

EPR-Untersuchungen an Schwefelradikalen in Ultramarinen

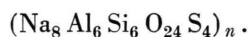
R. BÖTTCHER, S. WARTEWIG, W. WINDSCH UND A. ZSCHUNKE

Physikalisches Institut der Universität Leipzig, Abteilung Struktur der Materie

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1766—1770 [1968]; eingegangen am 10. August 1968)

Künstliche Ultramarine werden mit Hilfe der EPR im X- und Q-Band untersucht. Es wird gezeigt, daß der Paramagnetismus durch 4 Schwefelradikale, die durch die chemische Behandlung mit NaCN abgebaut werden können, entsteht.

Als Ultramarine bezeichnet man eine Gruppe von mikrokristallinen Al—Na-Silikaten mit unterschiedlichen Schwefelgehalten, die zu den Zeoliten gerechnet werden. Eine genaue stöchiometrische Formel für künstliche Ultramarine kann man nicht angeben; der analytischen Zusammensetzung entspricht angenähert folgende Bruttoformel¹



Danach könnte man sie als Natriumalumosilikatpolysulfide bezeichnen. Das Gitter künstlicher Ultramarine wurde von PODSCHUS und Mitarbeitern² mittels Röntgen-Strahlung untersucht. Die Alumosilikatschale des Ultramarins, die aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern besteht, enthält infolge der Dreiwertigkeit des Aluminiums einen Überschuß an Sauerstoff und bekommt dadurch eine dem Al-Gehalt proportionale negative Ladung. Durch diese negative Ladung (5—6 Aluminiumatome im Elementarkörper) werden die großen Kationen in den Gitterräumen gebunden. Da für sie acht äquivalente Plätze zur Verfügung stehen, können mehr Alkaliionen aufgenommen werden, als negative Ladungen vorhanden sind. Dadurch ist es möglich, daß elektronegative Ionen (z. B. Cl^- , S_2^{--} , S^- , SO_4^{--}) im Gitter gebunden werden können; eine bevorzugte Lage ist die Mitte der Natriumtetraeder. Infolge der heteropolaren Gitterkräfte können außerdem noch polare Moleküle in die Gitterhöhle gezogen werden.

PODSCHUS und Mitarbeiter² nehmen an, daß der Schwefel polysulfidartig gebunden ist. Die Existenz von längeren Polysulfidketten oder Schwefelketten länger als S_3^{--} ist aus Gründen des zur Verfügung stehenden Raumes² unwahrscheinlich.

Die ersten EPR-Untersuchungen am Ultramarin wurden von GARDNER und FRAENKEL³ durchgeführt. Je nach Probe wurde eine Linienbreite zwischen 17 und 23 G sowie ein g -Faktor von 2,028 bis 2,029 beobachtet. Die Autoren ordnen das EPR-Signal einem Schwefelradikal zu, das auch in geschmolzenem Schwefel auftritt.

MATSUNAGA⁴ untersuchte den Einfluß des Austausches des Natriumions durch andere ein- und zweiwertige Kationen auf das EPR-Spektrum des Ultramarins. Durch diese Substitution werden neben der Farbe des Ultramarins, die Intensität, die Linienbreite und der g -Faktor des EPR-Spektrums geändert. Daraus zieht er den Schluß, daß der Paramagnetismus nicht nur durch ein Schwefelradikal, sondern durch einen Komplex, bei dem Kationen und Schwefel eingebaut sind, entsteht.

In einer weiteren Arbeit von MATSUNAGA⁵ wurde das Borultramarin untersucht. Das EPR-Spektrum dieser Substanz setzt sich aus drei Linien mit den g -Faktoren $g_1 = 2,001$, $g_2 = 2,029$ und $g_3 = 2,04$ zusammen. Die Linie mit $g = 2,001$ wird dem Schwefelradikal zugeordnet, das durch gelösten Schwefel in Schwefelsäure entsteht, die mittlere Linie führt der Autor auf das freie Radikal zurück, das im gewöhnlichen Ultramarin existiert. Der Ursprung der dritten Linie wird nicht erklärt. WIECKOWSKI und MECHANDZIJEW⁶ untersuchten den Herstellungsprozeß vom Ultramarin und fanden 3 verschiedene Radikale.

Experimentelles

Für die EPR-Untersuchungen wurden 5 künstliche Ultramarinproben (Vereinigte Ultramarinfabriken Aktiengesellschaft, Marienberg über Bensheim) benutzt.

¹ Ultramarinprospekt, herausgegeben von Vereinigten Ultramarinfabriken Aktiengesellschaft, Marienberg über Bensheim.

² E. PODSCHUS, U. HOFMANN u. K. LESCHIEWSKI, Z. Anorg. Allg. Chem. **228**, 309 [1936].

³ D. M. GARDNER u. G. K. FRAENKEL, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6399 [1955].

⁴ Y. MATSUNAGA, Can. J. Chem. **37**, 994 [1959].

⁵ Y. MATSUNAGA, Can. J. Chem. **38**, 309 [1960].

⁶ A. WIECKOWSKI u. D. MECHANDZIJEW, I. Poln. Konf. für HF-Spektroskopie und Quantenelektronik, Poznan 1964.



Sämtliche Proben wurden durch Brennen von Kaolin, Schwefel, Soda, Natriumsulfat und Kohlenstoff hergestellt.

Probe	Farbe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	S
Nr. 1	grün	37,4	33,7	22,5	6,4
Nr. 2	grünlich-blau	37,9	30,1	21,9	10,1
Nr. 3	blau	38,1	28,5	19,9	12,5
Nr. 4	rötlich-blau	39,7	26,8	21,0	12,1
Nr. 5	rot	40,9	24,9	21,0	12,3

Tab. 1. Chemische Zusammensetzung der Ultramarinproben. Angaben in Gewichtsprozent. Alle Proben enthalten durch die Rohstoffe mit eingeschleppte Nebenbestandteile in Spuren wie K, Ca, Mg, Fe, Ti u. a.

Um den Schwefel aus dem Ultramarin zu entfernen, haben wir die Proben Nr. 4 und Nr. 5 mit NaCN nach folgenden Verfahren behandelt: Ultramarin wurde mit der 6-fachen Menge NaCN vermischt und bei 400 °C ungefähr 10 Stunden erhitzt. Dabei reagiert der Schwefel mit NaCN nach folgender Gleichung:



Anschließend wurde die Schmelze zermörsert, mit destilliertem Wasser gespült und das Pulver getrocknet. Die Farbe des Ultramarins ändert sich mit jeder Behandlung. Probe Nr. 4 wurde 6-mal und Probe Nr. 5 wurde 4-mal mit NaCN behandelt.

Die EPR-Spektren wurden mit einem JEOL-Spektrometer vom Typ JES-3 BQ aufgenommen. Die Untersuchungen sind im X-Band und im Q-Band in dem Temperaturbereich zwischen 77 und 470 °K durchgeführt worden. Für die g -Faktorbestimmung wurde DPPH oder MgO:Mn²⁺ als Referenzsubstanz verwendet. Das Magnetfeld wurde mittels Protonenresonanz gemessen. Als Referenzsubstanz zur Radikalkonzentrationsbestimmung wurde verkohlte Zellulose benutzt, deren Radikalkonzentration durch Vergleich mit CuSO₄·5 H₂O bestimmt wurde. Zur Konzentrationsbestimmung wurde das Spektrum von Ultramarin und Kohle gleichzeitig aufgenommen. Der Flächeninhalt der Absorptionslinie wurde mittels eines Stieltjes-Planimeters bestimmt.

Ergebnisse

1. Unbehandelte Proben

Alle 5 Ultramarinproben geben EPR-Signale, die bei 300 °K aus einer schmalen und einer breiten Linie bestehen (s. Abb. 1). Der g -Faktor der breiten Linien variiert je nach Probe von 2,18 bis 2,54; die Linienbreite hängt ebenfalls von der Art der Probe ab und beträgt 800–1000 G. Die schmalen Linien der Proben Nr. 2, Nr. 3 und Nr. 4 sind symmetrisch, während Nr. 1 und Nr. 5 schmale asymmetrische

Linien zeigen. Die g -Faktoren und die Radikalkonzentrationen der unbehandelten Proben sind in Tab. 2 zusammengefaßt; sie verändern sich nicht, wenn die

Probe	Radikal-konzentration Spins/mg	g -Faktor (300 °K)	Linienbreite (300 °K) G	g -Faktor (77 °K)	Linienbreite (77 °K) G
Nr. 1	$3 \cdot 10^{16}$	2,027	48	$g_x = 2,003^b$ $g_y = 2,036^b$ $g_z = 2,049^b$ $g = 2,030^b$	
Nr. 2	$4 \cdot 10^{17}$	2,030	23	$g = 2,030^a$	16
Nr. 3	$8 \cdot 10^{17}$	2,029	19	$g = 2,030^a$	12
Nr. 4	$8 \cdot 10^{17}$	2,030	20	$g = 2,030^a$	13
Nr. 5	$2 \cdot 10^{16}$	2,028	42	$g_x = 2,003^a$ $g_y = 2,036^a$ $g_z = 2,049^a$	

Tab. 2. Radikalkonzentrationen, Linienbreiten und g -Faktoren der unbehandelten Ultramarinproben (schmale Linie). ^a Gemessen im X-Band, ^b gemessen im Q-Band.

Proben bei Zimmertemperatur abgepumpt werden ($p < 10^{-5}$ Torr). Das Intensitätsverhältnis der breiten Linie zur schmalen variiert von 15 (Probe Nr. 5) über 6 (Nr. 1) bis zu 0,1 bei Probe Nr. 4.

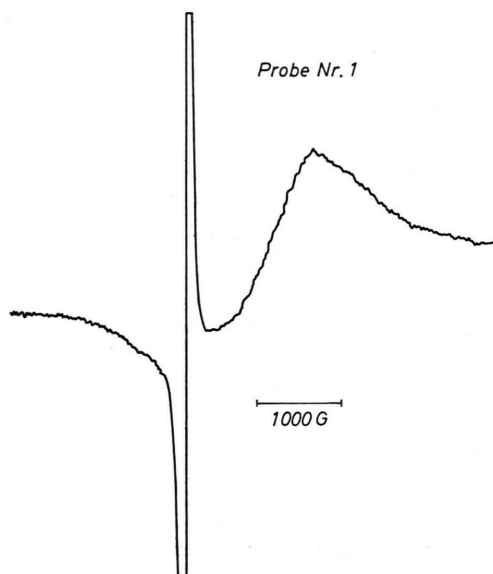


Abb. 1. EPR-Signal der Probe Nr. 1.

Die Spektren sind temperaturabhängig. Bei 77 °K zeigen Probe Nr. 1 und Nr. 5 asymmetrische EPR-Spektren, wie man sie für Pulver mit anisotropem g -Faktor erwartet. Vergleichsmessungen im Q-Band bestätigen dies. Die Auswertung dieser Spektren

wurde nach ⁷ durchgeführt. Die paramagnetischen Zentren haben rhombische Symmetrie, die g -Faktoren (bei 3,2 cm Wellenlänge gemessen) sind:

Nr. 1	Nr. 5
$g_x = 2,003 \pm 0,001$	$2,003 \pm 0,001$
$g_y = 2,032 \pm 0,001$	$2,036 \pm 0,001$
$g_z = 2,049 \pm 0,001$	$2,049 \pm 0,001$

Im Q-Band wird bei 77 °K die mittlere Linie ($g=2,032$) der Probe Nr. 1 nochmals aufgespalten, die g -Faktoren der beiden entstandenen Linien sind:

$$g_2' = 2,030 \pm 0,001 \quad \text{und} \quad g_2'' = 2,036 \pm 0,001.$$

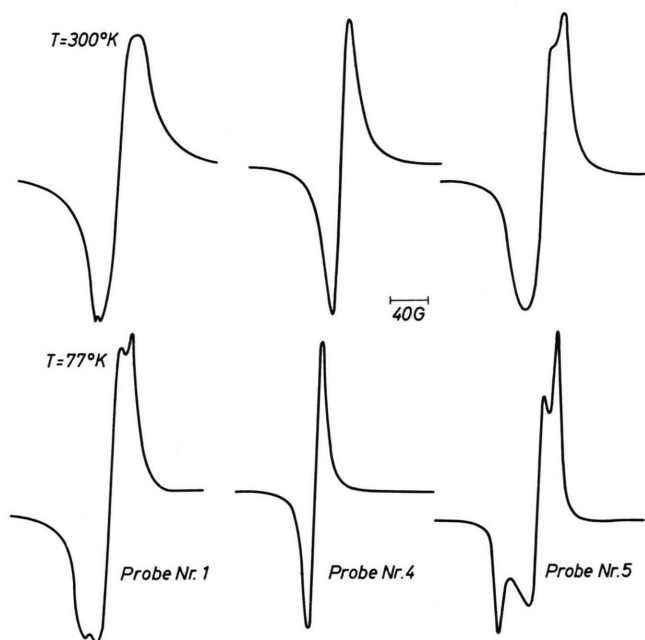


Abb. 2. Verlauf der schmalen Linie der Proben Nr. 1, 4 und 5 bei 300 °K und 77 °K.

2. Chemische behandelte Proben

Durch die chemische Behandlung mit NaCN werden die Radikalkonzentration und die Form der Spektren verändert. Nach der ersten Behandlung beträgt die Radikalkonzentration der Probe Nr. 4 etwa $4 \cdot 10^{17}$ Spins/mg, die Linienbreite hat sich von 13 auf 17 G erhöht. Nach der zweiten Behandlung hat sich nicht nur die Radikalkonzentration, sondern auch die Form des Spektrums geändert. Aus der symmetrischen Linie ist ein asymmetrisches EPR-Spektrum entstanden. Die g -Faktoren stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem der unbehan-

delten Probe Nr. 1 überein. Durch weitere Behandlung mit NaCN wird die Linie bei $g=2,030$ abgebaut und man erhält ein Spektrum, das mit dem der Probe Nr. 5 übereinstimmt. Die nächste chemische Behandlung verringert die Radikalkonzentration, ohne daß sich die Form ändert. Nach fünffacher Behandlung wird im EPR-Spektrum zusätzlich eine symmetrische Linie mit $g=2,005 \pm 0,001$ angedeutet. Wird das Pulver nochmals mit NaCN behandelt, dann ist das asymmetrische Spektrum nicht mehr nachzuweisen und die symmetrische Linie klar zu erkennen. Radikalkonzentrationen und g -Faktoren dieser behandelten Proben sind in Tab. 3 zusammengestellt. Wird die Probe Nr. 5 mit NaCN behandelt, so wird das asymmetrische Spektrum abgebaut, ebenfalls erscheint die Linie mit $g=2,006 \pm 0,001$, die durch weitere Behandlung ebenfalls abgebaut wird.

3. Getemperte Proben

Das grüne Ultramarin (Nr. 1) ist eine Vorstufe des blauen (Nr. 2, Nr. 3, Nr. 4) und kann durch Oxidation in blaues verwandelt werden ^{2, 6}. Deshalb wurden mehrere Proben von dieser Substanz bei verschiedenen Temperaturen gegläht und anschließend untersucht. Nach 10-stündiger Temperung bei 350 °C in Anwesenheit von Luft hat sich die Farbe nicht geändert. Eine Änderung wurde aber im Spektrum festgestellt; die Intensität der Linie bei $g=2,030$ ist angewachsen. Nach Temperungsversuchen bei 450 °C (10 Stunden) ändert sich auch die Farbe und es ist ein Umschlag von grün nach blau festzustellen. Die Intensität der mittleren Linie ist weiter angewachsen. Außerdem wird durch die thermische Behandlung die breite Linie bei $g=2,18$ verändert. Nach 20-stündiger Temperung bei 750 °C war die breite Linie nicht mehr nachzuweisen und die Intensität der schmalen war bedeutend angewachsen.

Diskussion

Die EPR-Untersuchungen zeigen, daß mindestens 4 verschiedene paramagnetische Zentren im Ultramarin existieren können. Um festzustellen, ob durch die chemische Behandlung mit NaCN im Ultramarin zusätzliche anorganische Radikale entstehen, wurden 3 verschiedene Molekularsiebe mit NaCN behandelt. Die Molekularsiebe zeigten auch nach der Behandlung keine EPR-Signale. Deshalb ordnen wir alle paramagnetischen Zentren Schwefelradikalen zu. Zur

⁷ F. K. KNEUBÜHL, J. Chem. Phys. **33**, 1074 [1960].

Probe	Radikal-Konzentration Spins/mg	Linienbreite (77°K/G)	<i>g</i> -Faktor (77°K)	Bemerkungen
40	$8 \cdot 10^{17}$	13	$2,030 \pm 0,001$	symmetrische Linie
41 1× behandelt	$4 \cdot 10^{17}$	17	$2,030 \pm 0,001$	symmetrische Linie
42 2× behandelt	$8 \cdot 10^{16}$	30 mittl. Linie	$2,003 \pm 0,001$ $2,032 \pm 0,001$ $2,049 \pm 0,001$	asymmetrische Linie Linien
43 3× behandelt	$8 \cdot 10^{15}$	27 mittl. Linie	$2,003 \pm 0,001$ $2,036 \pm 0,001$ $2,049 \pm 0,001$	asymmetrische Linien, mittl. Linie hat sich geändert
44 4× behandelt	$2 \cdot 10^{15}$	17 mittl. Linie	$2,003 \pm 0,001$ $2,036 \pm 0,001$ $2,049 \pm 0,001$	asymmetrische Linien
45 5× behandelt	$< 7 \cdot 10^{14}$	17 mittl. Linie	$2,003 \pm 0,001$ $2,036 \pm 0,001$ $2,049 \pm 0,001$	asymmetrische Linien, Linie bei $g = 2,003$ hat sich geändert
46 6× behandelt	$< 3 \cdot 10^{14}$	10 17 mittl. Linie	$2,006 \pm 0,001$ $2,003 \pm 0,001$ $2,036 \pm 0,001$ $2,049 \pm 0,001$	symmetrische Linie asymmetrische Linien

Tab. 3. Radikalkonzentrationen und *g*-Faktoren der mit NaCN behandelten Ultramarinproben.

Übersicht sind die *g*-Faktoren der Schwefelradikale der Ultramarinproben in Tab. 4 zusammengefaßt.

Radikaltyp	<i>g</i> -Faktoren
A	$g_x = 2,003 \pm 0,001$ $g_y = 2,036 \pm 0,001$ $g_z = 2,049 \pm 0,001$
B	$g = 2,030 \pm 0,001$
C	$g = 2,006 \pm 0,001$
D	$g = 2,18 - 2,54$

Tab. 4. *g*-Faktoren der Schwefelradikale.

Radikaltyp A

Im Gegensatz zu MATSUNAGA⁵ glauben wir, daß die 3 Linien des Borultramars durch ein Schwefelradikal, das mit unserem Radikaltyp A identisch ist, entsteht. Dieses Radikal hat einen *g*-Tensor mit rhombischer Symmetrie. EPR-Untersuchungen, die an organischen und anorganischen Schwefelradikalen durchgeführt wurden, zeigen, daß die *g*-Tensoren dieser Radikale im allgemeinen rhombische Symme-

trie haben⁸⁻¹¹. Die Abweichungen der *g*-Faktoren von dem des freien Elektrons liegen in der Größenordnung von $\Delta g_{\max} = 0,05$. Durch Vergleich der *g*-Faktoren mit in der Literatur für Schwefelradikale angegebenen schließen wir, daß es ein Radikal vom Typ S⁻ oder S₃⁻ sein könnte.

Radikaltyp B

Infolge der symmetrischen Linie sind die Informationen dieses Radikaltyps, die aus einem EPR-Spektrum erhalten wurden, gering. Wir haben deshalb die Temperaturabhängigkeit des Spektrums im Bereich von 77 °K bis 460 °K untersucht und außerdem eine Linienformanalyse durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite wird in Abb. 3 gezeigt. Wird die Temperatur von 77 °K an erhöht, so ist zunächst nur eine schwache Zunahme der Linienbreite zu beobachten. Ab 220 °K steigt die Linienbreite stark an. Dieser Anstieg kann durch zusätzliche Bewegungen der Radikale im Gitter erklärt

⁸ J. J. WINDLE u. A. K. WIERSEMA, J. Chem. Phys. **41**, 1996 [1964].

⁹ J. SCHNEIDER, B. DISCHLER u. A. RÄUBER, Phys. Status Solidi **13**, 141 [1966].

¹⁰ A. CHÂTELAIN u. J. BUTTET, Helv. Phys. Acta **37**, 77 [1964].

¹¹ H. E. RALFORD u. F. O. RICE, J. Chem. Phys. **33**, 774 [1960].

werden. Aus dem Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite wurde die Aktivierungsenergie für diese Bewegungen mit $E = (0,13 \pm 0,01)$ eV bestimmt. Linienformanalysen nach TICHOMIROVA¹² wurden für die Spektren, die bei 300 °K und 77 °K aufgenommen wurden, durchgeführt. Bei 300 °K hat die EPR-Linie fast Lorentz-Form, nur an den Ausläufern tritt eine Abweichung von der Lorentz-Form auf. Das ist verständlich, weil durch die Beweglichkeit der Radikale die Spin-Spin-Wechselwirkungen fast vollständig ausgemittelt werden, so daß bei Zimmertemperaturen die Linienform und die Linienbreite ausschließlich durch die Bewegung der Radikale bestimmt werden. Bei 77 °K sind stärkere Abweichungen von der Lorentz-Form zu beobachten. Die Lorentz-Form des mittleren Teils der Resonanzlinie entsteht durch Austauschwechselwirkungen der Radikale untereinander. Die Linienbreite wird bei 77 °K durch Austauschwechselwirkungen bestimmt, da bei dieser Temperatur die Bewegung der Radikale eingefroren ist (Abb. 3).

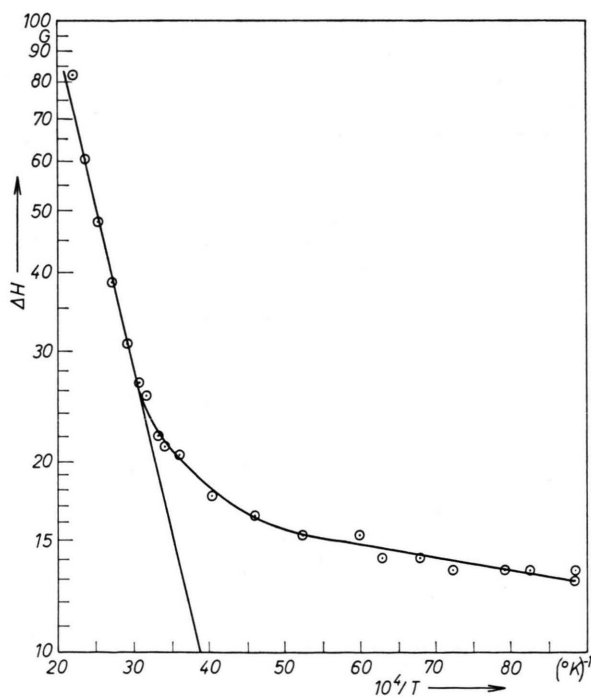


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Linienbreite.

¹² N. N. TICHOMIROVA u. W. W. WOJEWODSKI, Optika Spektroskopija 7, 829 [1959].

Radikaltyp C

Die Radikalkonzentration für diesen Typ liegt in der Größenordnung von 10^{14} Spins/mg. Dieses Radikal wurde nur in den chemisch behandelten Proben, in denen die anderen Radikaltypen schon abgebaut sind, beobachtet. Wir vermuten, daß der Radikaltyp C im Ultramarin schon existiert und nicht erst durch die chemische Behandlung des Ultramarins mit NaCN entsteht. In den Ausgangsproben wird infolge der geringen Konzentration das Spektrum vollständig von den anderen Spektren überdeckt. Ein mögliches Modell für dieses Schwefelradikal ist das Biradikal, das PINKUS und Mitarbeiter¹³ im Schwefel gefunden haben.

Radikaltyp D

Die breite Linie ordnen wir ebenfalls einem Schwefelradikal zu, da sie durch Temperungsversuche abgebaut werden kann. Eine ähnliche Linie haben WIECKOWSKI⁶ im Ultramarin und SAMPATH¹⁴ bei EPR-Untersuchungen an Selen gefunden. Sampath vermutet, daß diese Linie durch Selenradikale, die miteinander in Wechselwirkung stehen, hervorgerufen wird.

Die Schwefelradikale im Ultramarin sind sehr stabil. Aus diesem Grund kann Ultramarin als Referenzsubstanz für Konzentrationsmessungen oder als Eichsubstanz zur Bestimmung der Grenzempfindlichkeit von EPR-Spektrometern verwendet werden. Geeignet sind aber nur diejenigen Proben, die eine symmetrische Linie haben und bei denen die Intensität der breiten Linie relativ schwach ist. Da die Radikalkonzentration des Ultramarins vom Herstellungsprozeß und von den Ausgangsstoffen abhängig ist, muß jedoch erst eine Eichung mit Hilfe einer bekannten paramagnetischen Substanz durchgeführt werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. LÖSCHE und den Kollegen der EPR-Gruppe für die Anregungen und für die fördernden Diskussionen zu dieser Arbeit und der Vereinigten Ultramarinfabriken Aktiengesellschaft Marienberg über Bensheim für die Überlassung der Ultramarinproben.

¹⁴ P. I. SAMPATH, J. Chem. Phys. 45, 3519 [1966].

¹³ A. G. PINKUS u. L. H. PINETTE, J. Phys. Chem. 63, 2086 [1959].