

## Kernresonanzuntersuchungen an zeolithischen Heptagermanaten, 2. Mitt.

Von

H. Bittner und E. Hauser

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Juni 1970)

An zeolithischen Heptagermanaten der Formel  $Me_3HGe_7O_{16} \cdot xH_2O$ , ( $Me = NH_4, Li, Tl, Cs$  und  $Na$ ;  $x = 0-6$ ) wurden Kernresonanzuntersuchungen durchgeführt. Es wurden Messungen an  $^1H$  und  $^{14}N$  in Ammoniumzeolith sowie an  $^7Li$ ,  $^{205}Tl$ ,  $^{133}Cs$  und  $^{23}Na$  zwischen Zimmertemp. und der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ausgeführt. Es zeigt sich, daß die Kationen Diffusionsbewegungen ausführen, die sowohl durch höhere Temperatur als auch durch das Vorhandensein von Wassermolekülen begünstigt werden.

### *NMR Investigation of Zeolitic Heptagermanates, II*

Zeolitic heptagermanates with composition  $Me_3HGe_7O_{16} \cdot xH_2O$ , ( $Me = NH_4, Li, Tl, Cs$  and  $Na$ ;  $x = 0-6$ ) have been investigated by NMR. Measurements on  $^1H$  and  $^{14}N$  in ammoniumzeolites and on  $^7Li$ ,  $^{205}Tl$ ,  $^{133}Cs$  and  $^{23}Na$  have been performed between room temperature and liquid nitrogen temperature. It is observed that the cations execute diffusional motions, which are favoured by higher temperature as well as by the presence of water molecules.

Das Studium des zeolithischen Wassers sowie der austauschbaren Kationen mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz ermöglicht es, Aussagen über Beweglichkeit der betreffenden Ionen sowie über Wechselwirkungsvorgänge zwischen Kationen und Wassermolekülen zu gewinnen.

In der vorliegenden Arbeit wird die kernmagnetische Resonanz an  $^1H$ ,  $^7Li$ ,  $^{205}Tl$ ,  $^{133}Cs$ ,  $^{23}Na$  und  $^{14}N$  untersucht<sup>1</sup>.

Protonenresonanzen am K-Zeolithgermanat sind bereits in einer früheren Arbeit<sup>2</sup> studiert worden und es zeigt sich, daß die in den vor-

<sup>1</sup> Dissertation E. Hauser, Univ. Wien 1970.

<sup>2</sup> H. Bittner und W. Kerber, Mh. Chem. **100**, 427 (1969).

liegenden Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse in bezug auf das Verhalten der Protonenresonanz den früheren Messungen entsprechen.

Für die Messungen wurden verschiedene Apparaturen verwendet, und zwar für  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  und  $^{205}\text{Tl}$  ein selbst gebautes Hopkins-Autodyn<sup>3</sup>; Messungen an  $^{133}\text{Cs}$  mit der Breitlinienanordnung eines Varian DP-60 Spektrometers; Messungen an  $^{14}\text{N}$  sowie eine Messung an  $^7\text{Li}$  wurden mit einer Varian Breitlinienapparatur durchgeführt.

Bei allen  $^1\text{H}$ -Messungen war die Meßfrequenz 27,12 MHz, bei  $^7\text{Li}$  10,2, 8,475 und 16 MHz,  $^{133}\text{Cs}$  8 MHz,  $^{14}\text{N}$  4 MHz,  $^{205}\text{Tl}$  20 MHz.

### Protonenresonanzen

Wie bereits beschrieben, ist für die wasserhaltigen Zeolithgermanate bei Raumtemperatur eine schmale Linie mit *Lorentz*scher Form charakteristisch. Daneben ist bei Raumtemperatur neben der schmalen Linie meist ein breiter Anteil mit  $\Delta H \approx 12$  Gauß\* merklich ausgebildet, besonders deutlich bei der Li-Verbindung. Dieser Anteil entspricht einem starren 2-Spinsystem. KMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigen, daß der Anteil an festem Wasser von Zimmertemperatur bis etwa  $-196^\circ\text{C}$  kontinuierlich wächst. Die schmale Resonanz kann Protonen zugeordnet werden, die sich mit einer Platzwechselfrequenz von mehr als etwa 100 kHz praktisch frei im Gitter bewegen. Man beobachtet jedoch auch einen schmalen Linienanteil, der selbst bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs nicht verschwindet. Dieser Anteil kann nicht eindeutig erklärt werden, könnte aber dem Hydrogenwasser zugeordnet werden. Man beobachtet allerdings an wasserhaltigen Zeolithen vom Faujasit-Typ die gleiche Erscheinung.

#### $\text{NH}_4$ -Zeolith (Abb. 1)

Bei Zimmertemperatur beobachtet man eine einzige schmale Linie ( $\Delta H < 1$  Gauß). Das bedeutet, daß bei Zimmertemperatur die Ammoniumionen in einer Bewegung begriffen sind, bei der die Orientierung des Ions rasch und regellos wechselt. In Analogie zum Verhalten der noch zu besprechenden Alkaliresonanzen kann man annehmen, daß dieser Wechsel durch eine Diffusionsbewegung bewirkt wird. Daneben zeigt sich noch schwach ein Anteil mit  $\Delta H = 3-5$  Gauß, welcher möglicherweise Drehbewegungen von  $\text{NH}_4^+$  mit fester Drehachse („reorienting“) zuzuordnen ist.

\*  $\Delta H$  ist der Abstand der Extrema der Kurven, die durch differentielle Abstastung entstehen.

<sup>3</sup> H. Bittner, Acta Physica Austriaca 24, 103 (1966).

Es wäre allerdings auch eine andere Deutung möglich<sup>4</sup>: Bei abnehmender Temperatur gehen immer mehr Wassermoleküle in feste Lagen über. Durch die Diffusionsbewegung kommen die  $\text{NH}_4^+$ -Ionen so an Orte mit verschiedenen Lokalfeldern. Diese Felder können die beobachtete Verbreiterung bewirken, falls die Diffusionsbewegung nicht zu rasch ist.

Noch bei  $-80^\circ\text{C}$  beobachtet man die oben beschriebene Linienform. Bei  $-94^\circ\text{C}$  ist aber die schmale Linie nur mehr schwach zu sehen; die von sich reorientierendem  $\text{NH}_4^+$  stammende Linie ( $\Delta H = 3,6\text{ Gau\ss}$ ) tritt deutlich hervor.

Daneben kann man auch schwach einen Anteil mit  $\Delta H = 12\text{ Gau\ss}$  beobachten, der auf festes  $\text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen ist, wie man durch Vergleich mit den Spektren entwässerter Präparate erkennen kann (siehe unten). Bei  $-112^\circ\text{C}$  ist die schmale Linie ganz verschwunden: nur noch die Linie mittlerer Breite ( $\Delta H = 4\text{ Gau\ss}$ ) und ein wachsender Anteil der breiten Linie sind zu sehen. Dieses Bild verschiebt sich in diesem Sinne mit abnehmender Temperatur weiter, bis schließlich bei  $-178^\circ\text{C}$  nur mehr der mittlere und der breite Anteil deutlich sichtbar sind. Die für starres  $\text{NH}_4^+$  typische breite Linie tritt nicht auf, so daß man auch bei dieser Temperatur noch eine Drehbewegung annehmen muß.

Hingegen zeigt ein teilweise entwässerter  $\text{NH}_4$ -Zeolith ( $145^\circ\text{C}$ , 48 Stdn.) bei  $-195^\circ\text{C}$  die breite  $\text{H}_2\text{O}$ -Linie nur mehr schwach.

$\text{NH}_4$ -Zeolithe, die bei  $160^\circ\text{C}$  entwässert wurden, zeigen bei  $-195^\circ\text{C}$  die breite, festem  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechende Linie nicht mehr. Diese entwässerten Proben zeigen hingegen eine schmale Linie mit  $\Delta H < 1\text{ Gau\ss}$ , die auf Platzwechselforgänge des  $\text{NH}_4^+$  hinweist. Man könnte annehmen, daß diese Vorgänge in wasserhaltigen Zeolithen durch die bei dieser Temperatur festen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle behindert werden. Im Sinne der Vorstellungen von *Gabuda*<sup>4</sup> könnte man diese schmalen Linien allerdings auch so verstehen, daß der Platzwechsel hier wegen des Fehlens felderzeugender Wassermoleküle nicht mehr zu Punkten mit verschiedenen Lokalfeldern führen kann.

#### <sup>14</sup>N-Resonanzen

Auch aus den <sup>14</sup>N-Spektren kann man deutlich den Einfluß der Bewegung erkennen. Es werden dadurch die verschiedenen Beiträge der umgebenden Ionen zum elektrischen Feldgradienten ausgemittelt, wodurch die Quadrupolkopplung ausgeschaltet wird: Abb. 2. Bei Zimmertemperatur beträgt die Linienbreite noch  $\Delta H = 17\text{ Gau\ss}$ , bei  $60^\circ\text{C}$   $\Delta H = 10\text{ Gau\ss}$  und bei  $100^\circ\text{C}$   $\Delta H = 4\text{ Gau\ss}$ . Bei  $-50^\circ\text{C}$  ist die Resonanz wegen zu starker Verbreiterung nicht mehr nachzuweisen.

<sup>4</sup> S. P. *Gabuda* und A. G. *Lundin*, Sov. Phys. JETP 28, 555 (1969).

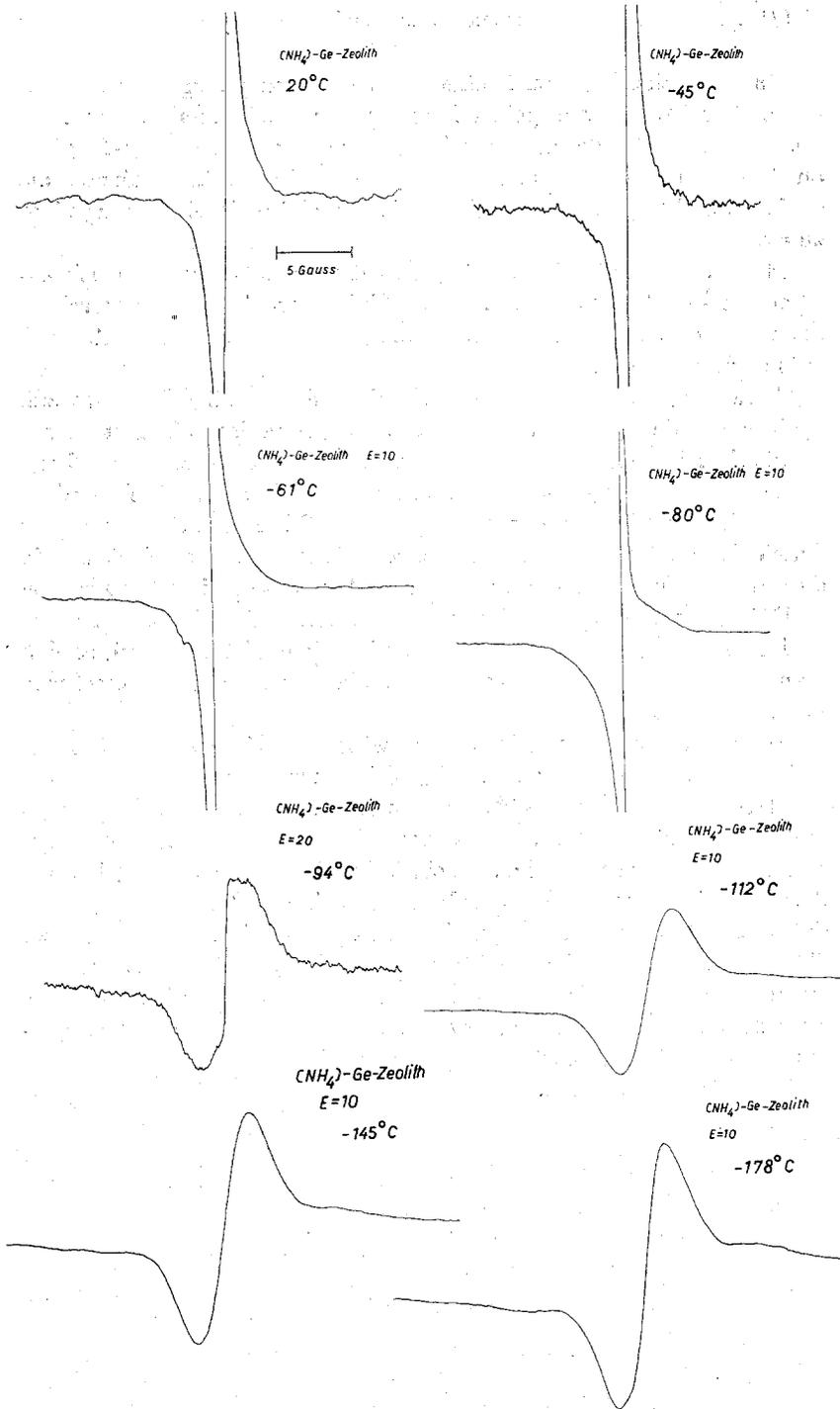


Abb. 1 a—h

## Kationenresonanzen

Die Messungen an den Kernen der Kationen zeigen, daß die Hydratation den Kationen eine gute Beweglichkeit verleiht, die zu einer beträchtlichen Verschmälerung der Kernresonanzlinien bei Zeolithen mit höherem Wassergehalt führt. Für Kerne mit Quadrupolmoment setzt sich das Kationenspektrum aus 2 Anteilen zusammen: Einer schmalen Linie, die von beweglichen Kernen stammt, und einer breiten Linie, die Kernen an niedrig symmetrischen Gitterplätzen zuzuordnen ist. Sowohl die durch benachbarte Kernmomente hervorgerufenen magnetischen Felder als auch die Einflüsse des Feldgradienten auf das Kernquadrupolmoment werden durch die Bewegung der Kerne ausgemittelt, wenn die Frequenz dieser Bewegungen die Größenordnung der reziproken Linienbreite im Frequenzmaß erreicht. Die Linienform geht dann vom Gaußtyp in den Lorentztyp über.

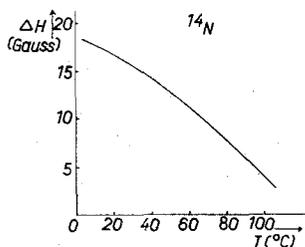


Abb. 2. Linienbreite der  $^{14}\text{N}$ -Resonanz in  $\text{NH}_4$ -Ge-Zeolith (wassergesätt. Zeolithpräparat) als Funktion der Temperatur (Meßfrequenz = 4 MHz)

Bei den Messungen an Kernen mit Quadrupolmoment können die Einflüsse der Quadrupolkopplung kaum von denen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung getrennt werden<sup>5</sup>, da keine definierten Kationenlagen aus röntgenographischen Messungen bekannt sind.

 $^7\text{Li}$ -Resonanzen

Im  $^7\text{Li}$ -Spektrum sind Quadrupoleffekte nicht erkennbar. Das ist offensichtlich auf das kleine Quadrupolmoment des  $^7\text{Li}$ -Kerns und auf den kleinen Antishieldingfaktor des  $^7\text{Li}$  zurückzuführen.

Bei Raumtemperatur bewegen sich die  $\text{Li}^+$  in einer wassergesättigten Li-Zeolithprobe schnell, wie aus der schmalen Linie mit  $\Delta H = 0,19$  Gauß erkennbar ist (Abb. 3). Nach der Beziehung<sup>6, 7</sup>

$$(\Delta H)^2 = (\Delta H_0)^2 \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \arctg \alpha \cdot \gamma \cdot \Delta H \cdot \tau_c, \quad \alpha \approx 4,2$$

<sup>5</sup> P. A. Casabella, J. Chem. Physics **40**, 149 (1964).

<sup>6</sup> R. Kubo und K. Tomita, J. Physic. Soc. Jap. **9**, 888 (1954).

<sup>7</sup> N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound, Physic. Rev. **73**, 679 (1948).

Abb. 1.  $^1\text{H}$ -Resonanzkurven von  $\text{NH}_4$ -Ge-Zeolith: 27,12 MHz, Sendespannung  $V_1 = 100$  mV,  $H_m$  (Modulationsamplitude) = 0,5 Gauß von Raumtemp. bis  $-94^\circ\text{C}$ , darunter  $H_m = 1$  Gauß.  $T$  (Zeitkonstante des lock-in) = 2 Sek. für  $-94^\circ\text{C}$ , sonst  $T = 10$  Sek.  $E$  = Maß für die NF-Verstärkung

kann man eine Korrelationszeit  $\tau_c$  von etwa  $3 \cdot 10^{-7}$  Sek. abschätzen.  $\Delta H_0 =$  Breite der Linie für starres Gitter,  $\gamma =$  magnetogyrisches Verhältnis des  ${}^7\text{Li}$ -Kerns. Es wurde  $\Delta H_0 = 5$  Gauß angenommen (s. unten).

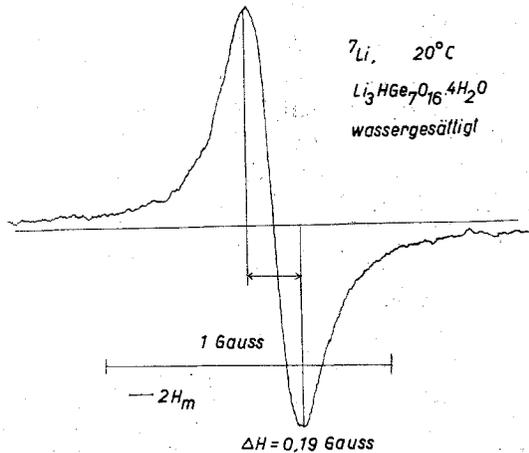


Abb. 3.  ${}^7\text{Li}$ -Resonanzkurve in wassergesätt. Li—Ge-Zeolith: 16 MHz,  $H_m = 0,04$  Gauß

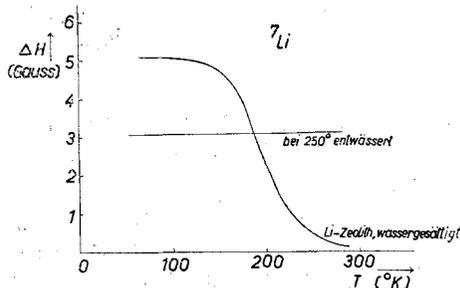


Abb. 4. Auswirkung der Diffusionsbewegung auf die Linienbreite von  ${}^7\text{Li}$  in Li—Ge-Zeolith

Es besteht keine chemische Verschiebung gegenüber einer verdünnten wäßrigen LiCl-Lösung, woraus man auf eine annähernd gleiche Überlappung mit den Orbitalen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle wie in verdünnter wäßriger Lösung schließen kann.

Die Linie verbreitert sich mit abnehmender Temperatur (Abb. 4), bis bei etwa  $-153^\circ\text{C}$  ein konstanter Wert von  $\Delta H = 5,1$  Gauß erreicht wird. Diese Breite wird gut durch die Annahme einer Dipol—Dipol-Wechselwirkung mit den Protonen von vier Hydratwassermolekülen

gedeutet. Die so berechnete Linienbreite ist 5,14 Gauß. Dieser Wert wurde auch von *Lechert*, *Gunsser* und *Knappwost*<sup>8-10</sup>, zur Berechnung der Breite der <sup>7</sup>Li-Resonanz in wassergesättigtem Linde LiNaX verwendet. Es sind allerdings die Abstände von Hydratwassermolekülen und Kationen i. a. nicht genau bekannt, da das Ausmaß der bei der Hydratation auftretenden Gitterkontraktion (Elektrostriktion) nur geschätzt werden kann. Nach *Woessner*, *Snowden* und *Ostroff*<sup>11</sup> ist z. B. in verdünnter wäßriger LiCl-Lösung der Abstand Li—H 2,45 Å. Wenn man annimmt, daß diese Abstände im festen Zustand annähernd erhalten bleiben, erhält man eine (Dipol-)Breite von  $\Delta H \approx 3$  Gauß.

Der Bereich, in dem die Bewegung der Li-Ionen einfriert, erstreckt sich von etwa  $-53^\circ\text{C}$  bis  $-103^\circ\text{C}$ . Aus der im allgemeinen gut bestätigten empirischen Beziehung von *Waugh—Fedin*<sup>12</sup> erhält man daraus annähernd eine Aktivierungsenergie von 6,5 kcal/Mol.

Entwässerte Li-Zeolithproben zeigen konstante Linienbreite. Die Breite beträgt von Raumtemperatur bis  $-195^\circ\text{C}$   $\Delta H \approx 3$  Gauß. Diese relativ große Breite könnte auf Dipol—Dipol-Wechselwirkung zwischen den Li-Kernmomenten zurückgeführt werden. Man müßte dann aber Li-Ionen in relativ kleinen Abständen voneinander annehmen. Allerdings könnte auch die Quadrupolkopplung mit dem vom Anionengerüst erzeugten Feldgradienten verbreiternd wirken.

Die Hydratation verleiht den Kationen offensichtlich eine gute Beweglichkeit. Wenn auch die Bewegung der Kationen gemeinsam mit einer vollständigen Hydrathülle aus räumlichen Gründen kaum möglich erscheint, so wäre doch denkbar, daß ein Springen der Kationen durch Drehbewegung von Kation—Wasser-Komplexen erfolgt oder daß die Kationen durch Bindung an eine wechselnde, kleinere Zahl von Wassermolekülen zu Diffusionsbewegungen veranlaßt werden.

Für die Protonenresonanzen konnte jedoch keine besonders starke Abnahme der Zahl der beweglichen Protonen in dem Temperaturbereich nachgewiesen werden, in dem die Kationenbewegung einfriert. Ein solcher Zusammenhang wurde von *Knappwost*, *Lechert* und *Gunsser*<sup>10</sup> für Linde 13 X gefunden. Da die Linien von <sup>7</sup>Li auf Grund ihrer geringeren Breite für ein starres Gitter und auf Grund des kleineren magneto-gyrischen Verhältnisses schon durch Bewegungen mit wesentlich gerin-

<sup>8</sup> *H. Lechert*, Dissertation Univ. Hamburg 1967.

<sup>9</sup> *H. Lechert*, *W. Gunsser* und *A. Knappwost*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **72**, 84 (1968).

<sup>10</sup> *A. Knappwost*, *H. Lechert* und *W. Gunsser*, Z. Physik. Chem. [N. F.] **58**, 278 (1968).

<sup>11</sup> *D. E. Woessner*, *B. S. Snowden* und *A. G. Ostroff*, J. Chem. Physics **49**, 371 (1968).

<sup>12</sup> *J. S. Waugh* und *E. T. Fedin*, Sov. Phys. Solid State **4**, 1633 (1963).

gerer Frequenz verschmälert werden, muß ein so direkter Zusammenhang auch nicht bestehen.

Die Linienbreite als Funktion der Entwässerungstemperatur ist in Abb. 5 wiedergegeben.

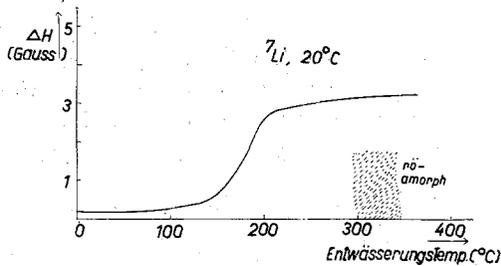


Abb. 5. Abhängigkeit der Linienbreite der  ${}^7\text{Li}$ -Resonanz in Li—Ge-Zeolith bei  $20^\circ\text{C}$  von der Entwässerungstemperatur

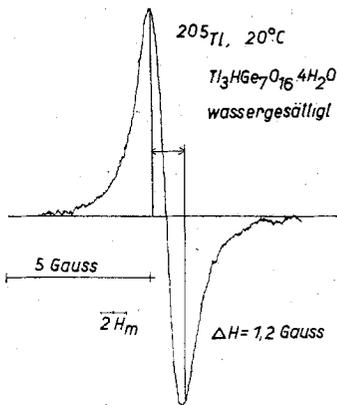


Abb. 6

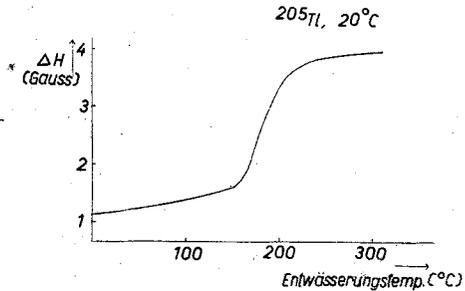


Abb. 7

Abb. 6.  ${}^{205}\text{Tl}$ -Resonanz in wassergesätt. Tl—Ge-Zeolith bei Raumtemp.; 16 MHz

Abb. 7. Abhängigkeit der Linienbreite der  ${}^{205}\text{Tl}$ -Resonanz in Tl—Ge-Zeolith bei  $20^\circ\text{C}$  als Funktion der Entwässerungstemperatur

#### ${}^{205}\text{Tl}$ -Resonanzen

${}^{205}\text{Tl}$  besitzt kein Quadrupolmoment; daher sind hier die Ergebnisse am einfachsten zu deuten. Messungen der Linienbreite und der Chemischen Verschiebung am Tl—Ge-Zeolith bei Zimmertemperatur wurden bereits von Wada<sup>13</sup> durchgeführt.

<sup>13</sup> T. Wada, Bull. Soc. Franç. Min. et Crist. **92**, 238 (1969).

Eine  $^{205}\text{Tl}$ -Resonanz in wassergesättigtem Tl-Zeolith zeigt Abb. 6. Die Linienbreite bei Raumtemperatur ist  $\Delta H = 1,2$  Gauß. Die Korrelationszeit für die Tl-Kerne ergibt sich daraus nach <sup>6,7</sup> zu  $\tau_c \approx 7 \cdot 10^{-6}$  Sek. für wassergesättigte Proben.

Messungen an Proben mit niedrigerem Wassergehalt (bei 150 bis 200° C entwässert) ergeben eine Zunahme der Linienbreite (Abb. 7). Im gleichen Temperaturbereich wird bei den Röntgen-Hochtemperatur-Aufnahmen (<sup>1</sup>, wird später veröffentlicht) der Großteil der Wasserabgabe

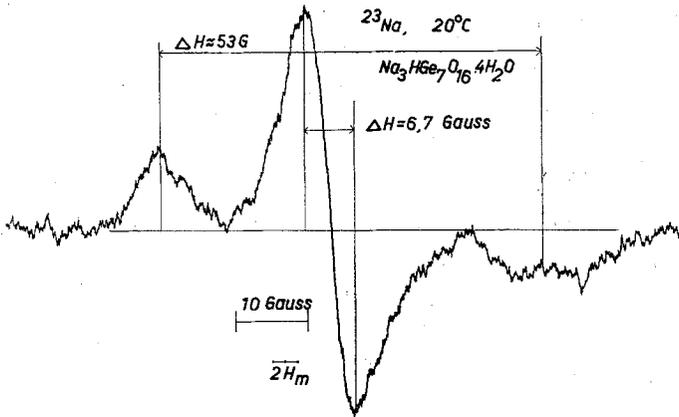


Abb. 8.  $^{23}\text{Na}$ -Resonanz in wassergesätt. Na—Ge-Zeolith bei 20° C: 16 MHz,  $H_m = 1,75$  Gauß

beobachtet. Für wasserfreien Tl-Zeolith liegt die Linienbreite bei Raumtemperatur bei  $\Delta H = 3,8$  Gauß.

Bei — 195° C wird für weitgehend entwässerte Proben (1 Woche, 250° C) eine Linienbreite von  $\Delta H = 4,2$  Gauß gefunden, für wasserhaltige Proben  $\Delta H \approx 5$  Gauß. Denkt man sich die Tl-Kerne im Zeolith gleichmäßig verteilt, so ergibt sich ein Abstand Tl—Tl von etwa 5 Å, woraus man eine Linienbreite für Tl von nur einigen Zehntel Gauß berechnen würde.

Die tatsächlich beobachtete Linienbreite (4,2 Gauß) beim wasserfreien Tl-Zeolith (keine Protonen mit KMR nachweisbar) kommt offenbar durch eine Kationenverteilung in den Kanälen zustande, bei der sich die Tl<sup>+</sup>-Ionen auf einen wesentlich kleineren Abstand annähern. Da  $^{205}\text{Tl}$  kein Quadrupolmoment besitzt, scheidet hier eine andere Erklärung aus.

#### $^{23}\text{Na}$ -Resonanz

Die Na-Resonanz zeigt eine Linienform mit sehr großem Quadrupoleffekt (Abb. 8). Die mittlere Linie ( $\Delta H = 6,7$  Gauß) kommt wahr-

scheinlich von Kernen, die sich schnell bewegen, obwohl schmale Linien auch von Kernen mit hochsymmetrischer Umgebung herrühren könnten. Ein Teil der Na-Ionen muß sich jedenfalls auf Plätzen mit niedrigerer als kubischer Symmetrie befinden, wie der breite Linienanteil erkennen läßt. Die unsymmetrische breite Linie zeigt, daß eine Aufspaltung 2. Ordnung durch Quadrupoleffekte vorliegt. Nach<sup>14</sup> läßt sich daraus die Quadrupolkopplungskonstante  $A$  nach  $\Delta f = \frac{25}{9} A$  berechnen.

$\Delta f$  ist hierin der Abstand der beiden Komponenten im Frequenzmaß. Man erhält so

$$A = \frac{e^2 q Q}{h} = 2,26 \cdot 10^6 \text{ Hz.}$$

### <sup>133</sup>Cs-Resonanzen

Auch die Cs-Resonanz in wassergesättigtem Zeolith besteht wie die Na-Resonanz aus 2 Teilen. Man beobachtet eine schmale Linie, die beweglichen Cs-Ionen zuzuschreiben ist ( $\Delta H \approx 2 H_m$ ), und eine breite Linie, die von Kernen an niedrig symmetrischen Gitterplätzen stammt ( $\Delta H = 4,4$  Gauß) (Abb. 9).

Cs hat ein kleineres Quadrupolmoment als Na, dafür ist jedoch der Antishieldingfaktor um etwa 2 Größenordnungen größer. Das Produkt  $|(1 - \gamma_\infty) \cdot Q|$  (absoluter Betrag) ist daher für Na und Cs praktisch gleich groß.

Die schmale Linie ist beweglichen Kernen zuzuschreiben. Dies folgt aus der Abnahme ihrer Intensität mit fallender Temperatur. Bereits bei  $-20^\circ \text{C}$  hat die Intensität der schmalen Linie deutlich abgenommen. Bei  $-146^\circ \text{C}$  ist nur mehr die breite Linie ( $\Delta H = 4,4$  Gauß) beobachtbar.

Der Anteil der beweglichen Kationen wird ferner durch Entwässerung verringert. Eine bei  $100^\circ \text{C}$  entwässerte Probe zeigt keinen schmalen Anteil mehr. Für wasserfreie Proben verringert sich die Breite auf 3 Gauß. Es zeigt sich mithin auch hier eine gleichartige Abhängigkeit der Beweglichkeit des Kations von Wassergehalt und Temperatur wie bei den anderen Zeolithen.

Die Auswertung der Quadrupolaufspaltung 2. Ordnung ergibt für Cs-Zeolith eine Quadrupolkopplungskonstante von

$$\frac{e^2 \cdot q \cdot Q}{h} = 2,66 \cdot 10^6 \text{ Hz.}$$

<sup>14</sup> N. Bloembergen; Report of the Conference on defects in crystalline solids (Bristol 1954), S. 1 (The Physical Society, London 1955).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in den Heptagermanaten durchgehend eine sehr leichte Beweglichkeit sowohl der einwertigen Ionen als auch des Wassers besteht. Die Bewegung der einwertigen

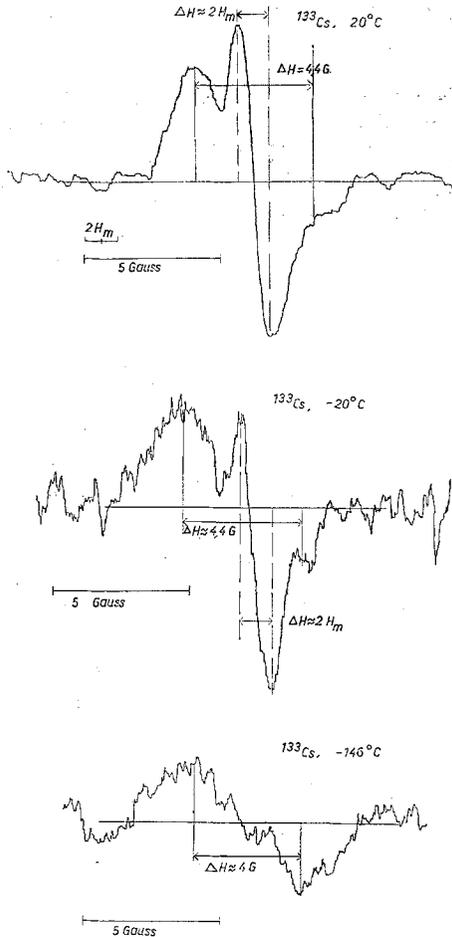


Abb. 9.  $^{133}\text{Cs}$ -Resonanzkurve in wassergesätt. Cs—Ge-Zeolith: 8 MHz,  $H_m = 0,6 \text{ Gau\ss}$

Ionen, die, wie schon erwähnt, durch das Vorhandensein von Wasser begünstigt wird, erfolgt wahrscheinlich nicht zusammen mit einer vollständigen Hydrathülle, sondern vielleicht durch Bindung an eine wechselnde kleinere Zahl von Wassermolekülen. Auch ein Springen der Kationen, das durch Drehbewegungen von Kation—Wasser-Komplexen erfolgt, wäre denkbar.

Beim Abkühlen friert die Bewegung der Alkaliionen ähnlich wie die der Protonen allmählich ein. Da röntgenographisch im Fall des K—Ge-Zeoliths bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs dasselbe Spektrum wie bei Zimmertemperatur beobachtet wird, kann man annehmen, daß die Alkaliionen auch bei dieser Temperatur noch keine eindeutigen Punktlagen einnehmen.

Wir danken der Firma Varian, Zürich, sowie dem Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg für die Aufnahme von Kernresonanzspektren. Der Firma Eagle-Picher-Industries Inc., Quapaw, Oklahoma, ist für die Bereitstellung einer Na—Ge-Zeolithprobe zu danken. Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir für sein förderndes Interesse.