

Die Protonenresonanz von adsorbiertem Benzol an Zeolithen des Faujasittyps mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen

H. Lechert, W. Haupt u. H. Kacirek

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 30 a, 1207–1210 [1975];
eingegangen am 25. Juni 1975)

The Proton Resonance of Adsorbed Benzene in Zeolites of the Faujasite Type with Different Si/Al-ratios

At high Si/Al-ratios of faujasite type zeolites, the cations in S_2 -position at the walls of the large cages are the preferred centers of sorption. In the present paper, the shape of the resonance lines is studied for samples with Si/Al-ratios high enough so that different numbers of these ions can be expected. For samples with Si/Al above 2.43, a narrow line can be observed at high coverages, superimposing the broad line and indicating benzene molecules with a higher mobility, the intensity of which increases with increasing Si/Al-ratio or decreasing number of S_2 -ions in the large cage. The possible importance of this observation for the catalytic activity of these substances is shortly discussed in connection with results of other authors.

In einigen vorangegangenen Arbeiten war das Verhalten des Benzols in Zeolithen des Faujasittyps mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen mit Hilfe der Protonenresonanzspektroskopie untersucht worden^{1,2}. Derartige Untersuchungen geben Auskunft über die Beweglichkeit der adsorbierten Molekeln und damit auch über die Festigkeit ihrer Bindung an die Oberfläche des Adsorbens. Das Alumosilikatgerüst des Faujasits besteht aus Kubooktaedern, die aus SiO_4 - bzw. AlO_4 -Tetraedern zusammengesetzt sind. Diese Kubooktaeder sind über eine Hälfte ihrer Sechsringe zu einer Diamantstruktur verknüpft^{3–5}. Die zum Ausgleich der geringeren Ladung der Aluminiumionen eingebauten Kationen sitzen nach röntgenographischen Untersuchungen an den in der Abb. 1 mit S_1 , S_1' und S_2 bezeichneten Stellen. Die S_1 - und S_1' -Plätze sind dabei etwa halb, die S_2 -Plätze nahezu voll besetzt. Daraus ergibt sich, daß diese Plätze pro Kubooktaeder etwa sieben einwertige Ionen aufnehmen können. Für Verhältnisse von Si- zu Al-Ionen im Alumosilikatgerüst, die unter 2,43 liegen, müssen jedoch mehr Ionen in der Struktur untergebracht werden. Für die Orte dieser Ionen werden in der Literatur die in der Abb. 1 mit S_3 ⁶, S_4 und S_5 ⁵ bezeichneten Orte diskutiert, die sich vor den Vierringen der großen Hohlräume und an den Außenseiten der Doppelsechsringe befinden, die an den Verknüpfungsstellen der Kubooktaeder entstehen.

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. Hans Lechert, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Laufgraben 24.

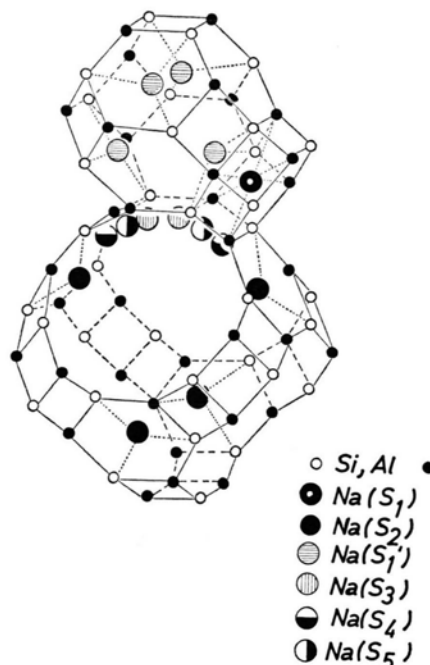


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Alumosilikatgerüst des Faujasits.

Die oben erwähnten Untersuchungen wurden, ebenso wie analoge Messungen an Dipolmolekeln, an zwei Proben mit Si/Al-1,18 und 2,5 durchgeführt, bei denen nahezu alle Plätze innerhalb der Hohlräume bzw. gerade nur die röntgenographisch lokalisierbaren Plätze besetzt waren, um den Einfluß der entsprechenden Ionen auf die Sorption zu studieren. Trotz der größeren Zahl von Ionen, die bei niedrigen Si/Al-Verhältnissen in den Hohlräumen der Zeolithen vorliegen, war die Beweglichkeit der adsorbierten Molekeln beim niedrigen Si/Al-Verhältnis größer als beim höheren.

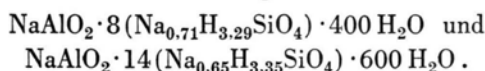
Aufgrund dieser Ergebnisse war das Bild einer Oberfläche entworfen worden, welche für niedrige Si/Al-Verhältnisse zahlreiche aber flache Potentialmulden, für hohe Si/Al-Verhältnisse wenige aber tiefe Potentialmulden enthalten sollte. Dieses Bild stimmt mit Vorstellungen überein, die Dempsey⁷ aus Berechnungen der Potentialverteilung innerhalb der Hohlräume gewinnen konnte.

Geschke und Pfeifer⁸ vermuten aufgrund von Relaxationszeitmessungen der Protonen des Benzols in Proben mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen, daß sich bei niedrigen Si/Al-Verhältnissen bewegliche Komplexe des Benzols mit den röntgenographisch nicht lokalisierbaren Ionen bilden. Bei höheren Si/Al-Verhältnissen ergeben sich aus allen Untersuchungen Hinweise, daß die Wechselwirkung

der adsorbierten Molekeln bevorzugt mit den Ionen in den S_2 -Plätzen stattfindet, wenn auch noch nicht vollständig geklärt ist, ob diese Molekeln parallel oder senkrecht zur Wand des großen Hohlraums an die Kationen angelagert werden (siehe hierzu^{2, 9, 10}).

In der vorliegenden Arbeit sollte daher der Einfluß der Anzahl dieser S_2 -Ionen auf die Resonanzlinie des Benzols untersucht werden. Nach Obigem sind hierfür Proben mit Si/Al-Verhältnissen über 2,43 erforderlich. Dementsprechend haben wir zwei Zeolithproben mit Si/Al-Verhältnissen von 2,7 und 3,4 synthetisiert.

Die Synthese dieser Proben erfolgte aus Ansätzen der Zusammensetzung



Nach der Bildung des Alumosilikatgels, welches beim Zusammengeben der Silikat- und Aluminatlösungen entsteht, werden dem Ansatz 2,5% Kristallisationskeime mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,45 \mu\text{m}$ zugesetzt und anschließend auf 90°C erhitzt. Hierbei ist nicht von Belang, welches Si/Al-Verhältnis diese Keime haben. Zur vollständigen Kristallisation sind 40 bzw. 900 Stunden erforderlich (genauere Angaben über die Synthese und die Kinetik der Kristallisation sind in der Arbeit¹¹ veröffentlicht).

Die Proben wurden an der Vakuumpumpe bei 10^{-5} Torr und langsam bis zu 400°C ansteigenden Temperaturen entwässert. Die Belegung mit Benzol erfolgte durch Verbinden mit einem Gefäß mit einer bekannten Menge Benzoldampf. Der genaue Benzolgehalt wurde durch Wägung bestimmt. Die Messungen wurden mit der Breitlinienanordnung eines Varian-DP 60-Spektrometers bei einer Meßfrequenz von 16 MHz und einer Frequenz der Feldmodulation von 20 Hz durchgeführt.

In Abb. 2 ist das Verhalten der Linienbreiten der Protonenresonanz für die verschiedenen Proben dargestellt. Die Abb. bestätigt das bereits früher erhaltene Ergebnis, daß die Beweglichkeit der Benzolmolekeln, insbesondere bei höheren Belegungen mit wachsendem Si/Al-Verhältnis abnimmt. Auffällig ist jedoch das Auftreten einer schmalen Linie bei Si/Al-Verhältnissen oberhalb von 2,43, bei denen angenommen werden kann, daß nicht mehr alle S_2 -Plätze im Inneren der großen Hohlräume besetzt sind.

In der Abb. 3 sind einige der erhaltenen Resonanzlinien dargestellt. Hieraus – wie aus Abb. 2 – ist zu erkennen, daß sich das Auftreten der schmalen Linie mit höheren Si/Al-Verhältnissen zu niedrigeren Belegungen verschiebt. Bei Si/Al=1,22 ist selbst bei den höchsten Belegungen keine Andeu-

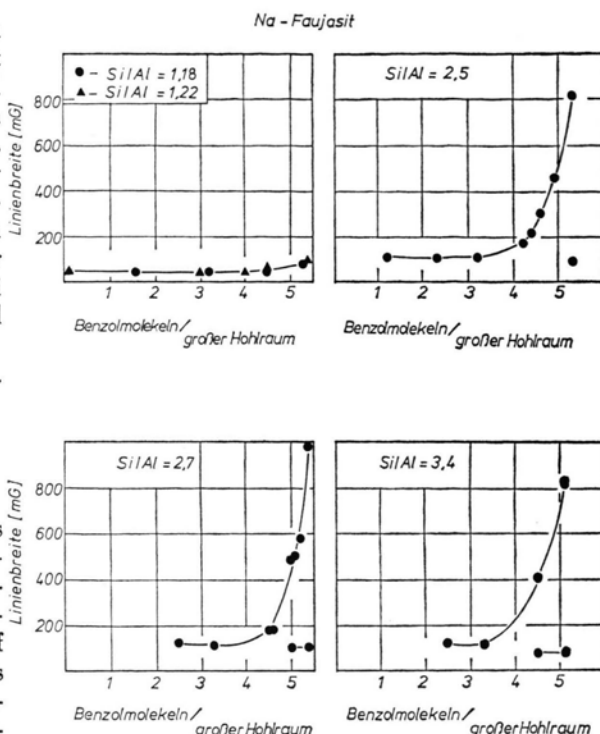


Abb. 2. Abhängigkeit der Linienbreite der Protonenresonanz in Zeolithen des Faujasittyps mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen von der Belegung mit Benzol.

tung einer schmalen Resonanzlinie zu erkennen. Für Si/Al=2,49 tritt diese Linie erst bei der höchsten Belegung auf. Die Resonanzlinie bei 4,9 Molekeln im großen Hohlraum zeigt noch keine Andeutung einer derartigen schmalen Linie.

Bei Si/Al=2,70 zeigt die Resonanzlinie bei 4,6 Molekeln im großen Hohlraum im unteren Teil bereits eine Andeutung einer Überlagerung, die sich auch durch mehrfaches Ausmessen dieser Linie reproduzieren läßt. Bei 5,1 Molekeln treten bereits deutlich zwei Linien auf.

Beim höchsten untersuchten Si/Al-Verhältnis ist die schmale Resonanzlinie bereits bei 4,5 Molekeln Benzol im großen Hohlraum deutlich ausgeprägt. Eine gesonderte Messung der schmalen Linie mit einer Magnetfeldmodulation, die der geringen Breite angepaßt ist, ergibt Werte für die Linienbreite, die geringfügig unter den Werten bei niedrigen Belegungen liegen.

Die Ergebnisse sind im Zusammenhang mit den oben erwähnten Relaxationsuntersuchungen von Geschke und Pfeifer⁸ interessant. Dort hatte sich zunächst ergeben, daß das Minimum der longitudinalen Relaxationszeit für Belegungen von 80% der Vollbelegung sowohl mit Benzol als auch mit Toluol bei höheren Si/Al-Verhältnissen deutlich zu höhe-

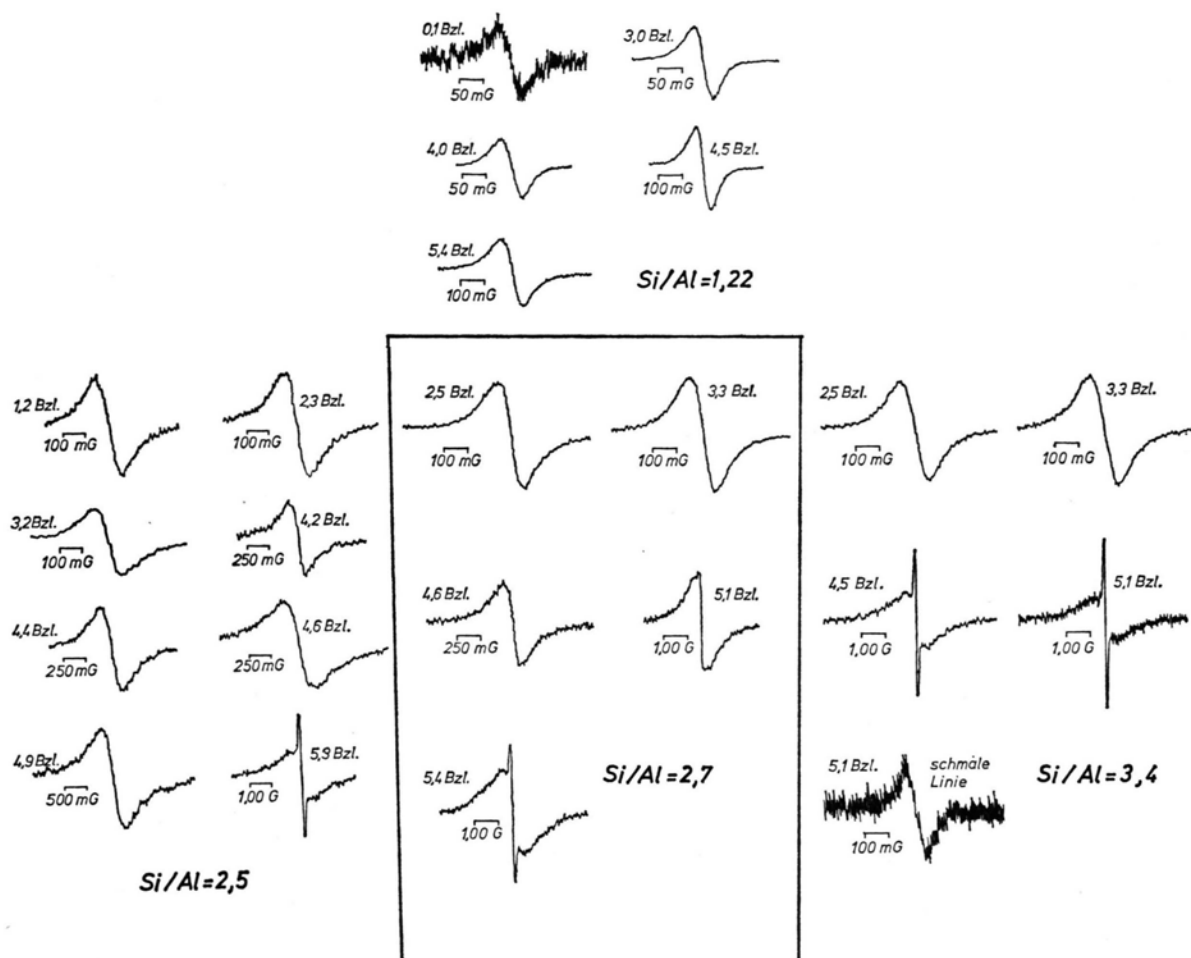


Abb. 3. Protonenresonanzspektren von in Zeolithen des Faujasittyps adsorbiertem Benzol bei verschiedenen Belegungen und verschiedenen Si/Al-Verhältnissen des Adsorbens.

ren Temperaturen verschoben ist, was unsere Ergebnisse der Bewegungseinschränkung für höhere Si/Al-Verhältnisse bestätigt. Das Auftreten einer Komponente im Abfall der transversalen Magnetisierung mit längerer Relaxationszeit, die der schmalen Linie entspricht, konnte nicht beobachtet werden. Die Breitlinientechnik ist jedoch speziell für den Nachweis geringer Anteile von beweglichen Molekeln neben einer größeren Zahl unbeweglicher besser geeignet.

Weiterhin ist in der angegebenen Arbeit eine Probe mit $Si/Al = 2,7$ untersucht worden, deren Natriumionen weitgehend durch Cer(III)-Ionen ersetzt waren. Diese Probe ergibt eine deutlich erhöhte longitudinale Relaxationszeit mit einem drastisch zu niedrigeren Temperaturen verschobenen Minimum. Eine solche Probe sollte nach Röntgenuntersuchun-

gen von Bennett und Smith^{4,13} und von Hunter und Scherzer¹⁴ höchstens noch ein Kation im großen Hohlraum enthalten.

Dies legt im Zusammenhang mit unseren Ergebnissen die Deutung nahe, daß bei Entfernung der Ionen aus dem großen Hohlraum die Beweglichkeit der Benzolmolekeln stark ansteigt. Dieses Ergebnis ist andererseits im Zusammenhang mit der Tatsache, daß Reaktionen, die in den Hohlräumen des Zeolithen katalysiert werden, in ihrem zeitlichen Ablauf weitgehend diffusionskontrolliert sind, von großem Interesse, da eine Erhöhung der Beweglichkeit der Benzolmolekeln bei hohen Belegungen gerade bei den Proben zu beobachten ist, die auch eine erhöhte katalytische Wirksamkeit erwarten lassen.

Wir danken Herrn Prof. Pfeifer für die Überlassung von Vorabdrucken einer Reihe von Veröffentlichungen.

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

- ¹ H. Lechert, H. J. Hennig u. Schukufeh Mirtsch, *Surface Science* **43**, 88 [1974].
- ² H. Lechert u. H. J. Hennig, *Z. Naturforsch.* **29 a**, 1065 [1974].
- ³ G. R. Eulenberger, D. P. Shoemaker u. J. G. Keil, *J. Phys. Chem.* **71**, 1812 [1967].
- ⁴ J. V. Smith, *ALS Advances in Chemistry*, Series "Molecular Sieves I", Washington 1971, S. 171.
- ⁵ W. J. Mortier, H. J. Bosmanns u. J. B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.* **76**, 650 [1972].
- ⁶ D. W. Breck, *J. Chem. Educ.* **41**, 676 [1964].
- ⁷ E. Dempsey, *SCI Monograph "Molecular Sieves"*, London 1968, S. 293.
- ⁸ D. Geschke u. H. Pfeifer, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, im Druck.
- ⁹ W.-D. Hoffmann, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, im Druck.
- ¹⁰ C. Doberentz, D. Geschke u. W.-D. Hoffmann, *Z. Phys. Chem. Leipzig* **255**, 666 [1974].
- ¹¹ H. Kacirek u. H. Lechert, *J. Phys. Chem.* **79**, 1589 [1975].
- ¹² H. Lechert, H. P. Wittern u. H. J. Hennig, *Z. Naturforsch.* **30 a**, 690 [1975].
- ¹³ J. M. Bennett u. J. V. Smith, *Mater. Res. Bull.* **3**, 865 [1968].
- ¹⁴ F. D. Hunter u. J. Scherzer, *J. Catal.* **20**, 264 [1971].