

## **THERMISCHE ZERSETZUNG DER [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-FORM VON MORDENIT**

*G. Borbély, H. K. Beyer, \*P. Fehér und \*K. Jakob*

ZENTRALFORSCHUNGSINSTITUT FÜR CHEMIE DER UNGARISCHEN AKADEMIE  
DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST;

\*UNGARISCHES KOHLENWASSERSTOFFINSTITUT, SZÁZHALOMBATTA, UNGARN

(Received November 27, 1984)

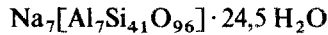
The decomposition of [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-mordenite in inert and oxidizing atmospheres was studied by TG/DTA and titration of the evolved ammonia. In nitrogen, a redox reaction proceeds at 600 K, resulting in Pd- and NH<sub>4</sub>-mordenite as solid reaction products. At higher temperatures, the usual deammonization and dehydroxylation of NH<sub>4</sub>-mordenite take place. In oxygen, PdO and H-mordenite are formed as solid reaction products, partly via intermediates containing hydroxyl groups and water. PdO is involved in the dehydroxylation of H-mordenite at higher temperatures, which results in the formation of the Pd-form and water. Lattice collapse at 1130–1210 K involves the formation of metallic Pd and the evolution of an equivalent amount of oxygen.

Saure Zentren aufweisende Zeolithe sind vorteilhafte Katalysatoren für zahlreiche Kohlenwasserstoffreaktionen. Um einer Desaktivierung durch Verkokung bzw. Ablagerung von olefinischen Polymeren auf der Katalysatoroberfläche entgegenzuwirken, werden oft bifunktionelle Katalysatoren eingesetzt, die neben sauren Zentren auch eine die Hydrierung katalysierende Komponente enthalten. Es handelt sich dabei um geeignete Metalle, die in Form von Lösungen ihrer Salze durch Ionenaustausch in die Zeolithkristallite fein verteilt eingebracht und anschließend durch Reduktion in hochdispenser Form erhalten werden. Bifunktionelle zeolithische Katalysatoren mit Palladium als Hydrierkomponente haben wegen der vorteilhaften katalytischen Eigenschaften dieses Metalls verbreitet Anwendung gefunden. Aus Gründen der Löslichkeit wird Palladium im allgemeinen in Form des Tetramminkomplexes [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> in Zeolithe eingetauscht.

In der vorliegenden Arbeit wird die thermische Zersetzung dieses als Gitterkation in Zeolithe eingebauten Komplexkations in Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre untersucht, um für die Verwendung als bifunktionaler Katalysator wichtige Informationen über die sich ausbildende Struktur zu erhalten. Als zeolithische Phase wurde Mordenit gewählt.

### Material und Methode

Als Ausgangsmaterial wurde ein synthetischer Mordenit des VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld, DDR, verwendet, dessen chemische Zusammensetzung der Elementarzellenformel



entspricht. 8,02 g dieses Zeoliths (7 g dehydratisierter Mordenit) wurden in 520 ml einer 0,01 molaren  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ -Lösung bei Zimmertemperatur 7 Stunden gerührt, danach filtriert, chloridfrei gewaschen, bei 373 K getrocknet und bei Raumtemperatur über einer gesättigten  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung äquilibriert. Der Pd- und Na-Gehalt des ausgetauschten Mordenits wurde durch Atomemissions (Pd)- bzw. Atomabsorptionsspektrophotometrie (Na) bestimmt. Das durch Glühen des ausgetauschten Zeoliths bei 1273 K erhaltene Produkt enthielt 0,547 mmol Pd/g. Da bei dieser Temperatur die zeolithische Kristallstruktur bereits zusammengebrochen ist und wegen der tiefer liegenden Zersetzungstemperatur des PdO metallisches Palladium vorliegt, erhält man somit unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung des Ausgangszeoliths für die Elementarzelle des ausgetauschten Mordenits  $\text{Na}_{3,79}[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_{3,21}[\text{Al}_7\text{Si}_{41}\text{O}_{96}]$ . Der Austauschgrad ergibt sich daraus zu 46%. Alle in dieser Arbeit angegebenen Konzentrationen und Gewichtsveränderungen beziehen sich auf die Gewichtseinheit des bei 1273 K nicht flüchtigen Anteils des untersuchten Mordenits.

Für die thermoanalytischen Versuche wurde ein Derivatograph mit gekoppeltem automatischem Titrator der Fa. MOM, Budapest, benutzt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug  $11,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Die Thermodesorption von Ammoniak im  $\text{H}_2$ -Strom wurde in einer der üblichen TDS-Apparaturen bei einer Aufheizgeschwindigkeit von  $9,2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  ausgeführt.

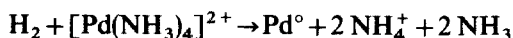
### Ergebnisse und Diskussion

Das zum Ionenaustausch verwendete Komplexsalz  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  zersetzt sich in Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre zunächst bei 440 K unter Abspaltung von  $2 \text{ NH}_3$  zu  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . In  $\text{N}_2$  zerfällt dieser nichtionische Komplex bei etwa 580 K zu  $\text{Pd}^0$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $2 \text{ NH}_3$ . In  $\text{O}_2$ -Atmosphäre dagegen setzt noch vor der vollständigen Zersetzung des Komplexes eine Oxydation des als Reaktionsprodukt auftretenden Palladiums zu PdO ein. Unter den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen der thermoanalytischen Versuche ist die Oxydation zu PdO bei etwa 950 K vollständig verlaufen. Bei 1120 K erfolgt schließlich die thermische Zersetzung des intermediär gebildeten PdO. Diese aus den in Abb. 1B dargestellten

thermogravimetrischen Kurven eindeutig zu erkennenden Reaktionen sind seit langem bekannt (s. z. B. [1]) und hier nur näher beschrieben, um Unterschiede zum thermischen Verhalten des als Gitterkation in die Mordenitstruktur eingebauten Tetramminkomplexes deutlich zu machen.

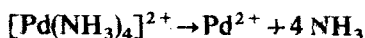
Bei der thermischen Zersetzung des gegen  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Ionen ausgetauschten Mordenits in Wasserstoffatmosphäre werden — bezogen auf 1 g der bei 1273 K geglühten Probe — 2,2 mmol  $\text{NH}_3$  in Freiheit gesetzt, was gerade der vierfachen äquimolaren Menge des inkorporierten Palladiums (0,547 mmol/g) entspricht. Auszuschließen ist, daß ein Teil der Liganden nach eventueller Hydrolyse in Form von Ammoniumionen im Gitter vorliegt, da eine dem Pd-Gehalt stöchiometrische Menge an Na-Ionen ausgetauscht wurde. Damit ist eindeutig gezeigt, daß der Einbau in Form von Tetramminkomplex-Ionen erfolgt.

Nach vorausgegangener Dehydratisierung der Probe im Stickstoffstrom bei 443 K setzt die Ammoniakabgabe in Wasserstoffatmosphäre bei 390 K ein (Abb. 2B). In der Thermodesorptionskurve sind deutlich zwei Stufen zu unterscheiden, die jeweils 50% der Gesamtmenge des Ammoniaks ausmachen. Es wäre jedoch falsch, daraus zu schließen, daß ein Diamminkomplex als Intermediär auftritt, obwohl im Prinzip — in Analogie zu dem bekannten Hydroxykomplex  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$  — eine durch die Formel  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{O}^*]^{2+}$  zu beschreibende koordinative Bindung des Pd möglich sein könnte, wobei  $\text{O}^*$  ein Gittersauerstoffatom des Zeolithgerüsts bedeutet. Es muß vielmehr angenommen werden, daß der Komplex bereits in der Tieftemperaturreaktion vollständig durch Reduktion des Palladiums zersetzt wird, die Hälfte des Ammoniaks jedoch mit dem ebenfalls entstehenden H-Mordenit unter Bildung der  $\text{NH}_4$ -Form weiterreagiert und erst mit der bei höheren Temperaturen einsetzenden Deammonisierung der  $\text{NH}_4$ -Form in Freiheit gesetzt wird. Der erste Reaktionsschritt ist also durch die Gleichung



zu beschreiben. Dafür spricht, daß in Stickstoffatmosphäre die ersten 50% des Ammoniaks erst bei wesentlich höheren Temperaturen abgegeben werden, während die zweite Hälfte etwa im gleichen Temperaturbereich wie in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre in Freiheit gesetzt wird. Der geringfügige Temperaturunterschied in der zweiten Stufe der in  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  aufgenommenen Thermodesorptionskurven erklärt sich durch Verwendung verschiedener Apparaturen und der unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeit (siehe „Material und Methode“).

Bei der thermischen Zersetzung der Pd(II)-tetrammin-Gitterkationen (0,547 mmol/g) in Stickstoffatmosphäre werden von einem g der untersuchten Zeolithprobe nur 1,78 mmol  $\text{NH}_3$ , also nur 81,3% der nach der Gleichung

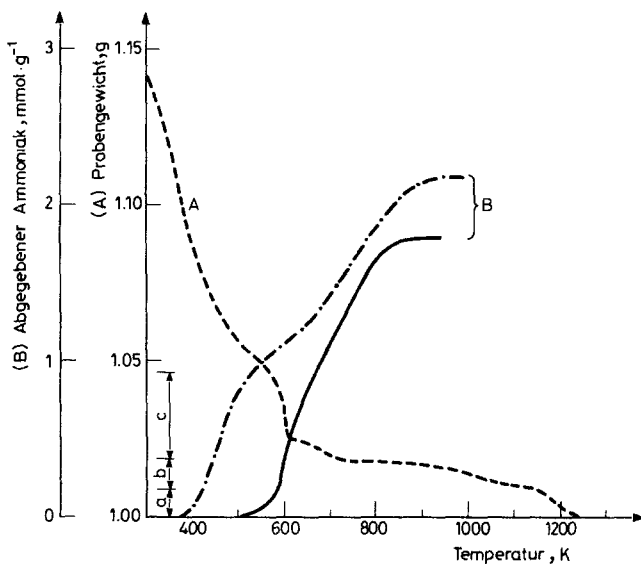




ist mit 9,5 mg/g Gewichtsverlust mit dem Reaktionsverlauf gemäß Gleichung (1) und nachfolgender Deammonisierung und Dehydroxylierung zu vereinbaren.

Für das Vorliegen von ungeladenem Palladium in solchen Proben spricht auch das Ergebnis eines Versuches, bei dem der gegen  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]$ -Ionen ausgetauschte Mordenit zunächst in Stickstoffatmosphäre auf 830 K und dann in Sauerstoff weiter auf 1273 K aufgeheizt wurde (Abb. 1A). Sofort nach dem Wechsel auf Sauerstoff erfolgt eine Gewichtszunahme um 8 mg/g und in der DTA-Kurve tritt ein zwar nicht sehr intensiver, aber deutlich wahrzunehmender exothermer Peak auf. Beide Effekte sind nur mit der Oxydation von feinverteiltem Palladium zu PdO zu erklären, denn aus der  $\text{NH}_3$ -Thermodesorptionskurve ist zu ersehen, daß der Zeolith bei der fraglichen Temperatur keine  $\text{NH}_4^+$ -Ionen mehr enthält.

Die thermogravimetrische Kurve der ab 830 K (Abb. 1A), aber auch die der von Anfang auf in Sauerstoff angeheizten Probe (Abb. 2A) lassen im Temperaturbereich



**Abb. 2.** Thermogravimetrische Kurve (A) und  $\text{NH}_3$ -Thermodesorptionskurven (B) von  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_{0,46}$ , Na-Mordenit in  $\text{N}_2$  (—),  $\text{O}_2$  (····) bzw.  $\text{H}_2$  (— · — · —). Die durch Doppelpfeile gekennzeichneten Intervalle entsprechen dem (a) nach Gleichung (2), (b) nach Gleichung (3) bzw. (c) nach Gleichung (4) zu erwartenden Gewichtsverlust

von 1130—1210 K eine Stufe erkennen, die allerdings verhältnismäßig flach ist. Hierbei kann es sich nicht um die thermische Zersetzung von eventuell gebildetem PdO handeln. Das bei der thermischen Zersetzung von  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  in oxydierender Atmosphäre erhaltene PdO zersetzt sich nämlich bereits bei 1070 K sehr schnell innerhalb eines sehr engen Temperaturintervalls (Abb. 1B). Wenn das



Kurve ist der oxydative Prozeß nach dem tieferen Temperaturbereich hin nicht sehr gut von der dort verlaufenden Dehydratisierung abzugrenzen, der exotherme DTA-Effekt sowie die in Sauerstoffatmosphäre titrimetrisch zu erfassende  $\text{NH}_3$ -Menge liefern jedoch ausreichend Anhaltspunkte, um zwischen beiden Prozessen zu unterscheiden.

Nach höheren Temperaturen hin klingt die oxydative Zersetzung bereits bei etwa 610 K ziemlich plötzlich ab (Abb. 2A). Der vom Startpunkt der Deammonisierung bis zum Versuchsende (Erreichen der Temperatur von 1273 K) registrierte Gesamtgewichtsverlust (44,5 mg/g bei einem Pd-Gehalt von 0,547 mmol/g) entspricht der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung (4), sofern auch die Folgereaktionen in Betracht gezogen werden, auf die oben schon hingewiesen wurde, nämlich die Reaktion der H-Form mit dem PdO unter Bildung von Wasser und Pd-Mordenit sowie der unter Sauerstoffentwicklung verlaufende Gitterzusammenbruch der Pd-Form. Vom Startpunkt der oxydativen Zersetzung bis zum Knickpunkt der thermogravimetrischen Kurve bei 610 K wird jedoch ein geringerer Gewichtsverlust registriert als zu erwarten wäre, wenn nur die Reaktion gemäß Gleichung (3) verlief (19,7 anstatt 27,4 mg/g). Nur zusammen mit der folgenden flachen Stufe bis etwa 750 K ergibt sich der erwartete Gewichtsverlust. Es kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß es sich bei dieser flachen Stufe um die Zersetzung von stabileren Ammoniumionen handelt, die — ähnlich wie bei der thermischen Zersetzung gemäß (1) — auch im Verlaufe der Oxydationsreaktion (4) als Zwischenprodukte entstehen könnten. Wird nämlich die thermogravimetrische Kurve bis zum Knickpunkt bei 610 K in Sauerstoffatmosphäre aufgenommen und dann auf Stickstoff umgeschaltet, so tritt auch im Temperaturbereich oberhalb 610 K kein Ammoniak als Reaktionsprodukt auf. Der zu geringe Gewichtsverlust ist folglich nur damit zu erklären, daß die im Verlaufe der oxydativen Zersetzung des koordinativ gebundenen Ammoniaks eintretende Gewichtsabnahme nicht nur durch die Aufnahme von Sauerstoff infolge Bildung des PdO, sondern auch durch Bindung eines Teils (0,4 mmol/g) des bei der Reaktion (4) entstehenden Wassers teilweise kompensiert wird. Beim jetzigen Stand der Untersuchung kann nicht entschieden werden, ob dieses Wasser in Form von — eventuell im Zeolithgitter stabilisiertem — Palladiumoxid-Hydrat oder von durch hydrothermale Reaktion entstandenen Gitterhydroxylgruppen vorliegt.

## Konklusionen

1. Durch Ionenaustausch in das Zeolithgitter eingebaute  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]$ -Ionen werden in inerter Atmosphäre bei etwa 600 K in einer Redox-Reaktion unter Bildung von ungeladenem Pd,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4$ -Mordenit zersetzt (Gleichung

1). Beim weiteren Aufheizen der Probe verläuft bis etwa 800 K die Deammonisierung, bei noch höheren Temperaturen die Dehydroxylierung des Zeoliths.

2. In Sauerstoffatmosphäre erfolgt bei 600 K eine schnell verlaufende oxydative Zersetzung der  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]$ -Gitterkationen unter Bildung von  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , H-Mordenit und PdO. Ein Teil des gasförmigen Reaktionsproduktes  $\text{H}_2\text{O}$  wird durch hydrothermale Reaktion mit dem zugleich gebildeten H-Mordenit und/oder durch Anlagerung an PdO unter Bildung eines nicht-stöchiometrischen Oxidhydrats gebunden. Dieses Wasser wird bis 710 K wieder abgegeben. Danach erfolgt eine sich über einen weiten Temperaturbereich erstreckende Dehydroxylierungsreaktion, an der PdO direkt beteiligt ist und die zu  $\text{H}_2\text{O}$  und Pd-Mordenit führt. Im Temperaturbereich von 1130—1210 K bricht die Gitterstruktur des Mordenits zusammen, wobei Pd sich in metallischer Form abscheidet und eine äquivalente Menge an Sauerstoff freigesetzt wird.

## Literatur

1. Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, 8. Aufl., Syst.Nr. 65, S. 348.
2. P. A. Jacobs, Mia Thielen, J.-P. Linart, J. B. Uytterhoeven und H. Beyer, JCS Faraday Trans. I, 72 (1976) 2793—2804.

**Zusammenfassung** — Die Zersetzung der Palladium-tetrammin-Form von Mordenit in inerter und oxydativer Atmosphäre wird mittels TG, DTA und automatischer Titration des freigesetzten Ammoniaks untersucht. In  $\text{N}_2$ -Atmosphäre erfolgt bei 590 K eine Redoxreaktion unter Bildung von Pd und  $\text{NH}_4$ -Mordenit als feste Reaktionsprodukte. Bei höheren Temperaturen erfolgt dann die bekannte Deammonisierung und Dehydroxylierung des  $\text{NH}_4$ -Mordenits.

In  $\text{O}_2$ -Atmosphäre entstehen — zum Teil über wasser- bzw. hydroxylgruppenhaltige Intermediäre — PdO und H-Mordenit als feste Reaktionsprodukte, die unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung zu Pd-Mordenit weiterreagieren. Beim Gitterzusammenbruch (1130—1210 K) entsteht metallisches Pd und eine äquivalente Menge an Sauerstoff.

**Резюме** — Методами ТГ, ДТА и титрованием выделяющегося аммиака изучено разложение соединения  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]$ -мordenит в инертной и окислительной атмосферах. В атмосфере азота окислительно-восстановительная реакция протекает при 600 К с образованием в качестве твердых продуктов реакции палладия и аммоний-мordenита. При более высоких температурах разложение мordenита аммония протекает с дегидроксилированием и выделением аммиака. В атмосфере кислорода реакция разложения протекает с образованием окиси палладия и H-мordenита, частично через стадию образования промежуточных продуктов, содержащих гидроксильные группы и воду. При более высоких температурах окись палладия включается в реакцию дегидроксилирования H-мordenита с образованием палладий-мordenита и воды. Разрушение решетки протекает при температуре 1130–1210 К с образованием металлического палладия и выделением эквивалентного количества кислорода.