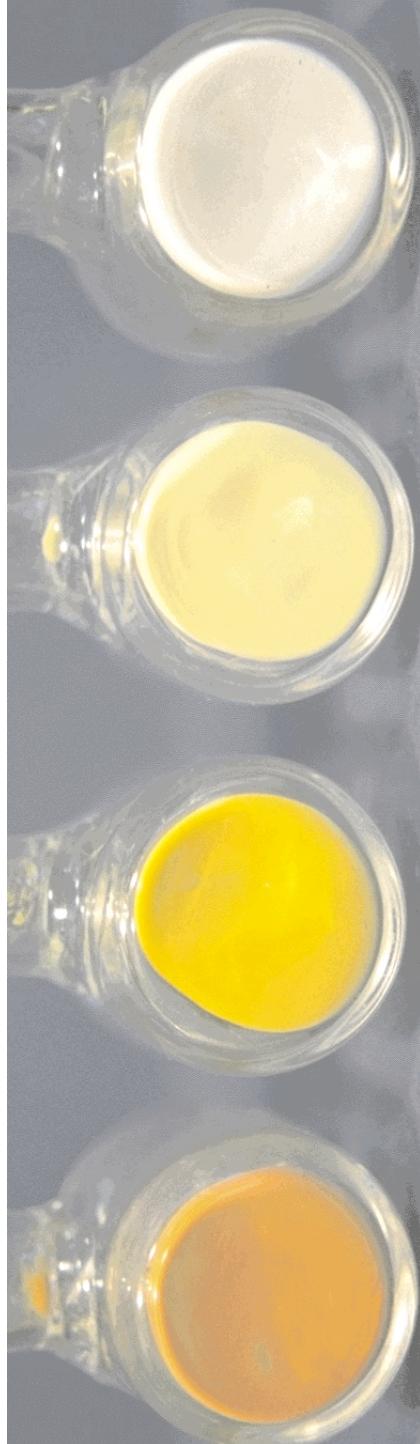
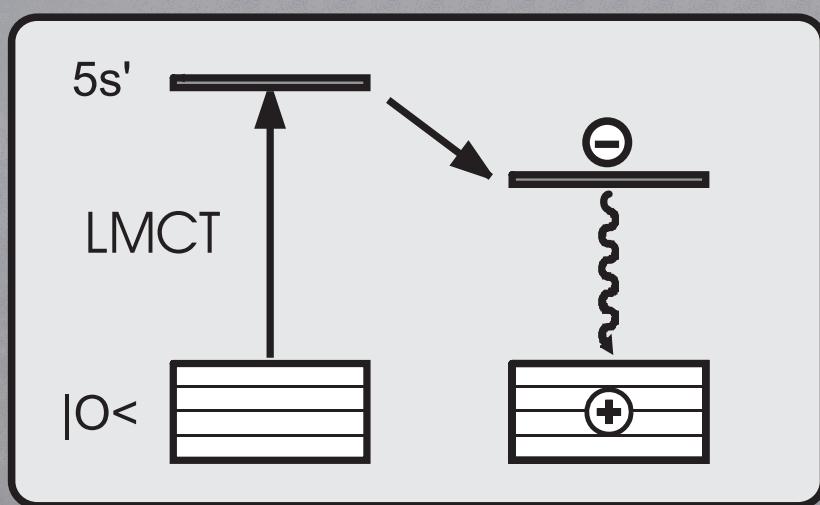


Der Ursprung der gelben Farbe von aktiviertem silberhaltigem Zeolith A



Der im hydratisierten Zustand farblose silberhaltige Zeolith A ist nach der Aktivierung gelb bis ziegelrot. Der Farbeindruck ändert sich reversibel bei der Desorption/Adsorption von Wasser. Der Grund für dieses seit 1962 bekannte Phänomen war bisher unklar. Jetzt konnte gezeigt werden, daß Charge-Transfer-Übergänge vom Sauerstoff des Zeolithgerüsts auf die leeren 5s-Orbitale der Silberionen die Ursache für die gelbe Farbe sind. Siehe folgende Seiten.



Die gelbe Farbe von silberhaltigem Zeolith A**

Roland Seifert, Andreas Kunzmann und
Gion Calzaferri*

Zeolithe sind kristalline Alumosilicate, die Hohlraumstrukturen aufweisen. Die Gerüste bestehen aus ausgedehnten Polyanionen, die zur Ladungskompensation Kationen enthalten. Im nichtaktivierten Zustand sind die Hohlräume mit Wasser gefüllt. In der Regel absorbieren diese Strukturen weder im sichtbaren noch im nahen UV-Bereich Licht. Zeolith A weist ein dreidimensional vernetztes System von Hohlräumen auf,^[1] und in der Na^+ -Form hat der Zeolith die Zusammensetzung $\text{Na}_{12}^+[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}]$. Die Na^+ -Ionen lassen sich partiell und vollständig gegen Ag^+ -Ionen austauschen.

Der im hydratisierten Zustand farblose $\text{Ag}^+\text{Na}_{12-x}^+$ -Zeolith ist nach der Aktivierung gelb bis ziegelrot. Rálek et al. stellten diese Farbveränderung erstmals nach thermischer Aktivierung im Vakuum fest.^[2] Sie wurde später von mehreren Autoren im Zusammenhang mit der Bildung von Silberclustern diskutiert.^[3] Postuliert wurde ein Autoreduktionsmechanismus unter Bildung von Ag^0 -Zentren und Freisetzung von O_2 aus dem Zeolithgerüst. Wir zeigen, daß die Hochvakuumaktivierung schon bei Raumtemperatur zu gelbem Silber-A-Zeolith führt und daß alle im UV/Vis-Bereich auftretenden Absorptionsbanden nur von der Hydratation der Silberionen abhängen. Wir erklären die gelbe Farbe mit elektronischen Übergängen von den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome des Zeolithgerüsts auf leere 5s-Orbitale von Ag^+ -Ionen (ligand to metal charge transfer, LMCT).

In Abbildung 1 sind die nach der Aktivierung im Hochvakuum erhaltenen, in gasdicht verschlossenen Glasampullen

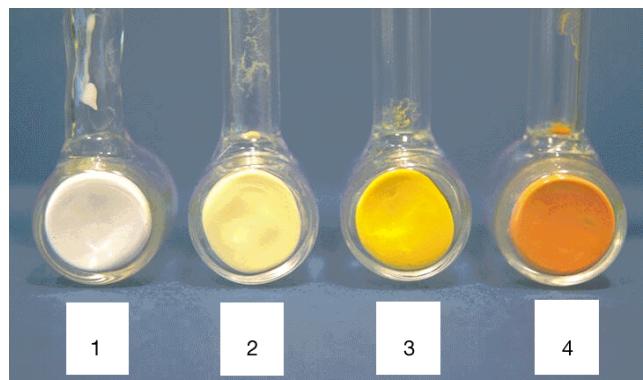


Abb. 1. Je nach Aktivierungsbedingungen gelbe bis ziegelrote Proben von silberhaltigem Zeolith A. Gezeigt sind folgende Zeolithe: Na_{12}^+ -A (1), $\text{Ag}_{0.13}^+\text{Na}_{11.87}^+$ -A (2), $\text{Ag}_6^+\text{Na}_6^+$ -A (3), die bei Raumtemperatur im Hochvakuum aktiviert wurden. Die Ampulle 4 enthält $\text{Ag}_6^+\text{Na}_6^+$ -A-Zeolith, der bei 200 °C im Hochvakuum behandelt wurde.

[*] Prof. Dr. G. Calzaferri, Dipl.-Chem. R. Seifert, Dr. A. Kunzmann
Departement für Chemie und Biochemie
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)
Fax: (+41) 31-6313994
E-mail: calza@solar.iac.unibe.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (NF-20-46617.96) und vom Schweizerischen Bundesamt für Energiewirtschaft (Projekt 10441) gefördert.

aufbewahrten Zeolithe gezeigt. Die Ampullen 1–3 enthalten bei Raumtemperatur aktivierte $\text{Ag}^+\text{Na}_{12-x}^+$ -Zeolithe mit $x=0, 1/8$ bzw. 6. In Ampulle 4 ist bei 200 °C aktivierter A-Zeolith vorhanden, der sechs Ag^+ -Ionen pro Pseudoelementarzelle aufweist. Die optischen Eigenschaften hängen sowohl von der Qualität des Zeolithen als auch von den Bedingungen während der Aktivierung ab.^[4] Daher haben wir Spektren von partiell und vollständig mit Ag^+ -Ionen ausgetauschtem, chemisch reinem und hochkristallinem Na_{12}^+ -A-Zeolith aufgenommen, der unter definierten und möglichst milden Bedingungen aktiviert wurde.

Die Abbildung 2 zeigt UV/Vis-Spektren von $\text{Ag}^+\text{Na}_{12-x}^+$ -Zeolith nach Aktivierung im Hochvakuum bei 2×10^{-7} mbar und Raumtemperatur. Die Spektren von Proben mit einem

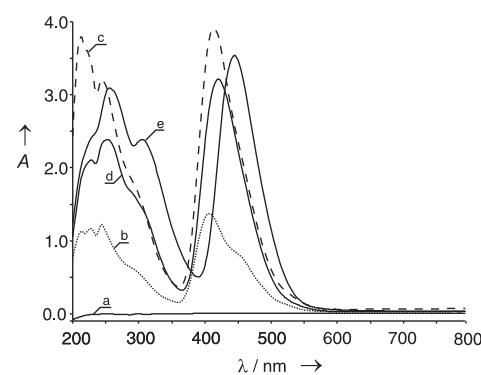


Abb. 2. Abhängigkeit der UV/Vis-Absorption A vom Austauschgrad des im Hochvakuum bei Raumtemperatur aktivierte Zeolithe: a) Na_{12}^+ -A, b) $\text{Ag}_{0.5}^+\text{Na}_{11.5}^+$ -A, c) $\text{Ag}_1^+\text{Na}_{11}^+$ -A, d) $\text{Ag}_{1.5}^+\text{Na}_{10.5}^+$ -A, e) $\text{Ag}_6^+\text{Na}_6^+$ -A.

Austauschgrad bis zu einem Ag^+ -Ion pro Pseudoelementarzelle enthalten eine Bande bei 420 nm mit einer Schulter bei 450 nm. Bei höherem Austauschgrad dominiert die Schulter, und bei Spektren von Proben mit sechs Ag^+ -Ionen pro Pseudoelementarzelle ist sie die einzige Bande im sichtbaren Bereich. Höhere Beladungen führen somit zu einer kleinen bathochromen Verschiebung des Maximums der langwelligen Absorptionsbande, der Farbeindruck bleibt jedoch unabhängig vom Austauschgrad gelb.

In Abbildung 3 ist die statistische Verteilung von Silberionen in den Elementarzellen als Funktion des mittleren Austauschgrades gezeigt, die unter der vereinfachenden Annahme berechnet wurde, daß keine Koordinationsstelle bevorzugt besetzt wird. Damit können wir die Abhängigkeit der Spektren vom Austauschgrad qualitativ verstehen. Die Absorptionsbande bei 420 nm wird durch ein einzelnes Silberion in einem Käfig verursacht. Eine einsetzende bathochrome Verschiebung zeigt die auftretenden Wechselwirkungen mit weiteren, in den Käfig eintretenden Ag^+ -Ionen. Die Verteilung zeigt, daß der Anteil an Elementarzellen mit einem Ag^+ -Ion bis zu einem mittleren Austauschgrad von einem Ag^+ -Ion zunimmt. Bereits bei einem mittleren Austauschgrad von 1.5 Ag^+ -Ionen pro Elementarzelle ist der Anteil an Zellen mit nur einem Ag^+ -Ion deutlich kleiner und ähnelt der Summe der Anteile mit mehr als einem Ag^+ -Ion. Daher ändern sich die Intensitäten der Banden bei 420 nm und werden bereits

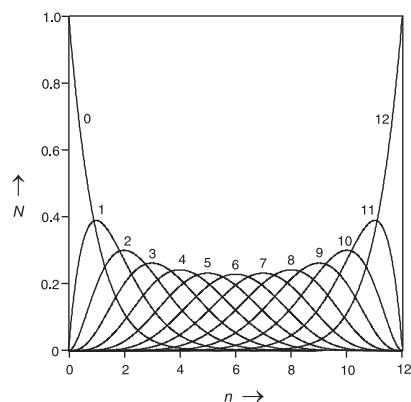


Abb. 3. Berechnete Verteilung von Ag^+ -Ionen in einem Modell eines $\text{Ag}^+\text{Na}_{12-x}^+\text{-A}$ -Zeolithen mit 12 äquivalenten Plätzen pro Käfig. Die Grafik stellt dar, welcher Anteil N der Elementarzellen n bei einem gewählten mittleren Austauschgrad 0, 1, 2, ... 12 Ag^+ -Ionen pro Elementarzelle enthält.

bei einem Austauschgrad von 1.5 Ag^+ -Ionen pro Käfig bathochrom verschoben.

Der umgekehrte Prozeß der Aktivierung ist die Readsorption von Wasserdampf. Untersucht wurde die Reversibilität der Aktivierung. Die Ergebnisse für bei Raumtemperatur aktiviertem $\text{Ag}^+\text{Na}_6^+\text{-A}$ -Zeolith sind in Abbildung 4 darge-

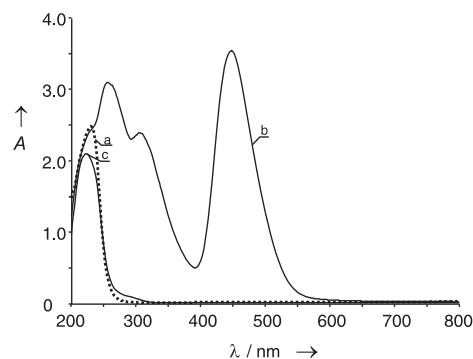


Abb. 4. UV/Vis-Spektren von aktiviertem und von nach der Aktivierung Wasserdampf ausgesetztem silberhaltigem Zeolith A. Die durch die Aktivierung auftretenden Absorptionsbanden sind reversibel bezüglich der Readsorption von Wasser. a) Frisch ausgetauschter, nicht aktiverter $\text{Ag}^+\text{Na}_6^+\text{-A}$ -Zeolith, b) bei Raumtemperatur im Hochvakuum aktiverter $\text{Ag}^+\text{Na}_6^+\text{-A}$ -Zeolith, c) wie b), jedoch anschließend reinem Wasserdampf ausgesetzt. A = Absorption.

stellt. Alle bei der Aktivierung auftretenden Absorptionsbanden (Spektrum b) verschwinden nach der Adsorption von reinem Wasserdampf (Spektrum c). Dies widerspricht klar einer Autoreduktion, bei der Ag^0 -Zentren gebildet und O_2 freigesetzt wird. Es weist dagegen deutlich auf eine Dehydratation/Hydration der Silberionen hin.

Wird bei Raumtemperatur aktiverter Zeolith A mit sechs Ag^+ -Ionen pro Pseudoelementarzelle im Hochvakuum erhitzt, so treten bei 360 und 510 nm neue Banden auf, und die Probe wird ziegelrot. In Abbildung 5 sind die Spektren von $\text{Ag}^+\text{Na}_6^+\text{-A}$ -Zeolithproben gezeigt, die zwischen Raumtemperatur und 250°C aktiviert wurden. Bei diesen thermisch aktivierten Proben beschränkt sich die Reversibilität bezüg-

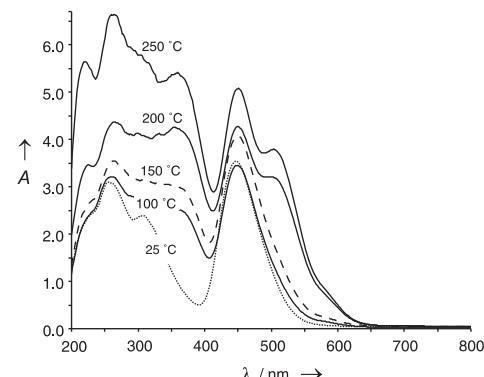


Abb. 5. UV/Vis-Spektren von im Hochvakuum bei unterschiedlichen Temperaturen aktivierten $\text{Ag}^+\text{Na}_6^+\text{-A}$ -Zeolithen. Zwischen 150 und 200°C wird der Zeolith ziegelrot. A = Absorption.

lich der Desorption und Adsorption von Wasser auf den sichtbaren Bereich. Zwischen 300–400 nm bleiben Banden geringerer Intensität zurück.

Um das Auftreten der reversiblen Gelbfärbung besser einzuordnen und die elektronische Struktur des Systems zu verstehen, wurden quantenchemische EHMO-EDiT-Berechnungen (EHMO = extended Hückel molecular orbital, EDiT = electronic dipole induced transitions) an einem α -Käfig mit alternierend angeordneten Al- und Si-Atomen durchgeführt.^[5] Anstelle der Nachbarzelle wurden die freien Valenzen durch OH-Gruppen abgesättigt, so daß ein Käfig mit einer dem Zeolith A ähnlichen Struktur entstand. Die Ladungsneutralität wurde durch Einfügen von Protonen erreicht. Das Modell bestand demnach aus 240 Atomen. Die Untersuchung von möglichen Positionen für Ag^+ -Ionen im Modellkäfig führte zu dem in Abbildung 6 gezeigten

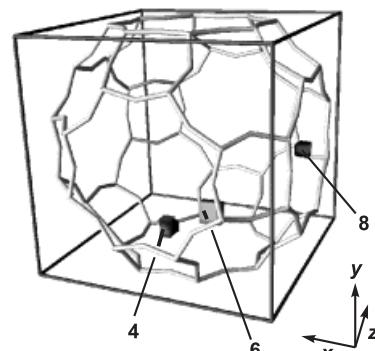


Abb. 6. Ansicht eines mit einem Würfel eingerahmten Strukturmodells, das für die EHMO-Berechnungen verwendet wurde. Gezeigt ist je eine berechnete Koordinationsstelle von Ag^+ -Ionen über den Vierer-, Sechsringen und Achterringen.

Ergebnis, das mit den aus Röntgenbeugungsexperimenten bekannten Daten übereinstimmt. Im vorliegenden Fall sind die Energieniveaus und die Oszillatorstärken für die elektronischen Übergänge im HOMO/LUMO-Bereich von Bedeutung. Wir zeigen diese in Abbildung 7 für die Struktur, bei der ein Ag^+ -Ion in einem völlig wasserfreien Zeolith über dem Sechsring koordiniert ist. Das berechnete Spektrum ähnelt dem längerwelligen Teil des Spektrums b ($\lambda > 300 \text{ nm}$)

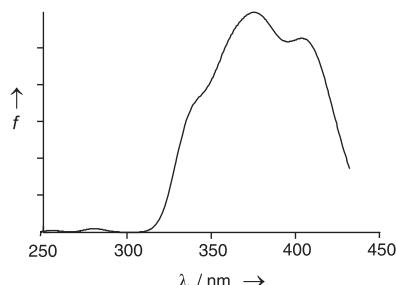


Abb. 7. Ergebnis einer EHMO-EDiT Rechnung^[5] mit einem Silberion, das über dem Sechsring im α -Käfig koordiniert ist. Gezeigt ist ein simuliertes Spektrum aus den Übergängen mit größter Oszillatortröße f .

in Abbildung 2. Rechnungen mit Ag^+ -Ionen an den anderen Koordinationsstellen führen zu ähnlichen Ergebnissen. Der HOMO-Bereich entspricht freien Elektronenpaaren der an das Zeolithgerüst gebundenen Sauerstoffatome. Das LUMO ist auf dem Ag^+ -Ion lokalisiert und entspricht dem leeren 5s-Orbital. Am Sechsring treten zwei Übergänge von den freien Elektronenpaaren zweier Sauerstoffatome zum Ag^+ -5s-Orbital ($\text{Ag}^+(5s) \leftarrow \text{O}(n)$) auf (340, 380 nm). Die dritte Bande bei 405 nm ist ein Übergang von den Sauerstoffatomen, die der Verbindung zum nächsten α -Käfig entsprechen. Wird das Ag^+ -Ion ausschließlich von Wasser koordiniert, so findet man den $\text{Ag}^+(5s) \leftarrow \text{O}(n)$ -Übergang unterhalb von 250 nm. Die erste Ionisierungsenergie von Wasser beträgt 12.6 eV, die Energie des HOMOs beträgt also – 12.6 eV. Bei Silicaten beträgt diese hingegen – 10.7 eV, was die langwellige Lage der LMCT-Bande erklärt.^[6] Koordiniert nur ein Wassermolekül an ein Ag^+ -Ion, an das Sauerstoffatome des Zeolithgerüsts koordiniert sind, wird das $\text{Ag}^+(5s)$ -Orbital destabilisiert, d.h. energiereicher, was zu einer Blauverschiebung der LMCT-Übergänge führt.

Wir konnten zeigen, daß bereits bei Raumtemperatur aktivierte Silber-A-Zeolithe beginnend bei sehr kleinen Austauschgraden gelb sind und daß die Lichtabsorption und damit der gelbe Farbeindruck reversibel bezüglich der Desorption/Adsorption von Wasser sind. Die Abhängigkeit der Absorptionsbanden vom Austauschgrad kann mit einem einfachen Modell über die Kationenverteilung erklärt werden. Quantenchemische Rechnungen ergaben, daß elektronische Übergänge vom Sauerstoffatom des Zeolithgerüsts auf das

Ag^+ -Ion erlaubt sind, daß diese Übergänge im sichtbaren Bereich liegen und blauverschoben sind, wenn Wasser koordiniert ist. Damit ist eine vor 35 Jahren erstmals beschriebene Beobachtung quantifiziert und widerspruchsfrei erklärt worden.

Experimentelles

Chemisch reiner Zeolith A wurde nach bekannter Vorschrift hergestellt und charakterisiert.^[7] Für die Untersuchungen wurden jeweils 80 mg Zeolith mit 0.1M AgNO_3 -Lösung (Merck, Titrisol) frisch ausgetauscht. Bei Austauschgraden bis zu sechs Ag^+ -Ionen wurde der Zeolith in 5 mL H_2O aufgenommen, eine berechnete Menge an Silbernitrat zugesetzt und 15 min suspendiert. Es kann eine quantitative Aufnahme der Silberionen angenommen werden.^[8] Anschließend wurde zweimal mit 20 mL Wasser gewaschen. Der Wassergehalt des in 92 % Luftfeuchte gelagerten Zeoliths

wurde mit 27 H_2O pro Formeleinheit angenommen.^[1] Um vollständig mit Ag^+ -Ionen ausgetauschte Proben zu erhalten, wurde der Zeolith zweimal in 20 mL AgNO_3 -Lösung 15 min suspendiert und dreimal mit 15 mL H_2O gewaschen. – Der ausgetauschte Zeolith wurde in 2 mL H_2O aufgenommen und in eine zylindrische Quarzampulle (Höhe 2 cm, Radius 0.75 cm) überführt, die gasdicht mit einem HV-Flansch-Adapter verbunden war. Die Ampulle wurde in horizontaler Position an die Pumpe angeschlossen, damit sich der Zeolith gleichmäßig auf dem Boden der Ampulle absetzen konnte. Das überstehende Wasser wurde bei etwa 10 mbar verdampft (2–3 h). Zur Aktivierung der Probe wurde die Turbopumpe (Alcatel) zugeschaltet, bis der Enddruck der Apparatur erreicht war (48–72 h, 1– 2×10^{-7} mbar). Temperaturbehandelte Proben wurden nach Aktivierung bei Raumtemperatur stufenweise auf die gewünschte Temperatur ($\pm 5^\circ\text{C}$) mit einer regelbaren Heißluftpistole gebracht. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß der Druck in der Apparatur nicht über 5×10^{-6} mbar stieg, um irreversible, braune Farbänderungen zu vermeiden. Die Probenampulle mit der ausreichend fest am Boden haftenden Probe wurde mit einem Brenner gasdicht von der Pumpe getrennt und zum Spektrometer überführt. UV/Vis-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Lambda-14-Spektrometer mit einer Integrationskugel (Labshere RSA-PE-20) als diffuse Reflexionsspektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Die automatisch gesammelten Daten wurden vor der graphischen Darstellung unter Anwendung der Kubelka-Munk-Formel umgerechnet.

Eingegangen am 10. Dezember 1997 [Z 11249]

Stichwörter: Silber • UV/Vis-Spektroskopie • Zeolithe

- [1] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [2] M. Rálek, P. Jíru, O. Grubner, H. Beyer, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1962**, *27*, 142.
- [3] T. Sun, K. Seff, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 857, zit. Lit.
- [4] a) L. R. Gellens, W. J. Mortier, R. A. Schoonheydt, J. B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2783; b) J. Texter, R. Kellerman, T. Gonsiorowski, *ibid.* **1986**, *90*, 2118; c) H. G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1982**, *12*, 103.
- [5] a) G. Calzaferri, R. Rytz, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12141; b) G. Calzaferri, R. Rytz, M. Brändle, ICON-EDiT, Extended Hückel Molecular Orbital Calculations; erhältlich unter <http://iacrs1.unibe.ch> (130.92.11.3), **1997**; c) A. Kunzmann, Dissertation, Universität Bern, **1996**.
- [6] a) G. Calzaferri, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 917; b) D. L. Griscom, *J. Non-Cryst. Solids* **1977**, *24*, 155.
- [7] P. Lainé, R. Seifert, R. Giovanoli, G. Calzaferri, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 453.
- [8] a) J. W. Li, K. Pfanner, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2119; b) H. S. Sherry, H. F. Walton, *ibid.* **1967**, *71*, 1457.