

Untersuchung der chemischen Verschiebung der ^{133}Cs -Resonanz in synthetischen Zeolithen vom Faujasittyp

H. LECHERT, W. GUNSSER und A. KNAPPWOST

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 23 a, 1343–1346 [1968]; eingegangen am 27. Juni 1968)

The chemical shift of the ^{133}Cs -resonance in dependence on water contents has been measured in two synthetic zeolithe samples of the Faujasite type. Referring to those filled with water, resonances of degassed samples showed a shift of 150 ppm. The chemical shift of saturated samples corresponds with the shift of a saturated solution of CsNO_3 . A comparison with similar theoretical and experimental investigation leads to the conclusion that the electronic system of the aluminosilicate framework is not able to overlap with caesium ions and can be considered as highly polar in its adsorption properties.

Even in degassed zeolithe, caesium ions partially move in cavities.

Synthetische Zeolithe sind zum Studium von Adsorptionsvorgängen^{1–9} und Mechanismen der heterogenen Katalyse^{10–13} besonders geeignet. Der Grund hierfür liegt in ihrer definierten Kristallstruktur, die Hohlräume und Kanäle enthält, deren Größe und Gestalt röntgenographisch bestimmt werden können^{1, 14–18}. Diese Hohlräume und Kanäle sind imstande, selbst größere Molekeln aufzunehmen und an ihren Wänden zum Teil ungewöhnliche Reaktionen mit hoher Aktivität zu katalysieren.

Diese Effekte sind durch die Form der Hohlräume und die Struktur der Wände gegeben. Aus den Röntgen-Daten ergeben sich die Lagen der Gitterbausteine des Zeolithen, wobei für die Wechselwirkungsvorgänge besonders die Lage der Kationen in den Hohlräumen und die der Sauerstoffionen des Aluminosilikatgerüsts von Bedeutung ist. Aussagen über die Wechselwirkungskräfte mit den Adsorbatmolekeln, die sich in der Form der Adsorptionsisothermen und der Abhängigkeit der Adsorptions-

wärmen vom Füllungsgrad der Hohlräume äußern, lassen sich aus den Röntgen-Daten nur durch geeignete Modellvorstellungen über die Verteilung des elektrischen Feldes in den Hohlräumen gewinnen. Hierbei ist die Lage der Kationen innerhalb der Zeolithhohlräume wesentlich, deren Felder und Feldgradienten mit elektrischen Dipol- bzw. Quadrupolmomenten der Adsorbatmolekeln in Wechselwirkung treten können. Berechnet man für solche Molekeln die Adsorptionswärmen, dann lassen sich gute Übereinstimmungen der berechneten und der gemessenen Werte erzielen. Man spricht in diesen Fällen von einer spezifischen Wechselwirkung^{2, 3}.

Neben der spezifischen Wechselwirkung werden z. B. bei der Adsorption von Edelgasen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sogenannte unspezifische Wechselwirkungsmechanismen diskutiert, zu denen im wesentlichen Dispersions- und Abstoßungsterme beitragen^{8, 19, 20}. Die Oberfläche des Zeolithhohlraums wird hierbei als annähernd homogen betrach-

- ¹ R. M. BARRER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 78 [1965].
- ² R. M. BARRER u. R. M. GIBBONS, Trans. Faraday Soc. **59**, 2569 [1963].
- ³ R. M. BARRER u. R. M. GIBBONS, Trans. Faraday Soc. **61**, 948 [1965].
- ⁴ R. M. BARRER u. W. I. STUART, Proc. Roy. Soc. London A **249**, 464 [1959].
- ⁵ R. M. BARRER u. L. V. C. REES, Trans. Faraday Soc. **55**, 992 [1959].
- ⁶ R. M. BARRER u. A. F. DENNY, J. Chem. Soc. London **1964**, 4684.
- ⁷ R. M. BARRER u. P. J. REUCROFT, Proc. Roy. Soc. London A **258**, 449 [1960].
- ⁸ R. M. BARRER u. G. C. BRATT, J. Phys. Chem. Solids **12**, 130 [1959].
- ⁹ R. M. BARRER u. B. E. F. FENDER, J. Phys. Chem. Solids **21**, 12 [1961].
- ¹⁰ M. RÁLEK u. O. GRUBNER, Proc. 3rd Intern. Congr. of Catalysis, Amsterdam 1964, p. 1302.
- ¹¹ P. E. PICKERT, J. A. RABO, E. DEMPSEY u. V. SCHOMAKER, Proc. 3rd Intern. Congr. of Catalysis, Amsterdam 1964, p. 714.
- ¹² P. H. KASAI, J. Chem. Phys. **43**, 3322 [1965].
- ¹³ R. MILLER, Chemical Week, Nov. 14. 1964, p. 78.
- ¹⁴ R. M. BARRER, Endeavour **23**, 122 [1964].
- ¹⁵ K. F. FISCHER u. W. M. MEIER, Fortschr. Mineral. **42**, 50 [1965].
- ¹⁶ W. H. BAUR, Amer. Mineralogist **49**, 697 [1964].
- ¹⁷ L. BROUSSARD u. D. P. SHOEMAKER, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1041 [1960].
- ¹⁸ G. R. EULENBERGER, D. P. SHOEMAKER u. J. G. KEIL, J. Phys. Chem. **71**, 1812 [1967].
- ¹⁹ L. V. C. REES u. C. J. WILLIAMS, Trans. Faraday Soc. **60**, 1973 [1964].
- ²⁰ P. BRÄUER, A. V. KISELEV, A. A. LOPATKIN u. S. SHPIGIEL, Dokl. Akad. Nauk USSR **161**, 853 [1953].



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.

tet, wobei die Homogenität mit abnehmendem Kationenradius wächst²¹.

Ein möglicher Effekt, der bisher noch nicht untersucht worden ist, ist die Fähigkeit des Elektronensystems des Alumosilikatgerüsts, mit den adsorbierten Molekeln in eine teilweise Bindungsbeziehung zu treten, die mit der Beanspruchung der einsamen Elektronenpaare an den Sauerstoffionen zusammenhängt. Nach Überlegungen von NOLL²² über die Bindungsverhältnisse in Silikatmineralien sollte der heteropolare Charakter der (Si, Al) – O-Bindung mit dem Aluminiumgehalt und auch durch den Einbau der hiermit erforderlichen Kationen erhöht werden. Diese Erhöhung des heteropolaren Charakters der Bindung innerhalb des Alumosilikatgerüsts ist um so stärker, je niedriger die Elektronegativität des Atoms des eingebauten Kations ist. Im gleichen Maße steigen die homöopolaren Bindungsanteile des Alumosilikatgerüsts an das Kation. Die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen nimmt mit der Zunahme des kovalenten Charakters innerhalb des Alumosilikatgerüsts ab.

Anhaltspunkte für die Fähigkeit dieser Elektronen an den Sauerstoffatomen zur Überlappung mit adsorbierten Molekeln in den Hohlräumen lassen sich aus kernmagnetischen Resonanzexperimenten gewinnen. Die Lage der Resonanzlinie eines Atomkerns ist in gewissem Umfange davon abhängig, welcher Art die Bindung seiner Elektronenhülle ist. Diese Erscheinung, die chemische Verschiebung der Resonanzlinie, hat als Ursache eine Abschirmung des äußeren Magnetfeldes durch die Elektronenhülle, die durch die Bindung des Atoms mehr oder weniger gestört ist.

Experimentelle Untersuchungen der chemischen Verschiebung an Festkörpern sind vor allem an den Halogeniden der schwereren Alkalimetalle durchgeführt worden. Die ⁸⁷Rb- und ¹³³Cs-Resonanzen werden hierbei nach GUTOWSKY und MCGARVEY²³ mit abnehmender Elektronegativität des Anions zu niedrigeren Feldern verschoben. Zur Deutung dieser Tatsache haben YOSIDA und MORIYA²⁴ einen kovalenten Bindungsanteil, KONDO und YAMASHIDA²⁵ dage-

gen eine teilweise Überlappung der Elektronensysteme der Anionen und Kationen angenommen. Eine Entscheidung zwischen beiden Deutungen konnte BARON²⁶ durch Messung der Druckabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Kationen- und Anionenkerne im RbBr zugunsten der Vorstellungen von KONDO und YAMASHIDA fällen. Ausgedehnte Berechnungen an den Rubidium- und Cäsiumhalogeniden haben in neuerer Zeit IKENBERRY und DAS^{27–29} veröffentlicht.

Die Ergebnisse der letztgenannten Autoren sollen in der vorliegenden Arbeit mit Untersuchungen der chemischen Verschiebung der Cäsiumresonanz an zwei synthetischen Zeolithproben von der Struktur des natürlichen Faujasits verglichen werden, die sich durch ihr Silicium-Aluminium-Verhältnis unterscheiden.

Die Kristallstruktur des Faujasits setzt sich aus Kubooktaedern zusammen, deren Ecken von Al bzw. Si-Atomen eingenommen werden, die über Sauerstoffbrücken verknüpft sind. Die Kubooktaeder sind über ihre Sechsringe ebenfalls durch Sauerstoffbrücken verbunden. Dadurch entsteht eine Struktur, in der jedes Kubooktaeder von vier anderen tetraedrisch umgeben ist. Diese Anordnung gleicht derjenigen der Kohlenstoffatome im Diamanten. Dabei bleiben große Hohlräume von etwa 13 Å Durchmesser frei, die durch Kanäle einer lichten Weite von etwa 10 Å verbunden sind. Der überwiegende Teil der Na-Ionen, die zum Ladungsausgleich eingebaut werden, sitzt im entgasten Zeolithen nach röntgenographischen Untersuchungen im Zentrum der Doppelsechsringe an den Verknüpfungsstellen der Kubooktaeder und in der Nähe der Mitten der Sechsringe an den Wänden der großen Hohlräume¹⁸.

Die noch verbleibenden Ionen sitzen im Inneren der Kubooktaeder, oder soweit die dort vorhandenen Plätze nicht ausreichen, in der Nähe der Vierlinge des großen Hohlraums. Im wassergesättigten Zeolith läßt sich etwa ein Drittel der Natriumionen röntgenographisch nicht lokalisieren^{16, 17}. Diese Natriumionen bilden in den Hohlräumen des Zeolithen, wie wir mit Hilfe von Kernresonanzuntersuchungen

²¹ O. M. DZHIGIT, A. V. KISELEV u. G. G. MUTTIK, *Kolloid-Z.* **25**, 34 [1963].

²² W. NOLL, *Angew. Chem.* **75**, 123 [1963].

²³ G. S. GUTOWSKI u. B. R. MCGARVEY, *J. Chem. Phys.* **21**, 1423 [1953].

²⁴ J. KONDO u. J. YAMASHIDA, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 245 [1959].

²⁵ K. YOSIDA u. T. MORIYA, *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 33 [1956].

²⁶ R. BARON, *J. Chem. Phys.* **38**, 173 [1963].

²⁷ D. IKENBERRY u. T. P. DAS, *J. Chem. Phys.* **43**, 2199 [1965].

²⁸ D. IKENBERRY u. T. P. DAS, *Phys. Rev.* **138**, A 822 [1965].

²⁹ D. IKENBERRY u. T. P. DAS, *J. Chem. Phys.* **45**, 1361 [1966].

nachweisen konnten³⁰⁻³³, eine Art Kationenlösung, deren Anion vom Alumosilikatgerüst dargestellt wird.

Die Natriumionen des großen Hohlraums lassen sich nun weitgehend durch Cäsiumionen ersetzen. Den Cäsiumionen ist wegen ihrer Größe der Eintritt in die Kubooktaeder und die Gitterplätze in den Doppelsechsringen an den Verknüpfungsstellen der Kubooktaeder verwehrt, der nur durch die Sechsringe an den Wänden der großen Hohlräume möglich ist. Die bei unseren Messungen verwendeten Proben hatten die Zusammensetzung



und



Die Werte für die zweite Probe stimmen nach den von EULENBERGER, SHOEMAKER und KEIL¹⁸ angegebenen Besetzungszahlen überein, wenn man annimmt, daß alle Na-Ionen des großen Hohlraums durch Cs-Ionen ersetzt sind. Bei der ersten Probe ist der Ersatz aller Na-Ionen des großen Hohlraums wegen der größeren Kationenzahl, die mit dem niedrigeren Si-Al-Verhältnis zusammenhängt, aus räumlichen Gründen nicht möglich.

Für die Abschätzung der Überlappungsfähigkeit des Alumosilikatgerüsts sind diese Cäsiumionen an den Wänden der großen Hohlräume besonders gut geeignet, da das Cäsium die niedrigste Elektronegativität unter den Alkaliionen besitzt und gleichzeitig die größten chemischen Verschiebungen erwarten läßt. Würde man für derartige Experimente Atome oder Molekeln nehmen, die Kerne mit einem magnetischen Moment enthalten, so wären die Effekte von denen der spezifischen und der unspezifischen Wechselwirkung nur schwer zu unterscheiden. Die Cäsiumionen sind dagegen zur Struktur gehörige Bestandteile, deren Wechselwirkung mit dem Alumosilikatgerüst auch im entgasten Zeolith ohne Störung untersucht werden kann. Bei Messungen der Cäsiumresonanz in Abhängigkeit von der Belegung mit Wasser ergab sich weiterhin der glückliche Umstand, daß diese Resonanz über den gesamten Belegungsbereich schmal genug ist, um eine Bestimmung der chemischen Verschiebungen zu gestatten^{31, 32}. Für

die entgasten Proben, die in diesem Zusammenhang besonders interessieren, ließen sich drei einander überlagerte Linien verschiedener Breite beobachten (Abb. 1). Die beiden breiten Komponenten konnten auf Grund einer Berechnung der Feldgradientenverteilung Cäsiumionen zugewiesen werden, die sich auf den Plätzen vor den Sechsringen der großen Hohlräume befinden^{31, 32}. Die geringe Breite der schmalen Komponente, die gesondert vermessen werden mußte, um eine Modulationsverbreiterung auszuschalten, läßt sich nur deuten, wenn man den entsprechenden Cäsiumionen eine gewisse Beweglichkeit zuschreibt.

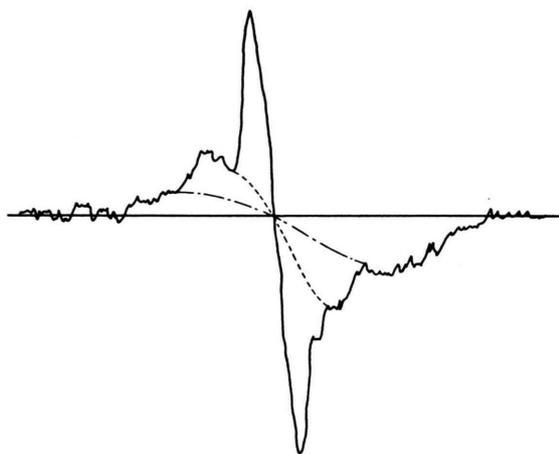


Abb. 1. Differenzierte Linienform der ^{133}Cs -Resonanz in den entgasten Proben.

Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit von STAMIREs³⁴ und FREEMAN und STAMIREs³⁵ haben ergeben, daß die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit der Cäsiumionen etwa 12 kcal/Mol beträgt. Hiernach haben bei Zimmertemperatur die beweglichen Cäsiumionen noch eine beträchtliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit an Wandplätzen des großen Hohlraums, über deren Art keine näheren Angaben möglich sind. Als chemische Verschiebung in den entgasten Proben ist demnach ein Wert zu erwarten, der zwischen dem Wert für das freie Ion und dem Wert liegt, der für die Bindung an das Alumosilikatgerüst maßgeblich ist.

³⁰ A. KNAPPWOST, W. GUNSSER u. H. LECHERT, Z. Naturforsch. **21 a**, 1200 [1966].

³¹ H. LECHERT, Dissertation, Universität Hamburg 1967.

³² H. LECHERT, W. GUNSSER u. A. KNAPPWOST, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 84 [1968].

³³ A. KNAPPWOST, H. LECHERT u. W. GUNSSER, Z. Phys. Chem. Frankfurt **58**, 278 [1968].

³⁴ D. N. STAMIREs, J. Chem. Phys. **36**, 3174 [1962].

³⁵ D. C. FREEMAN u. D. M. STAMIREs, J. Chem. Phys. **35**, 799 [1961].

In Abb. 2 ist für die beiden Proben die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der ^{133}Cs -Resonanz von der Belegung mit Wasser dargestellt. Als Standard haben wir jeweils die mit Wasser gesättigten Proben verwendet, die gegeneinander und

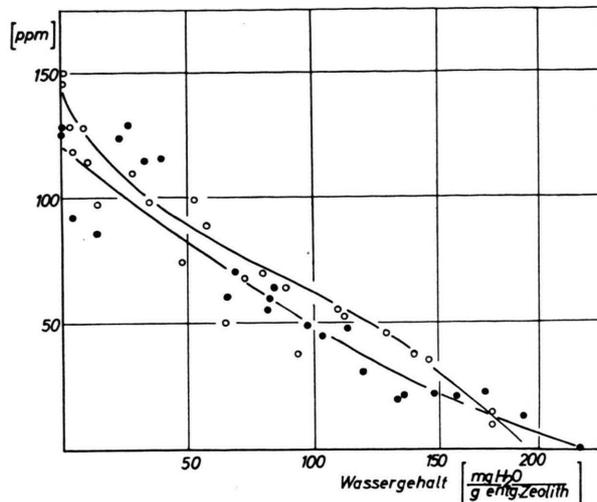


Abb. 2. Chemische Verschiebungen der cäsiumhaltigen Zeolithproben in Abhängigkeit von der Belegung mit Wasser. Die leer gezeichneten Kreise entsprechen der Probe mit dem höheren Aluminiumgehalt. Als Standard diente eine gesättigte CsNO_3 -Lösung.

gegen eine gesättigte CsNO_3 -Lösung keine meßbare Verschiebung zeigten. Die in Abb. 2 dargestellten Werte ergeben sich aus

$$\Delta\sigma = 10^6 \cdot (H_{\text{Pr}} - H_{\text{ges}}) / H_{\text{ges}} \quad 36.$$

Als Meßfrequenz haben wir 4 MHz gewählt.

Nach DEVERELL und RICHARDS³⁷ muß man zu den Werten aus Abb. 2 noch 10 ppm hinzuzählen, wenn man die Verschiebung der Cäsiumresonanz auf den Zustand der ideal verdünnten Lösung beziehen will. Die chemischen Verschiebungen der Cäsiumresonanz in den beiden Zeolithproben liegen also zwischen 10 und 160 ppm gegenüber einer ideal verdünnten Lösung von Cäsiumionen. Die Verschiebung des freien Ions gegenüber einer solchen Lösung beträgt nach den Berechnungen von IKENBERRY und DAS²⁹ 1 bzw. 16 ppm, wobei der berechnete Wert sehr stark von der in der Umgebung des Cäsiumions vorliegenden

Elektrostriktion der Hydrathülle abhängt. Da die Elektrostriktion in den Hohlräumen sicherlich größer ist als in einer gewöhnlichen Lösung, kann man hier die von IKENBERRY und DAS angegebenen höheren Werte von 60 ppm ansetzen. Außer der Elektrostriktion geht in das Ergebnis der Berechnung die mittlere Anregungsenergie des Ions ein, die je nach den zur Rechnung verwendeten Wellenfunktionen unter dem Einfluß der elektrischen Feldverteilung um das Ion ebenfalls Schwankungen unterworfen sein kann.

Die Richtung und der verhältnismäßig große Betrag der Verschiebung der Cäsiumresonanz im entgegsten Zeolithen legt also den Schluß nahe, daß die Cäsiumionen in den Zeolithhohlräumen, soweit sie als gebunden angesehen werden können, kaum mit dem Elektronensystem des Alumosilikatgerüsts überlappen. Soweit sie sich bewegen, können sie praktisch als freie Ionen betrachtet werden.

Bei der niedrigen Elektronegativität des Cäsiumions, die die stärksten homöopolaren Anteile in der Kation-Gerüst-Bindung hervorrufen sollte, kann aus diesem Sachverhalt gefolgert werden, daß die Oberfläche des Alumosilikatgerüsts elektronisch in sich abgeschlossen und gegenüber adsorbierten Molekeln hochpolar ist. Eine Wechselwirkung der Elektronen an den Sauerstoffionen des Alumosilikatgerüsts erfolgt höchstens mit Adsorbaten mit starkem Elektronenmangelcharakter.

Das Verhalten der Cäsiumresonanz mit steigender Wasserbelegung läßt sich deuten, wenn man bedenkt, daß die Cäsiumionen in zunehmendem Maße hydratisiert und ihre Elektronenhüllen in die in den Hydraten vorliegende Bindung verwickelt werden. Da die Wassermolekeln sehr schnell ihre Plätze wechseln, wie sich aus der geringen Linienbreite der Protonenresonanz entnehmen läßt, tritt keine Aufspaltung der Linien der freien und der hydratisierten Ionen ein, sondern eine Mittelung entsprechend der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in beiden Zuständen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit durch Sachmittel.

³⁶ Bei der Angabe der chemischen Verschiebung der Protonenresonanz in organischen Substanzen bezogen auf das Tetramethylsilan wählt man meist das entgegengesetzte Vorzeichen. Dies ist auch in den Angaben der Arbeiten ³¹, ³²

und ²⁸ der Fall. Die oben angegebene Gleichung stimmt in der Wahl des Vorzeichens mit den Arbeiten ²³, ²⁷, ²⁹ überein.

³⁷ C. DEVERELL u. R. E. RICHARDS, Mol. Phys. **10**, 551 [1966].