

Das Temperaturverhalten der Protonenresonanz von adsorbiertem Benzol in den Hohlräumen synthetischer Zeolithe vom Typ des Faujasits

Hans Lechert und Heinz-Jürgen Hennig

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1065–1070 [1974] ; eingegangen am 28. März 1974)

The Temperature Behaviour of the Proton Resonance of Adsorbed Benzene in the Holes of Synthetic Zeolites of the Faujasite-Type

In the present paper, the behaviour of the proton magnetic resonance of adsorbed benzene in the holes of two faujasite samples with different Si/Al-ratios is measured. The second moments at low temperatures give evidence that at low coverages the adsorbed molecules rotate about an axis in the plane of the molecules. At coverages above 4,5 benzene molecules in a large cavity, this rotation is hindered. At higher temperatures an additional mobility is observed in the resonance spectra, which seems to consist of jumps between the sorption sites of the molecules of the benzene.

A. Allgemeines

In einer vorangegangenen Arbeit hatten wir das Verhalten der Protonenresonanz von n-Pentan, Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Benzol und Dioxan untersucht, die in den Hohlräumen von zwei synthetischen Zeolithproben vom Typ des Faujasits adsorbiert waren¹. Diese Zeolithproben unterscheiden sich durch ihr Si/Al-Verhältnis, und zwar hatte eine Probe ein Verhältnis von 1,18 und die andere von 2,5. Nach Modellrechnungen von Dempsey² sollte sich die Oberfläche der ersten Probe mit zahlreichen aber flachen Potentialmulden darstellen, wogegen die Oberfläche der Probe mit dem hohen Si/Al-Verhältnis weniger aber tiefere Potentialmulden enthalten sollte.

Durch Untersuchung der Belegungsabhängigkeit der Linienbreite der Protonenresonanz der oben erwähnten Substanzen konnte dieses Bild weitgehend bestätigt werden, wobei beim Dioxan Abweichungen auftraten, die durch das Vorliegen von zwei Dipolen in der Molekel erklärt werden konnten.

In dieser Arbeit soll das Verhalten des Benzols näher untersucht werden. Das Benzol verhält sich in der Reihe der oben erwähnten Substanzen wie eine Dipolmolekel, also etwa wie das Tetrahydrofuran. Da die Benzolmolekel kein permanentes Dipolmoment hat, muß man annehmen, daß dieses Dipolmoment durch Polarisation in dem elektrischen Feld der Ionen vor den Wänden der großen Hohlräume zustandegekommen ist.

Der Wert des induzierten Dipolmoments, der sich durch den Vergleich mit dem Verhalten des Tetra-

hydrofurans ergibt, legt den Schluß nahe, daß das Benzol in einer Richtung in den Hohlraum eingebaut ist, die mit einer Richtung starker Polarisierbarkeit in der Molekel übereinstimmt. Dies ist aber für das Benzol eine Richtung in der Ebene seiner Molekel. Da die Feldstärkevektoren vor den Ionen an den Wänden der großen Hohlräume senkrecht zur Hohlraumwand stehen, liegt der Schluß nahe, daß die Benzolmolekeln senkrecht zur Wand adsorbiert werden. In den folgenden Untersuchungen soll der Versuch unternommen werden, durch Messung des Temperaturverhaltens der Linienbreite und des zweiten Moments der Protonenresonanz weitere Auskünfte über die Lage der Benzolmolekeln in den Hohlräumen des Zeolithen zu erhalten.

B. Aussagemöglichkeiten der Kernresonanzspektren

Das zweite Moment einer Kernresonanzlinie für Kerne, die zu Molekeln oder Molekelgruppen gehören, die um eine feste Achse in einem Kristall rotieren können, ist nach Gutowski und Pake³ und Andrew und Bersohn⁴ durch die Beziehung

$$M_2 = \frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta')^2 \cdot \frac{1}{2} \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \sum_k (1 - 3 \cos^2 \gamma_k)^2 r_k^{-6} \quad (1)$$

gegeben. γ ist hierbei das gyromagnetische Verhältnis der Kerne, I der Kernspin, \hbar das Plancksche Wirkungsquantum und r_k die Beträge der Vektoren der Verbindungslinien der beteiligten Kerne. θ' ist der Winkel, den die Rotationsachse mit dem äußeren Feld einschließt. Die γ_k stellen die Winkel dar, welche die Rotationsachse mit dem Vektor der je-

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



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.

weiligen Kernverbindungsline bildet. Für Pulver kommen alle θ' von 0 bis π gleich häufig vor; man muß zur Beschreibung der Verhältnisse bei Pulvern also über alle θ' mitteln, wobei sich ergibt:

$$\int_{\theta'=0}^{\pi} \frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta')^2 (\frac{1}{2} \sin \theta' d\theta') = \frac{1}{6}. \quad (2)$$

Für $\gamma_k = 90^\circ$, d. h. wenn die Kernverbindungsline senkrecht auf der Rotationsachse stehen, wird M_2 zu einem Viertel seines Wertes für festsitzende Molekeln.

Eine Trennung der Anteile am zweiten Moment, die von Nachbarmolekeln herrühren, kann z. B. durch Deuterierung der Molekeln vorgenommen werden. Andrew und Eades⁵ haben diese Methode insbesondere für das Benzol und das Cyclohexan angewandt.

Der Übergang von festsitzenden auf rotierende Molekeln wird in der Literatur häufig durch eine Aufspaltung des zweiten Moments in zwei Teile bewerkstelligt, von denen einer durch die Rotation nicht beeinflusst, der andere aber durch die Rotation der Molekeln zum Verschwinden gebracht wird. Der Linienbreiteübergang wird durch eine von Bloembergen, Purcell und Pound⁶ abgeleitete Gleichung beschrieben, welche die Form

$$\Delta\omega^2 = \gamma^2 M_2 (2/\pi) \arctg(\Delta\omega \alpha \tau_c) \quad (3)$$

hat. $\Delta\omega$ ist hierbei die Breite der verschmälerten Linie, τ_c die sogenannte Korrelationszeit und α eine Größe, die näherungsweise den Wert 1 hat.

Geht die Beweglichkeit der Molekeln über eine Rotation um eine feste Achse hinaus, dann wird die Resonanzlinie gewöhnlich stark verschmälert. Im Grenzfall einer sehr schnellen Bewegung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Platzwechselfrequenz die Meßfrequenz bei dem Kernresonanzexperiment wesentlich überwiegt, wird die Linienbreite der oben erwähnten Korrelationszeit proportional, und es gilt

$$\Delta\omega = A \tau_c. \quad (4)$$

Die Korrelationszeit ist ein Maß für den Zeitraum innerhalb dessen man mit festen räumlichen Beziehungen der Kerne zueinander rechnen kann. Das Reziproke der Korrelationszeit kann man als mittlere Platzwechselfrequenz ansehen.

Experimentelles

Die Experimente wurden an zwei Proben der Natriumform von Zeolithen des Faujasityps durch-

geführt, die die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$ 2,36 SiO_2 und $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$ 4,99 SiO_2 hatten. Die Proben enthalten von der Herstellung her etwa 30% Wasser. Zur Entwässerung wurden die Proben in ein Rohr mit einem linsenförmigen Fuß gebracht, in dem das Zeolithpulver in flacher Schicht ausgebreitet liegen konnte. Diese Maßnahme hatte sich als erforderlich erwiesen, da wegen des hohen Wassergehaltes die Proben beim Entwässern leicht verstäuben. Weiterhin war an diesem Rohr ein Probenrohr angeschmolzen, in welches die Probe nach dem Entwässern und Belegen gebracht und unter Vakuum abgeschmolzen werden konnte. Zum Entwässern wurde das Gefäß unter Kühlung zunächst evakuiert. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde die Probe in kleinen Schritten zunächst bis auf 150°C erwärmt und bis auf einen Druck von weniger als 10^{-3} Torr evakuiert. Anschließend wurde die Temperatur auf 400°C gesteigert und so lange evakuiert, bis der Druck 10^{-5} Torr erreicht hatte. Unter diesen Bedingungen hatten die Proben Gewichtskonstanz erreicht.

Zum Belegen wurden die Proben mit einem Gefäß bekannten Volumens verbunden, welches Benzoldampf bei einem Druck enthielt, der etwas unter dem Dampfdruck des flüssigen Benzols lag. Durch Verfolgen der Druckabnahme im Gefäß bei Sorption durch den Zeolithen konnte gezielt belegt werden. Die genaue Bestimmung der aufgenommenen Benzolmenge erfolgte durch Wägung des gesamten Gefäßes. Nach dem Belegen wurden die Proben einige Zeit einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, um eine gleichmäßige Verteilung des Sorbats zu gewährleisten. Danach wurden die belegten Substanzen in das an dem Gefäß befindliche Probenrohr umgefüllt und abgeschmolzen. Die maximale Belegung entspricht einem Druck von 20 Torr. Die Kernresonanzexperimente wurden mit der Breitlinienanordnung eines VARIAN DP 60 Spektrometers vorgenommen. Die Meßfrequenz betrug bei allen Messungen 16 MHz, die Modulationsfrequenz 20 Hz. Die Temperatur haben wir mit der zu der Apparatur gehörigen Temperaturvariationseinheit eingestellt. Außerdem wurde die Temperatur mit einem Thermoelement gemessen, welches außen an das Probenrohr geklebt war.

Ergebnisse und Diskussion

In der Abb. 1 sind die Linienbreiten für die beiden oben erwähnten Zeolithproben für verschiedene Belegungen bei Temperaturen im Bereich von -200°C bis 50°C aufgetragen. Zunächst ist zu sehen, daß sowohl der Temperaturbereich der Linienbreiteübergänge als auch die Linienbreiten, die bei

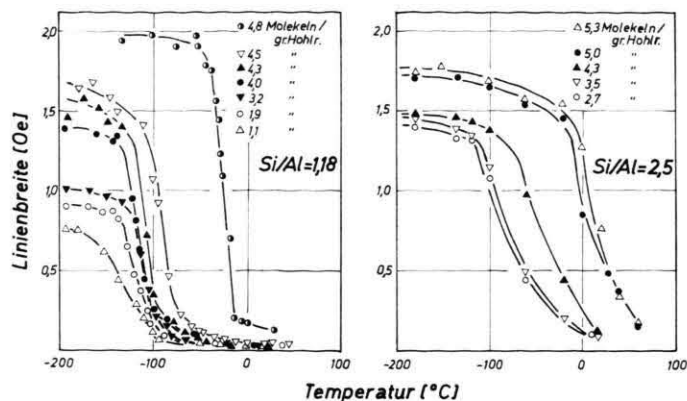


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der Protonenresonanzen von adsorbiertem Benzol in zwei Zeolithproben vom Faujasittyp mit verschiedenem Si/Al-Verhältnis.

tiefen Temperaturen erreicht werden, von der Belegung abhängen. Bei Belegungen von etwas über vier Molekeln in einem großen Hohlraum steigt sowohl die Übergangstemperatur als auch die Linienbreite bei den verschiedenen Temperaturen sprunghaft.

Dieser Effekt war schon bei der Untersuchung der Belegungsabhängigkeit aufgetreten und mit einer gegenseitigen Behinderung der Beweglichkeit der Benzolmolekeln erklärt worden, die bei hohen Benzolgehalten wegen des sperrigen Baues der Molekeln auftritt. In Übereinstimmung des in der Einleitung erwähnten und in unserer früheren Arbeit ausführlich diskutierten Modells der Potentialverteilung in den Hohlräumen sind die Übergangstemperaturen und dementsprechend die Beträge der Linienbreiten beim Zeolithen mit Si/Al = 2,5 zu höheren Werten verschoben. Weiterhin sei an dieser Stelle auf eine Besonderheit hingewiesen. Belegt man nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode sorgfältig entwässerte Proben mit niedrigen Si/Al-Verhältnissen mit Benzol, dann geht die Sättigungsbelegung nicht über 4,5 Molekeln in einem großen Hohlraum hinaus. Wählt man jedoch die Entwässerungsbedingungen so, daß etwa 1% der Sättigungsbelegung an Wasser in dem Zeolithen verbleiben, was etwa einer Wassermolekel in zwei großen Hohlräumen entspricht, dann steigt die Sättigungsbelegung des Benzols auf 4,8 bis 5,0 Benzolmolekeln in einem großen Hohlraum. Derartige Einflüsse des Wassers sind an verschiedenen Molekeln, z. B. dem CO_2 ⁷, dem Methanol⁸ und dem Mesitylen^{9, 10} beobachtet worden.

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der Protonenresonanz der Benzolmolekeln in einer derartigen Probe ist in der Abb. 1 bei den Werten für das niedrige Si/Al-Verhältnis mit eingezeichnet. Der

Effekt der Hemmung der Beweglichkeit kommt bei dieser Probe mit dem erhöhten Benzolgehalt besonders deutlich zum Ausdruck. Obgleich von Haul et al.¹¹⁻¹⁴ beobachtet werden konnte, daß das π -System des Benzols bei der Adsorption an Aerosil sehr starke Wechselwirkungen mit den OH-Gruppen der Oberfläche eingehen kann, sollte in diesem Falle die kleine Wasserkonzentration von einer Wassermolekel auf zwei große Zeolithhohlräume kaum einen Einfluß auf das Verhalten der Linienbreite haben, so daß die beobachteten starken Effekte allein den erhöhten Benzolgehalt als Ursache haben sollten. Genauere Aussagen hierüber sollen durch die gemeinsame Adsorption kleiner Mengen D_2O und wechselnden Benzolmengen an sorgfältig entwässerten Proben durch Messung der Relaxationszeiten gewonnen werden.

Von den Resonanzlinien bei tiefen Temperaturen haben wir nun die zweiten Momente gemessen. Die Werte für die Temperatur von -180°C sind in der Abb. 2 in Abhängigkeit von der Benzolbelegung für die beiden Zeolithproben aufgetragen. Unterhalb der kritischen Belegung von vier Molekeln in einem großen Hohlraum sind die Werte der zweiten Momente wesentlich kleiner als der Wert von $3,33 \text{ Oe}^2$, der sich aus den Untersuchungen von Andrew und Eades⁵ für den intramolekularen Anteil der Wechselwirkung der magnetischen Dipole der Protonen der Benzolmolekeln ergibt. Die Molekeln müssen also selbst bei tiefen Temperaturen noch eine gewisse Beweglichkeit besitzen.

Zur näheren Untersuchung dieses Sachverhalts haben wir aus der Gl. (1) die Anteile der Wechselwirkung der einzelnen Protonen in der Benzolmolekel für Rotationsbewegungen um verschiedene Achsen berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tab. 1 (s. S. 1068) zusammengestellt. Das Modell 1 be-

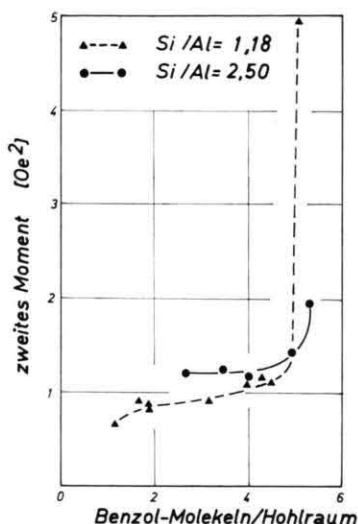


Abb. 2. Abhängigkeit der zweiten Momente der Protonenresonanz von adsorbiertem Benzol in den Hohlräumen zweier Zeolithproben mit $\text{Si}/\text{Al}=1,18$ und $\text{Si}/\text{Al}=2,5$ bei -180°C .

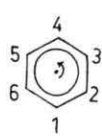
schreibt hierbei eine Rotation des Sechsrings des Benzols um seine hexagonale Achse. Diese Rotation kann bei einer Sorption der Molekel im Zeolithhohlraum sowohl bei Molekeln stattfinden, die senkrecht zur Wand adsorbiert sind, als auch bei solchen, die flach auf der Hohlraumwand liegen, wenn auch im ersten Fall eine erhöhte Aktivierungsenergie plausibel erscheint.

In den beiden anderen Modellen wird angenommen, daß eine Rotation der Molekeln um eine Achse in der Molekelebene stattfindet. Beim Modell 2 wird hierbei angenommen, daß die Molekel über eine ihrer Doppelbindungen mit einem Kation an der Oberfläche des Zeolithhohlraums in Wechselwirkung tritt und die Rotation um eine Achse verläuft, die durch zwei gegenüberliegende Kanten geht.

Beim Modell 3 ist die Molekel mit einem Wasserstoffatom an der Oberfläche fixiert und rotiert um eine Achse, die durch zwei p-ständige Wasserstoffatome geht. Ein solches Modell wird von Best und Wojciechowski¹⁵ für die Benzolsorption während der Crackreaktion von Cumen diskutiert. Der Vergleich der Werte der Tab. 1 mit denen, die sich aus der Abb. 2 ergeben, zeigt, daß bei der Probe mit dem höheren Si/Al -Verhältnis das zweite Moment auf die Situation hindeutet, die durch die Modelle 2 bzw. 3 beschrieben ist, d. h. die Molekel steht senkrecht auf der Wand des Zeolithhohlraums und rotiert um eine Achse in der Molekelebene.

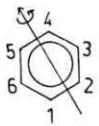
Tab. 1. Anteile der Dipol-Dipol-Wechselwirkung für verschiedene Rotationsbewegungen des Benzols.

Modell 1: Rotation um die sechszählige Achse der Benzolmolekel.

	Proton. Paare	Abstand a in Einheiten des H—H- Abstandes	γ_K	$(3 \cos^2 \gamma_K - 1)^2 / a^6$
	1,2	1	90°	1,0
	1,3	3	90°	0,037
	1,4	2	90°	0,064
	1,5	3	90°	0,037
	1,6	1	90°	1,0

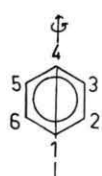
mit Gl. (1) und (2) und $\text{H—H}=2,473 \text{ \AA}$.
 $M_2 = 0,393 (1,0 + 0,037 + 0,064 + 0,037 + 1,0) = 0,84 \text{ Oe}^2$.

Modell 2: Rotation um eine zweizählige Achse durch gegenüberliegende Kanten.

	Proton. Paare	Abstand a in Einheiten des H—H- Abstandes	$\gamma^\circ\text{K}$	$(3 \cos^2 \gamma^\circ\text{K} - 1)^2 / a^6$
	1,2	1	30°	1,562
	1,3	3	0	0,148
	1,4	2	30°	0,0244
	1,5	3	60°	0,0231
	1,6	1	90°	1,0
	2,1	1	30°	1,562
	2,3	1	30°	1,562
	2,4	3	60°	0,0023
	2,5	2	90°	0,0625
	2,6	3	60°	0,0023

mit Gl. (1) und (2) und $\text{H—H}=2,473 \text{ \AA}$.
 $M_2 = 0,393 [2/3 (1,562 + 0,148 + 0,024 + 0,023 + 1,0) + 1/3 (1,562 + 1,562 + 0,0023 + 0,0625 + 0,0023)] = 1,14 \text{ Oe}^2$.

Modell 3: Rotation um eine Achse durch zwei p-ständige H-Atome.

Proton. Paare	Abstand a in Einheiten des H—H- Abstandes	γ_K	$(3 \cos^2 \gamma_K - 1)^2 / a^6$	
	1,2	1	60°	0,0625
	1,3	3	30°	0,058
	1,4	2	0	0,064
	1,5	3	30°	0,0625
	1,6	1	30°	0,0625
	2,1	1	60°	0,0625
	2,3	1	0	4,0
	2,4	3	30°	0,058
	2,5	2	60°	0,001
	2,6	3	0	0,148

mit Gl. (1) und (2) und $\text{H—H}=2,473 \text{ \AA}$.
 $M_3 = 0,393 [1/3 (0,0625 + 0,058 + 0,064 + 0,0625 + 0,0625) + 2/3 (0,0625 + 4,00 + 0,058 + 0,001 + 0,148)] = 1,16 \text{ Oe}^2$.

Intermolekulare Anteile am zweiten Moment sind im Belegungsbereich von zwei bis vier Molekeln in einem Hohlraum unwahrscheinlich, da das zweite Moment nicht von der Belegung abhängt. Der gemessene Wert kann also mit den Ergebnissen der Tab. 1 direkt verglichen werden.

Bei der Probe mit dem niedrigeren Si/Al-Verhältnis steigt das zweite Moment im unteren Belegungsbereich von $0,85 \text{ Oe}^2$ bei einer Belegung von zwei Molekeln in einem großen Hohlraum bis zu einem Wert von $1,1 \text{ Oe}^2$ bei einer Belegung von etwa vier Molekeln im Hohlraum an, der sich für die Probe mit dem höheren Si/Al-Verhältnis ergeben hatte. Ein Vergleich der Temperaturverläufe der zweiten Momente zeigt, daß bei den beiden Proben mit den höchsten Belegungen die zweiten Momente bereits bei -160°C etwa den Wert von $1,1 \text{ Oe}^2$ aufweisen, wogegen bei den geringer belegten Proben von -170°C bis zu der Temperatur von -180°C , für welche die Abb. 2 gezeichnet ist, noch ein deutlicher Anstieg beobachtet werden kann. Die Molekeln scheinen also hier noch geringe Anteile von Bewegungsfreiheitsgraden zu besitzen, die über eine reine Rotation um eine Achse hinausgehen. Qualitativ läßt sich dies auch an den Kurven der Abb. 1 ablesen. Die Rotation um die zweizählige Achse ist sogar für festes Benzol in der Nähe des Schmelzpunktes verschiedentlich diskutiert worden¹⁶. Hier konnten allerdings Noack und Weithase¹⁷ nachweisen, daß das anomale Relaxationsverhalten, aus dem diese Schlüsse gezogen worden waren, im wesentlichen durch einen Selbstdiffusionsanteil verursacht wird. Aufgrund des relativ großen räumlichen Angebots innerhalb der Zeolith Hohlräume bei niedrigen Belegungen und der tiefen Temperatur erscheint jedoch zur Deutung der Ergebnisse der Abb. 2 die Annahme einer Rotation wahrscheinlicher. In ergänzenden Untersuchungen¹⁸ haben wir versucht, in einer Probe mittlerer Benzolbelegung den Selbstdiffusionskoeffizienten mit Hilfe impulspektrometrischer Messungen nach der Methode der gepulsten Feldgradienten nach Stejskal¹⁹ zu messen. Der Selbstdiffusionskoeffizient erwies sich als kleiner als $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, was ebenfalls unsere Annahme bestätigt. Bei Belegungen über 4,5 Molekeln in einem großen Hohlraum erfolgt bei beiden Proben ein steiler Anstieg des zweiten Moments, der auf eine Hemmung der Rotation hinweist. Entsprechend der Deutung, die wir bereits in einer früheren Arbeit²⁰ gegeben haben, ist das Benzol in diesem Zustand als ein Festkörper zu betrachten, der durch

die Einbettung in das Zeolithgerüst stark fehlgeordnet ist. Dieser Schluß wird auch durch Messungen der scheinbaren Molwärmen des Benzols gestützt²¹.

Insgesamt ergibt sich aus diesen Argumenten, daß die Meßergebnisse der Abb. 2 besser durch die Vorstellung gedeutet werden, daß bei -180°C die Molekeln in den großen Hohlräumen des Faujasits senkrecht auf den Wänden stehen und eine Rotation um eine Achse in der Molekelebene ausführen. Hierbei kann aus den Messungen nicht entschieden werden, ob das Modell 2 oder das Modell 3 zutrifft.

Anhaltspunkte, die eine Bevorzugung des Modells 2 nahelegen, ergeben sich aus Untersuchungen von Nagel, Michel und Geschke²². Die genannten Autoren haben das Relaxationsverhalten sechsgliedriger Ringe mit steigenden Zahlen von Doppelbindungen in einer Zeolithprobe vom Faujasittyp mit hohem Si/Al-Verhältnis untersucht und eine starke Zunahme der Bindungsfestigkeit vom Cyclohexen über das Cyclohexadien zum Benzol gefunden. Dies legt nahe, daß die Molekeln mit ihren Doppelbindungen mit den Kationen aus den Wänden der Hohlräume des Zeolithen in Wechselwirkung treten. Für eine lokalisierte Adsorption mit einer relativ starken Wechselwirkung sprechen weiterhin Sorptionsmessungen von Barrer, Bultitude und Sutherland²³, die bei der Sorption des Benzols eine starke Verminderung der Entropie ermittelt haben.

Mit steigender Temperatur treten zu der Rotation der Molekeln weitere Bewegungsfreiheitsgrade hinzu, wie der Abb. 1 entnommen werden kann. Hierbei ist die Übergangstemperatur unterhalb der kritischen Belegung von vier Molekeln in einem großen Hohlraum relativ wenig von der Belegung abhängig.

Eine naheliegende Annahme ist hier, daß der Mechanismus der zusätzlichen Beweglichkeit unterhalb und oberhalb der kritischen Belegung verschieden ist. Die Tatsache, daß diese Belegung gerade mit der Zahl der Kationen an den Wänden des großen Hohlraums des Zeolithen übereinstimmt, vor denen nach Dempsey² die größten Felder lokalisiert sind, läßt vermuten, daß die Molekeln an Plätzen vor diesen Ionen adsorbiert sind und die zusätzliche Beweglichkeit durch Platzwechselvorgänge zwischen diesen Orten stattfindet.

Diese Beweglichkeit ist erleichtert, solange der Raum zwischen den adsorbierten Molekeln und gegebenenfalls ein Nachbarplatz frei ist. Wird dieser Raum durch eine zusätzliche Molekel blockiert, dann wird dadurch sowohl der Platzwechsel als auch die Rotation der Molekeln behindert. So läßt sich auch

bei Zimmertemperatur mit Hilfe der Gl. (4) aus den gemessenen Linienbreiten entnehmen, daß die Beweglichkeit oberhalb der kritischen Belegung von vier Molekeln stark gehemmt wird, wie bereits in der Arbeit ¹ berichtet worden ist.

Versuche, über die Gl. (3) aus den gemessenen Daten nähere Auskünfte über den Temperaturverlauf der Korrelationszeiten und gegebenenfalls über Aktivierungsenergien von Platzwechselumorientierungsvorgängen zu erhalten, die über den eben beschriebenen Rotationsfreiheitsgrad hinausgehen, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Zur

näheren Untersuchung dieser Bewegungsvorgänge sind Messungen der longitudinalen Relaxationszeit im rotierenden Feld $T_{1\rho}$ im Gange.

Informationen über die Lage der Molekeln in den Hohlräumen von Zeolithen und gegebenenfalls Anhaltspunkte über die Aufenthaltsdauer im adsorbierten Zustand sind wesentlich für die Deutung der katalytischen Wirkung dieser Substanzen.

Die vorliegenden Untersuchungen werden daher auf modifizierte Zeolithtypen ausgedehnt, die für die Alkylierung von Aromaten katalytisch wirksam sind.

- ¹ H. Lechert, H. J. Hennig u. Schukufeh Mirtsch, *Surface Sci.* **43**, 88 [1974].
- ² E. Dempsey, *SCI Monograph "Molecular Sieves"*, London 1968, S. 293.
- ³ H. S. Gutowski u. G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **18**, 162 [1950].
- ⁴ E. R. Andrew u. R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **18**, 159 [1950].
- ⁵ E. R. Andrew u. R. G. Eades, *Proc. Phys. Soc. London A* **66**, 415 [1953].
- ⁶ N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 [1964].
- ⁷ D. Clausnitzer u. H. Lechert, unveröffentlicht.
- ⁸ J. J. Fripiat, private Mitteilung.
- ⁹ G. A. Heleki u. R. Fantechi, *Mol. Phys.* **17**, 65 [1969].
- ¹⁰ W. Müller-Warmuth, private Mitteilung.
- ¹¹ R. Haul u. B. Boddenberg, *Proc. IV, Intern. Congr. Catal. Moskau* 1968.
- ¹² B. Boddenberg, R. Haul u. G. Oppermann, *Naturwiss.* **56**, 635 [1969].
- ¹³ B. Boddenberg, R. Haul u. G. Oppermann, *Naturwiss.* **22**, 29 [1970].
- ¹⁴ D. Freude, *Z. Phys. Chem. Leipzig* **242**, 57 [1969].
- ¹⁵ D. A. Best u. B. W. Wojciechowski, *J. Cat.* **31**, 74 [1973].
- ¹⁶ R. von Steenwinkel, *Z. Naturforsch.* **24a**, 1526 [1969].
- ¹⁷ F. Noack u. M. Weithase, *Verh. d. Deutschen phys. Ges.* 5/1973, S. 652.
- ¹⁸ W. D. Basler u. H. Lechert, unveröffentlicht.
- ¹⁹ E. O. Steijlskal u. J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **42**, 288 [1965].
- ²⁰ H. Lechert, A. Knappwost u. M. Rálek, *Z. Naturforsch.* **24a**, 759 [1969].
- ²¹ W. D. Basler u. H. Lechert, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* (im Druck).
- ²² M. Nagel, D. Michel u. D. Geschke, *J. Colloid Interface Sci.* **35**, 254 [1971].
- ²³ R. M. Barrer, F. W. Bultitude u. J. W. Sutherland, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 1111 [1957].