

andererseits, während aus (A.2) zusätzlich noch  
 $\varrho > \varrho_2(\vartheta)$  und  
 $\varrho \leq \varrho_3(\vartheta) = -(B \cos \vartheta - A)$   
 $+ \sqrt{(B \cos \vartheta - A)^2 + D}$  (A.7)

folgt. Darin sind die Abkürzungen

$$A = a \alpha_2 / (\alpha_1 - \alpha_2), \quad B = k_1 \alpha_1 / (\alpha_1 - \alpha_2),$$

$$D = [A + a^2 (\alpha_1 + \alpha_2)] / [\alpha_1 - \alpha_2] \quad (\text{A.8})$$

verwendet worden. Da  $k_1$  stets im Intervall  $0 \leq k_1 \leq a$  läuft, erhält man folgende zwei Integrationsgebiete:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \Theta < \pi & \Theta_0 &\leq \Theta < \pi \\ \varrho_1 &\leq \varrho \leq \varrho_2 & \varrho_2 &< \varrho \leq \varrho_3 \\ 0 &\leq \vartheta < \pi & 0 &\leq \vartheta < \pi \\ 0 &\leq k_1 < a & 0 &\leq k_1 < a \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

## Das Temperaturverhalten der magnetischen Protonen- und $^{19}\text{F}$ -Resonanzen an einigen im synthetischen Zeolithen Linde 13 X adsorbierten ringförmigen organischen Substanzen

H. LECHERT und A. KNAPPWOST

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

und M. RÁLEK

Institut für Physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1759—1764 [1969]; eingegangen am 16. Juli 1969)

An vier mit Cyclohexan, Benzol, Fluorbenzol und Dioxan gesättigten Proben des synthetischen Zeolithen Linde 13 X wurde das Temperaturverhalten der magnetischen Protonen- bzw. bei der Probe mit dem Fluorbenzol auch der Fluor-Resonanz bis herab zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs untersucht. Aus dem Vergleich der aus den Bindungslängen abgeschätzten zweiten Momente mit denen, die experimentell aus der Linienform ermittelt worden sind, lassen sich Aussagen über die Art der Anordnung und der Bewegung der Molekeln in den Zeolithhohlräumen gewinnen.

### Einführung

Das Studium von in Festkörperporen adsorbierten Flüssigkeiten mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz bietet die Möglichkeit, Aussagen über Wechselwirkungsvorgänge der adsorbierten Molekeln mit der Oberfläche des Festkörpers und über ihre Beweglichkeit zu gewinnen<sup>1-4</sup>. Als Adsorbentien sind für derartige Untersuchungen Zeolithe besonders geeignet. Die Zeolithe haben eine definierte Kristallstruktur, die Hohlräume und Kanäle enthält, deren Größe und Gestalt aus röntgenographischen Untersuchungen bekannt sind<sup>5-9</sup>. Die Ergebnisse von Adsorptionsmessungen zeigen, daß die Oberfläche

der Poren stark polar ist und dementsprechend je nach der Polarisierbarkeit und dem Dipolmoment der adsorbierten Molekeln starke Unterschiede in den Adsorptionseigenschaften hervorruft, die in den Kernresonanzspektren ihren Niederschlag finden.

Die Form der Kernresonanzlinie einer diamagnetischen Substanz ist von der Lage der beobachteten Kernsorte zu gleichen oder anderen Kernen mit einem magnetischen Moment und von ihrem Bewegungszustand abhängig. Sie ist für festsitzende Kerne in den Flanken mit guter Näherung gaußförmig und geht mit zunehmender Beweglichkeit bei Platzwechselfrequenzen, die oberhalb der Resonanzfrequenz liegen, in eine Lorentzform über.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. A. KNAPPWOST, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Laufgraben 24.

<sup>1</sup> H. A. RESING, *Advan. Mol. Rel. Proc.* **1**, 109 [1968].

<sup>2</sup> K. J. PACKER, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* Vol. II, S. 87, Pergamon Press, London.

<sup>3</sup> J. R. ZIMMERMAN u. W. E. BRITTIN, *J. Phys. Chem.* **61**, 1328 [1957].

<sup>4</sup> D. E. WOESSNER u. J. R. ZIMMERMAN, *J. Phys. Chem.* **67**, 1590 [1963].

<sup>5</sup> R. M. BARRER, *Endeavour* **23**, 122 [1964].

<sup>6</sup> R. M. BARRER, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **69**, 786 [1965].

<sup>7</sup> K. FISCHER u. W. M. MEIER, *Fortschr. Mineral.* **42**, 50 [1965].

<sup>8</sup> L. BROUSSARD u. D. P. SHOEMAKER, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1041 [1960].

<sup>9</sup> G. R. EULENBERGER, D. P. SHOEMAKER u. J. G. KEIL, *J. Phys. Chem.* **71**, 1812 [1967].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Das zweite Moment der Resonanzlinie einer pulverförmigen Probe ist für festsitzende Kerne durch die VAN VLECKsche Gleichung gegeben<sup>10</sup>, die für Kerne gleicher Art in Kristallgittern die Form

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{\substack{j,k \\ j < k}} r_{jk}^{-6} \quad (1)$$

und für Kerne verschiedener Art die Form

$$M_2' = \frac{4}{15} \gamma_2^2 \hbar^2 I_2(I_2+1) \frac{1}{N} \sum_{\substack{j,k \\ j < k}} r_{jk}^{-6} \quad (2)$$

hat,  $\gamma$  ist dabei das gyromagnetische Verhältnis der Kerne,  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $I$  der Kernspin und  $r_{jk}$  der Abstand der Kerne voneinander. Der Index 2 in der zweiten Gleichung bedeutet jeweils, daß hier die entsprechenden Größen der mit der beobachteten Kernsorte in Wechselwirkung stehenden Kerne einzusetzen sind.  $N$  ist die Anzahl der Kerne, über die summiert wird.

Bewegen sich die Kerne, dann mitteln sich die Einflüsse der Nachbarkerne mehr oder weniger heraus. Die Breite und die beobachtbaren zweiten Momente werden dabei kleiner.

Im Grenzfall hoher Platzwechselfrequenzen wird die Linienbreite der sogenannten Korrelationszeit  $\tau_c$  proportional, wobei  $1/\tau_c$  als mittlere Platzwechselfrequenz angesehen werden kann. Die genauere Diskussion der Linienform während des Überganges erfordert sehr spezielle Annahmen über die Art der Bewegung (siehe z. B. ABRAGAM<sup>11</sup>, S. 439).

Mit wenigen Ausnahmen<sup>12, 13</sup> sind Kernresonanzuntersuchungen an Zeolithen bisher mit adsorbiertem Wasser vorgenommen worden<sup>14–25</sup>. Für den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Zeolithtyp haben KISELEV und Mitarbeiter<sup>14</sup> gefunden, daß bei niedrigen Belegungen die Wassermolekeln isoliert

voneinander adsorbiert werden. Der Bindungswinkel dieser Molekeln liegt zwischen dem flüssigen Wasser und dem Eis. Bei vollständiger Füllung der Poren ist die Packung der Wassermolekeln in den Hohlräumen des Zeolithen weniger dicht als im Eis. Schon bei Temperaturen in der Nähe von  $-100^\circ\text{C}$  wird ein Teil der Wassermolekeln in den Hohlräumen beweglich. Die Aktivierungsenergie dieser Beweglichkeit konnte durch Messungen von PFEIFER und Mitarbeitern<sup>12</sup> zu 3–4 kcal/Mol bei niedrigen und zu 5–7 kcal/Mol bei höheren Belegungen bestimmt werden. Durch die bei den Untersuchungen von PFEIFER angewandte Spin-Echo-Technik konnten zwei Bereiche unterschiedlicher Beweglichkeit der Molekeln nachgewiesen werden. Ähnliche Ergebnisse ließen sich mit Methanol als Adsorbat gewinnen. Methylamin und Propan zeigen dagegen diese Auftrennung nicht. Wie durch Untersuchungen der Kerne der Kationen verschiedener durch Ionenaustausch hergestellter Typen des Zeolithen Linde 13X gezeigt werden konnte, spielen bei der Adsorption polarer Molekeln wie Wasser und Ammoniak außer den reinen Adsorptionsprozessen Lösungsvorgänge der Kationen innerhalb der Zeolithenhohlräume eine Rolle<sup>20–25</sup>.

In der vorliegenden Arbeit soll über einige Messungen des Temperaturverhaltens der Protonenresonanzen an Cyclohexan, Benzol, Fluorbenzol und Dioxan berichtet werden, die an dem synthetischen Zeolith Linde 13X adsorbiert waren. Im Falle des Fluorbenzols haben wir neben der Protonenresonanz auch die  $^{19}\text{F}$ -Resonanz vermessen. Die Molekeln dieser vier Substanzen haben annähernd die gleiche Größe und Form, unterscheiden sich jedoch in der Verteilung ihrer Elektronen, die für die Art und Stärke der Wechselwirkung mit den Hohlräumen des Zeoliths verantwortlich ist.

<sup>10</sup> J. H. VON VLECK, Phys. Rev. **74**, 1168 [1948].

<sup>11</sup> A. ABRAGAM, Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1962.

<sup>12</sup> H. PFEIFER, F. PRZYBOROWSKI, W. SCHIRMER u. H. STACH, Z. Phys. Chem. **236**, 345 [1967].

<sup>13</sup> A. M. EREMENKO, M. A. PIONTKOVSKAJA, K. V. MATJAS, V. V. MANK, M. G. STARKOV u. I. E. NEJMARK, Strukturnoi Chimii **7**, 106 [1966].

<sup>14</sup> V. K. KVILIVDZE, V. F. KISELEV u. V. V. SERPINSKIJ, Dokl. Akad. Nauk SSSR **65**, 1111 [1965].

<sup>15</sup> J. P. COHEN-ADDAD u. J. P. FARGES, J. Phys. Radium **27**, 739 [1966].

<sup>16</sup> I. V. MATJAS, M. A. PIONTKOVSKAJA, L. M. TARASENKO u. R. S. TJUTJUNNIK, Strukturnoi Chimii **3**, 214 [1962].

<sup>17</sup> I. V. MATJAS, M. A. PIONTKOVSKAJA, L. M. TARASENKO u. R. S. TJUTJUNNIK, Strukturnoi Chimii **4**, 106 [1963].

<sup>18</sup> J. H. MACKEY, Dissertation Abstr. Chem. **23**, 3147 [1963].

<sup>19</sup> J.-M. VERGNAUD, M. MANGE, M. GUYOT DE LA HARDROUYERE u. B. RAY COQUAIS, Bull. Soc. Chim. France **5**, 1279 [1968].

<sup>20</sup> A. KNAPPWOST, H. LECHERT u. W. GUNSSER, Z. Phys. Chem. Frankfurt **58**, 278 [1968].

<sup>21</sup> H. LECHERT, W. GUNSSER u. A. KNAPPWOST, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 84 [1968].

<sup>22</sup> H. LECHERT, W. GUNSSER u. A. KNAPPWOST, Z. Naturforsch. **23a**, 1343 [1968].

<sup>23</sup> H. LECHERT, Dissertation, Universität Hamburg 1967.

<sup>24</sup> J. AMTHOR, Dissertation, Universität Hamburg 1968.

<sup>25</sup> A. KNAPPWOST, W. GUNSSER u. H. LECHERT, Z. Naturforsch. **21a**, 1200 [1966].

## Experimenteller Teil

Die Zeolithproben (Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,36 \text{ SiO}_2$ ) wurden bis zur Gewichtskonstanz bei  $400^\circ\text{C}$  und  $10^{-5}$  Torr entgast und über Nacht mit einem Gefäß mit der Belegungsflüssigkeit in Verbindung gebracht. Die Temperatur dieses Gefäßes wurde, um eine Kondensation zu vermeiden, einige Grade unter der Temperatur der Zeolithprobe gehalten. Die Belegung entsprach in allen Fällen der Sättigungsbelegung.

Die Kernresonanzmessungen haben wir mit der Breitlinienanordnung eines VARIAN DP 60-Spektrometers durchgeführt. Als Meßfrequenz wurde in allen Fällen 16 MHz gewählt. Die Modulationsfrequenz betrug 20 Hz. Die Temperatureinstellung haben wir mit der zur Apparatur gehörigen Regeleinrichtung vorgenommen. Außerdem haben wir zur Kontrolle die Temperatur durch ein auf das Probenrohr geklebtcs Thermoelement gemessen.

## Ergebnisse und Diskussion

In den Abb. 1–4 sind die Temperaturabhängigkeiten der Breiten  $D$  der gemessenen Linien dargestellt. Die Werte, die durch Kreuze gekennzeichnet sind, haben wir aus den zweiten Momenten durch numerische Auswertung des Ausdrucks

$$M_2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} H^3 g'(H) dH}{3 \int_{-\infty}^{\infty} H g'(H) dH} \quad (3)$$

und

$$D = 2 \sqrt{M_2} \quad (4)$$

erhalten.  $g'(H)$  ist die Ableitung der Resonanzabsorptionskurve, die bei der Breitlinienresonanz gemessen wird.  $H$  ist der Abstand vom Nulldurchgang der Ableitungskurve in Feldstärkeeinheiten. Die durch Kreise dargestellten Punkte entsprechen Werten des Abstandes  $D$  der Extrema der Ableitungskurve. Wir haben diese Art der Darstellung gewählt, weil die Linienformen für die einzelnen Substanzen Abweichungen aufweisen, so daß aus einem Vergleich der gemessenen Linienbreiten bei tiefen Temperaturen kein einheitliches Bild über Art und Größe der Wechselwirkung zu gewinnen wäre, das zweite Moment aber eine fest definierte Bedeutung hat. Für gaußförmige Linien ist Gl. (4) erfüllt. Zur Deutung unserer Messungen am Cyclohexan und am Benzol stehen zum Vergleich Ergebnisse von ANDREW und EADES<sup>26, 27</sup> an den reinen Substanzen zur Verfügung.

Für festes Cyclohexan ergibt sich nach<sup>26</sup> für Temperaturen unterhalb  $-120^\circ\text{C}$  ein zweites Moment von  $26,0 \text{ Oe}^2$ , das recht gut mit dem theoretisch berechneten Wert von  $27,3 \text{ Oe}^2$  übereinstimmt, wenn man einen Tetraederwinkel von  $109^\circ 18'$ , einen C—C-Abstand von  $1,54 \text{ \AA}$  und einen C—H-Abstand von  $1,10 \text{ \AA}$  zugrundelegt. Bis  $-93^\circ\text{C}$  nimmt das zweite Moment auf  $6,1 \text{ Oe}^2$  ab, was durch eine Rotation der Cyclohexanmolekeln um ihre dreizählige Symmetrieachse zu deuten ist. Bei  $-87^\circ\text{C}$  findet ein Phasenübergang erster Ordnung statt, der sich durch eine sprunghafte Abnahme des zweiten Moments von  $6,1 \text{ Oe}^2$  auf  $1,4 \text{ Oe}^2$  bemerkbar macht. Aus der Abb. 1 ist zu entnehmen, daß die Cyclohexanmolekeln in den Zeolithhohlräumen oberhalb

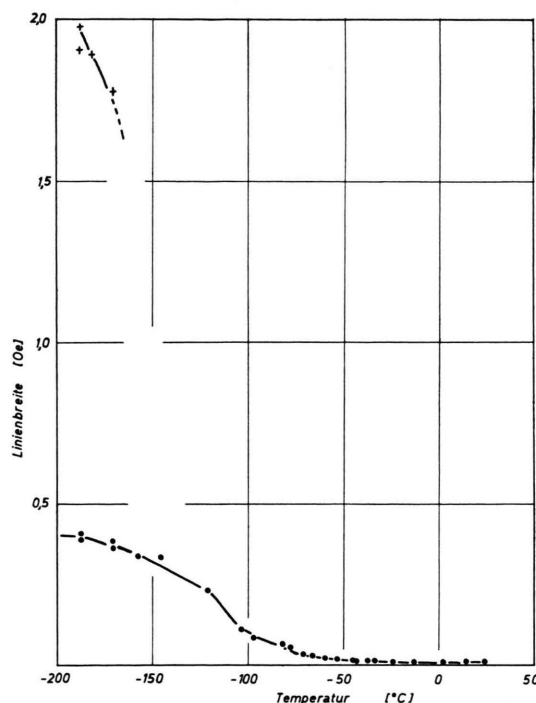


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der Protonenresonanz an in Linde 13 X adsorbiertem Cyclohexan.

$-50^\circ\text{C}$  praktisch frei beweglich sind. Zu tieferen Temperaturen hin steigt die Linienbreite langsam an, jedoch bleibt das entsprechende zweite Moment selbst bei den tiefsten erreichten Temperaturen weit unter dem Wert, der sich im festen Cyclohexan ergibt. Unterhalb  $-170^\circ\text{C}$  läßt sich über der eben diskutierten Linie eine zweite, breitere nachweisen,

<sup>26</sup> E. R. ANDREW u. R. G. EADES, Proc. Phys. Soc. London A **66**, 415 [1953].

<sup>27</sup> E. R. ANDREW u. R. G. EADES, Proc. Roy. Soc. London A **216**, 398 [1953].

deren zweites Moment bei  $-187^{\circ}\text{C}$  den Wert  $3,71 \text{ Oe}^2$  erreicht. Hieraus läßt sich entnehmen, daß die Cyclohexanmolekeln selbst bei Temperaturen um  $-190^{\circ}\text{C}$  in den Hohlräumen des Zeolithen noch eine flüssigkeitsähnliche Struktur bilden. Bis  $-170^{\circ}\text{C}$  tritt ein zweiter Bereich auf, in dem die Bewegungsmöglichkeiten der Molekeln eingeschränkt sind, aber immer noch über eine Rotation um die dreizählige Achse hinausgehen. Die Ursachen für die starken Abweichungen des Verhaltens von dem der reinen Substanz dürften darin zu suchen sein, daß die Cyclohexanmolekeln eine verhältnismäßig sperrige Form haben. Hierdurch wird die Anordnung in den Hohlräumen des Zeolithen, deren Durchmesser nur etwa doppelt so groß ist wie der Cyclohexanmolekel, gestört und die dichte Packung, die im festen Cyclohexan vorliegt, verhindert. Dies hat zur Folge, daß in den Hohlräumen noch freier Raum vorhanden ist. Da außerdem die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekeln des Cyclohexans und den Wänden des Zeolithen und auch unter den Molekeln verhältnismäßig schwach sind, ist zu erwarten, daß die Energiebarrieren zwischen verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten niedrig sind.

Für festes Benzol haben ANDREW und EADES<sup>27</sup> bis herab zu  $-150^{\circ}\text{C}$  ein zweites Moment von etwa  $2 \text{ Oe}^2$  ermittelt. Bis  $-190^{\circ}\text{C}$  steigt dieses Moment auf  $9,6 \text{ Oe}^2$ . Der Übergang entspricht dem Einfrieren einer Rotation der Benzolmolekeln um ihre hexagonale Achse. Da der Abstand der Protonen innerhalb der Benzolmolekel relativ groß ist, enthalten die Werte des zweiten Moments beträchtliche intermolekulare Anteile. Durch teilweisen Austausch der Protonen gegen Deuteronen haben ANDREW und EADES den intramolekularen Anteil zu  $3,1 \text{ Oe}^2$  ermittelt, was gut mit dem Wert von  $3,33 \text{ Oe}^2$  übereinstimmt, der sich aus den Bindungslängen berechnet.

Aus der Abb. 2 läßt sich entnehmen, daß oberhalb  $-15^{\circ}\text{C}$  die Benzolmolekeln in den Zeolith Hohlräumen gut beweglich sind. Unterhalb  $-60^{\circ}\text{C}$  beobachtet man ein zweites Moment von etwa  $5 \text{ Oe}^2$ . Dieser Wert entspricht feststehenden Benzolmolekeln mit einem gegenüber dem reinen festen Benzol reduzierten intermolekularen Anteil. Wie bei dem für das Cyclohexan entworfenen Bild läßt sich dieser Effekt auch hier durch die Annahme einer durch die Form des Hohlraumes erzwingenen unregelmäßigen Packung erklären. Die Wechselwirkung zwi-

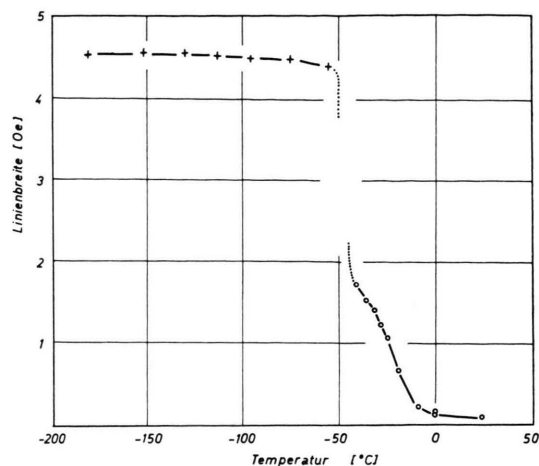


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der Protonenresonanz an in Linde 13 X adsorbiertem Benzol.

schen den Molekeln und den Wänden der Hohlräume ist gegenüber dem Cyclohexan wegen der Beteiligung der  $\pi$ -Elektronen stärker, so daß der Temperaturbereich des Übergangs des flüssigkeitsähnlichen in den unbeweglichen Zustand gegenüber dem Schmelzpunkt des festen Benzols weniger stark verschoben ist.

Die Stärke der Wechselwirkung der adsorbierten Molekeln mit den Wänden der Zeolith Hohlräume

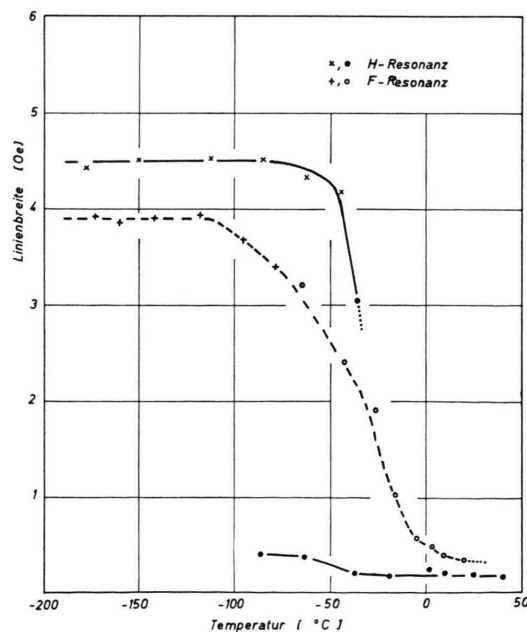


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der Protonen- und der  $^{19}\text{F}$ -Resonanz von in Linde 13 X adsorbiertem Fluorbenzol.



wird beim Fluorbenzol verstärkt durch ein geringes Dipolmoment, das eine Ausrichtung der Molekeln im elektrischen Feld der Kationen an den Wänden bewirkt. Aus der Abb. 3 läßt sich entnehmen, daß für die Protonenresonanz das zweite Moment bei  $5 \text{ Oe}^2$  liegt, ebenso wie beim Benzol. Der intramolekulare Anteil berechnet sich aus den Bindungslängen zu  $2,26 \text{ Oe}^2$ . Der intermolekulare Anteil ist also gegenüber dem Benzol um etwa  $1 \text{ Oe}^2$  gestiegen, was für die Annahme einer dichteren Packung der Molekeln des Fluorbenzols spricht.

Für die  $^{19}\text{F}$ -Resonanz errechnet sich aus den Bindungslängen ein intramolekularer Anteil von  $1,098 \text{ Oe}^2$ . Der gemessene Wert ergibt jedoch einen intermolekularen Anteil am zweiten Moment der Fluorresonanz von  $2,7 \text{ Oe}^2$ . Nimmt man an, daß dieser Beitrag von einem einzelnen Fluorkern geliefert wird, so errechnet sich aus Gl. (1) ein Fluor-Fluor-Abstand von  $2,22 \text{ \AA}$ . Dieser ungewöhnlich kleine Wert legt die Annahme einer starken Annäherung von Fluoratomen nahe, die im Bereich der Kationen stattfinden könnte. Eine Abschätzung der Anteile am zweiten Moment, die von Protonen oder den Kationenkernen hervorgerufen werden können, ergibt nach Gl. (2) gegenüber dem gemessenen Anteil viel zu kleine Werte. Der Übergang zum flüssigkeitsähnlichen Zustand erfolgt beim Fluorbenzol in der Nähe des Schmelzpunktes der reinen festen Substanz. Wie aus der Abb. 3 zu ersehen ist, ist der breiten Resonanz auch unterhalb des Übergangsbereichs eine schmale Resonanz überlagert, die darauf hindeutet, daß sich Teile des Fluorbenzols noch im flüssigkeitsähnlichen Zustand befinden. Die Intensität dieser schmalen Resonanz hängt von der Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwindigkeit der Probe zwischen den einzelnen Messungen ab und läßt sich durch sehr langsames Abkühlen fast zum Verschwinden bringen. Auch dieser Befund deutet darauf hin, daß eine gewisse Ordnung der Molekeln des Fluorbenzols im Bereich der Kationen stattfindet, die um so vollkommener ausgebildet ist, je langsamer die Temperaturänderung im Bereich des Übergangs vorgenommen wird. Eine Abhängigkeit des zweiten Moments von der Abkühlungs- bzw. Erwärmungsgeschwindigkeit ließ sich nicht beobachten. Beim Dioxan schließlich sollte eine direkte Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen mit den Kationen in den Hohlräumen des Zeolithen stattfinden. Das zweite Moment sollte für unbewegliche Molekeln einen Wert von etwa

$18 \text{ Oe}^2$  annehmen, der zwei nebeneinander angeordneten Methylengruppen entspricht, wie ihn GUTOWSKY und PAKE<sup>28</sup> für das 1,2-Dichloräthan ermittelt haben.

Wie sich aus der Abb. 4 entnehmen läßt, werden Werte dieser Größenordnung bei etwa  $-60^\circ\text{C}$  erreicht und sinken zu höheren Temperaturen nur sehr langsam ab. Das flüssigkeitsähnliche Verhalten

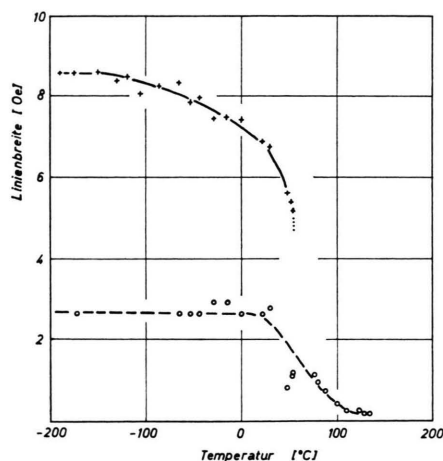


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der Protonenresonanz an in Linde 13 X adsorbiertem Dioxan.

setzt erst bei Temperaturen ein, die weit über dem Schmelzpunkt des reinen Dioxans liegen. Ähnlich wie beim Cyclohexan und beim Fluorbenzol läßt sich auch hier aus dem Vorhandensein zweier einander überlagerter Linien über ein weites Temperaturintervall das Auftreten zweier Bereiche mit verschiedener Beweglichkeit der Molekeln feststellen. Die Größe des aus der Linienbreite abgeschätzten zweiten Moments von  $1,8 \text{ Oe}^2$  der überlagerten Linie deutet darauf hin, daß sich die Beweglichkeit in dem der schmalen Linie entsprechenden Bereich auf eine Rotation um die der dreizähligen Achse beim Cyclohexan äquivalente Achse und gegebenenfalls einen Umklappprozeß zwischen den zwei möglichen Sesselformen beschränkt. Insgesamt legen die Ergebnisse der Messungen am Dioxan den Schluß nahe, daß die Molekeln sehr fest an die Wände der Zeolithhohlräume gebunden sind. Nur einige Molekeln, die offenbar wenig Kontakt mit den Wänden haben, verfügen über einen Rotationsfreiheitsgrad. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen lassen sich also schon durch relativ einfache Modellvorstellungen

<sup>28</sup> H. S. GUTOWSKY u. G. E. PAKE, J. Chem. Phys. **18**, 162 [1950].

verstehen, die sich aus dem Adsorptionsverhalten des entsprechenden Systems und einfachen räumlichen und elektrostatischen Erwägungen ergeben.

Molwärmemessungen, die zeigen sollen, ob den Linienbreiteübergängen entsprechende thermodynamische Phasenübergänge zuzuordnen sind, sind ebenso wie weitere Untersuchungen über den Einfluß der Belegung, der Form und der verschiedenen funktionellen Gruppen der adsorbierten Molekeln,

der Größe der bei der Adsorption angebotenen Hohlräume und der an ihren Wänden befindlichen Kationen im Gange.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeit durch Sachmittel. Zu Dank verpflichtet sind wir auch dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Finanzierung des Aufenthaltes von M. RÁLEK an unserem Institut.

## Untersuchung des Einflusses von Leitsalz auf die ESR-Spektren neutraler und geladener Radikale in flüssigen Kristallen

H. HAUSTEIN, K. MÖBIUS und K. P. DINSE

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1764—1768 [1969]; eingegangen am 14. August 1969)

In the course of an investigation of electrolytically generated radical ions in the nematic mesophase of liquid crystals, we studied the influence of supporting electrolyte on the degree of molecular ordering. In the case of the radical anion of tetracyanoethylene (TCNE<sup>-</sup>) electrolytic generation results in a lower degree of ordering than chemical generation with sodium iodide. By using the neutral radical perinaphthenyl as a probe it was assured that the degree of ordering of the solvent is not disturbed by adding 0.1-m. tetrapropylammoniumperchlorate. A pronounced linewidth variation is observed for the chemically generated TCNE<sup>-</sup> which is attributed to spin density modulation by dynamic interaction with the Na<sup>+</sup> counter ion.

Löst man organische Radikale in isotropen Flüssigkeiten, so erhält man hochaufgelöste EPR-Spektren, aus denen aber nur die isotropen Anteile der *g*- und Hfs-Tensoren bestimmt werden können. Benutzt man dagegen flüssige Kristalle mit *nematischer* Mesophase als Lösungsmittel, so bleiben die Vorteile einer Flüssigkeit hinsichtlich der Auflösung der EPR-Spektren erhalten. Zusätzlich erlauben die beobachteten Verschiebungen der Hfs-Aufspaltungskonstanten  $\Delta a$  und des *g*-Faktors  $\Delta g$  beim Übergang von nematischer zu isotroper Phase, Rückschlüsse auf die Tensorkomponenten und das Vorzeichen von  $\pi$ -Spindichten zu ziehen.

Zur quantitativen Auswertung der beobachteten Verschiebungen ist die Kenntnis des Ordnungsparameters *P* erforderlich, der ein Maß für die Ausrich-

tung der Radikalmoleküle bezüglich des äußeren Magnetfeldes ist.

Die bisherigen EPR-Untersuchungen in flüssigen Kristallen beschränkten sich auf stabile, vornehmlich neutrale Radikale, wie z. B. Perinaphthenyl (PNT)<sup>1-3</sup>, Triphenylmethyl<sup>3</sup>, Vanadylacetylacetonat<sup>4,5</sup>. Als einziges Ionenradikal wurde bisher das chemisch reduzierte Tetracyanoäthylen<sup>-</sup> (TCNE<sup>-</sup>) in nematischer Phase untersucht<sup>6</sup>.

Um die Untersuchungsmethode — EPR in flüssigen Kristallen — auf neue Molekülklassen auszudehnen, versuchten wir, von aromatischen Kohlenwasserstoffen Radikal-Anionen elektrolitisch in dem flüssigen Kristall p,p'-Azoxyanisol (PAA) zu erzeugen. Für die elektrolitische Radikalerzeugung<sup>7</sup> benötigt man ein Leitsalz genügend hoher Zersetzungss-

Sonderdruckanforderungen erbeten an H. HAUSTEIN, Bundesgesundheitsamt Berlin, D-1000 Berlin 33, Corrensplatz 1.

<sup>1</sup> S. H. GLARUM u. J. H. MARSHALL, J. Chem. Phys. **44**, 2884 [1966].

<sup>2</sup> H. R. FALLE u. G. R. LUCKHURST, Mol. Phys. **11**, 299 [1966].

<sup>3</sup> K. MÖBIUS, H. HAUSTEIN u. M. PLATO, Z. Naturforsch. **23 a**, 1626 [1968].

<sup>4</sup> S. H. GLARUM u. J. H. MARSHALL, J. Chem. Phys. **46**, 55 [1967].

<sup>5</sup> D. H. CHEN u. G. R. LUCKHURST, Trans. Faraday Soc. **65**, 656 [1969].

<sup>6</sup> A. CARRINGTON u. G. R. LUCKHURST, Mol. Phys. **8**, 401 [1964].

<sup>7</sup> A. H. MAKI u. D. H. GESKE, J. Chem. Phys. **33**, 825 [1960].