

intensities of the *A*-center and that of the non-associat-ed Fe^{3+} ion, a binding energy of 0.013 eV could be de-termined. This value is rather small and suggests that the associated defect is electrically neutral. A $\text{Zn}-\text{O}$ divacancy would be a possible candidate. Thus, the magnetic behaviour of the *A*- and *B*-center is fairly well understood. However, no conclusive model for their microscopic structure could be positively established. It should be mentioned that fast neutron irradiation creates similar defects in iron-doped cubic ZnS , which, however, do not show any photo-sensitivity.

We finally report preliminary data on neutron-irra-

diated copper-doped ZnO . Complex ESR spectra arising from lattice defects associated with Cu^{2+} were observed, already at 77 °K. This is remarkable in a sense, since ESR of Cu^{2+} on unperturbed lattice sites in ZnO ⁶ can be observed only at much lower temperatures. Apparently, the associated defect heavily quenches the orbital momentum; the *g*-factors of the Cu^{2+} -center are in the range 2.0–2.3.

To conclude, we can state that 3d-impurity ions in ZnO may act as effective traps for primary defects created by fast particle irradiation at elevated tem-peratures.

Die ^{23}Na -Resonanz im Molekularsieb Linde 13X in Abhängigkeit von der Belegung mit SO_2

H. LECHERT und H. J. HENNIG

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 26 a, 1375–1376 [1971]; eingegangen am 19. Juli 1971)

The results of measurements of the ^{23}Na -resonance of sam-ples of the zeolite Linde 13X of SO_2 show that at low coverages the SO_2 -molecules disturb the symmetry of the crystal field at the centre of the double six membered rings of the faujasit structure. Comparing this with results obtained from samples containing water, ammonia or hydrogen sulphide, one sees that the disturbance of the symmetry in the above-men-tioned sites is not only connected with the ability of proton donation or hydrogen bonding to the aluminosilicate framework, but can also be affected by other polar molecules containing no protons.

In contrast to the adsorption of water and ammonia, the sodium ions at the walls of the large cages are not solvated by SO_2 .

In einigen vorangegangenen Arbeiten hatten wir das Verhalten der Protonen- und der ^{23}Na -Resonanz an Zeolithproben vom Faujasittyp untersucht, die mit Wasser, Ammoniak und Schwefelwasserstoff belegt wor-den waren^{1–5}. Die Natriumresonanzen an den entgasten Proben entstammen nach früheren Untersuchungen den Kernen der Ionen in den sogen. S_1 -Plätzen, die in den Doppelsechsringen an den Verknüpfungsstellen der Kubooktaeder liegen, aus denen die Faujasitstruktur besteht (Abb. 1). An diesen Plätzen herrscht besonders beim Linde 13X-Typ eine verhältnismäßig hohe Symmetrie des Kristallfeldes, die zu einem niedrigen Feld-gradienten und zu einer geringen Linienbreite führt. Diese Symmetrie wird nun durch die Bildung von OH-Gruppen oder Strukturen am Aluminosilikatgerüst, die durch Wasserstoffbrückenbindung eines Protons einer adsorbierten Wassermolekel entstehen, gestört. Der-artige Strukturen sind von BERTSCH und HABGOOD⁶

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. LECHERT, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Laufgraben 24.

- 1 H. LECHERT, W. GUNSSER u. A. KNAPPWOST, Z. Naturforsch. 23 a, 1343 [1968].
- 2 H. LECHERT, W. GUNSSER u. A. KNAPPWOST, Ber. Bunsen-gephys. Phys. Chem. 72, 84 [1968].
- 3 A. KNAPPWOST, H. LECHERT u. W. GUNSSER, Z. Phys. Chem. Frankf. 58, 278 [1968].

und von UYTTERHOEVEN et al.⁷ beschrieben worden. Die Störung der Symmetrie hat zur Folge, daß die Quadrupolaufspaltung zweiter Ordnung der ^{23}Na -Reso-nanzlinie eines solchen Kerns vergrößert wird. Die Stärke der Störung bewirkt eine entsprechende Ver-breiterung der gemessenen Resonanzlinie. Ist diese Verbreiterung sehr groß, so trägt die zugehörige Einzel-linie wegen des endlichen Signal-Rausch-Verhältnisses bei der Messung zu der gemessenen Linie nichts mehr bei und die Intensität sinkt.

Beim Linde 13X hatte sich ergeben, daß die Linien-breite der Natriumresonanz bei niedrigen Belegungen empfindlich von der Art des Adsorbats in den Hohl-räumen abhing. Beim Ammoniak zeigte die Linie im Bereich bis zu drei Molekülen in einem großen Hohl-raum ein recht kompliziertes Verhalten, das sich in al-ten Einzelheiten nicht erklären ließ. Beim Wasser nahm die Linienbreite sehr stark zu, ohne ihre Intensität im Anfangsbereich zu ändern und beim Schwefelwasser-stoff erfolgte eine starke Abnahme der Intensität, ohne daß sich die Breite nennenswert änderte. Hieraus ergab sich die Vorstellung, daß die Ammoniakmolekülen nur über ihr Dipolmoment mit den Kationen der gro-ßen Hohlräume der Faujasitstruktur in Wechselwirkung treten, daß die Wassermolekülen zusätzlich Wasserstoff-brücken mit den Sauerstoffionen des Aluminosilikatgerü-stes bilden und die Schwefelwasserstoffmolekülen teil-weise in SH^- -Ionen und Protonen gespalten sind. Diese werden an die Kationen der großen Hohlräume bzw. unter Bildung von OH-Gruppen an die Sauerstoffionen des Aluminosilikatgerüsts angelagert. Eine Störung der Symmetrie in den Doppelsechsringen sollte nun auch durch Moleküle möglich sein, die zu groß sind, um in das Innere der Kubooktaeder vordringen zu können und die keine Protonen enthalten, aber in der Lage sind, über ihr Dipolmoment mit den Kationen und den Sauerstoffionen an den Wänden der großen Hohlräume in Wechselwirkung zu treten. Nach röntgenographischen

⁴ H. LECHERT u. H. J. HENNIG, Surface Science (in Vorberei-tung).

⁵ H. LECHERT u. H. J. HENNIG, Z. Phys. Chem. (in Vorberei-tung).

⁶ L. BERTSCH u. H. W. HABGOOD, J. Phys. Chem. 67, 1621 [1963].

⁷ J. B. UYTTERHOEVEN, R. SCHOONHEYDT, B. V. LIENGME u. W. KEITH HALL, J. Catalysis 13, 425 [1969].



Untersuchungen von SEFF⁸ sollten hierfür die Moleküle des Schwefeldioxids besonders gut geeignet sein. Die Moleküle des Schwefeldioxids nehmen in den Hohlräumen des Zeolithen Linde 5A eine Anordnung an, bei der ein Sauerstoffatom des SO_2 einem Kation sehr nahe kommt und wobei das Schwefelatom sich an ein benachbartes Sauerstoffion des Alumosilikatgerüstes anlagert.

Wir haben nun eine sorgfältig entgaste Probe des Zeolithen Linde 13X mit verschiedenen Mengen Schwefeldioxid belegt und die ^{23}Na -Resonanz gemessen. Die Messungen haben wir mit der Breitlinienanordnung eines VARIAN DP 60-Spektrometers bei 16 MHz mit einer Modulationsfrequenz von 20 Hz vorgenommen. In Abb. 2 ist der Verlauf der Linienbreite der ^{23}Na -Resonanz mit der Belegung mit Schwefeldioxid dargestellt.

Aus dem steilen Anstieg der Linienbreite bei niedrigen Belegungen geht hervor, daß offensichtlich bei niedrigen Belegungen auch bei der Sorption des Schwefeldioxids eine Störung der Symmetrie des elektrischen Feldes in den S_1 -Plätzen auftritt. Das Maximum der Linienbreite liegt bei einer Belegung von etwa zwei Molekülen pro großem Hohlraum oder — was damit gleichbedeutend ist — bei einer Molekül pro Doppelsechsrings. Der anschließende Abfall der Linienbreite bis zu einer Belegung von fünf Molekülen pro großem Hohlraum ist mit einem erheblichen Anstieg der Intensität der Resonanzlinien verknüpft. Die Messung der Frequenzabhängigkeit der Linienbreite in diesem Gebiet

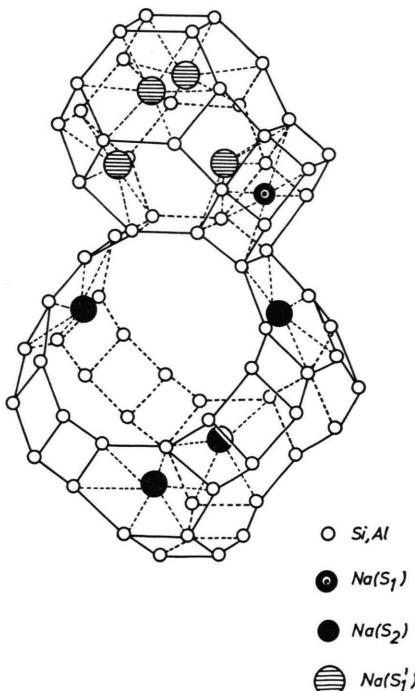


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Alumosilikatgerüst der Faujasitstruktur.

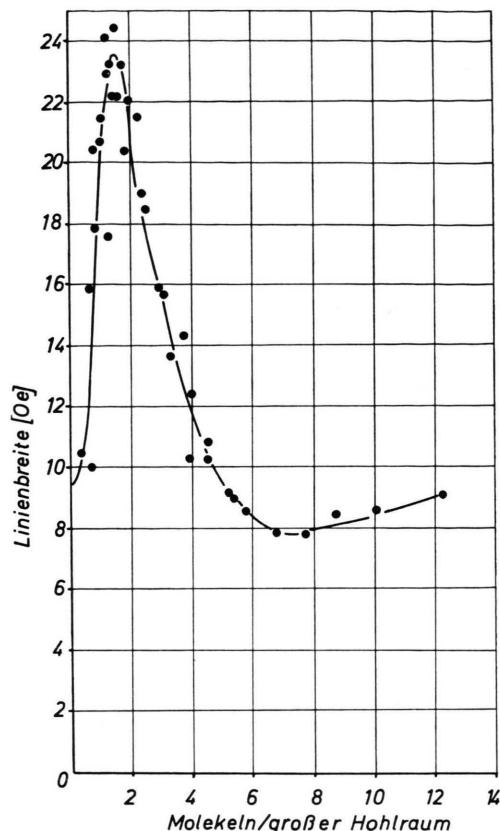


Abb. 2. Abhängigkeit der Linienbreite der ^{23}Na -Resonanz im Zeolith Linde 13X von der Belegung mit Wasser.

zeigt an, daß eine Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung für die Breite der Linien bestimend ist. Da die Zahl der Ionen in den S_1 -Plätzen sicherlich durch die Belegung mit Schwefeldioxid nicht wesentlich zunimmt, ist hier ähnlich wie bei den früher untersuchten Proben mit Schwefelwasserstoff anzunehmen, daß durch die Schwefeldioxidmoleküle die Feldgradienten an den Orten der S_2 -Plätze an den Wänden der großen Hohlräume so weit erniedrigt werden, daß die geringe Linienbreite zustande kommt. Da nach den Ergebnissen von EULENBERGER, SHOEMAKER und KEIL⁹ gegenüber den S_1 -Plätzen etwa die vierfache Anzahl der S_2 -Plätze besetzt ist, erklärt sich hiermit auch der starke Intensitätsanstieg in dem Bereich von mehr als zwei Schwefeldioxidmolekülen pro großem Hohlraum, in dem die Intensität dieser Resonanzlinien größer ist als die der Resonanzlinie aus den S_1 -Plätzen.

Herrn Prof. Dr. KNAPPWOST und Herrn Prof. Dr. GUNSSER danken wir für ihr Interesse an diesen Untersuchungen. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit durch Sachbeihilfen.

⁸ K. SEFF, Ph. D. Thesis 1964, Mass. Inst. Technology.

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