

Untersuchungen der ^{23}Na - und der Protonenresonanz im System Zeolith-Wasser

A. KNAPPWOST, W. GUNSSER und H. LECHERT

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 21 a, 1200–1201 [1966]; eingegangen am 28. Mai 1966)

Kernresonanzuntersuchungen an Adsorptionssystemen sind bisher vornehmlich an amorphen Substanzen mit großen spezifischen Oberflächen durchgeführt worden^{1–8}. Neben dem Nachteil der meist unbekannten Oberflächenstruktur lassen sich hierbei jedoch kaum Wirkungen der Adsorption auf die Resonanz der Kernspins des Festkörpers selbst beobachten.

Diese Schwierigkeiten lassen sich weitgehend beheben, wenn man für derartige Untersuchungen Zeolithe als Adsorbentien benutzt. Die Zeolithe weisen in ihrem Kristallgitter Hohlräume und Kanäle auf, deren Gestalt röntgenographisch bestimmt werden kann^{9–11}. Bei einer Adsorption in diesen Hohlräumen nimmt ein großer Teil der Gitterbausteine an der Wechselwirkung mit den adsorbierten Molekülen teil. Es besteht daher die Möglichkeit, daß man durch Untersuchung der Kernresonanzen der Gitteratome Aussagen über die Art der Wechselwirkung des Gitters mit dem Adsorbat gewinnen kann.

Im folgenden soll über einige Untersuchungen der ^{23}Na - und der Protonenresonanz am Zeolith Linde 13X mit adsorbiertem Wasser berichtet werden.

Die Kristallstruktur des Zeoliths Linde 13X ist aus Kubooktaedern aufgebaut, deren Ecken von Al- bzw. Si-Atomen eingenommen werden, die über Sauerstoffbrücken verknüpft sind. Die Kubooktaeder sind über die Sechsringe ebenfalls durch Sauerstoffbrücken verbunden. Dadurch entsteht eine Struktur, in der jedes Kubooktaeder von vier anderen tetraedrisch umgeben ist. Hierbei bleiben große Hohlräume frei von etwa 10 Å Durchmesser, die durch Kanäle miteinander verbunden sind. Die Na-Ionen, die zum Ladungsausgleich eingebaut werden, sitzen nach röntgenographischen Untersuchungen^{12, 13} in der Nähe der Mitten der Sechsringe der Kubooktaeder. Im wassergesättigten Zeolith konnte etwa ein Drittel der Na-Ionen nicht lokalisiert werden¹⁴. Damit zusammenhängend sprechen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit für eine erhöhte Beweglichkeit der Na-Ionen im belegten Zeolithen¹⁴.

Wir haben die Abhängigkeit der Breite der ^{23}Na - und der Protonenresonanz von der Belegung mit Wasser untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt.

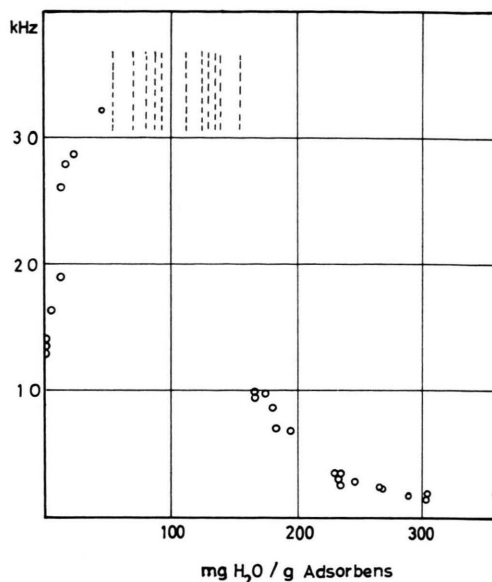


Abb. 1. Abhängigkeit der Breite der ^{23}Na -Resonanzlinie von der Wasserbelegung. Die gestrichelten Linien sollen andeuten, an welchen Stellen im Übergangsgebiet Messungen durchgeführt worden sind.

Die Natriumresonanz verbreitert sich bis etwa 50 mg $\text{H}_2\text{O/g}$ entgastem Zeoliths unter starkem Verlust an Intensität und ist im Gebiet um 60 mg $\text{H}_2\text{O/g}$ Adsorbens nicht mehr nachweisbar. Oberhalb von ca. 70 mg $\text{H}_2\text{O/g}$ Zeolith zeigt die differenzierte Resonanzkurve einen steilen Nulldurchgang und sehr flache weitausladende Flanken, die eine genaue Angabe der Linienbreite nicht zulassen. Bei Konzentrationen von mehr als 150 mg/g erhält man wieder schmale Linien, deren Breite bis etwa 250 mg/g Adsorbens abnimmt und dann bis zur Sättigungsbelegung konstant bleibt. Ein Vergleich mit den Messungen an Protonen (Abb. 2) zeigt, daß die Linienbreite der Protonenresonanz bei der gleichen Wasserbelegung nahezu unabhängig von der Konzentration wird.

Dem zu den Messungen verwendeten Zeolith liegt die Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,8 \text{ SiO}_2$ zugrunde. Röntgenstrukturuntersuchungen an einer Probe der gleichen Zusammensetzung¹² haben ergeben, daß 48 von 80 Na-Ionen der Elementarzelle festen Gitterplätzen angehören. Die Resonanz bekommt also eine konstante Breite, wenn auf jedes der nicht lokalisierbaren Ionen 3 bis 4

¹ H. KIMMEL, Z. Naturforsch. 16 a, 1058 [1961].

² J. K. THOMPSON, J. J. KREBS u. H. A. RESING, J. Chem. Phys. 43, 3853 [1965].

³ J. R. ZIMMERMANN u. W. E. BRITTON, J. Phys. Chem. 61, 1328 [1957].

⁴ D. E. WOESSNER u. J. R. ZIMMERMANN, J. Phys. Chem. 67, 1590 [1963].

⁵ H. WINKLER, Z. Naturforsch. 16 a, 780 [1961].

⁶ S. REBALL u. H. WINKLER, Z. Naturforsch. 19 a, 861 [1964].

⁷ W. S. BREY JR. u. K. D. LAWSON, J. Phys. Chem. 68, 1474 [1964].

⁸ Q. R. STOTTEMYER, G. R. MURRAY u. J. G. ASTON, J. Am. Chem. Soc. 82, 1284 [1960].

⁹ R. M. BARRER, Endeavour 23, 122 [1964].

¹⁰ R. M. BARRER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 786 [1965].

¹¹ K. F. FISCHER u. W. M. MEIER, Fortschr. Mineral. 42, 50 [1965].

¹² L. BROUSSARD u. D. P. SHOEMAKER, J. Am. Chem. Soc. 82, 1041 [1960].

¹³ W. H. BAUR, Am. Mineralogist 49, 697 [1964].

¹⁴ D. N. STAMIREN, J. Chem. Phys. 36, 3174 [1962].



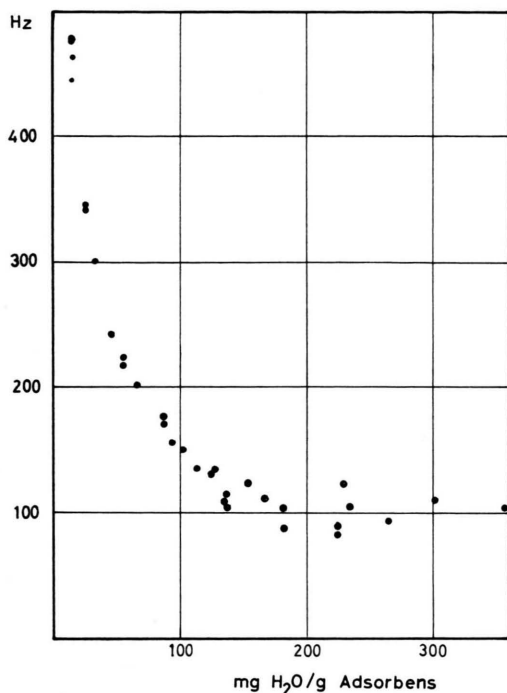


Abb. 2. Abhängigkeit der Linienbreite der Protonen-Resonanz des adsorbierten Wassers von der Belegung.

Wassermoleküle entfallen. Diese Zahl steht in gutem Einklang mit der für das Na-Ion nach anderen Methoden ermittelten Hydratationszahl.

Dies legt zusammen mit den Ergebnissen der Protonenresonanzmessungen den Schluß nahe, daß die nicht lokalisierbaren Na-Ionen mit dem Wasser zusammen eine Art „Kationenlösung“ bilden, deren Anion vom Kristallgitter dargestellt wird. Die bei unseren Mes-

sungen beobachtete Verschmälerung der Resonanzlinien der Protonen und des ^{23}Na ist eine Folge der zunehmenden Beweglichkeit der Kerne in der Probe^{15, 16}.

Die ^{23}Na -Resonanzen, die wir bei den entgasten Proben und für niedrige Wasserbelegungen beobachtet haben, rühren vermutlich von Na-Ionen her, die in den Doppelsechsringen des Alumosilikatgerüsts sitzen, welche an den Verknüpfungsstellen der Kubooktaeder gebildet werden. Nach einer von LOEWENSTEIN¹⁷ ausgesprochenen Regel können in Zeolithstrukturen nie zwei AlO_4 -Tetraeder aneinandergelknüpft sein. Dies führt in den Doppelsechsringen für die zu den AlO_4 -Tetraedern gehörigen überschüssigen negativen Ladungen zu einer schwach trigonal verzerrten oktaedrischen Symmetrie, wenn man in grober Näherung annimmt, daß in dem Zeolith etwa gleich viele SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder vorhanden sind. Nach Berechnungen der Verteilung des elektrischen Feldes¹⁸ sitzen die Na-Ionen an den anderen noch möglichen Gitterplätzen in hohen Feldgradienten. Die Resonanz der Kerne dieser Ionen wird also wahrscheinlich infolge einer starken Quadrupolwechselwirkung unbeobachtbar¹⁹.

Für unsere Vermutung spricht außerdem, daß sich in einer entgasten Probe von Linde 4A keine ^{23}Na -Resonanz nachweisen ließ. In dieser Zeolithstruktur gibt es die Doppelsechsringe nicht.

Bei Zutritt von Wassermolekülen wird offensichtlich die oktaedrische Symmetrie in den Doppelsechsringen gestört, was zu einer Verbreiterung der Linie führt. Über den genauen Mechanismus dieser Störung besteht hiernach noch keine eindeutige Klarheit. Untersuchungen an der Li-Form des Zeoliths 13X und des Einflusses anderer adsorbierter Moleküle sind im Gange.

Wir haben Herrn Dr. M. RÁLEK von der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag, für viele Anregungen und Diskussionen zu danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer Arbeiten durch Sachbeihilfen.

¹⁵ N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL u. R. V. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 [1949].

¹⁶ P. W. ANDERSON, J. Phys. Soc. Japan **9**, 316 [1954].

¹⁷ W. LOEWENSTEIN, Am. Mineralogist **39**, 92 [1954].

¹⁸ P. E. PICKERT, J. A. RABO, E. DEMPSEY u. V. SCHOMAKER, Proc. Intern. Congr. of Catalysis 3rd. Amsterdam 1964, p. 714.

¹⁹ M. H. COHEN u. F. REIF, Solid State Phys. **5**, 321 [1957].

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Funkenkanals in Abhängigkeit vom Stromanstieg und der Anfangsgasdichte

O. E. BERGE und H. MANTHEY

Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1201–1203 [1966]; eingegangen am 7. Juni 1966)

The initial expansion velocity of a spark channel was measured by means of streak photographs. The current rise \dot{I}_0 varied from 10^9 A/s to $2 \cdot 10^{12}$ A/s, the pressure was 1 to 100 atm. It was found that the expansion velocity v_0 was proportional to $\dot{I}_0^{0.4} \cdot \rho_0^{-0.2}$, where ρ_0 is the initial gas density. This formula is briefly discussed in terms of dimensional analysis.

1. Ziel der Untersuchung

Es ist bekannt¹, daß nach der Ausbildung eines stromführenden Funkenkanals die im Kondensator gespeicherte Energie so schnell freigesetzt wird, daß es zur Ausbildung einer Stoßwelle kommt, hinter der sich auch der Funkenkanal mit einer Geschwindigkeit von der Größenordnung 1 km/s ausdehnt. Hydrodynamische Theorien der Funkenentwicklung liefern den zeitlichen Verlauf der Radien von Funkenkanal und Stoßwelle und damit auch deren Ausbreitungsgeschwindigkeiten.

¹ I. S. ABRAMSON, N. M. GEGETSCHKORI, S. I. DRABKINA u. S. L. MANDELSTAM, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. **17**, 862 [1947].

² S. I. DRABKINA, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. **21**, 473 [1951]; dtsh. Übers. in Abh. Sowj. Physik, Folge III, 295 [1953].