

Notizen

Untersuchungen der Protonenresonanz an Ca-Faujasit in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis und der Belegung mit Dioxan

H. Lechert, K.-P. Wittern und H. J. Hennig

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **30 a**, 690–692 [1975];
eingegangen am 17. März 1975)

*The Proton-resonance on Dioxane Adsorbed in Ca-Faujasites
With Different Si/Al-ratio*

The mobility of dioxane molecules in the calcium-forms of two samples of zeolites of the faujasite-type, as measured by NMR, is discussed in comparison to earlier results obtained for the sodium forms. Differences in mobility can be explained in terms of the number of cations in the large cages of the zeolite and of the depth of the potential holes near the cations for different Si/Al-ratios. Strong restrictions in mobility for high dioxane contents are common for all samples.

Die Messung der magnetischen Resonanzspektren von Kernen in adsorbierten Molekeln gibt ebenso wie die Messung ihrer Relaxationszeiten Auskunft über die Beweglichkeit dieser Molekeln und damit auch über die Festigkeit ihrer Bindung an die Oberfläche des Adsorbens.

In einigen vorangegangenen Arbeiten^{1–4} hatten wir die Linienbreiten der Protonenresonanz adsorbierter Molekeln verschiedener Größe, Gestalt und Polarität in den Hohlräumen der Natriumformen von Zeolithen des Faujasittyps in Abhängigkeit von der Belegung und vom Silicium-Aluminium-Verhältnis der Zeolithproben untersucht.

Das Aluminosilikatgerüst des Faujasits besteht aus kubooktaedrischen Einheiten, die über eine Hälfte ihrer Sechsringe zu einer Diamantstruktur verknüpft sind (Abbildung 1).

Die zum Ausgleich der geringeren Ladung der Aluminiumionen eingebauten Kationen sitzen nach röntgenographischen Untersuchungen^{5,6} an den in Abb. 1 mit S_1 , S_1' bezeichneten Stellen. Dabei sind die S_1 - und die S_1' -Plätze gewöhnlich halb und die S_2 -Plätze voll besetzt. Berücksichtigt man, daß ein S_1 -Platz jeweils zu zwei Kubooktaedern gehört, dann finden auf diesen Plätzen pro Kubooktaeder sieben Ionen Raum. Für niedrige Si/Al-Verhältnisse in der

Nähe von 1 müssen daher für die entwässerten Zeolithe weitere Plätze in der Struktur vorhanden sein. Für die wassergesättigten Zeolithe gibt es zahlreiche Hinweise, daß hier diese Ionen beweglich sind. In der Literatur werden als zusätzliche Plätze die in der Abb. 1 mit S_3 ,⁷ und S_4 bzw. S_5 bezeichneten Plätze diskutiert, die sich vor den Vierringen der großen Hohlräume und an den Außenseiten der Doppelsechsringe an den Verknüpfungsstellen der Kubooktaeder befinden.

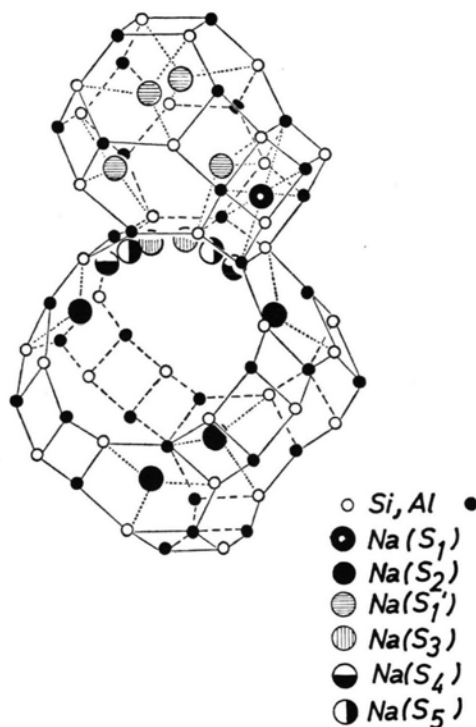


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Aluminosilikatgerüst des Faujasits.

Für die Untersuchungen, die wir bisher durchgeführt haben, haben wir vornehmlich zwei Proben mit Si/Al = 1,18 und Si/Al = 2,5 verwendet. Bei der Probe mit dem niedrigen Si/Al-Verhältnis sind hierbei nahezu alle möglichen Ionen im großen Hohlraum vorhanden, wogegen das höhere Si/Al-Verhältnis gerade oberhalb dem Verhältnis von 2,43 liegt, bei dem gerade alle Ionen in den röntgenographisch lokalisierbaren Plätzen untergebracht werden können.

Bei Untersuchungen mit größeren Dipolmolekeln hatte sich ergeben, daß deren Beweglichkeit bei den Proben mit hohen Si/Al-Verhältnissen stärker eingeschränkt war als bei niedrigen. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Modellrechnungen überein, die Dempsey⁸ für die Verteilung der elektrischen Potentiale vor den Kationen der großen Hohlräume der Faujasitstruktur durchgeführt hat.

Hiermit ergibt sich für die Oberfläche bei niedrigen Si/Al-Verhältnissen das Bild einer Fläche mit zahlreichen, aber flacheren Potentialmulden, wogegen bei hohen Si/Al-Verhältnissen wenige, aber tiefe Potentialmulden vorliegen.

Das Dioxan nahm unter den Dipolmolekeln bei der Adsorption an den Natriumformen eine Sonderstellung ein, da die Dioxanmolekel bei einer Probe mit einem niedrigen Si/Al-Verhältnis mit ihren beiden Dipolen gleichzeitig mit zwei Kationen an den Wänden der großen Hohlräume, also etwa mit einem S_2 - und einem S_3 -Ion, in Wechselwirkung treten kann.

Mit etwa 5,5 Å haben diese Ionen einen Abstand, der eine derartige Wechselwirkung als möglich erscheinen läßt, wenn man zudem bedenkt, daß das Dioxan im adsorbierten Zustand möglicherweise in der Wannenform vorliegt. Der Abstand der Ionen im großen Hohlraum für höhere Si/Al-Verhältnisse, bei denen ja allein die Ionen in den S_2 -Plätzen vorliegen, ist mit über 10 Å zu groß für eine derartige Wechselwirkung.

Während die anderen Dipolmolekeln und auch das Benzol in den Hohlräumen der Zeolithe mit höheren Si/Al-Verhältnissen zum Teil wesentlich stärker gebunden werden, ist die Beweglichkeit des Dioxans bei niedrigen Si/Al-Verhältnissen stärker eingeschränkt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 2 noch einmal dargestellt. Ein Vergleich mit den Er-

gebnissen an Molekeln ähnlicher Gestalt, wie etwa dem Tetrahydrofuran, zeigt, daß die Linienbreite infolge der oben beschriebenen Wechselwirkung um etwa das Zwanzigfache ansteigt. Bei höheren Belegungen ist dem zweiten Moment zu entnehmen, daß hier die Dioxanmolekeln bei Zimmertemperatur in beiden Proben weitgehend festsitzen.

Bei höheren Si/Al-Verhältnissen ist das Dioxan gegenüber den anderen Sorbaten ebenfalls noch in seiner Beweglichkeit eingeschränkt. Detaillierte Aussagen über diesen Effekt sind jedoch gegenwärtig nicht möglich. Erniedrigt man nun die Zahl der Kationen in den großen Hohlräumen beider Proben, indem man die einwertigen Natriumionen gegen zweiwertige Ionen, z. B. Calciumionen, austauscht, dann sollten nach röntgenographischen Untersuchungen von Smith⁹ die Ionen in S_3 -, S_4 - bzw. S_5 -Plätzen nicht mehr auftreten, da sich hierbei alle Kationen in der Struktur als lokalisierbar erwiesen haben. Die Dioxanmolekel sollte daher nach den oben entwickelten Vorstellungen keine Möglichkeit mehr haben, über ihren zweiten Dipol mit einem Ion an der Oberfläche des Hohlraums in Wechselwirkung zu treten. Hieraus folgt, daß die Reihenfolge der Bewegungseinschränkung, wie sie bei den Natriumformen der Faujasite in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis beobachtet worden ist, bei den Calciumformen wieder umgekehrt sein und die Molekeln bei hohen Si/Al-Verhältnissen fester gebunden sein sollten.

Zur Überprüfung dieser Vorhersage haben wir an zwei Proben der oben angegebenen Si/Al-Verhältnisse die Natriumionen weitgehend durch Calciumionen ersetzt und die Abhängigkeit der Linienbreite der Protonenresonanz von der Belegung mit Dioxan untersucht. (Für die Probe mit Si/Al = 1,18 betrug der Austauschgrad 92%, für Si/Al = 2,5 80%.) Die Ergebnisse sind in der Abb. 3 dargestellt. Der Ver-

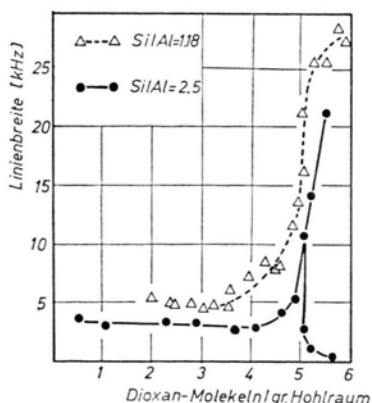


Abb. 2. Die Linienbreite der Protonenresonanz von Dioxan in den Natriumformen von Zeolithen des Faujasittyps mit verschiedenem Si/Al-Verhältnis.

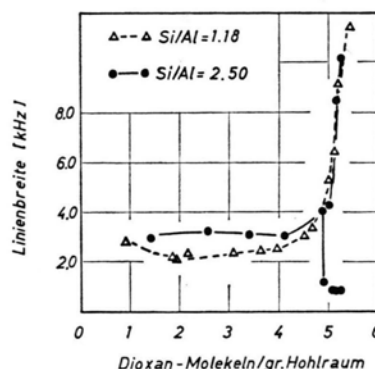


Abb. 3. Die Linienbreite der Protonenresonanz von Dioxan in den Calciumformen von Zeolithen des Faujasittyps mit verschiedenem Si/Al-Verhältnis.

gleich mit der Abb. 2 ergibt, daß der vorhergesagte Effekt tatsächlich, wenn auch nur in geringem Maße, eintritt, d. h. die Linienbreiten sind bei den Proben mit dem höheren Si/Al-Verhältnis höher, was eine geringere Beweglichkeit der Dioxanmolekeln anzeigt.

Die Linienbreite für die Protonenresonanz der Molekeln in der calciumhaltigen Probe mit dem niedrigeren Si/Al-Verhältnis ist deutlich kleiner als die in der natriumhaltigen Probe. Das bedeutet, daß die festere Haftung durch Wechselwirkung zweier Dipole durch die Erhöhung der Ladung beim Calciumion nicht ausgeglichen wird. Diese Ladungserhöhung hat offenbar keinen entscheidenden Einfluß auf die Festigkeit der Bindung der Dipole, wie der Vergleich der Linienbreitewerte der Proben mit dem höheren Si/Al-Verhältnis zeigt, der für die natrium- und die calciumhaltige Substanz annähernd die gleichen Werte liefert.

Bei Belegungen, die vier Molekeln in einem großen Hohlraum übersteigen, steigt bei allen Proben die Linienbreite steil an. Dieser Anstieg ist die Folge einer zunehmenden Bewegungseinschränkung der Molekeln in den Hohlräumen durch gegenseitige Behinderung und durch einen wachsenden intermolekularen Anteil der Wechselwirkung.

Weiterhin tritt bei dem hohen Si/Al-Verhältnis unabhängig von der Art des Kations im Hohlraum bei hohen Belegungen eine schmale Resonanzlinie

auf, die in unserer vorangegangenen Arbeit¹ mit der geringen Kationenzahl im Hohlraum gedeutet worden war, welche nicht allen Molekeln eine Haftstelle gewährleistet. Nach dieser Deutung sollte jedoch auch bei der calciumhaltigen Probe bei niedrigen Si/Al-Verhältnissen eine derartige Linie auftreten, was nicht der Fall ist. Die Ursache des Auftretens dieser schmalen Linie ist also offenbar an das höhere Si/Al-Verhältnis im Alumosilikatgerüst gebunden. Eine endgültige Klärung soll durch ähnliche Untersuchungen bei einer größeren Anzahl von Si/Al-Verhältnissen erfolgen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich das von der Oberfläche der Zeolithhohlräume entworfene Bild auch für die calciumhaltigen Proben bestätigt. Das unerklärte Auftreten schmaler Resonanzlinien bei hohen Si/Al-Verhältnissen und Dioxanbelegungen und auch die Tatsache, daß z. B. die Ladung des mit der adsorbierten Molekel in Wechselwirkung stehenden Kations nur von geringem Einfluß ist, zeigt jedoch, daß dieses Bild nur qualitative Anhaltspunkte über das Verhalten von adsorbierten Dipolmolekeln in Zeolithhohlräumen geben kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit durch Personal- und Sachmittel.

¹ H. Lechert, H. J. Hennig u. S. Mirtsch, Surf. Sci. **43**, 88 [1974].

² H. Lechert, A. Knappwost u. M. Rálek, Z. Naturforsch. **24a**, 1759 [1969].

³ H. Lechert u. H. Henneke, Surf. Sci. in Vorbereitung.

⁴ H. Lechert u. H. J. Hennig, Z. Physik. Chem. NF **76**, 319 [1971].

⁵ G. R. Eulenberger, D. P. Shoemaker u. J. G. Keil, J. Phys. Chem. **71**, 1812 [1967].

⁶ W. J. Mortier, H. J. Bosmans u. J. B. Uytterhoeven, J. Phys. Chem. **76**, 650 [1972].

⁷ D. W. Breck, ACS Advances in Chemistry Series "Molecular Sieves I", Washington 1971, S. 1.

⁸ E. Dempsey, SCI Monograph "Molecular Sieves", London 1968, S. 293.

⁹ J. Pluth u. J. V. Smith, Mater. Res. Bull. **7**, 1311 [1972].