht.

Die transversale Relaxationszeit als Funktion des Wassergehalts des Aluminiumoxyds zeigt Abb. 5. Die für kleine W flache, dann zur W-Achse parallele Gerade stellt die Relaxationszeit der Mikroporenphase $T_{2,mi}$ dar, die steile Gerade die Relaxationszeit der Makroporenphase $T_{2,ma}$. Bei

grossem Wassergehalt existieren diese beiden Phasen nebeneinander [10]. Mit abnehmendem Wassergehalt wird zunächst die Makroporenphase geleert, da der Dampfdruck des Wassers in den Mikroporen erniedrigt ist (s. o.). Die Mikroporen bleiben also zunächst gefüllt, W_{mi} und $T_{2,mi}$ bleiben konstant. Anschliessend erfolgt die Leerung der Mikroporen.

Der Verlauf von $T_{2,mi}$ und $T_{2,ma}$ steht im Einklang mit Gl. (14) und (15). Insbesondere ist in Gl. (15) W_{mi} gleich $W_{mi,\max}$, dem Wassergehalt der völlig gefüllten Mikroporen. Es ergibt sich $W_{mi,\max} = 0{,}15\ gH_2O/gAl_2O_3$, während für das Aluminiumoxyd ein Mikroporenvolumen von 0,135 cm^3/g angegeben wird. Da auch die Dichte von sorbiertem Wasser $\rho = 1\ g/cm^3$ ist (s. De Boer [14]), stimmen beide Werte ziemlich gut überein.

Die in Abb. 2 gezeigte Auswertung ist nicht bei jedem Verhältnis der Relaxationszeiten und der Wassermengen der beiden Phasen möglich. Daher mussten wir einen anderen Weg einschlagen [10]. Wir definieren eine Zeit θ_2, in der die betreffende (nicht exponentiell abklingende) Echoserie auf $1/e$ abgefallen ist. Aus θ_2 lässt sich dann die Relaxationszeit $T_{2,ma}$ der Makroporenphase berechnen, wenn wir voraussetzen, dass die Mikroporenphase zunächst voll gefüllt bleibt. Dass diese Voraussetzung eine gute Näherung darstellt, schliessen wir daraus, dass die $T_{2,ma}$ auf einer Geraden liegen und dass diese Gerade die W-Achse im Punkte $W_{mi,\max}$ schneidet.

Wir sind übrigens der Ansicht, dass das in Abb. 1 gezeigte Ergebnis von Zimmerman und Mitarbeitern [11] sich ebenfalls auf die Existenz einer Mikro- und einer Makroporenphase zurückführen lässt.

Aus der transversalen Relaxationszeit der ersten Monoschicht $T_{2M} = 0{,}3^{ms}$ errechnen wir nach Solomon [15] eine Korrelationszeit τ_{cM} von etwa 10^{-7} sec, unter der Voraussetzung, dass sich die statistische Bewegung der adsorbierten Moleküle der ersten Schicht durch *eine* Korrelationszeit beschreiben lässt (vgl. [10]).

Die τ_{cM} entsprechende longitudinale Relaxationszeit T_{1M} ergibt sich um eine Grössenordnung grösser als der experimentelle Wert. Daraus wird geschlossen, dass T_{1M} vorwiegend durch die paramagnetische Verunreinigung (Eisen) des Adsorbens bedingt ist. Dies wird durch Messungen an einem zusätzlich verunreinigten γ-Al_2O_3 bestätigt [10].

Nun ist bei unserer Larmorfrequenz ω_0 von $10^8\ sec^{-1}$ $\tau_{cM}\,\omega_0 \gg 1$, andererseits erweist sich T_1 und damit auch T_{1M} durch Messungen bei 4 MHz und 16 MHz als frequenzunabhängig. Wir nehmen deshalb an, dass für T_{1M} die Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_{ion} der Fe^{3+}-Ionen im Al_2O_3 als Korrelationszeit massgebend ist. Aus T_{1M}, dem Eisengehalt und den

Gitterdaten von γ-Al_2O_3 haben wir τ_{ion} abgeschätzt zu etwa $0{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec. Dieser Wert liegt zwischen dem in festem $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ von $3 \cdot 10^{-9}$ sec (Sitnikov [16]) und dem in wässrigen Lösungen von Fe^{3+}-Ionen von $< 10^{-10}$ sec (Bloembergen [17]).

Adsorbentien mit grosser Oberfläche spielen bekanntlich als Katalysatoren oder als deren Träger eine bedeutende Rolle. Daher wurde z. B. γ-Al_2O_3 (Pulver) bereits seit 1948 von Selwood und Mitarbeitern durch Relaxationszeitmessungen an sorbiertem Wasser untersucht. Das Wasser fungiert hierbei gleichsam als Sonde.

So wird in einer Arbeit von Selwood und Schroyer [18] die Zugänglichkeit von Chromoxyd auf γ-Al_2O_3 ermittelt. Es werden zunächst Katalysatoren mit verschiedener Chromkonzentration mechanisch, d. h. durch Zugabe von reinem γ-Al_2O_3, auf die gleiche Chromkonzentration verdünnt. Dann werden alle Proben auf den gleichen Wassergehalt (1 cm³ H_2O pro g Katalysator) gebracht, und es wird T_1 gemessen. Als Zugänglichkeit wird die Grösse $a = 2N_0/N$ definiert, wobei N die Konzentration der auf dem γ-Al_2O_3 aufgebrachten Cr^{3+}-Ionen in Mol pro Liter Wasser und N_0 die molare Konzentration einer Cr^{3+}-Lösung mit dem gleichen T_1 ist. Der Faktor 2 rührt daher, dass die Cr^{3+}-Ionen auf dem Al_2O_3 nur von einem Halbraum aus zugänglich sind.

Die Zugänglichkeit nimmt mit zunehmender Anfangskonzentration des Cr_2O_3 auf dem Al_2O_3 ab. Dieses Ergebnis erhärtet die Vorstellung, dass die Grösse der Cr_2O_3-Mikrokristalle auf dem Al_2O_3 und nicht etwa vorwiegend ihre Zahl mit zunehmender Anfangskonzentration zunimmt [19]. Dass die Zugänglichkeit ein vernünftiges Mass für die Aktivität des Katalysators ist, geht aus Abb. 6 hervor. Die Aktivität ergibt sich nämlich als der Zugänglichkeit proportional.

Ebenfalls bereits vor den Zimmermanschen und unseren Untersuchungen wurden von Hickmott und Selwood [20] die longitudinalen Relaxationszeiten von verschiedenen Flüssigkeiten an γ-Al_2O_3 gemessen, das zum Teil mit anderen Metalloxyden imprägniert war. In dieser Arbeit wird z. B. der Einfluss der Vorbehandlung des Adsorbens auf seine Wirksamkeit untersucht. T_1 von n-Hexan, das an einem vorbehandelten Aluminiumoxyd sorbiert ist, ist bis zu 30% kleiner als ohne Vorbehandlung. Hierzu wird das Aluminiumoxyd vor dem Experiment 4,5 Stunden auf 470° C erhitzt, wobei flüchtige Verunreinigungen seiner Oberfläche, vor allem Wasser, entfernt werden. Infolgedessen kann das n-Hexan näher an die Adsorbensoberfläche gelangen, was die Wirksamkeit des Al_2O_3 erhöht.

Die Protonenresonanz von Wasser, das an Zeolithen (z. B. Chabasit) adsorbiert war, haben Ducros und Mitarbeiter [21, 22] untersucht. Zeolithe sind Aluminosilikate, deren Kristallgitter sich aus SiO_4- und AlO_4-Tetraedern aufbaut. Die Zwischenräume bilden lange Kanäle, in denen sich die Alkali- und Erdalkali-Kationen sowie die H_2O-Moleküle befinden. Das Wasser

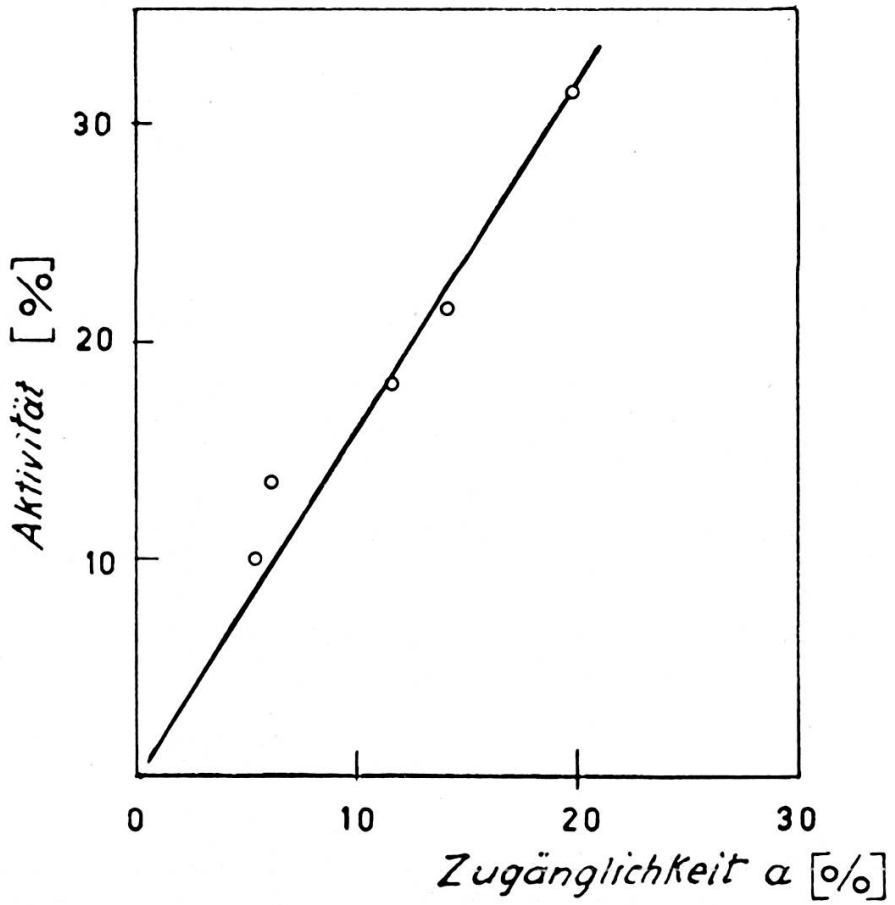

Abb. 6.

Aktivität eines $Cr_2O_3 — Al_2O_3$ — Katalysators für die Dehydrozyklisierung von n-Heptan, gemessen in Gewichtsprozent des entstehenden Toluols in der Flüssigkeit, als Funktion der Zugänglichkeit a (nach Selwood und Schroyer [18]).

wird bei Erwärmung oder im Vakuum leicht abgegeben, ohne dass die Struktur wesentlich geändert wird. Die dehydratisierten Kristalle adsorbieren dann ausser Wasser auch andere Moleküle.

Das Protonensignal besteht bei einem Chabasit-Einkristall aus zwei Linien, wie wir es z. B. von den Pakeschen Untersuchungen an Gipseinkristallen [23] kennen, nur dass beim Chabasit der Abstand der Linien und ihre Breite geringer sind. Zur Deutung wird angenommen, dass die H_2O-

Moleküle eine schnelle Rotation und Translation ausführen, so dass sie während der Messdauer (etwa 10^{-5} sec) mehrere bestimmte Lagen einnehmen. Die experimentell gefundene Abnahme des Linienabstandes, also der Anisotropie, mit zunehmendem Wassergehalt wird damit erklärt, dass es zwei Sorten von adsorbierten H_2O-Molekülen gibt: solche, die direkt an den Wänden der Kanäle, und solche, die darüber adsorbiert sind. Letztere sind weniger fest gebunden und daher freier beweglich. Ihre Stellen werden natürlich erst mit zunehmendem Wassergehalt besetzt.

Messungen der Temperaturabhängigkeit von T_2 (zwischen $-110°$ C und $+20°$ C) zeigen keine Unstetigkeit bei 0° C. Das ist sicher nicht verwunderlich, da sich in den engen Kanälen des Chabasits die Wasserstruktur kaum ausbilden kann. Im untersuchten Temperaturintervall beträgt die Korrelationszeit τ_c $30 \cdot 10^{-7}$ bis 10^{-7} sec; sie genügt dem Gesetz $\tau_c = A \exp (E/RT)$, woraus sich die Aktivierungsenergie E zu 0,25 eV ergibt.

Neuerdings werden Halbleiteroberflächen (Silizium) durch Messung der Relaxationszeiten von adsorbiertem Wasser untersucht (Walters [24]). Während bei den bisher behandelten Adsorbentien die spezifische Oberfläche von der Grössenordnung 100 m^2/g ist, kann man hier auch bei Pulverisierung nicht damit rechnen, über etwa 5 m^2/g hinauszukommen. Man muss also die Oberfläche relativ stark mit den resonanzfähigen Kernen bedecken. Ausserdem werden bei der mechanischen Zerkleinerung des Siliziums auf dessen Oberfläche paramagnetische Zentren geschaffen, die sich störend auswirken können. Für eine Wassermenge von einigen Monoschichten wird $T_1 \approx (8{,}5 \pm 1{,}0)$ ms und $T_2 \approx (0{,}6 \pm 0{,}1)$ ms gefunden. Ob mehrere Phasen vorliegen, lässt sich zur Zeit noch nicht sagen.

Mehrere Arbeiten befassen sich mit der Messung von Linienbreite und Relaxationszeiten an Wasser, das von Zellulose sorbiert ist. Hier sind die Verhältnisse schon dadurch nicht so übersichtlich, dass die Zellulose mit zunehmendem Wassergehalt quillt. In allen Fällen nimmt die Linienbreite mit zunehmendem Wassergehalt ab (T_2 nimmt zu) (s. z. B. [25, 26, 27, 28]).

Sasaki und Mitarbeiter [27] finden einphasiges Verhalten des Wassers hinsichtlich T_2 (allerdings nur grobe Messungen) und zwei Phasen hinsichtlich T_1. Auch hier ist wieder $T_1 \gg T_2$. Das kurze T_{11} wird den sog. lokalisierten H_2O-Molekülen zugeordnet, die mit den OH-Gruppen der Zellulose Wasserstoffbrücken bilden. Das längere T_{12} rührt von dem sog. mobilen Wasser her, das keinen Kontakt mit der Zellulose hat. Die Protonen der Zellulose tragen zu den empfangenen Signalen nicht bei.

Die Analyse der Ergebnisse erfolgt auf Grund der Zimmermanschen

Theorie. Es zeigt sich in Abb. 7, dass der wahre Wassergehalt der Phase 1 (mit dem kurzen T_1) $a_1/(a_1+a_2)$ als Funktion des gesamten Wassergehalts vom theoretisch erwarteten Verlauf merklich abweicht. Bei der theoretischen Kurve wird vorausgesetzt, dass sich zunächst nur die lokalisierte Phase völlig aufbaut und anschliessend erst die mobile Phase und dass der Austausch der Protonen zwischen diesen beiden Phasen unendlich langsam erfolgt. Zur Erklärung der Abweichung ist zu berücksichtigen, dass das

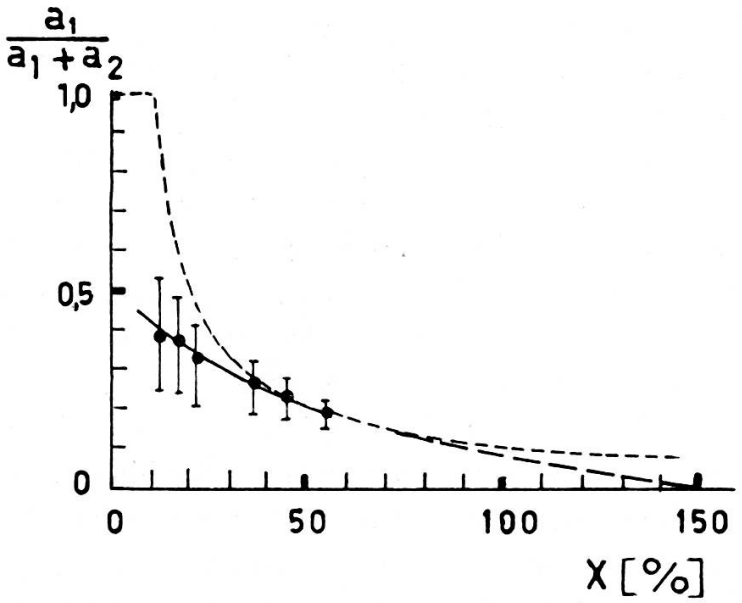

Abb. 7.
Wassergehalt $a_1/(a_1+a_2)$ der Phase mit dem kurzen T_1 als Funktion des Wassergehalts X der Zellulose (in %); nach Sasaki und Mitarbeitern [27]. Die gestrichelte Kurve gibt den theoretischen Verlauf an (vgl. Text).

mobile Wasser schon auftritt, ehe die erste Monoschicht, also die lokalisierte Phase, völlig ausgebildet ist. Ferner quillt die Zellulose unter Umständen, und schliesslich kann der Austausch zwischen beiden Phasen doch nicht vernachlässigt werden, wodurch $a_1/(a_1+a_2)$ kleiner wird [12]. Auch die Abnahme des Wassergehalts der Phase 1 mit zunehmender Temperatur (Abb. 6 bei [27]) bestätigt, dass der Austausch zwischen beiden Phasen nicht unendlich langsam vor sich geht. Denn mit zunehmender Temperatur nimmt T_{11} zu, da $\omega_0 \tau_c \ll 1$ ist, die Aufenthaltsdauer t_1 der Protonen in der Phase 1 nimmt ab, so dass die Ungleichung $t_1 \gg T_{11}$ immer schlechter erfüllt ist.

Auch in kolloidalen Lösungen sind die Lösungsmittelmoleküle an den Kolloidteilchen adsorbiert. Bonera und Mitarbeiter [29, 30] haben die

Relaxationszeiten solcher Lösungen gemessen, bei denen Wasser in grösserer Konzentration vorliegt als bei den bisher besprochenen Fällen. Sie finden eine Abnahme von T_1 und T_2 mit zunehmender Kolloidkonzentration bei Fischleim - (isingglass) und Silicagel-Lösungen. Der Bereich mit der kurzen Relaxationszeit nimmt eben immer mehr zu. In den Leimlösungen treten bei einer Kolloidkonzentration von mehr als 20% zwei Phasen bezüglich T_1 auf.

Wandeffekte

Bei der Messung von langen Relaxationszeiten üben die Gefässwände oft einen störenden Einfluss aus, z. B. bei flüssigem He^3, dessen Spin-Gitter-Relaxationszeit von der Grössenordnung 100 sec ist [31, 32, 33, 34, 35, 36], aber offenbar auch z. B. bei Wasser [37]. Oft wird allerdings die Adsorption als Ursache der Wandrelaxation nicht ausdrücklich erwähnt. weil z. B. paramagnetische Wände vorausgesetzt werden [38]. Um den Einfluss der Wandrelaxation für eine Kugel mit dem Radius R abzuschätzen, gehen Garwin und Reich [35] von der Voraussetzung aus, dass in der freien Probensubstanz (im Innern der Kugel) keine Relaxation und an der Wand die Relaxation sofort erfolgt (vgl. auch [36]). Die Relaxationszeit ergibt sich zu $R^2/(\pi^2 D)$ (D Selbstdiffusionskoeffizient der freien Probensubstanz).

Wir glauben allerdings, dass die Adsorption meistens von wesentlichem Einfluss ist. Die mit ihr verknüpfte Bewegungsbehinderung verändert bei Molekülen mit nur einem zu untersuchenden Kern die *inter*molekulare Wechselwirkung, weil die Korrelationszeit der Translation vergrössert und dadurch die Relaxationszeit unter Umständen verkleinert wird. Befinden sich im Molekül mehrere der untersuchten Kerne, so wird ausserdem die *inter*molekulare Wechselwirkung in der gleichen Weise beeinflusst. Hinzu kommt stets die magnetische Wechselwirkung mit paramagnetischen Partikeln der Gefässwand (z. B. mit adsorbiertem Sauerstoff).

Bei nicht unendlich schnellem Austausch der Kerne zwischen der freien und der an der Gefässwand adsorbierten Flüssigkeit existieren zwei Phasen, von denen die « Wandphase » aus relativ wenigen Kernen gebildet wird und eine im Vergleich zur Flüssigkeitsphase sehr kurze Relaxationszeit besitzen kann. Diese Wandphase ist daher unter Umständen neben der Flüssigkeitsphase nicht ohne weiteres nachweisbar. Es lässt sich aber folgendermassen verfahren: Durch Sättigung der Flüssigkeitsphase erhält man eventuell eine exponentielle Signalserie kurzer Zeitkonstante und

geringer Amplitude, herrührend von der Wandphase. Spinechos würden sich dabei auch in ihrer Gestalt, die ja von der Feldverteilungsfunktion der Probe abhängt, ändern [35]. Denn die Kerne der Wandphase verteilen sich eben anders über das (inhomogene) Magnetfeld $\vec{H}_0$ als die Kerne der Flüssigkeit.

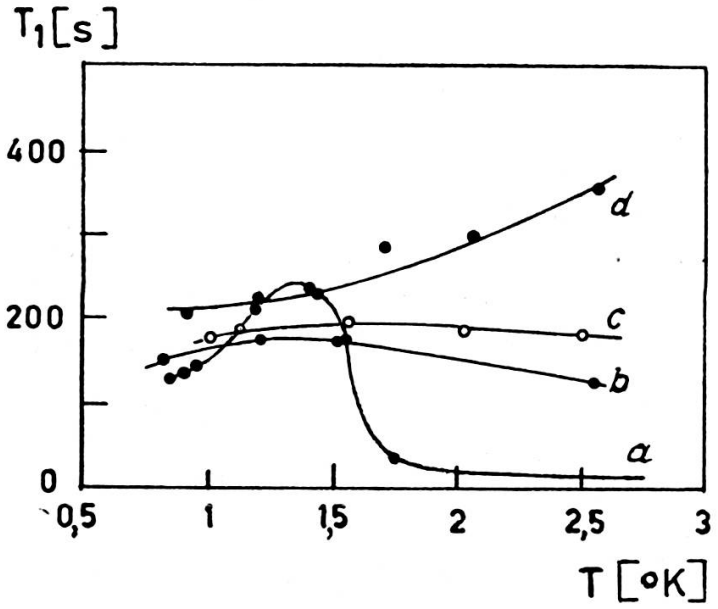

Abb. 8.
Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von flüssigem He^3 als Funktion der Temperatur und des Gefässes (Pyrexglasgefäss mit Innendurchmesser *a)* $d = 3$ mm, *b)* $d = 6$ mm, *c)* $d = 10$ mm; *d)* wie *c)*, aber Reinigung des Probengefässes mit Wasserstoffgas bei 150° C zur Entfernung der an der Gefässwand adsorbierten Gase, die durch H_2 ersetzt werden); nach Careri und Mitarbeitern [32].

Messungen der Relaxationszeiten als Funktion der Gefässgeometrie [31, 32, 33, 34] oder des Gefässmaterials gestatten ebenfalls, Wandeffekte nachzuweisen $\left(\text{Abb. 8, bei Careri ergibt sich tatsächlich } \frac{R^2}{\pi^2 D} < T_1\right)$. Da die Korrelationszeit der adsorbierten Moleküle oft so gross ist, dass $\omega_0 \tau_c \gg 1$ ist, kann sich T_1 bei Wandeffekten als frequenzabhängig ergeben [36].

Untersuchung von Adsorptionserscheinungen mit hochauflösenden Spektrometern

Infolge der Bewegungsbehinderung geben adsorbierte Moleküle in der ersten Monoschicht im allgemeinen zu breite Signale, als dass sie mit hochauflösenden Spektrometern nachgewiesen werden können. Wie wir

schon sahen, nimmt aber die Beweglichkeit mit dem Abstand von der Oberfläche des Adsorbens rasch zu.

Graham und Phillips [39] untersuchen verschiedene organische Flüssigkeiten, die an nicht porösen Kohlen (carbon blacks) sorbiert sind. So können sie für *n*-Heptan ab etwa drei Monoschichten bis zu einer Menge, die etwa 100 Monoschichten entspricht, die chemische Verschiebung Δ der Protonen messen. Die Resonanzfrequenz ist stets kleiner als für flüssiges Heptan. Das Produkt aus Verschiebung und Flüssigkeitsgehalt W nimmt mit wachsendem W zuerst zu und bleibt dann konstant (Abb. 9).

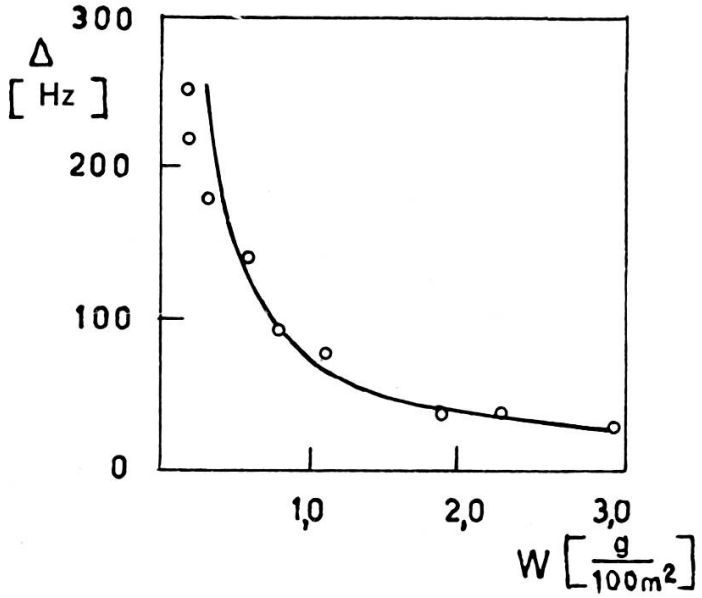

Abb. 9.
Protonenresonanzverschiebung Δ von *n*-Heptan, das an Kohle (Shawinigan Acetylene Black) sorbiert ist, als Funktion des *n*-Heptan-Gehalts W (in *g n*-Heptan pro 100 m² Adsorbensoberfläche), nach [39].

Das lässt sich folgendermassen deuten: In dem Teil $W - X$ der Flüssigkeit unmittelbar auf der Kohle mögen alle Protonen die konstante Verschiebung b erfahren, falls keine Mittelung durch Austausch mit den Protonen im darüber befindlichen Teil X der Flüssigkeit stattfindet. Im Teil X sei der Einfluss der Oberfläche vernachlässigbar. Dann beträgt bei schnellem Austausch der Protonen (oder der Moleküle) zwischen beiden Bereichen [40] die mittlere Verschiebung

$$\Delta = \frac{W}{W - X} b \,. \tag{16}$$

Sobald sich der Bereich der Flüssigkeit aufgefüllt hat, in dem die Adsorbensoberfläche wirksam ist, bleibt $W - X$ konstant, so dass $\Delta \sim \frac{1}{W}$ ist (s. Abb. 9). Dieser Bereich $W - X$ ergibt sich zu etwa 7 Schichten dick, eigenartigerweise unabhängig von der Kohlesorte und der Flüssigkeit.

Bei Alkoholen erfahren die einzelnen Linien die gleiche Verschiebung.

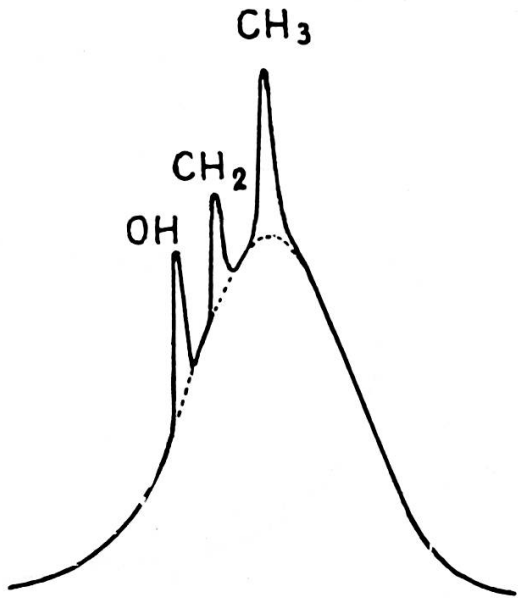

Abb. 10.
KR-Absorptionssignal von Äthylalkohol, der an einem Crack-Katalysator adsorbiert ist, überlagert vom Spektrum des flüssigen Äthylalkohols (nach Guyot de la Hardrouyère [41]).

Die Verfasser glauben, dass die ziemlich starke Verschiebung auf den Paramagnetismus (unpaarige Elektronen) der Adsorbensoberfläche zurückzuführen ist, obwohl sich weder durch Suszeptibilitätsmessung noch mittels Elektronenresonanz Paramagnetismus nachweisen liess. An Diamantstaub trat nämlich keine Verschiebung auf.

Guyot de la Hardrouyère [41] untersucht zunächst Wasser an einem Crack-Katalysator (etwa 85% SiO_2, 10% Al_2O_3). Auch hier ist bis zur Auffüllung der ersten Monoschicht die Halbwertbreite konstant (400 mG) und nimmt dann mit wachsendem Wassergehalt ab (offenbar existiert stets nur eine Phase bei grösserem Wassergehalt). Es wird daraus der Schluss gezogen, dass im Abstand von ein bis zwei Atomdurchmessern von der Adsorbensoberfläche eine starke Linienverbreiterung auf etwa 100 mG

stattfindet. Erst darüber kann man genügend schmale Linien (etwa 30 mG) erwarten, um mit einem hochauflösenden Spektrometer überhaupt etwas nachweisen zu können.

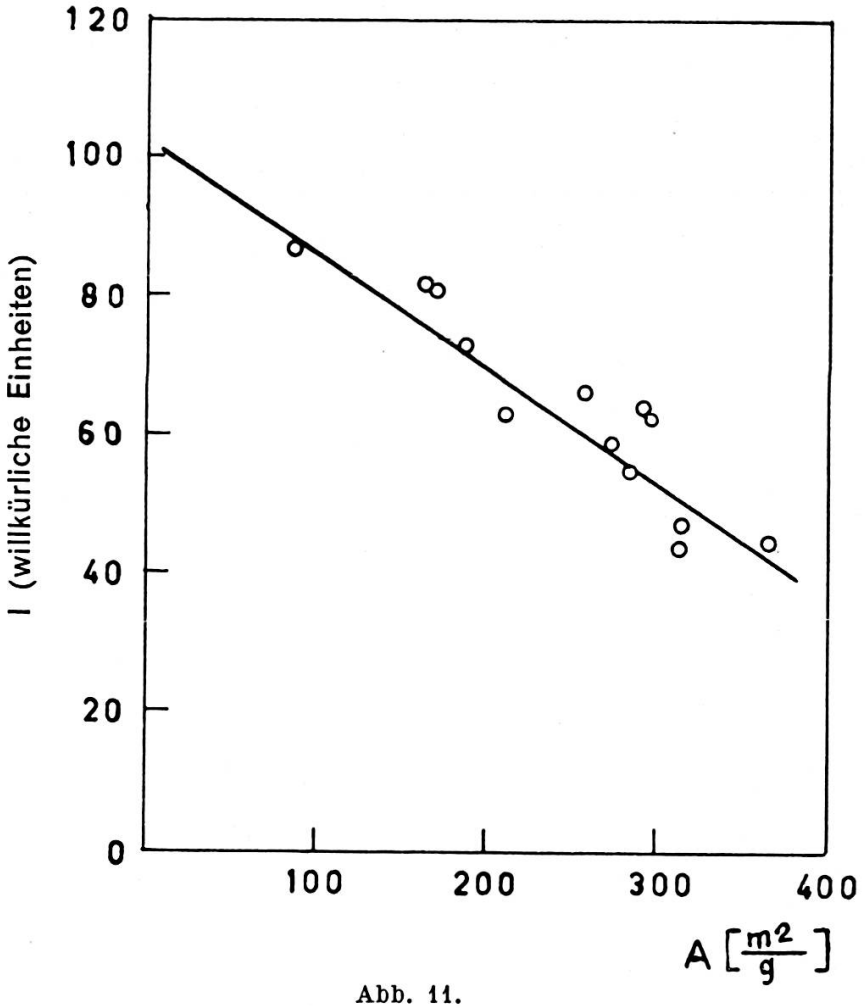

Abb. 11.
Intensität I der Al^{27}-Kernresonanz (Übergang $+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$) als Funktion der spezifischen Oberfläche A des verwendeten γ-Al_2O_3 (nach O'Reilly [42]).

In einem hochauflösenden Spektrometer wird dann am gleichen Katalysator Äthylalkohol untersucht in einer Menge von 1 % Monoschicht, so dass bestimmt alle Moleküle in der ersten Schicht adsorbiert sind. Das Signal besteht aus einer etwa 50 mG breiten Linie. Nach obigen Überlegungen muss dieses Signal von Protonen stammen, die mindestens zwei Atomdurchmesser von der Oberfläche entfernt sind. Daraus wird geschlossen dass das C_2H_5OH-Molekül senkrecht zur Oberfläche adsorbiert ist. Die Probe wird dann von aussen mit Äthylalkohol befeuchtet, so dass man zusätzlich das Spektrum des freien Äthylalkohols erhält (Abb. 10). Die

Linie der CH_3-Gruppe sitzt dabei auf der Spitze der breiten Linie, so dass diese sicher ebenfalls von der CH_3-Gruppe der adsorbierten $CH_3 - CH_2 - OH$-Moleküle herrührt. Also ist die OH-Gruppe unmittelbar auf der Adsorbensoberfläche adsorbiert. Ausserdem folgt, dass die Elektronenverteilung des adsorbierten Moleküls gegenüber dem Molekül in der normalen Flüssigkeit kaum merklich verändert ist, zumindest hinsichtlich ihres Einflusses auf die CH_3-Gruppe. Denn eine Verschiebung der Spitze der breiten Linie gegenüber der schmalen CH_3-Linie ist nicht feststellbar.

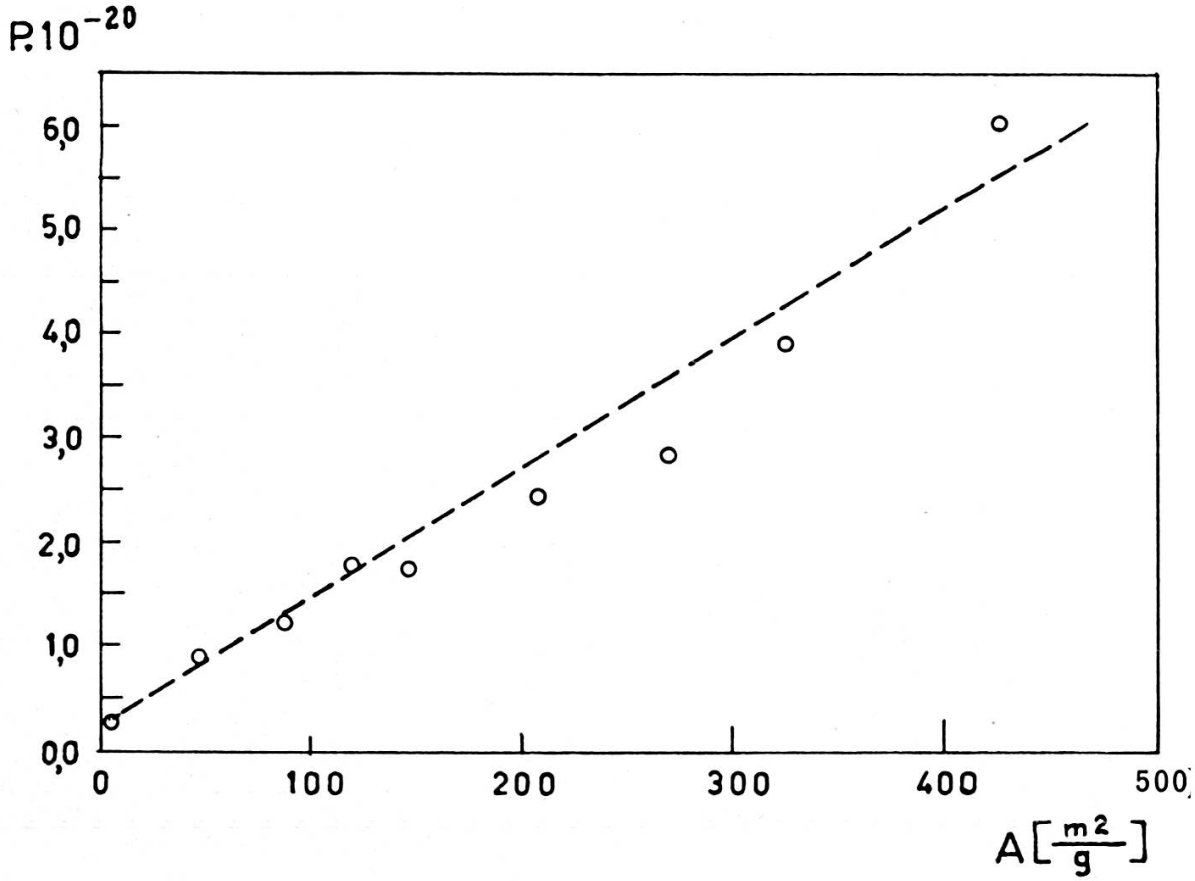

Abb. 12.
Anzahl P der Protonen in einem Siliziumdioxyd-Tonerde-Katalysator (pro Gramm Katalysator) als Funktion der spezifischen Oberfläche A (nach O'Reilly [42]).

Untersuchung von Adsorbensoberflächen ohne adsorbierte « Sondenmoleküle »

Es soll hier auf eine zusammenfassende Darstellung von D. E. O'Reilly über « Magnetic Resonance Techniques in Catalytic Research » [42] hingewiesen werden, der wir die folgenden Beispiele entnehmen.

Die Oberfläche eines Festkörpers kann als Störung des Festkörpers angesehen werden. In der Nähe der Oberfläche können Kerne mit einem Quadrupolmoment infolge der Unsymmetrie ihrer Umgebung starke elektrische Feldgradienten erfahren. Dadurch wird das Signal dieser Kerne in polykristallinen Proben unter Umständen so stark verbreitert, dass es nicht nachweisbar ist. Infolgedessen geben nur die Kerne im Innern des Festkörpers ein Signal. Ist F der Bruchteil der Kerne an der Oberfläche, dann gilt für die Signalintensität (Integral über das Signal)

$$I = I_0 (1 - F), \tag{17}$$

wobei I_0 die Intensität für $F = 0$, also für verschwindende Oberfläche ist.

Abb. 11 zeigt die Intensität I der Al^{27}-Kernresonanz (Übergang $+ \frac{1}{2} \rightarrow - \frac{1}{2}$) als Funktion der spezifischen Oberfläche A des verwendeten γ-$Al_2 O_3$ (Gestalt und Breite der Linie waren konstant). Aus dem Anstieg der Geraden ergibt sich $F = 16 \,.\, 10^{-4} \,.\, A$, wobei A in m^2/g gemessen ist. Aus dem Gitterdaten des γ-$Al_2 O_3$ erhält man $F = 8 \,.\, 10^{-4} \,.\, A$ unter der Voraussetzung, dass nur die Al-Kerne der ersten Schicht F bedingen. Es folgt daher, dass die Al-Kerne in den *zwei* obersten Schichten nicht zu dem empfangenen Signal beitragen.

Ebenfalls von O'Reilly und Mitarbeitern (siehe auch [43]) wurden die Protonen eines Siliziumdioxyd-Tonerde-Katalysators untersucht. Die Proben wurden 16 Stunden lang im Vakuum bei 500° entwässert. Danach ergibt sich die Anzahl der noch vorhandenen Protonen pro Gramm Adsorbens aus Protonenresonanzmessungen als lineare Funktion der spezifischen Oberfläche (Abb. 12). Daraus folgt, dass sich die Protonen im wesentlichen auf der Adsorbensoberfläche befinden. Aus Messungen der chemischen Verschiebung dieser Protonen gegenüber normalem Wasser findet man durch Vergleich mit der chemischen Verschiebung der Protonen in verschiedenen anderen Verbindungen, dass die Protonen im Adsorbens vorwiegend als ziemlich isolierte $Si - OH$-Gruppen vorliegen.

LITERATUR

1. Giulotto, L., *Arch. Sci.*, *13* (fasc. spéc.), 436, 1960.
2. Sheppard, N., D. J. C. Yates, *Proc. Roy. Soc.*, *A*, 238, 67, 1956.
3. Kurosaki, S., *J. Phys. Chem.*, *58*, 320, 1954.
4. Ebert, G., G. Langhammer, *Kolloid-Z.*, *174*, 5, 1961.
5. De Boer, J. H., *Advances in Coll. Sci.*, *3*, 1, 1950.
6. Mays, J. M., G. W. Brady, *J. Chem. Phys.*, *25*, 583, 1956.

7. AUTY, R. P., R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, *20*, 1309, 1952.
8. LYKOW, A. W., « Transporterscheinungen in kapillarporösen Körpern », Berlin, 1958.
9. ZIMMERMAN, J. R., W. E. BRITTIN, *J. Phys. Chem.*, *61*, 1328, 1957.
10. WINKLER, H., *Z. Naturforschg.*, *16 a*, 780, 1961..
11. ZIMMERMAN, J. R., B. G. HOLMES, J. A. LASATER, *J. Phys. Chem.*, *60*, 1157, 1956.
12. ——, J. A. LASATER, *J. Phys. Chem.*, *62*, 1157, 1958.
13. WINKLER, H., Dissertation. Leipzig, 1960.
14. DE BOER, J. H., *Angew. Chemie*, *13*, 383, 1958.
15. SOLOMON, I., *Phys. Rev.*, *99*, 559, 1955.
16. SITNIKOW, K. P., *J. Exp. Theor. Phys.*, *34*, 1090, 1958. (Russ.)
17. BLOEMBERGEN, N., *J. Chem. Phys.*, *27*, 572, 1957.
18. SELWOOD, P. W., F. K. SCHROYER, *Disc. Faraday Soc.*, *8*, 337, 1950.
19. SPOONER, R. B., P. W. SELWOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, *71*, 2184, 1949.
20. HICKMOTT, T. W., P. W. SELWOOD, *J. Phys. Chem.*, *60*, 452, 1956.
21. DUCROS, P., *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, *83*, 85, 1960.
22. ——, X. PARÉ, *Arch. Sci.*, *13* (fasc. spéc.), 383, 1960.
23. PAKE, G. E., *J. Chem. Phys.*, *16*, 327, 1948.
24. WALTERS, G. K., *J. Phys. Chem. Solids*, *14*, 43, 1960.
25. ODAJIMA, A., *J. Phys. Soc. Japan*, *14*, 308, 1959.
26. ——, J. SOHMA, S. WATANABE, *J. Chem. Phys.*, *31*, 276, 1959.
27. SASAKI, M., T. KAWAI, A. HIRAI, T. HASHI, A. ODAJIMA, *J. Phys. Soc. Japan*, *15*, 1652, 1960.
28. TANAKA, K., K. YAMAGATA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, *28*, 90, 1955.
29. BONERA, G., L. CHIODI, G. LANZI, A. RIGAMONTI, *Nuovo Cim.*, *19*, 234, 1961.
30. ——, L. CHIODI, G. LANZI, A. RIGAMONTI, *Arch. d. Sci*, *13* (fasc. spéc.), 9e Coll. Ampère, 445, 1960.
31. CARERI, G., I. MODENA, M. SANTINI, *Nuovo Cim.*, *13*, 207, 1959.
32. ——, I. MODENA, M. SANTINI, *Nuovo Cim.*, *16*, 782, 1960.
33. ROMER, R. H., *Phys. Rev.*, *115*, 1415, 1959.
34. ROMER, R. H., *Phys. Rev.*, *117*, 1183, 1960.
35. GARWIN, R. L., H. A. REICH, *Phys. Rev.*, *115*, 1478, 1959.
36. LOW, F. J., H. E. RORSCHACH, *Phys. Rev.*, *120*, 1111, 1960.
37. SOLOMON, I., *J. Phys. Radium*, *20*, 768, 1959.
38. BLOCH, F., *Phys. Rev.*, *83*, 1062, 1951.
39. GRAHAM, D., W. D. PHILLIPS, Solid-Gas Interface, London, Butterworth Scient., Publs., S. 22, 1957.
40. GUTOWSKY, H. S., A. SAIKA, *J. Chem. Phys.*, *21*, 1688, 1953.
41. GUYOT DE LA HARDROUYÈRE, M., *Arch. d. Sci.*, *13*, 1, 1960.
42. O'REILLY, D. E., *Advances in Catalysis*, *12*, 31, 1960.
43. ——, H. P. LEFTIN, W. K. HALL, *J. Chem. Phys.*, *29*, 970, 1958.
44. BRUNAUER, S., The Adsorption of Gases and Vapors, Vol. I: Physical Adsorption, Oxford, 1945.
45. CARMAN, P. C., *J. Phys. Chem.*, *57*, 56, 1953.
46. WICKE, E., *Z. f. Elektrochemie*, *60*, 774, 1956.
47. ERB, E., J. L. MOTCHANE, J. UEBERSFELD, *C. R. Acad. Sci*, Paris, *246*, 2121, 1958.
48. ——, J. L. MOTCHANE, J. UEBERSFELD, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, *246*, 3050, 1958.

49. UEBERSFELD, J., J. L. MOTCHANE, E. ERB, *J. Phys. Rad.*, *19*, 843, 1958.
50. JACUBOWICZ, M., J. UEBERSFELD, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, *249*, 2743, 1959.
51. UEBERSFELD, J., *J. Chim. phys.*, *56*, 805, 1959.
52. MOTCHANE, J. L., UEBERSFELD J., *J. Phys. Rad.*, *21*, 801, 1960.
53. ——, J. UEBERSFELD, *Arch. Sci.*, *13* (fasc. spéc.), 682, 1960.
54. TORREY, H. C., J. KORRINGA, D. O. SEEVERS, J. UEBERSFELD, *Phys. Rev. Letters*, *3*, 418, 1959.
55. WINKLER, H., *Arch. Sci.*, *12* (fasc. spéc.), 8e Coll. Ampère, 161, 1959.