

Untersuchung spezieller Eigenschaften von Schichtsilikaten am Beispiel des RUB-18

Juli 2001

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Chemie
der Universität Dortmund

vorgelegt von
Markus Borowski
aus Bochum

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Instrumentelle Techniken	5
2.1	Bestimmung der Materialzusammensetzung	5
2.1.1	Differenzthermoanalyse (DTA) / Thermogravimetrie (TG)	5
2.1.2	Chemische Elementbestimmung	6
2.1.3	Wasserbestimmung nach Karl Fischer	6
2.2	Raster-Elektronen-Mikroskopie	8
2.3	Pulverdiffraktometrie	8
2.3.1	Röntgen-Pulverdiffraktion	8
2.3.2	Neutronen-Diffraktion	11
2.3.3	Rietveld-Methode	12
2.4	Spektroskopie	14
2.4.1	Infrarot (IR)-Spektroskopie	14
2.4.2	Quasielastische Neutronen-Streuung	15
2.4.3	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)	17
3	Grundlage der Simulationsrechnungen an Schichtsilikaten des RUB-18-Typs	29
3.1	Kraftfeld-Simulationen	30
3.1.1	Geometrie-Optimierung	33
3.1.2	MD-Simulation	33
3.1.3	Simulationsmethodik und Parameter	35
3.1.4	Überprüfung der Kraftfeld-Parameter	40
3.2	Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen	45

4	Synthese und Voruntersuchungen des Schichtsilikats Na-RUB-18	49
4.1	Synthese von Na-RUB-18	49
4.2	Charakterisierung von Na-RUB-18	50
4.3	Optimierung der Synthesebedingungen	55
4.4	Kontrolle von Syntheseinflüssen	55
4.5	Deuterierung des Na-RUB-18	58
5	Temperatur- und druckinduzierte Umwandlungen des Na-RUB-18	61
5.1	Temperaturinduziertes Verhalten von Na-RUB-18	62
5.1.1	Messtechniken und Probenpräparation bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens von Na-RUB-18	62
5.1.2	Thermische Umwandlungen von Na-RUB-18	64
5.2	Druckinduziertes Verhalten von Na-RUB-18	92
5.2.1	Experimente und Datenaufbereitung der Druckuntersuchung	92
5.2.2	Analyse der Druckabhängigkeit des Na-RUB-18	94
6	Proton-Positionen im Na-RUB-18	99
6.1	Bestimmung der Proton-Positionen im Na-RUB-18 durch Neutronen-Diffraktion	100
6.1.1	Probenpräparation und Datennahme	100
6.1.2	Analyse der Neutronen-Diffraktionsdaten	103
6.1.3	Ergebnisse der Strukturverfeinerung	106
6.2	Vorhersage der Proton-Positionen im Na-RUB-18 durch DFT Geometrie-Optimierungsrechnung	111
6.2.1	Ergebnisse der Geometrie-Optimierungsrechnung	112
6.3	Vorhersage der Proton-Positionen im Na-RUB-18 durch Kraftfeld-MD-Simulationen	114
6.4	Zusammenfassende Gegenüberstellung der verwendeten Methoden	116
7	Protonendynamik im Na-RUB-18	119
7.1	Experimentelle Untersuchung des Dynamikverhaltens	119
7.2	Kraftfeld-Simulationen zum Verständnis des Übergangs vom TT- zum HT-Zustand	131
8	Ionenaustauschverhalten des Na-RUB-18	135

8.1	Austausch des Na^+ gegen andere Alkali-Kationen	136
8.1.1	Beugungsanalytik der Alk-RUB-18-Materialien	137
8.1.2	NMR-spektroskopische Untersuchung der Alk-RUB-18-Materialien .	140
8.1.3	Austauschreihe Na-RUB-18 \rightarrow Cs-RUB-18	143
8.2	Austausch des Na^+ gegen Erdalkali-Kationen	147
8.2.1	Beugungsanalytik der Erd-RUB-18-Materialien	149
8.2.2	NMR-spektroskopische Untersuchung der Erd-RUB-18-Materialien .	150
8.3	Austausch des Na^+ gegen Tetraalkylammonium-Kationen	153
8.3.1	Beugungsanalytik des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18	156
8.3.2	NMR-spektroskopische Untersuchung des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18	157
8.4	Austausch des Na^+ gegen Protonen	160
8.4.1	Beugungsanalytische Untersuchung des H-RUB-18	161
8.4.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen des H-RUB-18	163
8.4.3	Weiterführende Untersuchungen am H-RUB-18	165
8.4.4	Austausch des Na-RUB-18 mit Ammonium-Kationen	169
8.4.5	Thermisch induzierte Phasenumwandlungen von H-RUB-18	174
8.4.6	Druckinduzierte Phasenumwandlungen des H-RUB-18	181
9	Bestimmung der Kristallstruktur des stark fehlgeordneten Schichtsilikats H-RUB-18	183
9.1	Strukturlösung des H-RUB-18	184
9.1.1	Chemische Zusammensetzung des H-RUB-18	184
9.1.2	Nahordnung im H-RUB-18	185
9.1.3	Beugungsanalytik des H-RUB-18	186
9.1.4	Ausarbeitung von Struktur-Modellen für α -H-RUB-18 und β -H-RUB-18	186
9.2	Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur des α -H-RUB-18	190
9.3	Simulation der Stapelfehlordnung im α -H-RUB-18	194
9.3.1	Festlegung der Parameter für die <i>DIFFaX</i> -Simulation	197
9.3.2	Einfluss der Kristallitgröße auf das Diffraktogramm des α -H-RUB-18	200
9.3.3	Auswirkung der Übergangswahrscheinlichkeit und der Verschiebung auf das Diffraktogramm des α -H-RUB-18	201
9.4	DFT-Simulation der Nahordnung des α -H-RUB-18	204

10 Zusammenfassung	207
Literaturverzeichnis	212
A Kraftfeldparameter der Atomtypen im Na-RUB-18 und H-RUB-18	217
B Berechnung des Wassergehalts und der Ionenzusammensetzung für die Materialien der RUB-18-Familie	221
C Zusammenfassung der Rietveld- Verfeinerung der Neutronen- Diffraktionsdaten des Na-RUB-18 in der Raumgruppe $P4_122$	227
D Zusatzinformationen zu der Stapelfehlordnungssimulation der α -H-RUB-18-Struktur	235

Kapitel 1

Einleitung

Besondere Eigenschaften von Schichtsilikaten werden am Beispiel des RUB-18 besprochen, so verspricht es der Titel dieser Arbeit. Aber was sind überhaupt Schichtsilikate? Und warum lohnt es, sich mit ihnen zu beschäftigen? Und weshalb wurde gerade RUB-18 zur Untersuchung ausgewählt? Diese und andere Fragen werden auf den folgenden, ersten Seiten dieser Arbeit beantwortet. Und wenn an dieser Stelle die Fülle der Thematik auch nur in Ansätzen erwähnt werden kann, so mag es doch gelingen, den Leser in die Möglichkeiten und Begrenzungen einer Arbeit mit diesen Materialien einzuführen und ihm so einen Zugang zu den verschiedenartigen Untersuchungen zu schaffen, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

Schichtsilikate sind eine faszinierende und herausfordernde Gattung von Festkörpermaterien. Wie es der Name bereits suggeriert, sind Schichtsilikate eine Untergruppe der Silikate, der häufigsten Materialklasse der Erdkruste. Silikate bestehen allgemein aus $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, die entweder unverbunden als Inselsilikate auftreten können oder 1D-, 2D- oder 3D-Netzwerke ausbilden. In Schichtsilikaten findet man entweder zweidimensionale oder dreidimensionale Netzwerke von $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, wobei im letzteren Fall die dreidimensionalen Netzwerke nur einige Atomlagen dick sind. Aus diesen Silikatschichten baut sich der Kristall auf. Schichtsilikate sind somit im Prinzip so etwas wie eine Stapelung vieler Oberflächen dreidimensional verknüpfter Kristalle aufeinander.

An der Oberfläche der Silikatschichten bilden sich aufgrund der einseitig fehlenden Bindungspartner Siloxan (SiO^-)- oder Silanol (SiOH)-Gruppen. Da benachbarte Schichten nicht kovalent miteinander verknüpft sind, können sich leicht Wassermoleküle in die Zwischenschichtbereiche einlagern und die Schichten etwas von einander entfernen. Oder es lagern sich Kationen zum Ausgleich der negativen Ladung von Siloxan-Gruppen in die Zwischenschichtbereiche. Nun können unterschiedliche Wassermengen verbunden mit unterschiedlichen Kationen oder Mischungen unterschiedlicher Kationen zum Ladungsausgleich in den Zwischenschichtbereichen sein. Schichtsilikate zeigen daher eine große Variabilität von Materialien, die zwar aus den gleichen Silikatschichten bestehen, aber aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Zwischenschichtbereiche gänzlich andere physikalische und chemische Eigenschaften haben.

Aufgrund der extrem großen Oberfläche eignen sich Schichtsilikate hervorragend zur Untersuchung von Strukturbildungsprozessen oder dynamischem Verhalten von Festkörper-

Flüssigkeits-Grenzflächen. Dabei lässt sich vergleichsweise leicht die Zusammensetzung der Zwischenschichtbereiche variieren, so dass die z.T. deutlichen Effekte geringer Modifikationen der Materialien untersucht werden können. Schichtsilikate sind dabei aufgrund ihrer periodischen Ordnung beugungsanalytischen Untersuchungen und der ansonsten wenig oberflächensensitiven NMR zugänglich, was ein großer Vorteil gegenüber der Untersuchung isolierter Oberflächen ist.

Wissenschaftliche Fragestellungen, für die sich Schichtsilikate als Studienobjekte besonders eignen, sind z.B. Kristallisationsvorgänge oder Materialtransport innerhalb der unbelebten Natur oder auch im Bereich der Biomineralisation. Auch im Bereich der Geowissenschaften sind Schichtsilikate von Interesse. So treten Schichtsilikate z.B. in Subduktionszonen der Erdkruste auf, wo sie aufgrund der guten Gleitfähigkeit parallel zu ihren Schichten als „Schmiermittel“ dienen, um Verspannungen zu lösen. Zudem können wasserhaltige Schichtsilikate in Abhängigkeit vom äußeren Druck dehydrieren und rehydrieren und somit die Löslichkeitseigenschaften anderer Minerale stark beeinflussen. All diese Eigenschaften wirken sich stark auf Erdbeben und Erdbebengefährdung aus. Ein genaueres Verständnis der Schichtsilikate kann an dieser Stelle helfen, Erdbeben und Erdbebengefährdung besser abzuschätzen, und ggf. zu beeinflussen.

Die Kraftfeld-Simulation der Wechselwirkung von Festkörper-Flüssigkeits-Grenzflächen ist auch heutzutage noch schwierig. Die Simulation eines perfekten Festkörpers bzw. des Verhaltens von reinen Flüssigkeiten ist viel einfacher und bereits gut möglich. Beim Zusammenfügen beider Systeme treten jedoch Probleme der auf ihren Spezialbereich hin erstellten Parameter auf. Schichtsilikate können aufgrund der vielen darin enthaltenen Grenzflächen als Matrizen dienen, um geeignete Parametersätze für die Simulation von Festkörper-Flüssigkeits-Grenzflächen zu erstellen.

Auch von industrieller Seite her sind Schichtsilikate von Interesse. Viele Schichtsilikate zeichnen sich durch eine hohe Ionenaustauschkapazität aus [1]. Sie können gut zur Wasserenthärtung oder zur Reinigung des Wassers von Schwermetallen eingesetzt werden. Aber auch im Bereich heterogener Katalyse sind Schichtsilikate auf Interesse gestoßen. Durch Interkalation und Pillaring katalytisch aktiver Elemente können Schichtsilikate zu katalytisch wirksamen Systemen mit extrem großer Oberfläche modifiziert werden [2]. Die Materialien lassen sich dabei vergleichsweise leicht und kostengünstig produzieren.

Leider haben Schichtsilikate einen gravierenden Nachteil, der ihre bisherige Anwendung stark einschränkt. Aufgrund der vergleichsweise schwachen Bindungen in den Zwischenschichtbereichen sind die Kristalle oft sehr klein und in vielen Fällen stark fehlgeordnet. Somit ist bis heute nur von wenigen Materialien überhaupt die Kristallstruktur im Prinzip bekannt und noch weniger Materialien wurden umfassend charakterisiert. Die Kenntnis der Kristallstruktur ist jedoch für die Interpretation vieler Messungen sowie für gezielte Modifikationen der Materialien oft eine zwingende Voraussetzung.

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zu einigen der oben angesprochenen besonderen Eigenschaften von Schichtsilikaten vorgestellt, die an dem wasserhaltigen Schichtsilikat Na-RUB-18 bzw. an von ihm abgeleiteten Materialien durchgeführt wurden. Na-RUB-18 unterscheidet sich durch eine im Vergleich hohe Kristallinität von den meisten anderen Schichtsilikaten, was einige ansonsten nicht durchführbare Untersuchungen ermöglichte. An vielen Stellen wurde jedoch Wert darauf gelegt, dass die verwendeten

Methoden, z.B. zur Strukturuntersuchung, exemplarischen Charakter haben und gut auf andere Materialien übertragen werden können, die aufgrund schlechterer Kristallinität bislang nicht untersucht wurden.

Im folgenden Kapitel werden kurz die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden und Geräte zusammenfassend dargestellt, um den Leser einerseits nicht zu lange aufzuhalten aber andererseits ein Verständnis für die Anwendungsbereiche der Techniken in den Untersuchungen zu ermöglichen.

Viele Fragestellungen, die in dieser Arbeit besprochen werden, wurden nicht allein auf der Basis experimenteller Daten beantwortet. Als Ergänzung oder zur Extrapolation leisten Simulationsrechnungen oft essentielle Beiträge zur Beantwortung der offenen Fragen. Im dritten Kapitel der Arbeit wird eine Einführung in die beiden verwendeten Simulationsmethoden, die Kraftfeld-Simulation und die dichtefunktionaltheoretische Simulation, gegeben. Da für die Kraftfeld-Simulationen keine Kraftfeld-Parameter ausreichender Qualität erhältlich waren, wurden als Teil dieser Arbeit Kraftfeld-Parameter für die Simulation der Schichtsilikate am Modell des Na-RUB-18 entwickelt. Hierauf wird ebenso eingegangen.

Im vierten Kapitel wird der Leser mit der Synthese und den grundlegenden Eigenschaften des Schichtsilikats Na-RUB-18 vertraut gemacht. Eine typische Eigenschaft von Schichtsilikaten ist die vergleichsweise schwache Bindung der Moleküle und Kationen der Zwischenschichtbereiche an die Silikatschichten. Dieses bedingt, dass sich bei diesen Materialien temperatur- und druckabhängig vielfache Umwandlungen (Phasenumwandlungen und Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Zwischenschichtbereiche) induzieren lassen. Im fünften Kapitel wird die große Vielfalt an Materialien vorgestellt, die unter Temperatur- bzw. Druckvariation aus dem Na-RUB-18 entstehen.

Aufgrund seines hohen Hydratwasser-Anteils werden die Kristallstruktur und die Dynamik im Na-RUB-18 stark vom Wasser der Zwischenschichtbereiche beeinflusst. Vor den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen waren durch Röntgen-Diffraktionsexperimente jedoch nur die Schweratom-Positionen im Kristall bekannt. Wenngleich dies eine viel genauere Kenntnis des atomaren Aufbaus der Struktur ist, als bei vielen anderen Schichtsilikaten, so ließen sich allein anhand dieser Informationen eine Reihe von Fragen nicht beantworten. Wie bleibt die Kristallinität in den Zwischenschichtbereichen erhalten? Wie lässt sich die Dynamik der Protonen in den Zwischenschichtbereichen verstehen, die spektroskopisch beobachtet wurde [3]? Um Antworten auf diese Fragen geben zu können war es notwendig, die Position der Protonen der Wassermoleküle im Na-RUB-18 zu kennen. In Kapitel 6 werden Experimente vorgestellt, die durchgeführt wurden, um die Proton-Positionen zu bestimmen. Als eine Methode wurde die Neutronen-Pulverdiffraktometrie eingesetzt. Alternativ hierzu wurden Vorschläge für Proton-Positionen durch Kraftfeld- und dichtefunktionaltheoretische Simulationen der Na-RUB-18-Struktur erhalten. Die Resultate der Simulationen werden zum Abschluss des Kapitels untereinander und mit den experimentellen Untersuchungen verglichen, um Schlussfolgerungen auf die Einsatzmöglichkeiten der drei Herangehensweisen bei weiteren Untersuchungen ziehen zu können.

Na-RUB-18 weist ein ungemein interessantes temperaturabhängiges Dynamikverhalten der Protonen in den Zwischenschichtbereichen auf. Nachdem die Proton-Positionen be-

kannt waren, wurde es möglich, die experimentellen Indizien der Dynamikverhaltens zu einem umfassenden Bild zusammenzufügen. Während bei tiefer Temperatur in den Zwischenschichtbereichen des Na-RUB-18 nur lokale Wasserstoffbrücken existieren, bilden sich bei Temperaturen oberhalb von 250 K vermehrt große, eindimensional delokalisierte Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke aus. Die Experimente zum Dynamikverhalten der Protonen im Na-RUB-18 werden im siebten Kapitel der Arbeit besprochen.

Als eine Stärke von Schichtsilikaten wurde bereits ihre hohe Ionenaustauschkapazität erwähnt. Im Ausgangsmaterial der Untersuchungen, dem Na-RUB-18, sind Na^+ -Kationen zum Ladungsausgleich in den Zwischenschichtbereichen angeordnet. Im achten Kapitel der Arbeit werden Experimente vorgestellt, in denen die Na^+ -Kationen gegen andere mono- bzw. bivalente Kationen ausgetauscht wurden, und es wird auf einige grundlegende Eigenschaften der Materialien eingegangen. Wenngleich die Materialien sich im Aufbau der Silikatschichten nicht unterscheiden, so wird durch die veränderte Zusammensetzung der Kationen und Wassermoleküle in den Zwischenschichtbereichen die Struktur und Dynamik in den ionenausgetauschten Materialien stark beeinflusst.

Ein besonders interessantes Material, das durch Ionenaustausch aus Na-RUB-18 synthetisiert werden kann, ist H-RUB-18; beim Ionenaustausch zu diesem Material werden sämtliche Wassermoleküle und Kationen aus den Zwischenschichtbereichen verdrängt. H-RUB-18 weist dabei die für Schichtsilikate typische hohe Stapelfehlordnung im Kristallverbund auf. Die technische Verwertung des H-RUB-18 war durch die Unkenntnis seiner Struktur bisher eingeschränkt. Um dieses zu beheben und um exemplarisch für andere stark fehlgeordnete Materialien eine Methode zu entwickeln, wie die Kristallstruktur in diesen Materialien bestimmt werden kann, wurde die Struktur des H-RUB-18 durch eine Kombination unterschiedlicher Methoden gelöst. Die Strukturlösung wird im neunten Kapitel dieser Arbeit dargestellt.

Kapitel 2

Instrumentelle Techniken

Bei den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden nebeneinander viele unterschiedliche instrumentelle Techniken angewandt. Jede einzelne Technik ermöglicht den Einblick in spezielle Eigenschaften der untersuchten Materialien, so dass sich zusammen ein weitgehend umfassendes Bild ihrer Struktur und Dynamik ergibt. In dem folgenden Kapitel werden die verwendeten Techniken kurz beschrieben und es wird auf die Informationen eingegangen, die hierdurch zugänglich sind. Für weitergehende Informationen wird auf die jeweils angegebenen Literaturstellen verwiesen.

2.1 Bestimmung der Materialzusammensetzung

2.1.1 Differenzthermoanalyse (DTA) / Thermogravimetrie (TG)

Bei der DTA [4] wird die zu untersuchende Substanz und parallel dazu ein inerter Standard langsam erwärmt. Die Temperaturdifferenz zwischen beiden Proben, die aus einer unterschiedlichen Wärmekapazität der Materialien resultiert, wird kontinuierlich durch Thermolemente gemessen. Tritt in der untersuchten Probe bei einer Temperatur ein enthalpisch wirksamer Prozess auf, wie z.B. die Zersetzung oder Verdampfung von Bestandteilen oder auch Phasenumwandlungen durch strukturelle Reorganisation, so ändert sich kurzzeitig die Temperaturdifferenz zwischen der untersuchten Probe und der Referenz. Dieses wird als Signal gemessen. Üblicherweise wird bei DTA-Messungen nicht die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und der Referenz aufgetragen, sondern direkt die Spannungsdifferenz zwischen den Thermolementen an beiden Proben. Diese Darstellung wird auch in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Für die TG [4] werden die untersuchte Probe und ein inerter Standard auf eine feine Waage montiert. Danach werden die Proben langsam erwärmt und wobei kontinuierlich die Massendifferenz zwischen beiden Proben gemessen wird. Verdampfen bei einer bestimmten Temperatur in der untersuchten Probe flüchtige Substanzen oder zersetzen sich organische Bestandteile, so ist dieses als Massenverlust zu erkennen.

In vorgestellten Untersuchungen wurden TG und DTA verwendet, um Phasenumwandlungen in den Materialien zu detektieren. Zudem wurde mit der TG exakt der Wassergehalt (molekulares Wasser und kondensierende Silanolgruppen) der untersuchten Materialien bestimmt. Die Temperatur an der ein Ereignis in der DTA bzw. der TG auftritt, wurde bei den durchgeführten Messungen mit einer Unsicherheit von 5 °C bestimmt. Die Unsicherheit des Massenverlustes einer Probe, der mit der TG gemessen wurde, beträgt bei den durchgeführten Messungen 50 µg.

Die DTA- und TG-Untersuchungen für diese Arbeit wurden an einem STA503 der Firma Bähr-Thermoelemente GmbH durchgeführt, dass die parallele Messung beider Größen erlaubt.

2.1.2 Chemische Elementbestimmung

Möglichkeiten, die chemische Zusammensetzung von Materialien zu bestimmen, sind z.B. die Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) [5] und die Atom-Emissions-Spektroskopie (ICP¹) [6].

Für beide Methoden muss das zu untersuchende Material gelöst werden. Um die silikatischen Materialien, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, zu lösen, mussten sie zunächst nasschemisch aufgeschlossen werden; der Aufschluss war dann wasserlöslich.

Für die AAS wird der gelöste Aufschluss verdampft und Licht, welches charakteristische Absorptionswellenlängen eines in dem Material vermuteten Elements enthält, durch den Dampf geschickt. Die Häufigkeit des Elements ist proportional zur Schwächung der ausgewählten Absorptionsbande des eingestrahnten Lichts.

Bei der ICP wird der gelöste Aufschluss in ein 8000–10000 °C heißes Plasma verdampft. Durch die hohe Temperatur werden Elektronenübergänge in den Atomen angeregt. Die Intensität des emittierten Lichtes einer für ein Element charakteristischen Wellenlänge ist seiner Häufigkeit proportional.

Die relative Ungenauigkeit der durchgeführten Messungen beträgt 4% für die AAS und 5% für die ICP.

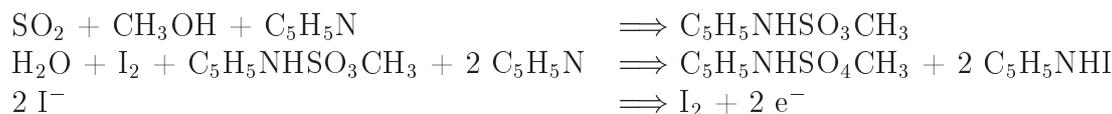
Die in dieser Arbeit verwendeten AAS-Untersuchungen wurden an einem SpectrAA 300 Spektrometer der Firma Varian durchgeführt. Die ICP-Untersuchungen erfolgten an einem PU 7000 Spektrometer der Firma Phillips-Unicam.

2.1.3 Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Bei der Karl-Fischer-Titration (KFT) [7] wird ein Material in einem kontinuierlichen Ar-Strom bis auf 1050 °C erwärmt. Der Gasstrom wird hinter der Probe durch ein Methanol/Pyridin/SO₂/Iod-Gemisch geleitet. Entweicht aus der Probe in diesem Temperaturintervall Wasser, wird Iod zu Iodid reduziert. Das Iodid wird elektrolytisch wieder zu Iod oxidiert und die dabei fließende Ladungsmenge als Signal registriert.

¹engl.: induced coupled plasma

Der Reaktionsmechanismus lautet vereinfacht:



Wasser kann bei Silikaten aus zwei Gründen freigesetzt werden:

1. Es verdampft Wasser, das bereits molekular in dem Material existiert. Das Wasser kann als koordinativ gebundenes Kristallwasser im Material vorliegen oder durch Sorption an die Oberfläche gebunden sein.
2. Je zwei Silanol (SiOH)-Gruppen kondensieren miteinander und setzen dabei ein Molekül Wasser frei

Bei der KFT wird davon ausgegangen, dass bis zu einer Temperatur von 110 °C sämtliches molekulares Wasser des Materials verdampft und die bei höheren Temperaturen freigesetzte Wassermenge durch die Kondensation von Silanol-Gruppen im Material entsteht. Bei der Bestimmung des Wassergehaltes von Materialien nach der Karl-Fischer-Methode existieren selbst bei sorgsamer Arbeit eine Reihe von Fehlerquellen:

- Bei langsamer Erwärmung der Probe oder bei nur sehr schwacher Wasserfreisetzung kann der elektrische Stromfluss zu klein werden, um gemessen zu werden.
- Es ist unwahrscheinlich, dass in einem Material alle Silanol-Gruppen einen Partner finden, um zu kondensieren.
- Die Probenpräparation für die KFT erfolgt unter Normalatmosphäre. Stark hygroskopische Materialien werden in dem Zeitraum bereits Wasser anlagern.

Die beiden ersten Fehlerquellen führen zu einem systematisch zu klein bestimmten Wassergehalt von Materialien, die dritte Fehlerquelle zu einem überschätzten Wassergehalt. Um den systematischen Fehler zu bestimmen, der aus den ersten beiden Fehlerquellen folgt, wurden Materialien mit bekanntem Wassergehalt durch KFT untersucht. Anhand dieser Untersuchungen ist von einer systematischen Unterbestimmung des Wassergehalts um 25–30 % auszugehen. Die Reproduzierbarkeit von Messwerten beträgt dabei 5 % [8]. In der vorliegenden Arbeit wurde die KFT als eine Methode zur Messung des Wassergehalts (molekulares Wasser und Silanolgruppen) in den untersuchten Materialien benutzt. Aufgrund des hohen systematischen Fehlers wurden die Messwerte jedoch mit Vorsicht in den Analysen behandelt.

Die KFT-Untersuchungen für diese Arbeit wurden an Geräten der Firma ABIMED durchgeführt.

2.2 Raster-Elektronen-Mikroskopie

Die Materialien, deren Untersuchung in dieser Arbeit vorgestellt wird, bilden Kristalle von wenigen μm Kantenlänge und sind daher mit lichtmikroskopischen Verfahren schlecht zugänglich. Kristalle dieser Größe lassen sich jedoch gut mit der Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) [9] untersuchen.

Für die REM werden einzelne Kristalle oder ein fein verteiltes Pulver des Materials mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Die derart präparierte Probe wird im Hochvakuum mit einem Elektronenstrahl abgerastert und aus der Reflexion des Elektronenstrahls die Oberflächenstruktur des Materials rekonstruiert.

Die in dieser Arbeit verwendeten Messungen wurden an einem LEO-1530 der Firma LEO durchgeführt. Die maximale laterale Auflösung der Aufnahmen liegt bei diesem Gerät unterhalb von 10 \AA , die maximale Tiefenauflösung unterhalb von 100 \AA .

2.3 Pulverdiffraktometrie

2.3.1 Röntgen-Pulverdiffraktion

Die Röntgen-Diffraktion ist die fundamentale Untersuchungsmethode der Beugungs-Kristallographie [10, 11].

Wird ein Röntgenstrahl auf ein Material geschickt, so wird er an den Elektronen der Atome gebeugt. Neben dem Primärstrahl treten somit Sekundärstrahlen auf. Die Sekundärstrahlen überlagern sich, wobei zwischen den einzelnen Sekundärstrahlen aufgrund der unterschiedlichen Orte, an denen die Beugung stattfindet, Phasenunterschiede existieren. Durch den Phasenunterschied zwischen zwei Sekundärstrahlen können sie sich entweder positiv oder negativ überlagern, das heißt, dass die Intensität des Strahles nach der Überlagerung stärker oder schwächer ist als die Intensität der beiden einzelnen Sekundärstrahlen. Im Grenzfall kann die Intensität des Strahles nach der Überlagerung gleich der Summe der Intensitäten bzw. der Differenz der Intensitäten beider Sekundärstrahlen sein. Sind, wie bei einem Kristall, die Atome in festen, periodischen Abständen zueinander, so überlagern sich die Sekundärstrahlen in speziellen Raumrichtungen ausschließlich konstruktiv. In diesen Raumrichtungen wird eine deutlich höhere Streuintensität gemessen als in den restlichen Raumrichtungen. Man spricht von Beugungsreflexen. Die Streuintensität der einzelnen Beugungsreflexe wird durch die Atomanordnung in der Baueinheit des Kristalls, der Elementarzelle, bestimmt. Es ist daher möglich, aus den gemessenen Intensitäten der Beugungsreflexe die Atomanordnung in der Elementarzelle des Materials zu bestimmen. Bei der Diffraktion überlagern sich die Sekundärstrahlen großer Bereiche des Kristalls. Daher kann aus der gemessenen Streuintensität stets nur ein gemittelttes Bild der Elementarzelle bestimmt werden. Lokale, leichte Abweichungen aus dieser Struktur werden herausgemittelt. Die Abweichungen können sich z.B. durch eine Fehlordnung der Kristallstruktur ergeben. Solches wird bei vielen Materialien beobachtet, die in dieser Arbeit untersucht werden.

Erfolgt die Beugung des Röntgenstrahls nicht an einem Einkristall, sondern an einem Pulver regellos angeordneter kleiner Kristalle, so geht die genaue Richtungsinformation eines Beugungsreflexes verloren. Dieses ist leicht einsichtig, wenn man bedenkt, dass z.B. die Drehung eines Kristalls senkrecht zur Einfallsrichtung des Röntgenstrahls keinen Einfluss auf die Phasenbeziehung der Sekundärstrahlen hat. Anstelle einzelner Reflexe werden bei Kristallpulvern Ringe mit erhöhter Intensität gemessen. Häufig überlagern sich bei zwei zuvor getrennten Reflexen die zugehörigen Streuringe im Pulverdiffraktogramm. Eine Technik, die es ermöglicht, die Reflexintensitäten in Pulverdiffraktogrammen dennoch quantitativ auszuwerten, ist die Rietveld-Methode [12, 13], auf die in Abschnitt 2.3.3 kurz eingegangen wird.

Sind die Kristalle in der Probe bei der Pulverdiffraktometrie nicht zufällig verteilt, sondern in einer Vorzugsrichtung angeordnet, so treten einige Reflexpositionen häufiger auf als andere. Dieser Effekt, Textur genannt, verfälscht das Verhältnis der gemessenen Reflexintensitäten (s. Abb. 2.1). Vorzugsorientierungen treten besonders dann auf, wenn die Morphologie von Kristallen stark vom isotropen Fall abweicht. Bei den Schichtsilikaten, die in dieser Arbeit untersucht werden, ist die Gefahr einer Vorzugsorientierung besonders hoch. Bei der Präparation von Proben für eine Diffraktionsmessung muss daher besonde-

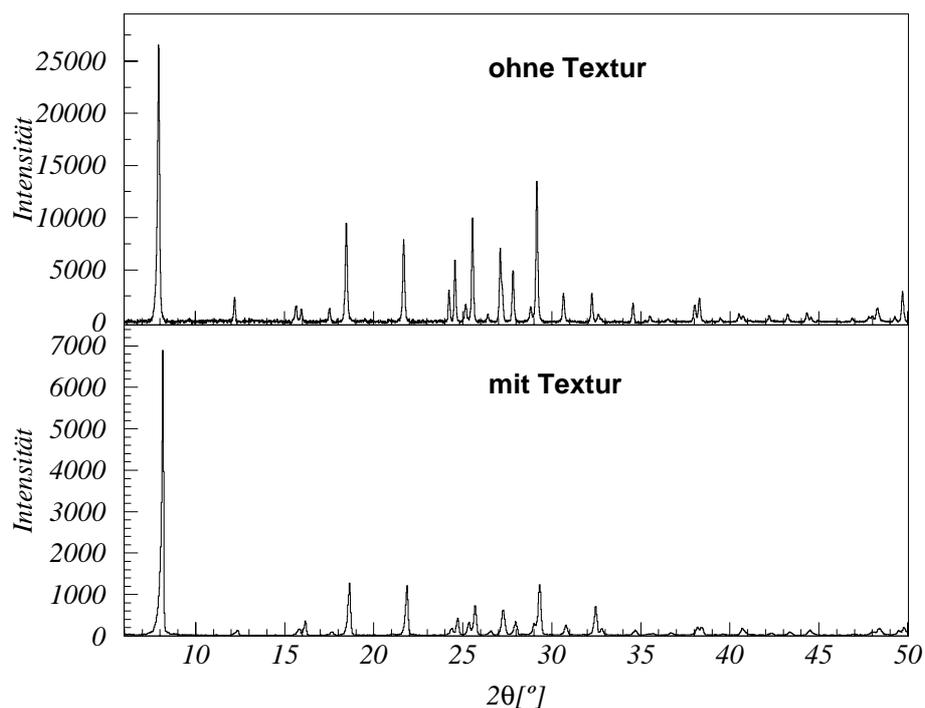


Abbildung 2.1: Gegenüberstellung von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen, die in Debye-Scherrer-Geometrie (ohne Textur) und Bragg-Brentano-Geometrie (mit Textur) aufgenommen wurden.

re Sorgfalt gelten. Der Einfluss unvermeidlicher Reste von Vorzugsorientierung der Probe muss bei der Datenanalyse korrigiert werden.

Die Röntgen-Diffraktionsmessungen für diese Arbeit wurden an drei unterschiedlichen Messaufbauten durchgeführt:

Bragg-Brentano-Geometrie: Für die Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie [10] werden die Proben auf einem Plättchen verteilt. Bei der Messung wird die Probe mit dem Röntgenstrahl angeleuchtet und die Beugungsintensität in Reflexion gemessen. Durch die Art der Präparation der Probe auf dem Plättchen kann es sehr leicht zu einer Vorzugsorientierung innerhalb der Probe kommen. Die Reflexintensitäten der Diffraktogramme, die mit diesem Aufbau gemessen wurden, sind unkorrigiert daher nicht als quantitativ anzusehen.

Die Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie wurden an einem PW 1050 der Firma Philips durchgeführt (s. Tab. 2.1).

Debye-Scherrer-Geometrie: Für die Messung in Debye-Scherrer-Geometrie [10] werden die Proben in ein Kieselglasröhrchen² gefüllt. Bei dieser Präparation ist der Grad der Vorzugsorientierung in der Probe deutlich geringer als bei der Bragg-Brentano-Methode. Bei der Messung wird das Röhrchen mit dem Röntgenstrahl beleuchtet und die Reflexintensität in Transmission gemessen.

Die Messungen in Debye-Scherrer-Geometrie wurden an einem D5000-Diffraktometer der Firma Siemens durchgeführt (s. Tab. 2.1). Die Streuintensität wurde mit einem 6° ortsempfindlichen Detektor gemessen.

²In dieser Arbeit wurden weitgehend Röhrchen mit 300 µm Außendurchmesser verwendet.

	Philips PW 1050	Siemens D 5000
Nutzstrahlung	Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)	Cu K α_1 ($\lambda = 1,540596 \text{ \AA}$)
Monochromatisierung	Ni-Filter	Ge-Einkristall
Detektor	Szintillationszähler	6° Ortsempfindlicher Detektor
Geometrie	Bragg-Brentano	Debye-Scherrer
Mess-Modus	Schrittweise	Schrittweise
Schrittweite [$^{\circ} 2\theta$]	0,02	0,0078 oder 0,0154
Probenträger	Quarzplättchen	Glaskapillare ($\varnothing = 300 \mu\text{m}$)

	Guinier
Nutzstrahlung	Cu K α_1 ($\lambda = 1,540596 \text{ \AA}$)
Monochromatisierung	Quarz-Einkristall
Detektor	Röntgenfilm
Geometrie	Guinier
Mess-Modus	Gleichzeitig
Schrittweite [$^{\circ} 2\theta$]	—
Probenträger	Platinnetz

Tabelle 2.1: Geräteparameter der verwendeten Röntgen-Diffraktometer

Guinier-Geometrie: Für die Messungen in Guinier-Geometrie [10] werden die Proben auf einem feinen Metallgitter verteilt. Bei der Messung wird dieses Gitter mit dem Röntgenstrahl beleuchtet und die Reflexintensität in Transmission gemessen. Die Messungen in Guinier-Geometrie wurden an einer Guinier-Lenné-Heiz-Guinier-Kamera der Firma Nonius durchgeführt (s. Tab. 2.1).

Die Streuintensität wird von den Geräten für die Messung in Bragg-Brentano- und Debye-Scherrer-Geometrie in ein elektronisches Signal konvertiert und digital verarbeitet. Die Messungen an diesen Aufbauten erfolgten seriell vom kleinsten bis zum größten untersuchten Reflexwinkel. Bei den Messungen in Guinier-Geometrie schwärzt der gebeugte Röntgenstrahl einen Röntgenfilm. Der Zusammenhang zwischen der Röntgenintensität an einer Stelle des Films und der Filmschwärzung ist nicht linear. Die quantitative Auswertung der Beugungsintensitäten ist daher deutlich erschwert. Die Beugungsintensitäten werden für die Messungen in Guinier-Geometrie in dieser Arbeit nicht quantitativ ausgewertet. Die Filmschwärzung erfolgt bei den Messungen in Guinier-Geometrie parallel im gesamten Streuwinkelbereich, was z.B. die Untersuchung von zeitabhängigen Prozessen durch die Diffraktion erlaubte. In den Untersuchungen für diese Arbeit wurden Messungen in Guinier-Geometrie daher für die in situ Untersuchung von Phasenübergängen eingesetzt.

Wenn es nicht ausdrücklich anders angegeben ist, so wurden sämtliche Diffraktionsuntersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

2.3.2 Neutronen-Diffraktion

Bei der Neutronen-Diffraktion [14] treten die streuenden Teilchen, die Neutronen, nicht mit den Elektronen der Atome sondern mit den Atomkernen des untersuchten Materials in Wechselwirkung. Dieses führt zu einigen grundlegenden Unterschieden gegenüber der Röntgen-Diffraktion:

- Die „Streulänge“, die als Maß dafür dient, wie stark ein Atom mit dem Neutronenstrahl wechselwirkt, ist nicht proportional zur Ordnungszahl; speziell unterscheiden sich unterschiedliche Isotope des gleichen Elements (z.B. ^1H und ^2H) deutlich in ihren Streulängen.
- Ebenso wie bei der Röntgen-Diffraktion unterscheidet man zwischen zwei Streubeiträgen, einer „kohärenten Streulänge“ und einer „inkohärenten Streulänge“. Während bei der Röntgen-Streuung die inkohärente Streuung oft vernachlässigbar ist, trägt sie bei der Neutronen-Diffraktion immer merklich bei und ist bei einigen Isotopen, z.B. ^1H , der dominierende Beitrag. Das Signal/Rausch-Verhältnis wird durch die Anwesenheit von stark inkohärent streuenden Isotopen in einer Probe deutlich herabgesetzt.
- Das Signal/Rausch-Verhältnis ist in der Neutronen-Diffraktion bei kleinen Winkeln üblicherweise niedriger als bei Röntgen-Diffraktion. Die Streuintensität ist jedoch

nicht winkelabhängig, da die Streuung bei der Neutronen-Diffraktion an den punktförmigen Atomkernen und nicht an den ausgedehnten Elektronenwolken der Atome erfolgt. Somit ist bei hohen Beugungswinkeln das Signal/Rausch-Verhältnis in der Neutronen-Diffraktion in der Regel besser als in der Röntgen-Diffraktion.

In dieser Arbeit wurde die Neutronen-Diffraktion eingesetzt, um gezielt die Positionen von Protonen im Na-RUB-18 zu bestimmen (s. Kap. 6). Dieses wäre mit Hilfe von Röntgen-Diffraktion nicht möglich gewesen.

2.3.3 Rietveld-Methode

Wie in Abschnitt 2.3.1 angeführt, überlagern sich in Pulverdiffraktogrammen häufig mehrere Reflexe. Um die Intensität der einzelnen Reflexe quantitativ auswerten zu können, war es früher notwendig, die Gesamtintensität des überlagerten Signals zu einzelnen Reflexen aufzuteilen. Eine Technik, bei der dieses nicht explizit notwendig ist, ist die Rietveld-Methode [12]. In der Rietveld-Methode wird ein Pulverdiffraktogramm als Überlagerung von Profildfunktionen beschrieben. Die Intensität eines Beugungsreflexes entspricht der integralen Intensität unter dem zugehörigen Profil. Häufig verwendete Profildfunktionen sind Gaußsche Glockenkurven, Lorentz-Linien sowie Pseudo-Voigt-Funktionen. Die Parameter der Profildfunktionen werden zusammen mit den restlichen Parametern verfeinert. Im Prinzip ist es möglich, alternativ zur Verwendung analytischer Funktionen, das Profil eines Reflexes allein aus den Einflüssen des Messaufbaus und der Probe vorherzusagen. Dieser „Fundamental-Parameter Ansatz“ wird in dem Rietveld-Verfeinerungsprogramm *TOPAS* [15] verwendet. Werden die Reflexprofile einzig durch Fundamental-Parameter beschrieben, so ist es möglich, neben der Kristallstruktur des untersuchten Materials gleichzeitig Informationen über z.B. Kristallitgröße oder Spannungen im Kristall aus dem Diffraktogramm zu erhalten.

In der Rietveld-Verfeinerung wird die Kristallstruktur eines Materials verfeinert, indem iterativ die folgende Funktion minimiert wird:

$$\text{SUM} = \sum_{i=1}^N (Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad (2.1)$$

mit

- N $\hat{=}$ Anzahl der Messpunkte
- Y_{io} $\hat{=}$ gemessene Intensität am i ten Messpunkt des Pulverdiffraktogramms
- Y_{ic} $\hat{=}$ aus der Struktur und der Profildfunktion berechnete Gesamtintensität am i ten Messpunkt des Pulverdiffraktogramms

Gleichung 2.1 wird üblicherweise mit der Methode der kleinsten Abstandsquadrate (least square) minimiert. Bei schlechter Datenlage ist jedoch die Methode der größten Wahrscheinlichkeit (maximum likelihood) vorzuziehen. Eine schlechte Datenlage kann unter anderem aus schlechter Kristallinität des untersuchten Materials oder aus geringem Flux

der Strahlenquelle resultieren. Letzteres führte bei den in dieser Arbeit vorgestellten Neutronen-Diffraktionsuntersuchungen zu einem geringen Signal/Rausch-Verhältnis, so dass bei diesen Daten die maximum likelihood-Methode verwendet wurde. Im Programm *TOPAS* wird ein anderer Algorithmus der Minimierung erstmalig eingesetzt: die „nicht-lineare kleinste Abstandsquadrate Methode“ [16, 17]. Sie zeichnet sich durch eine extrem stabile Verfeinerung aus, auch dann wenn das aktuelle Strukturmodell noch deutlich vom Endresultat abweicht.

In Pulverdiffraktogrammen sind im Vergleich zu Einkristalldiffraktogrammen deutlich weniger Informationen enthalten. Um Strukturen erfolgreich zu verfeinern, ist es daher oft wichtig, neben dem Diffraktogramm zusätzliche kristallchemische Informationen zur Struktur in die Verfeinerung mit einzubringen: z.B. beträgt die typische Länge einer Si-O-Bindung 1,6 Å, die Länge einer O-H-Bindung 1 Å. Diese Informationen werden als Abstandsbeschränkung (Restraints) zweier Atome der Struktur in der Verfeinerung vorgegeben, wobei je nach der Stabilität der Verfeinerung kleinere oder größere Abweichungen von den Nominalwerten zugelassen werden.

Der Grad der Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem auf Basis der aktuellen Struktur berechneten Pulverdiffraktogramm wird durch verschiedene Residual (R)-Werte angegeben.

In dieser Arbeit verwendete R-Werte sind:

1.

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P + R}{\sum_{i=1}^N w_i Y_{io}^2}} \quad (2.2)$$

mit

$$\begin{aligned} N &\hat{=} \text{Messpunkte} \\ P &\hat{=} \text{Anzahl verfeinerter Parameter} \\ R &\hat{=} \text{Anzahl an Restraints} \\ w_i &\hat{=} \text{Gewichtungsfaktor} \end{aligned}$$

Der erwartete R-Wert R_{exp} , beruht auf der Zählstatistik und der Anzahl unabhängiger Variablen. Er gibt den für das Diffraktogramm als bestmöglich angenommenen R-Wert an. Der R_{exp} hängt genauso wie der R_{wp} von der Anzahl der Datenpunkte in der Verfeinerung ab. Er wird somit durch eng beieinanderliegende Datenpunkte oder einen großen untersuchten Messbereich beeinflusst, obwohl die Menge der Informationen über die Struktur sich z.B. durch Intensitäten an Stellen des Diffraktogramms nicht ändert, an denen keine Reflexe sind. In dem Programm *TOPAS* werden die Streuintensitäten im gesamten Diffraktogramm berücksichtigt, bei dem Programm *FullProf* wurden nur die Intensitäten im Bereich von 3,5 Halbwertsbreiten um einen Reflex berücksichtigt. Unterschiede zwischen den R-Werten beider Programme erklären sich dadurch.

2.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum_{i=1}^N w_i Y_{io}^2}} \quad (2.3)$$

Der R_{wp} ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Intensitäten zum aktuellen Zeitpunkt.

3.

$$R_{\text{Bragg}} = \sqrt{\frac{\sum_{\text{Reflexe}} |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|}{\sum_{\text{Reflexe}} I_{\text{obs}}}} \quad (2.4)$$

mit

$I_{\text{obs}}, I_{\text{calc}} \hat{=}$ gemessene und berechnete Intensität eines Reflexes

Der R_{Bragg} enthält die größte strukturelle Aussage. Bei ihm wird explizit der integrale Intensitätsunterschied zwischen den gemessenen und den berechneten Reflexen bewertet.

4. Neben den R-Werten ist der χ^2 -Wert

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (2.5)$$

das wohl aussagekräftigste Maß für die Güte der Verfeinerung. Im Idealfall, in dem nur noch statistische Schwankungen für den Unterschied zwischen den gemessenen und den berechneten Daten sorgen, sollte $\chi^2 = 1$ gelten.

2.4 Spektroskopie

In dieser Arbeit werden spektroskopische Untersuchungen eingesetzt, um Informationen über die Nahordnung der Atome und die Dynamik in den Materialien zu erhalten. Die Untersuchungen sind dabei komplementär zu den Diffraktionsuntersuchungen, welche Informationen über die globale Struktur liefern. Wenn es nicht ausdrücklich anders angegeben ist, wurden die Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

2.4.1 Infrarot (IR)-Spektroskopie

In der IR-Spektroskopie [18] wird Licht des infraroten Spektralbereichs auf eine Probe geschickt. Durch Absorption spezifischer Wellenlängen des Lichts können in dem Material der Probe Schwingungen angeregt werden. Die Energieaufnahme ist dabei quantisiert. Das Licht der Energie, die exakt zur Anregung einer Schwingung benötigt wird, wird maximal absorbiert. Die Absorption wird als Signal detektiert.

Am Auftreten eines Signals im Absorptionsspektrum eines Materials kann entschieden werden, ob die zugehörige Schwingung in dem Material existiert oder nicht. Die Energie einer Schwingung ist charakteristisch für die aneinander gebundenen Atome sowie ihre chemische Umgebung. Mit der IR-Spektroskopie werden üblicherweise Streck- (Valenz-) schwingungen von Atom-Atom-Bindungen sowie Beugeschwingungen des Winkels einer Drei-Atom-Bindung untersucht. Zusätzlich zu diesen Grundschrwingungen existieren Kombinationen z.B. von Streck- und Beugeschwingungen sowie Oberschwingungen. Um Oberschwingungen anregen zu können, muss der Potentialverlauf der Schwingung bis zum entsprechenden Energiebereich weitgehend parabolisch sein. Für isolierte Bindungen ist dieses zumindest für die erste Oberschwingung immer erfüllt. Treten die an der Bindung beteiligten Atome jedoch, wie z.B. bei einer O–H-Bindung im Fall von Wasserstoffbrücken, stark in Wechselwirkung mit der Umgebung, so kann der Potentialverlauf dadurch so stark verändert werden, dass keine Oberschwingungen anregbar sind. Im Oberschwingungsbereich lassen sich daher schwach mit der Umgebung wechselwirkende Bindungen gut untersuchen. Im Grundschrwingungsbereich werden die Signale dieser Bindungen leicht von den Signalen stärker wechselwirkender Bindungen überdeckt, da letztere bei gleicher Anzahl ein deutlich stärkeres Signal liefern.

Durch die Wechselwirkung einer Bindung mit der Umgebung verschiebt sich die Resonanzenergie der zugehörigen Valenzschwingung gegenüber der einer isolierten Bindung. Im Fall von Wasserstoffbrücken kommt es zusätzlich zu einer Linienverbreiterung. Anhand der Resonanzverschiebung sind Auskünfte über die Umgebung der beobachteten Bindung möglich.

In den IR-Spektren wird selten das Absorptionssignal eines Materials direkt gegen die Resonanzenergie E aufgetragen. Als Größe für die Abszisse hat sich die „Wellenzahl“ $\bar{\nu}$ in der Einheit cm^{-1} durchgesetzt, die sich gemäß $\bar{\nu} = \frac{E}{hc}$ mit $h = \text{Plancksches Wirkungsquantum}$ und $c = \text{Lichtgeschwindigkeit}$ berechnet.

In den Untersuchungen, die in der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden, wurde die IR-Spektroskopie vornehmlich eingesetzt, um Informationen über die Stärke von Wasserstoffbrücken in den untersuchten Materialien zu erhalten. Weiterhin ließen sich mit der IR-Spektroskopie Phasenumwandlungen anhand charakteristischer Bandenverschiebungen beobachten.

Die IR-Untersuchungen für diese Arbeit wurden an einem Prototyp der Firma Nicolet durchgeführt.

2.4.2 Quasielastische Neutronen-Streuung

Da quasielastische Neutronen-Streuung kaum in den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen verwendet wurde, wird auf eine detaillierte Beschreibung der Technik und Theorie dieser Methode verzichtet. Details können unter [19] nachgelesen werden.

Es ist ausreichend zu wissen, dass in der quasielastischen Neutronen-Streuung der Energietransfer zwischen Neutronen und der untersuchten Probe gemessen wird. Ausreichend energiereiche Neutronen können z.B. Rotationen und Translationen in der Probe anregen. Andererseits können die Neutronen Energie aus angeregten Zuständen der Probe übertragen bekommen.

Das gemessene Spektrum der quasielastischen Streuung setzt sich aus dem Signal elastisch gestreuter Neutronen und dem quasielastisch gestreuter Neutronen zusammen. In Abbildung 2.2 ist ein gemessenes Signal und die zugehörige Anpassung durch zwei Signale dargestellt. Bei einem idealen Messgerät sollte das Signal der elastisch gestreuten Neutronen extrem schmal sein und nur von der Lebensdauer der Zustände im Streuprozess abhängen. Durch die begrenzte Auflösung des Spektrometers wird jedoch ein verbreitertes Signal gemessen. Das zweite Signal entspricht dem der quasielastisch gestreuten Neutronen. Die linke Flanke der Verteilung entspricht einer Energieabgabe, die rechte Flanke einer Energieaufnahme der Neutronen. Erhöht man die Proben temperatur, so verbreitert sich das Signal der quasielastisch gestreuten Neutronen, was darauf zurückzuführen ist, dass energiereichere Zustände angeregt werden können oder aus ihnen Energie auf die Neutronen übertragen wird. Eine plötzliche starke Erhöhung der Linienbreite bei einer Temperatur weist auf eine plötzliche Erweiterung der Anregungsmöglichkeiten in der Probe hin. Speziell führt ein Übergang von lokalen zu weitreichend translatorischen Bewegungen zu einer starken Verbreiterung des gemessenen Signals, da nach der Umwandlung große Energiemengen von den Teilchen aufgenommen werden können. Dieses wird bei der thermisch induzierten Umwandlung des Na-RUB-18 beobachtet (s. Abschn. 5.1.2).

Die quasielastische Neutronen-Streuung wurde am IN5-Spektrometer des ILL (Grenoble, Frankreich) durchgeführt.

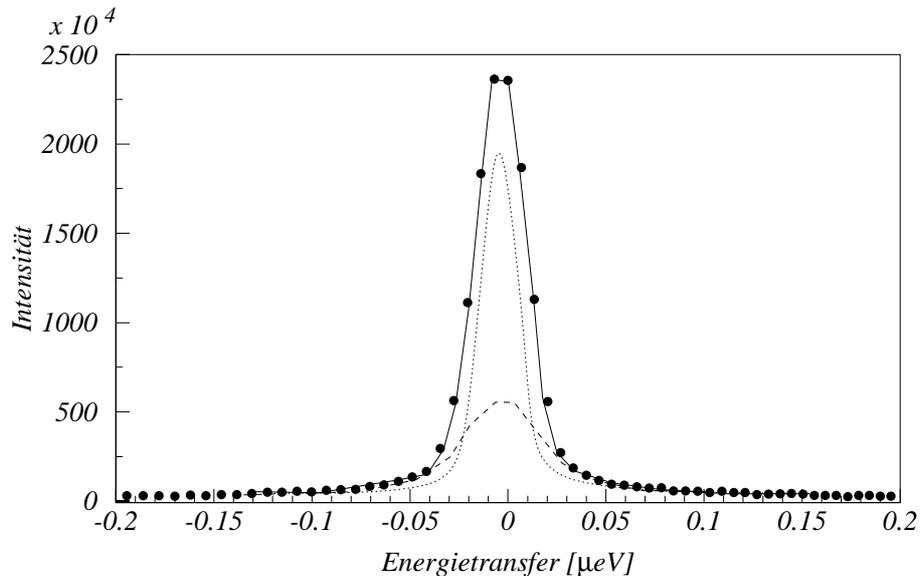


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Zusammensetzung des in quasielastischer Neutronen-Streuung gemessenen Signals (Messpunkte und durchgezogene Linie) aus dem elastisch (gepunktete Linie) und dem quasielastisch (gestrichelte Linie) gestreuten Anteil der Neutronen.

2.4.3 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR³-Spektroskopie ist eine extrem vielseitige [20–22] Methode zur Untersuchung der Nahordnung von Materialien.

Neben der Röntgen-Diffraktion ist sie die bei den Untersuchungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, am häufigsten verwendete analytische Methode. Die Untersuchungen lassen sich dabei auf die beiden Hauptfelder Struktur der Materialien und Dynamik der Materialien aufteilen.

Die NMR-Spektroskopie nutzt aus, dass die Atomkerne vieler Isotope, die in der Natur vorkommen, einen von Null verschiedenen Drehimpuls L haben. Es gilt:

$$|L| = \hbar \cdot \sqrt{I(I+1)} \quad (2.6)$$

mit

$$\begin{aligned} \hbar &\hat{=} \text{Plancksches Wirkungsquantum dividiert durch } 2\pi \\ I &\hat{=} \text{Spinquantenzahl, ein ganzzahliges Vielfaches von } \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Aus dem Drehimpuls und der Ladungsverteilung der Kerne folgt direkt, dass der entsprechende Kern ein magnetisches Moment μ besitzt:

$$\mu = \gamma \cdot L \quad (2.7)$$

Hierbei ist γ das gyromagnetische Verhältnis, eine isotopenabhängige Proportionalitätskonstante zwischen dem Drehimpuls und dem magnetischen Moment eines Kerns.

Es sei nun die z -Richtung eine ausgezeichnete Raumrichtung, dann gilt für die z -Komponente des Drehimpulses L_z :

$$L_z = m \cdot \hbar \quad (2.8)$$

mit

$$m = -I, -I+1 \dots I-1, I$$

Im Normalfall ist die Energie E_m der Kerne mit unterschiedlichen Werten von L_z gleich. Ist jedoch ein Magnetfeld B_0 in z -Richtung angeschaltet, so spalten die entarteten Energieniveaus auf:

$$E_m = -\gamma m \hbar B_0 \quad (2.9)$$

Der Energieunterschied ΔE zweier benachbarter Zustände ist

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_L \quad (2.10)$$

ω_L wird als Larmor-Kreisfrequenz bezeichnet. Im klassischen Bild entspricht ω_L der Präzessionsfrequenz des Magnetisierungsvektors der Atomkerne.

Aufgrund des Energieunterschieds sind in einer Probe unterschiedlich viele Kerne in den

³engl.: nuclear magnetic resonance

unterschiedlichen Zuständen E_m . Die Besetzung der Zustände gehorcht einer Boltzmann-Verteilung:

$$c_m = \frac{e^{-\frac{E_m}{kT}}}{\sum_{m=-I}^{m=I} e^{-\frac{E_m}{kT}}} \quad (2.11)$$

Für einen Kern mit $L = \frac{1}{2}$ ergibt sich daraus eine Magnetisierung M_0 von

$$M_0 = N\gamma\hbar \frac{\frac{1}{2}e^{\frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}} - \frac{1}{2}e^{-\frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}}}{e^{\frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}} - e^{-\frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}}} \quad (2.12)$$

wobei N der Anzahl an Atomkernen des untersuchten Isotops in der Probe entspricht. Bei Raumtemperatur ist der Quotient $\frac{\gamma\hbar B_0}{kT}$ in der Größenordnung von 10^{-5} , so dass M_0 wie folgt vereinfacht werden kann:

$$M_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 B_0}{4kT} \quad (2.13)$$

Die Magnetisierung einer Probe und weiter das gemessene Signal ist also invers proportional zur Temperatur. Dieses Verhalten wird als Curie-Gesetz bezeichnet. Um die Intensität eines Signals vergleichen zu können, die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wird, muss die Temperaturabhängigkeit korrigiert werden.

Werden die Atomkerne in dem Magnetfeld einem elektromagnetischen Wechselfeld, z.B. in x -Richtung ausgesetzt, so tritt der Magnetisierungsvektor der Probe mit dem des elektromagnetischen Feldes in Wechselwirkung. Als Folge wird der Magnetisierungsvektor um einen Winkel Θ aus der z -Achse herausgedreht. Von Interesse sind bei den meisten Experimenten Winkel von $\Theta = 90^\circ$ bzw. 180° , was im ersten Fall einer Drehung des Magnetisierungsvektors in die x, y -Ebene und im zweiten Fall einer Umkehr des Vektors in die $-z$ -Richtung entspricht (s. Abb. 2.3). Der Magnetisierungsvektor präzediert dabei stets mit der Kreisfrequenz ω_L um die z -Achse.

Wird die Kreisfrequenz ω_L in der x, y -Ebene gemessen, so kann anhand von Gleichung 2.10 auf das Isotop geschlossen werden, das die Magnetisierung aufbaut. Experimente, bei denen einfach der Magnetisierungsvektor des untersuchten Kerns in die x, y -Ebene geklappt und danach die Präzession des Magnetisierungsvektors gemessen wird, werden im Folgenden als „Einpuls-Experimente“ bezeichnet. Auf kompliziertere Pulsfolgen, die aus mehreren nacheinander folgenden Hochfrequenzpulsen bestehen, wird später eingegangen. Es ist im Prinzip möglich, anhand der beobachteten Werte von ω_L mit der NMR-Spektroskopie eine Elementaranalyse von Materialien durchzuführen. Insbesondere kann bei quantitativer Analyse der Signalintensität auf Mengenunterschiede eines Isotops in unterschiedlichen Proben geschlossen werden (s. Anhang B); eine Eigenschaft, die in der vorliegenden Arbeit vielfach ausgenutzt wird.

Nachdem die Kernspins durch das elektromagnetische Wechselfeld aus der z -Achse herausgeklappt wurden, richten sie sich durch Wechselwirkung mit der Kernumgebung langsam wieder in z -Richtung aus. Die longitudinale Relaxationszeit T_1 ist ein Maß für die Zeit, die für das Wiederaufrichten der Kernspins benötigt wird. T_1 hängt dabei stark von der Kopplung der Kernspins an ihre Umgebung ab. Bei NMR-Untersuchungen werden üblicherweise die Signale aus vielen nacheinander folgenden Anregungen aufsummiert, um

ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Zwischen zwei Anregungen wird üblicherweise eine Zeit von mehr als $5T_1$ gewartet, damit das untersuchte System wieder in den Ausgangszustand zurückkehren kann. Dieser Zeitraum wird im Folgenden als „Wiederholungszeit“ bezeichnet.

Die Larmorkreisfrequenz eines Isotops ist nicht exakt konstant, sondern ändert sich leicht in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung der Atome. Der Grund dafür ist folgender: das äußere Magnetfeld B_0 induziert in der Elektronenhülle der Atome einen Kreisstrom, der zu einem schwachen, entgegengerichteten Feld führt (Lenzsche Regel). Wenngleich die relative Änderung σ von B_0 in der Größenordnung 10^{-6} ist, lässt sie sich oftmals nachweisen. Somit ist es möglich, Atome des gleichen Isotops in unterschiedlichen chemischen Umgebungen zu unterscheiden. Die Änderung von ω_L gegenüber einem Standardwert hat dabei für einzelne chemische Gruppen typische Werte. Man definiert hierzu die Größe der chemischen Verschiebung δ mit $\delta = \sigma_{\text{Referenz}} - \sigma_{\text{Probe}}$. Die gebräuchliche Einheit von δ ist ppm⁴. In Tabelle 2.2 sind die Referenzsubstanzen aufgelistet, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Ist die Resonanzfrequenz eines Signals im Vergleich zu einem anderen zu höheren Frequenzen hin verschoben ($\hat{=} \Delta\delta > 0$), so spricht man von „Tieffeld-Verschiebung“; ist $\Delta\delta < 0$, wird von „Hochfeld-Verschiebung“ gesprochen.

Die magnetischen Momente der einzelnen Kerne einer Probe sind nicht isoliert, sondern stehen über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in Kontakt. Das Dipol-Feld eines Kerns bewirkt am Ort eines anderen Kerns eine leichte Änderung des dort wirkenden Magnetfelds

⁴engl.: parts per million

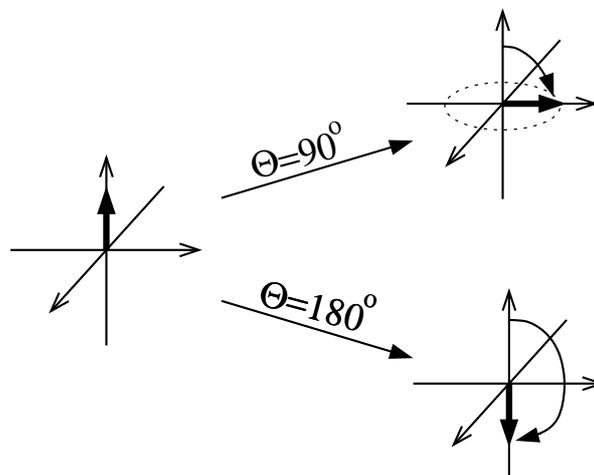


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Orientierung des Magnetisierungsvektors einer Probe vor dem Hochfrequenzpuls und nach dem Einstrahlen eines 90°- bzw. 180°-Pulses.

untersuchter Kern	Referenzsubstanz
^1H	Tetramethylsilan (TMS)
^{13}C	TMS
^{23}Na	NaCl(s)
^{29}Si	TMS

Tabelle 2.2: Referenzsubstanzen für die Kerne, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden

und damit eine Änderung der Resonanzfrequenz. Die Wechselwirkung findet sowohl zwischen Kernen des gleichen Isotops als auch mit Kernen anderer Isotope statt. Bei einer pulverförmigen Probe nimmt der Verbindungsvektor von zwei beispielhaft herausgegriffenen Atomen alle möglichen Orientierungen an. Die Größe der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist von dem Winkel des Verbindungsvektors der Atome zur Richtung der äußeren Magnetfelds abhängig. Für eine spezielle Atomposition wird daher anstelle eines nadelförmigen Signals bei der chemischen Verschiebung δ im NMR-Spektrum eine Verteilung von Resonanzfrequenzen gemessen, die umso breiter ist, je stärker Kerne miteinander wechselwirken. Die Verbreiterung des Signals ist dabei symmetrisch, so dass sich seine chemische Verschiebung nicht ändert.

Ein zweiter Effekt, der zu einer Signalverbreiterung führt, ist die Anisotropie der chemischen Verschiebung. Diese tritt auf, wenn die Abschirmungskonstante σ richtungsabhängig ist. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung führt zu einer asymmetrischen Linienverbreiterung, ohne jedoch den Schwerpunkt des Signals, die chemische Verschiebung, zu verändern.

Eine Methode diese beiden Verbreiterungen rückgängig zu machen, ist die schnelle Rotation der Probe in einem Winkel von $54,7^\circ$ zur Magnetfeldrichtung, die als MAS⁵ bezeichnet wird. Bei einem Verbindungsvektor zweier Atome von $54,7^\circ$ zur Magnetfeldrichtung wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die Anisotropie der chemischen Verschiebung gerade gleich Null. Eine hinreichend schnelle Rotation bewirkt, dass sich alle Verbindungsvektoren im zeitlichen Mittel von einigen Millisekunden, in denen die Datennahme im NMR-Experiment abläuft, zu $54,7^\circ$ ergeben. Bei der NMR-Spektroskopie von Flüssigkeiten ist diese Rotation der Probe nicht notwendig, da sich dort die einzelnen Komponenten thermisch aktiviert bereits schnell genug bewegen. Im Fall, dass die Rotationsfrequenz ν_{Rotation} der Probe nicht groß genug ist, werden neben dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ Signale im Abstand von $\pm n \cdot \nu_{\text{Rotation}}$ ($n \hat{=}$ natürliche Zahl) gemessen (s. Abb. 2.4), sogenannte Seitenbanden.

Haben Atomkerne einen Spin $S > \frac{1}{2}$, so kommt es nicht nur zu einer Wechselwirkung der Kerne mit dem äußeren Magnetfeld, sondern zusätzlich auch mit dem Gradienten des elektrischen Feldes am Kernort. Diese sogenannte Quadrupol-Wechselwirkung kann in Abhängigkeit vom untersuchten Kern und dem lokalen Gradienten des elektrischen Feldes zu sehr starken, allgemein nicht symmetrischen Signalverbreiterungen führen. Diese Linienverbreiterung verschwindet jedoch, wenn aufgrund symmetrischer Umgebung des betrachteten Kerns kein resultierender elektrischer Feldgradient existiert. In dieser Arbeit wird die aus der Quadrupol-Wechselwirkung resultierende Linienverbreiterung eingesetzt, um eine Aussage über die Art der Koordination von Na^+ -Kationen zu treffen, die in einigen untersuchten Materialien vorliegen.

Nachdem bisher die Grundlagen der MAS NMR-Spektroskopie erklärt wurden, werden in den folgenden Unterpunkten einige spezielle Techniken besprochen, die für Experimente in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden:

⁵engl.: magic angle spinning

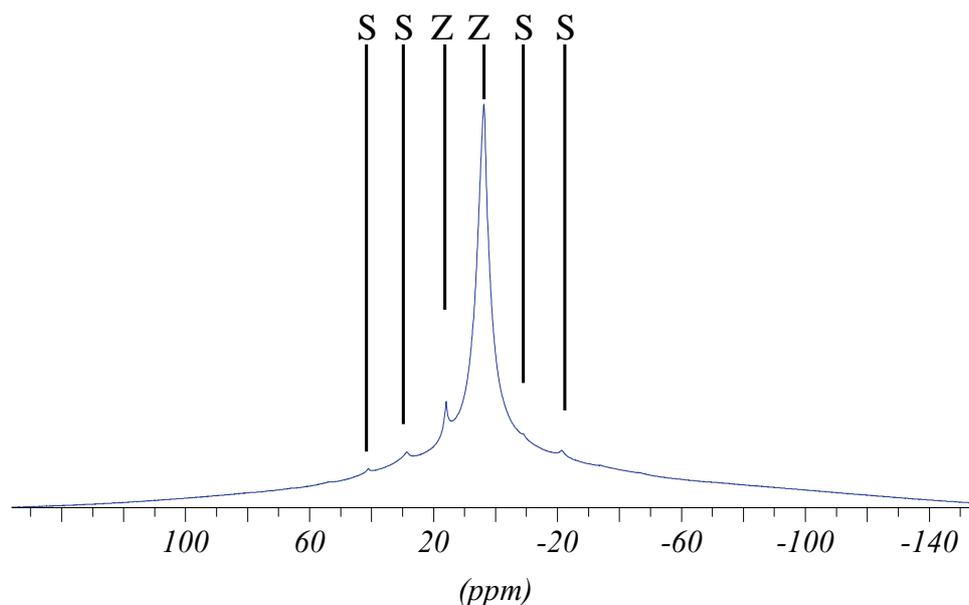


Abbildung 2.4: ^1H MAS NMR-Spektrum: Neben den Zentralbanden Z der Signale ist auf jeder Seite noch ein Paar an Rotationsseitenbanden S zu erkennen.

Kreuzpolarisations (CP)-Experimente

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Kernen als ein Grund für die Breite von Signalen angegeben, sie war dort nicht erwünscht. Bei manchen Experimenten wird jedoch gerade diese Wechselwirkung ausgenutzt:

1. Aufgrund unterschiedlich großer Werte von γ werden, unabhängig von der Häufigkeit eines Isotops, unterschiedlich starke Signale gemessen (s. Formel 2.13). Hieraus ergibt sich ein Einsatzbereich der Kreuzpolarisation (CP)⁶. Sie wird verwendet, um gezielt Magnetisierung von einem Kern mit großem γ , z.B. ^1H , auf einen Kern mit kleinem γ , z.B. ^{29}Si , zu übertragen. Häufig wird hierdurch ein deutlich stärkeres Signal des zweiten Kerns gemessen als bei direkter Anregung. Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Pulsfolge für ein CP-Experiment. Für den S-Kern ist zusätzlich der Aufbau und Abfall der Magnetisierung dargestellt. Dem Anregungspuls im Kanal des I-Kerns folgt ein als Kontaktzeit t_{CP} bezeichneter Zeitraum, in dem Magnetisierung durch Flip-Flop-Mechanismen vom Kern I auf den Kern S übertragen wird. Damit der Magnetisierungstransfer zwischen den beiden unterschiedlichen Isotopen erfolgt, muss der Energieunterschied ΔE zwischen zwei Spinorientierungszuständen für beide Isotope gleich sein, was als Hartmann-Hahn-Beziehung bezeichnet wird. In Abbildung 2.5 ist zu erkennen, dass in der Kontaktzeit t_{CP} Hochfrequenzimpulse, die die Hartmann-Hahn-Bedingung erfüllen, für beide Kerne eingestrahlt werden. Für den Fall, dass beide Isotope den Spin $\frac{1}{2}$ haben, gilt für die eingestrahlteten Hoch-

⁶engl.: cross-polarization

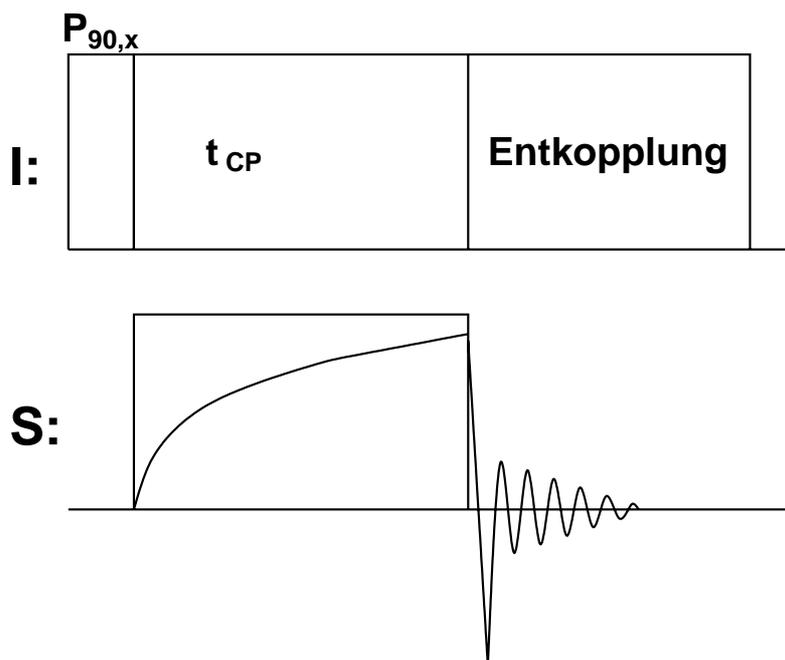


Abbildung 2.5: Pulsschema eines CP-Experiments; dem Anregungspuls $P_{90,x}$ auf die I-Kerne folgt eine Zeit t_{CP} , in der die Magnetisierung von den I-Kernen auf die S-Kerne übertragen wird. Danach wird das angehäuften Signal im S-Kanal gemessen. Während der Messung des Signals wird üblicherweise ein Entkopplungspuls auf die I-Kerne eingestrahlt. Dieser unterdrückt die dipolare Wechselwirkung zwischen den I- und S-Kernen und reduziert damit die Halbwertsbreite der Signale im S-Spektrum.

frequenzwellen:

$$\begin{aligned}
 \Delta E_I &= \Delta E_S \\
 \Leftrightarrow \omega_I &= \omega_S \\
 \Leftrightarrow \frac{B_I}{\gamma_I} &= \frac{B_S}{\gamma_S} + n \cdot \omega_{\text{rot}}
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

mit

- ω_{rot} $\hat{=}$ Rotationsfrequenz bei der MAS NMR
- n $\hat{=}$ ganze Zahl
- $\Delta E_I, \Delta E_S$ $\hat{=}$ Energieunterschied zwischen zwei Spin-Zuständen im Isotop I und S
- ω_I, ω_S $\hat{=}$ Larmor-Kreisfrequenz für den Kern I und S
- B_I, B_S $\hat{=}$ durch das elektrische Wechselfeld wirkendes Magnetfeld für die Kerne I und S

Nach der Zeit t_{CP} wird das Signal im S-Kanal gemessen. Während der Messzeit wird ein Entkopplungspuls auf den I-Kern eingestrahlt. Dieser unterdrückt die dipolare

Wechselwirkung zwischen I und S und reduziert dadurch die Halbwertsbreite der Signale im Spektrum des S-Kerns.

Die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung hängt über r^{-3} vom Abstand r der Kerne ab. Das Signal von Kernen des Typs S, die näher an Kernen des Typs I sind, ist aus diesem Grund bei gleicher Häufigkeit der Positionen stärker. Zudem tritt das Signal bei kürzeren t_{CP} -Zeiten auf. Die Intensität der Signale in CP-Experimenten lässt aus diesem Grund keine quantitativen Rückschlüsse auf die Besetzung unterschiedlicher Positionen des S-Kerns zu.

Die in dieser Arbeit vorgestellten CP MAS-Experimente nutzen diese Eigenschaft der Signalverstärkung und der Abstandsabhängigkeit der t_{CP} -Zeit aus.

2. Die Abstandsabhängigkeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann genutzt werden, um gezielt festzustellen, ob zwei Kerne in der Probe benachbart vorkommen oder nicht. Im Prinzip kann aus der Abhängigkeit der Signalintensität von t_{CP} der Abstand der Kerne berechnet werden.

2-dimensionale Austauschspektroskopie

Auf die Theorie der 2D-Spektroskopie soll an dieser Stelle nicht genauer eingegangen werden. Sie kann z.B. unter [21, 22] nachgelesen werden. Für den kundigen Leser ist in Abbildung 2.6 die in dieser Arbeit verwendete Pulsfolge für homonukleare 2D- ^1H - ^1H -Austauschspektroskopie dargestellt.

Für die Analyse bringt die 2D-Austauschspektroskopie gegenüber der 1D-Spektroskopie die Information, Kerne welcher chemischen Verschiebung miteinander in Wechselwirkung stehen. Es ist dabei möglich, homonuklear die Signale eines Isotops zu korrelieren, oder heteronuklear die Signale eines Isotops (z.B. ^1H) mit denen eines anderen (z.B. ^{29}Si). Im 1D-Experiment ist im Unterschied hierzu nur die Summe aller Wechselwirkungen messbar. Das Resultat des Austauschexperiments ist eine 2D-Matrix, in der die beiden Achsen die chemische Verschiebung der Kerne bezeichnen von denen und zu denen Magnetisierung übertragen wird (s. Abb. 2.7). Stehen Kerne unterschiedlicher chemischer Verschiebungen in Wechselwirkung, so ist am Kreuzungspunkt der Achsenkreuzen ein Signal zu erkennen. Die Informationen der 2D-Austauschspektroskopie erlauben Aussagen über chemischen Austausch oder einen Austausch von Spinzuständen (Spindiffusion) im untersuchten Material. Dieses ist der Aspekt, unter dem die 2D-Austauschspektroskopie in den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten verwendet wird. Durch die „Mischungszeit“, die der Kontaktzeit im CP-Experiment entspricht, kann der Zeitbereich festgelegt werden, in dem Spindiffusion und chemischer Austausch untersucht werden sollen. Die Mischungszeiten liegen üblicherweise im Bereich zwischen 1 ms für schnellen Austausch und 500 ms für extrem langsame Prozesse des chemischen Austauschs.

Relaxationszeit-Bestimmung

Bei NMR-Messungen unterscheidet man zwei unterschiedliche Relaxationszeiten [20, 22]:

1. Kurze Zeit nachdem die Magnetisierung durch den Anregungspuls in die x, y -Ebene

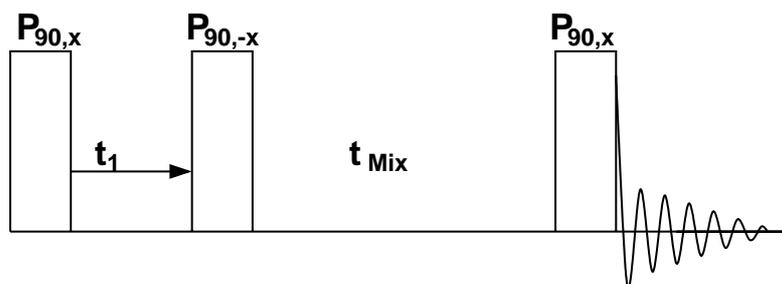


Abbildung 2.6: Pulsschema eines 2D- ^1H - ^1H -Austauschexperiments: Dem Anregungspuls $P_{90,x}$ folgt eine innerhalb des Experiments inkrementierte Zeit t_1 , die nach einer Fourier-Transformation für die Signalaufspaltung in der zweiten Achse sorgt. Nach einem weiteren 90° -Puls, mit dem der eigentliche Austausch gestartet wird, folgt die Zeit t_{Mix} , in welcher chemischer Austausch bzw. Spindiffusion stattfinden. Durch den dritten 90° -Puls wird die Signalauslese gestartet.

geklappt wurde, ist kein Signal mehr zu messen. Diese Relaxationszeit T_2 wird als transversale Relaxationszeit bezeichnet. Für sie sind unterschiedliche Gründe verantwortlich. Die wichtigsten Gründe sind folgende:

- Probeninhomogenität: Durch die Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkungen zwischen den Kernen (s.o.) präzedieren alle Kerne mit individuellen Larmorfrequenzen; der am Ende des Anregungspulses scharf gebündelte Ma-

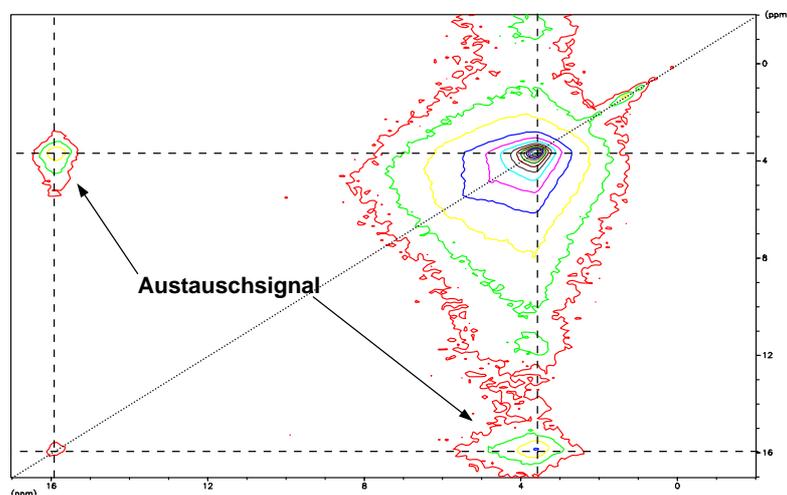


Abbildung 2.7: Beispiel für ein 2D- ^1H - ^1H -Austauschspektrum. Zur besseren Verdeutlichung wurden Parallelen zu den beiden Koordinatenachsen und eine Diagonale eingezeichnet. Ohne Austausch liegen alle Signale auf der Diagonalen des Spektrums. Es ist zu erkennen, dass an zwei Stellen Austauschsignale auftreten.

netisierungsvektor „fächert“ immer weiter auf.

- Magnetfeldinhomogenität: Das Magnetfeld B_0 ist im Bereich der Probe nicht exakt homogen, so dass ansonsten gleiche Kerne leicht unterschiedliche Larmorkreisfrequenzen erhalten. Durch das unterschiedlich große ω_L bei der Präzession fächert der ursprünglich gebündelte Magnetisierungsvektor auf.

2. Nach der Anregung ist das Spinsystem im Probenmaterial nicht mehr im thermischen Gleichgewicht. Durch Wechselwirkung der Kernspins mit dem Gitter relaxiert das Spin-System, bis der Magnetisierungsvektor wieder in z-Richtung zeigt. Im einfachsten Fall gehorcht dieser Prozess einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, wobei die charakteristische Zeitkonstante, die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 , wie folgt definiert ist:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.15)$$

mit

- M_0 Magnetisierung des Spinsystems im Ausgangszustand
- M_z Magnetisierung des Spinsystems zu einem Zeitpunkt nach der Anregung

Zu der Relaxation kommt es durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung der einzelnen Kernspins mit fluktuierenden Magnetfeldern im Gitter. Diese fluktuierenden Magnetfelder (magnetisches Rauschen) entstehen, durch Rotations- und Translationsbewegungen. Es ist somit leicht verständlich, dass die T_1 -Zeit eines Kerns primär von zwei Faktoren abhängt:

- vom Ausmaß der Bewegungsmöglichkeit
- von der Temperatur

Anhand der Bewegungsmöglichkeit kann die Mobilität unterschiedlicher Gitter verglichen werden. Die Temperaturabhängigkeit kommt dadurch zustande, dass bei höheren Temperaturen schnellere Bewegungen angeregt werden.

Die Auswirkung beider Einflüsse auf T_1 lässt sich anhand ihrer Temperaturabhängigkeit trennen. Während die einfache, thermisch bedingte Verringerung von T_1 zu einem Gradienten $\frac{dT_1}{dT}$ im gesamten Temperaturbereich führt, tritt die Änderung von T_1 durch eine Änderung der Bewegungsfreiheit der Protonen nur in einem umgrenzten Temperaturbereich auf.

In den T_1 -Untersuchungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, ist gerade dieser 2. Term von Interesse. Durch auffallend starke Änderungen von T_1 mit der Temperatur war es so möglich, Änderungen der Dynamik festzustellen.

Eine Möglichkeit, T_1 zu bestimmen, ist die Methode der „inversion recovery“. Die Schemazeichnung eines möglichen Pulsprogramms ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Zu Beginn jedes Telexperiments wird die Magnetisierung der Probe durch einen 180° -Puls umgekehrt: $M_z(t=0) = -M_0$. Nach unterschiedlich langen Zeiten t wird die Magnetisierung der Probe durch einen 90° -Puls in die x, y -Ebene geklappt und gemessen. Die Abhängigkeit der Signalintensität von t ergibt nach Gleichung 2.15:

$$M(t) = M_0 \cdot (1 - 2 \cdot e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.16)$$

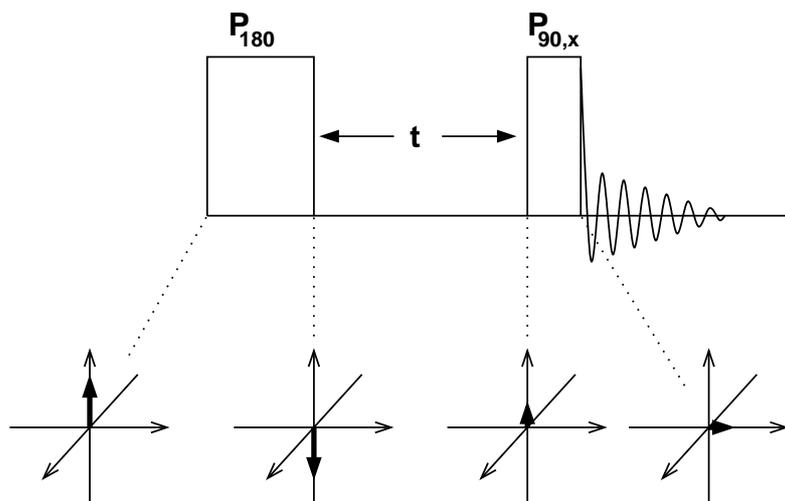


Abbildung 2.8: Schema eines Pulsprogramms zur T_1 -Zeit-Bestimmung (inversion recovery): Zu Beginn wird die Magnetisierung des Systems durch einen 180° -Puls negiert. Dem Puls folgt eine Zeit t , in der sich die Magnetisierung teilweise wieder in z -Richtung ausrichtet. Die Messung der Magnetisierung des Systems nach der Zeit t wird durch den 90° -Puls gestartet. Unterhalb des Pulsprogramms ist schematisch die Orientierung des Magnetisierungsvektors der Probe dargestellt.

Quantitative Elementbestimmung

In der vorliegenden Arbeit wird die NMR-Spektroskopie häufig eingesetzt, um den Wassergehalt und die Kationenzusammensetzung von Materialien zu bestimmen. Als Referenzsubstanz mit angenommener bekannter Zusammensetzung wurde Na-RUB-18, $\text{Na}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8] \times 32 \text{H}_2\text{O}$ benutzt. Zur quantitativen Elementbestimmung der untersuchten Materialien waren im allgemeinen Fall folgende Messungen notwendig:

1. Messung der ^{23}Na -Spektren des Na-RUB-18 und des Materials unbekannter Zusammensetzung.
2. Messung des ^1H -Spektren des Na-RUB-18 und des Materials unbekannter Zusammensetzung
3. Messung der Masse an Probe des Na-RUB-18 und des Materials unbekannter Zusammensetzung, die für die NMR-Messung eingesetzt wurden.

Auf Basis der Messungen war es möglich, für sämtliche Materialien, die sich vom Na-RUB-18 ableiten, den Gehalt an molekularem Wasser sowie die Zusammensetzung der ladungskompensierenden Kationen zu bestimmen. Da die notwendige Berechnung etwas umfangreich ist, ist sie nicht an dieser Stelle, sondern in Anhang B dargestellt. Bei der Berechnung ist es notwendig einige Annahmen zu machen:

1. Die chemische Zusammensetzung der Silikatschichten $[\text{Si}_8\text{O}_{16}(\text{O})_2]$ ändert sich nicht.
2. In der Referenzsubstanz Na-RUB-18 sind, wie stöchiometrisch gefordert, 32 Wassermoleküle und 8 Na^+ -Kationen pro Elementarzelle.

Um dieses zu überprüfen, wurde der Gesamtwassergehalt des Ausgangsmaterials durch TG bestimmt (s. Abb. 5.2). Es wurden bis zu einer Temperatur von 1000°C insgesamt $34,9 \pm 0,2$ Wassermoleküle aus dem Na-RUB-18 freigesetzt. Nominell sollten 32 Wassermoleküle des molekularen Wassers der Zwischenschichtbereiche und vier Wassermoleküle durch Kondensation von Silanolgruppen freigesetzt werden. Eine vollständige Kondensation aller Silanolgruppen ist jedoch äußerst unwahrscheinlich. Insofern stimmt die gemessene Wassermenge in der TG mit der stöchiometrischen Vorgabe gut überein. Der Na-Gehalt des Na-RUB-18 konnte durch chemische Analytik mittels AAS verifiziert werden.

Es scheint, dass beide Annahmen gerechtfertigt sind und sich somit die NMR-Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung der Elementzusammensetzung einsetzen lässt.

Kapitel 3

Grundlage der Simulationsrechnungen an Schichtsilikaten des RUB-18-Typs

Bei vielen in dieser Arbeit angesprochenen Fragestellungen wurden Na-RUB-18 und andere Materialien des RUB-18-Typs durch Simulationsrechnungen beschrieben. Dabei wurden zwei unterschiedliche Simulationsmethoden verwendet: Kraftfeld-Simulationen und dichtefunktionaltheoretische Berechnungen. Die Methodik sowie die Vor- und Nachteile beider Herangehensweisen werden in den folgenden Abschnitten dargestellt. Die Problemstellungen, bei denen Simulationsrechnungen in dieser Arbeit angewendet wurden, finden sich in den Kapiteln 6 und 7.

Werden die Eigenschaften von Schichtsilikaten experimentell untersucht, so treten häufig Probleme auf, die aus ihren spezifischen Eigenschaften resultieren. Zum Beispiel ist es für die Analyse vieler Eigenschaften notwendig, den strukturellen Aufbau der Materialien zu kennen. Dieser ist jedoch oft allein auf der Basis experimenteller Untersuchungen nicht zu bestimmen (s. Kap. 9), da die Kristallinität der Materialien unzureichend ist. Und selbst in den Fällen, in denen die Kristallstruktur eines Materials bekannt ist, ist die Deutung ihres Dynamik-Verhaltens meist nur auf Indizien gestützt, da sich der molekulare Ablauf nur in den seltensten Fällen direkt aus Experimenten erschließen lässt. In diesen Fällen, in denen die experimentellen Methoden an ihre Grenzen stoßen, ist es möglich, unter Zuhilfenahme von Simulationsrechnungen zusätzlich wichtige Informationen zu erhalten. Weiterhin bietet sich die Anwendung von Simulationsrechnungen bei Problemstellungen an, bei denen es praktisch unmöglich ist, alle interessanten Eigenschaften eines Materials durch Experimente zu bestimmen. Gründe dafür können z.B. sein, dass die Experimente zu teuer sind, zu lange dauern oder sich mit dem aktuell zur Verfügung stehenden Know-how gar nicht durchführen lassen.

In Simulationsrechnungen wird ein System von Atomen auf der Basis theoretischer Überlegungen modelliert. Üblicherweise werden dabei vereinfachende Näherungen des tatsächlichen Verhaltens benutzt, um in akzeptabler Zeit zu einem Ergebnis der Rechnungen zu kommen. Die Ansätze der Simulationsrechnungen unterscheiden sich in dem Kompromiss zwischen der Genauigkeit der berechneten Resultate und der aufgewendeten Zeit. Eine Bewertung, ob die Genauigkeit einer Methode für die Beantwortung einer bestimmten Fragestellung ausreichend ist, lässt sich oft durch den Vergleich mit experimentellen

Resultaten treffen. So können sich Experiment und Simulation gegenseitig ergänzen.

3.1 Kraftfeld-Simulationen

Bei Kraftfeld-Simulationen [23] werden die Atome eines Systems als starre, punktförmige Objekte angenommen, die miteinander wechselwirken. Hierbei wird allgemein zwischen bindenden Wechselwirkungen, die in der Natur kovalenten Bindungen entsprechen, und nicht-bindenden Wechselwirkungen unterschieden. Nicht-bindende Wechselwirkungen sind van-der-Waals- und Coulomb-Wechselwirkungen. Die bindenden Wechselwirkungen werden bei dem Kraftfeld-Ansatz durch einfache analytische Funktionen, wie z.B. Federpotentiale, angenähert. Obwohl diese Annahme nur eine grobe Näherung an die tatsächlichen Zustände darstellt, lassen sich bereits viele Fragestellungen beantworten. Die vereinfachte Beschreibung hat zur Folge, dass Kraftfeld-Simulationen deutlich schneller zu einem Ergebnis kommen, als aufwendigere Methoden, wie z.B. die quantenmechanischen Simulationen. Hierin liegt die Stärke dieser Simulationsmethode.

Die Energie eines Systems ist in Simulationsrechnungen die entscheidende Größe. Aus ihr wird das weitere Verhalten des Systems berechnet: z.B. wird ein System versuchen, alle Bindungslängen und -winkel so zu relaxieren, dass seine Gesamtenergie minimal wird. Die Gesamtenergie berechnet sich als Summe aller Wechselwirkungsenergien. Die Berechnung der Energiebeiträge aus den bindenden Wechselwirkungen ist unproblematisch, da hierbei jedes Atom nur mit sehr wenigen anderen Atomen wechselwirkt: z.B. berechnet sich der Beitrag E_{Bindung} aller Bindungen zur Gesamtenergie gemäß:

$$E_{\text{Bindung}} = \sum_{\text{Bindungen}} k \cdot (b - b_0)$$

Hierbei sind b und b_0 die aktuelle bzw. nominelle Länge der Bindung zweier Atome und k eine Proportionalitätskonstante. Coulomb- und van-der-Waals-Wechselwirkungen sind langreichweitig. Das führt dazu, dass jedes Atom im simulierten System im Prinzip mit allen anderen Atomen in Wechselwirkung tritt. Insbesondere ist die Größe beider Felder an den Grenzen des Systems bei weitem nicht vernachlässigbar. Häufig ist man jedoch nicht an den Eigenschaften einer isolierten kleinen Einheit interessiert, die in den Simulationen berechnet wird. Vielmehr soll das beschriebene System als Ausschnitt aus einem größeren Ganzen exemplarisch untersucht werden; ein Beispiel wäre eine Elementarzelle aus einem Kristall. An den Grenzen des Systems tritt durch die fehlenden Wechselwirkungspartner eine Verfälschung gegenüber der Natur auf. Um diesen Fehler zu beheben, wurde die Methode der „periodischen Randbedingungen“ eingeführt. Bei der Berechnung wird das System in allen drei Raumrichtungen virtuell periodisch fortgesetzt (s. Abb. 3.1). Die Atome in den virtuellen Einheiten bewegen sich dabei als Kopien der Originale. Durch die periodischen Randbedingungen können die langreichweitigen Wechselwirkungen der Atome des Systems über die eigentlichen Grenzen hinaus berechnet werden, die Abbrucheffekte werden behoben. Die Stärke der Wechselwirkung eines Atoms über die langreichweitigen Wechselwirkungen nimmt mit der Entfernung ab. In der Praxis wird daher nicht die Wechselwirkung eines Atoms mit sämtlichen anderen Atomen aller virtuellen Systeme

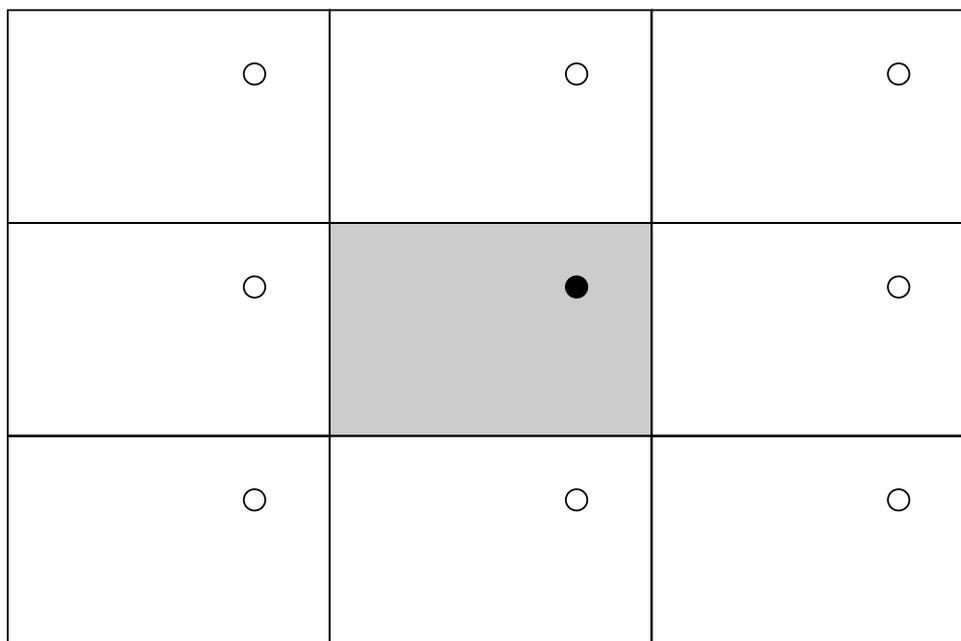


Abbildung 3.1: 2D-Darstellung der Anordnung von virtuellen Abbildern um das simulierte System durch die Technik der periodischen Randbedingungen.

me berechnet, was auch gar nicht möglich wäre, sondern es wird nur die Wechselwirkung mit Atomen berücksichtigt, die weniger als ein Maximalabstand „Cutoff-Radius“ entfernt sind. Durch die Wahl des Cutoff-Radius ist es möglich zwischen der Genauigkeit und der Geschwindigkeit der Simulation abzuwägen. Eine Technik, die Genauigkeit der Simulation bei konstantem Cutoff-Radius zu erhöhen, ist die Ewald-Summation [24]. Hierbei wird der Verlauf der langreichweitigen Wechselwirkungen mit einer schnell mit dem Radius abfallenden Funktion $\Phi(\vec{r})$ multipliziert. Die Wechselwirkungen werden dadurch bei kürzeren Abständen vernachlässigbar. Der Anteil der Wechselwirkungsenergie, der durch die Multiplikation mit der stark abfallende Funktion nicht berücksichtigt wird, wird als zweiter, nach einer Fourier-Transformation ebenso schnell konvergierender Term $(1 - \Phi(\vec{r}))$ hinzusummiert. Die Genauigkeit, mit der die Summation durchgeführt wird, bestimmt entscheidend die Genauigkeit der Simulation. Bei einer Ewald-Summation mit einem Cutoff-Radius von $9,5 \text{ \AA}$ und einer Rechengenauigkeit von $e^{-6} \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ wird der Energiebeitrag der langreichweitigen Wechselwirkungen nahezu fehlerfrei berechnet [25]. Eine weitere Verbesserung der Beschreibung der langreichweitigen Wechselwirkungen ist dann möglich, wenn bei der Ewald-Summation zusätzlich mögliche Dipolmomente berücksichtigt werden, die sich in dem simulierten System aufbauen.

In der Natur bestehen Atome im Unterschied zur Annahme bei der Kraftfeld-Simulation aus Atomkernen und Elektronen. Wird eine Ladung in die Nähe dieser Atome gebracht, so bilden sich durch die Verschiebung der Elektronen Dipolmomente aus, die das elektrische Feld der Ladung abschirmen. Dadurch fällt das elektrische Feld einer Ladung in Materialien schneller ab als im Vakuum. Die Abschwächung wird durch die spezielle Dielektrizitätskonstante ϵ_r ausgedrückt. In Simulationen wird die Auswirkung der Pola-

risierung von Atomen oft nicht berücksichtigt und ϵ_r gleich Eins gesetzt. In Systemen, die Atome mit stark polarisierbaren Elektronenwolken enthalten, kann sich hierdurch ein Fehler ergeben.

Die bindenden Wechselwirkungen (z.B. Bindungslänge, Bindungswinkel) sowie die nicht-bindenden Wechselwirkungen sind für die Atome unterschiedlicher Elemente verschieden. Zudem unterscheiden sie sich für Atome des gleichen Elements in Abhängigkeit der chemischen Umgebung. Zum Beispiel sind die Bindungswinkel in dreibindigem und vierbindigem Kohlenstoff deutlich verschieden. Um die Qualität einer Kraftfeld-Simulation zu erhöhen, müssen daher für alle Elemente individuelle Kraftfeldparameter entwickelt werden, z.T. zusätzlich nach unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Elemente unterteilt. Die Parameter werden dabei so gewählt, dass z.B. die Bindungslängen und -winkel, die für einen Atomtyp (z.B. einen dreibindigen Kohlenstoff) in Kraftfeld-Simulationen berechnet werden, möglichst gut mit denen übereinstimmen, die in Experimenten gemessen oder in quantenmechanischen ab initio Berechnungen erhalten wurden. Wenn mit den Kraftfeld-Parametern die bekannten experimentellen Größen nachvollzogen werden können, ist zu hoffen, dass auch unbekannte Eigenschaften der Systeme vertrauenswürdig simuliert werden. Kraftfeld-Parameter eines Atomtyps können weiterhin ohne großen Aufwand für die Simulation anderer Systeme benutzt werden, die diesen Atomtyp enthalten. Für Systeme, die entweder rein durch bindende Wechselwirkungen oder hauptsächlich durch nicht-bindende Wechselwirkungen bestimmt werden, existieren erprobte Sammlungen von Kraftfeld-Parametern. Die Parameter wurden jedoch weitgehend für ihren Anwendungsbereich entwickelt und sind für Systeme, in denen bindende und nicht-bindende Wechselwirkungen gleichermaßen das Verhalten bestimmen, wie es z.B. bei Schichtsilikaten zutrifft, nicht zufriedenstellend einsetzbar. Um die Materialien der RUB-18-Typs durch Kraftfeld-Simulationen beschreiben zu können, war es somit notwendig Kraftfeld-Parameter für diesen Typ von Materialien zu entwickeln. In Abschnitt 3.1.3 wird die Entwicklung und Überprüfung von Kraftfeld-Parametern ausgehend vom Na-RUB-18 beschrieben. Die Herangehensweise kann dabei gut auf andere Stoffklassen übertragen werden. Für die Stoffklasse der Schichtsilikate sind die entwickelten Parameter wahrscheinlich über die Materialien des RUB-18-Typs hinaus anwendbar, wobei ggf. kleinere Anpassungen vorzunehmen sind.

Abschließend ist eine Einschränkung aller Kraftfeld-Simulationen zu erwähnen: In dem untersuchten Prozess dürfen sich keine neuen Bindungen zwischen Atomen ausbilden oder lösen. Solche Prozesse können grundsätzlich nicht simuliert werden.

Die Simulation eines Systems erfolgt üblicherweise auf eine von zwei Methoden: Geometrie-Optimierung oder Molekular-Dynamik (MD)-Simulation.

3.1.1 Geometrie-Optimierung

Bei der Geometrie-Optimierung wird ein System bei 0 K simuliert. Bei dieser Methode wird neben der Gesamtenergie

$$E = \sum_{i=1}^N E_i(\vec{r}) \quad (3.1)$$

mit

- E $\hat{=}$ Gesamtenergie des Systems
- E_i $\hat{=}$ Beitrag einer Wechselwirkungsenergie (z.B. der Coulomb-Energie) zur Gesamtenergie
- \vec{r} $\hat{=}$ Vektor mit allen Koordinaten der Atome des Systems
- N $\hat{=}$ Gesamtzahl der Teilenergien

die Änderung

$$\frac{\delta E}{\delta r_i} \quad (3.2)$$

der Gesamtenergie bei der Änderung einer Koordinate r_i berechnet. Entlang dieser Gradienten wird die Energie des Systems minimiert. Zur Minimierung wurden neben der einfachen Methode, dem stärksten Gradienten zu folgen, eine Reihe verfeinerter Techniken entwickelt, wie z.B. die Methode der konjugierten Gradienten [26] oder das Newton-Raphson-Verfahren [17, 26, 27].

Das Ergebnis der Geometrie-Optimierung kann durch einige Effekte verfälscht werden: Bei der Minimierung ist es möglich in einem lokalen Minimum zu verharren und nicht das globale Minimum zu finden. Weiterhin kann der Vergleich mit experimentellen Resultaten verfälscht werden, wenn sich das untersuchte System bei tiefen Temperaturen deutlich von dem Zustand bei der Temperatur unterscheidet, bei der die Experimente durchgeführt wurden, z.B. durch eine Phasenumwandlung.

3.1.2 MD-Simulation

Im Unterschied zur oben beschriebenen Geometrie-Optimierung wird bei der MD-Simulation ein System bei endlichen Temperaturen simuliert. Jedes Atom des Systems wird dazu zusätzlich zu den Raumkoordinaten durch einen Geschwindigkeitsvektor beschrieben. Die Bewegung der Atome lässt sich durch die Lösung der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichungen für das gesamte System berechnen:

$$\vec{F}_i = m_i \cdot \vec{a}_i(t) \quad (3.3)$$

mit

- \vec{F}_i $\hat{=}$ Kraft, die auf das Atom i wirkt
- m_i $\hat{=}$ Masse des Atoms i
- \vec{a}_i $\hat{=}$ resultierende Beschleunigung des Atoms i

\vec{F}_i berechnet sich aus dem Gradienten der Energiehyperfläche:

$$\vec{F}_i = \frac{\delta E}{\delta \vec{r}_i} \quad (3.4)$$

Die Kräfte und daraus resultierend die Änderung der Geschwindigkeit \vec{v}_i der Atome werden in kurzen Abständen in der Größenordnung von Femtosekunden berechnet. Zwischen zwei Berechnungen wird die Bewegung der Atome als gradlinig gleichförmig angenommen. Der hierdurch auftretende Fehler ist bei ausreichend kleinen Zeitschritten vernachlässigbar. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten, die zeitliche Entwicklung eines Systems, eine Trajektorie, zu berechnen. In dieser Arbeit wurde die Verlet-Geschwindigkeits-Methode [28] verwendet, bei der sich der Ort \vec{r}_i , die Geschwindigkeit \vec{v}_i und die Beschleunigung \vec{a}_i eines Atoms i wie folgt berechnen:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2 \cdot \vec{a}_i(t)}{2} \quad (3.5)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \cdot \Delta t [\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + \Delta t)] \quad (3.6)$$

$$\vec{a}_i(t + \Delta t) = \frac{\vec{F}_i(t + \Delta t)}{m} \quad (3.7)$$

mit

$t \hat{=}$ beliebiger Zeitpunkt in der Simulation

$\Delta t \hat{=}$ Zeitschritt bei der Simulation

Es ist leicht einzusehen, dass MD-Simulationen deutlich zeitaufwendiger sind, als Geometrie-Optimierungen. Eine durch MD-Simulationen beschriebene Struktur hat jedoch eher Ähnlichkeit mit derjenigen, die bei endlichen Temperaturen in Experimenten untersucht wird. Zudem wird durch die thermische Energie der Atome verhindert, dass das System in einem physikalisch nicht sinnvollen energetischen Nebenminimum gefangen bleibt.

Um die Temperatur des Systems im Mittel auf dem gewünschten Wert zu halten, müssen Korrekturen vorgenommen werden. In den für diese Arbeit durchgeführten Simulationen wurde die Temperatur des Systems, definiert durch die kinetische Energie der Atome, durch direkte Geschwindigkeitsskalierung korrigiert:

$$\left(\frac{v_{\text{neu}}}{v_{\text{alt}}} \right)^2 = \frac{T_{\text{nominell}}}{T_{\text{aktuell}}} \quad (3.8)$$

mit

$v_{\text{alt}}, v_{\text{neu}} \hat{=}$ Betrag der Geschwindigkeiten vor bzw. nach der Korrektur
 $T_{\text{nominell}}, T_{\text{aktuell}} \hat{=}$ Nominaltemperatur und aktuelle Temperatur des Systems

Die Korrektur erfolgte, wenn T_{aktuell} um mehr als 10 K von T_{nominell} abwich.

Bei einigen Simulationen wurde das Verhalten von Systemen unter erhöhtem Druck berechnet. Die Kontrolle des Drucks erfolgte nach der Methode von Parinello und Rahman [29].

3.1.3 Simulationsmethodik und Parameter

Die Kraftfeld-Simulationsrechnungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden mit dem Programmpaket *InsightII* [30] vorgenommen.

Als System wurde, wenn nicht anders erwähnt, eine Elementarzelle der Materialien simuliert, die durch periodische Randbedingungen zu einem Kristall erweitert wurde. Die langreichweitigen Wechselwirkungen (Coulomb und van-der-Waals) wurden durch die Ewald-Summation mit einer Rechengenauigkeit von e^{-6} kcal·mol⁻¹ und einem Cutoff-Radius von 9,5 Å berechnet. Mögliche Auswirkungen eines Dipolmoments, das sich in dem Kristall aufbaut, wurden bei der Ewald-Summation berücksichtigt. Die spezielle Dielektrizitätskonstante wurde für die Simulation bei $\epsilon_r = 1$ belassen. Experimentelle Simulationen, bei denen ϵ_r variiert wurde, erbrachten keine besseren Resultate.

Die Kraftfeld-Parameter wurden ausgehend von dem „constant valence force field“ (CVFF)-Kraftfeld entwickelt, das im *InsightII* Programm vorhanden ist. Die potentielle Energie E eines Systems wird im CVFF-Kraftfeld wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_b D[1 - e^{-\alpha(b-b_0)}] + \sum_{\Theta} H_{\Theta}(\Theta - \Theta_0)^2 + \sum_{\Phi} H_{\Phi}[1 + s \cos(n\Phi)] + \sum_{\chi} H_{\chi}\chi^2 \\
 & + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{\Theta} \sum_{\Theta'} F_{\Theta\Theta'}(\Theta - \Theta_0)(\Theta' - \Theta'_0) \\
 & + \sum_b \sum_{\Theta} F_{b\Theta}(b - b_0)(\Theta - \Theta_0) + \sum_{\phi} \sum_{\Theta} \sum_{\Theta'} F_{\Phi\Theta\Theta'} \cos \Phi(\Theta - \Theta_0)(\Theta' - \Theta'_0) \\
 & + \sum_{\chi} \sum_{\chi'} F_{\chi\chi'}\chi\chi' + \sum \tau \left[\left(\frac{r^*}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right] + \sum \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

mit

b, b_0	$\hat{=}$ aktuelle / nominelle Länge einer Atom-Atom-Bindung
Θ, Θ_0	$\hat{=}$ aktueller / nomineller Winkel einer Drei-Atom-Bindung
Φ	$\hat{=}$ Torsionswinkel einer Vier-Atom-Bindung
χ	$\hat{=}$ Torsionswinkel einer out-of-plane Verschiebung
$D, \alpha, H_{\Theta}, H_{\Phi}, s, H_{\chi}$	$\hat{=}$ Kraftfeld-Parameter der Terme
$F_{bb'}, F_{\Theta\Theta'}, F_{b\Theta}, F_{\Phi\Theta\Theta'}, F_{\chi\chi'}$	zur Beschreibung der bindenen Wechselwirkungen
r_{ij}	$\hat{=}$ Abstand der Atome i und j
q_i, q_j	$\hat{=}$ Partialladung der Atome i und j
τ, r^*	$\hat{=}$ Kraftfeld-Parameter der Terme zur Beschreibung der nicht-bindenden Wechselwirkungen
ϵ	$\hat{=}$ Dielektrizitätskonstante

Das CVFF-Kraftfeld ist ursprünglich für die Simulation von Peptiden und Nukleinsäuren entwickelt worden. Für diese Stoffklassen stehen sehr viele experimentelle Daten zur Verfügung. Daher ist es möglich, für viele der vorkommenden Atomspezies neben den Termen, die zur Beschreibung von Bindungen, Winkeln usw. benötigt werden, auch Kreuzterme zu berücksichtigen, z.B. die Auswirkung einer Winkeländerung auf eine Bindungslänge. Die Kreuzterme treten in Gleichung 3.9 in den Termen 5–9 auf. Bei der von mir vorgenommenen Parametrisierung der Kraftfeld-Parameter für die Schichtsilikate der RUB-18-Familie

standen an experimentellen Daten nur die Atomkoordinaten der Kristallstruktur des Na-RUB-18 sowie die Elastizitätsmodule des Na-RUB-18 (s. Abschn. 5.2) zur Verfügung. Das sind nicht ausreichend Messdaten, um die Kreuzterme sinnvoll zu parametrisieren. Die Parameter der Terme 5–9 wurden daher in den Simulationen auf Null gesetzt. Die Terme selber ließen sich nicht explizit aus dem Kraftfeld entfernen.

Vor Beginn der Simulationen wurde die Partiaalladungsverteilung im Na-RUB-18 mit dem Kraftfeld-Simulationsprogramm GULP [31] berechnet. Die mit dem Programm berechnete Partiaalladungsverteilung ließ sich nicht direkt in die Partiaalladungen übernehmen, die in dem Coulomb-Term der Kraftfeld-Parameter auftreten (s. Formel 3.9); sie waren allesamt zu groß, um bei der Simulation die Struktur des Na-RUB-18 zu reproduzieren. Nachdem der Betrag aller Ladungen herunterskaliert war, konnten sie als Startwerte verwendet werden.

Im Na-RUB-18 existieren für die Atome der Elemente, ausgenommen den Na^+ -Kationen, mehrere kristallographisch und chemisch unterschiedliche Positionen [32]. Um den Na-RUB-18-Kristall ausreichend zu beschreiben, ist es notwendig, diese Unterschiede durch unterschiedliche Atomtypen in der Simulation zu berücksichtigen, wenn auch z.T. unterschiedliche Atomtypen in Teilen ihrer Kraftfeld-Parameter übereinstimmen (s. Anhang A). An Atomtypen wurden ausgewählt:

sz	$\hat{=}$ Q^4 Silizium-Atome
szoh	$\hat{=}$ Q^3 Silizium-Atome
oz	$\hat{=}$ Sauerstoffe, die Q^3 und Q^3 bzw. Q^4 und Q^4 Silizium-Atome miteinander verbinden
ozc	$\hat{=}$ Sauerstoffe, die Q^3 und Q^4 Silizium-Atome miteinander verbinden
ozh	$\hat{=}$ Sauerstoffe, die zu Silanolgruppen gehören
o*	$\hat{=}$ Sauerstoff der Wasser-Moleküle
hb	$\hat{=}$ Wasserstoffe in der Mitte der Drei-Zentren-Bindung an den Silanolgruppen des Na-RUB-18
h*	$\hat{=}$ Wasserstoffe der Wasser-Moleküle
na	$\hat{=}$ Na^+ -Kationen

In Abbildung 3.2 sind die unterschiedlichen Atomtypen in einer Darstellung der Kristallstruktur des Na-RUB-18 kenntlich gemacht. Die Atomtypen sz, szoh, oz, ozh und ozc bilden das Silikatgerüst. Die Atomtypen o* und h* bilden das molekulare Wasser der Zwischengitterbereiche. Eine Ausnahmestellung nimmt der Atomtyp hb des Protons an den Silanolgruppen ein. In ^{17}O und ^{29}Si NMR-Spektren sind die Silanol-Sauerstoffe bzw. die Q^3 Silizium-Atome nicht unterscheidbar [3, 33]. Dieses deutet darauf hin, dass die Silanol-Protonen nicht explizit an eines der beiden Silanol-Sauerstoffe gebunden sind, sondern in der Mitte einer Drei-Zentren-Bindung liegen. Eine quantenmechanische Berechnung der Na-RUB-18-Kristallstruktur sowie das Ergebnis der Strukturbestimmung des Na-RUB-18 anhand von Neutronen-Diffraktionsdaten stützen diese Annahme (s. Kap. 6). Wird der speziellen Position des hb-Atoms nicht Rechnung getragen, sondern die Protonen in der Simulation an eines der beiden benachbarten Silanol-Sauerstoffe gebunden, kann die Struktur des Na-RUB-18 nicht reproduziert werden. In Abbildung 3.3 ist die so berechne-

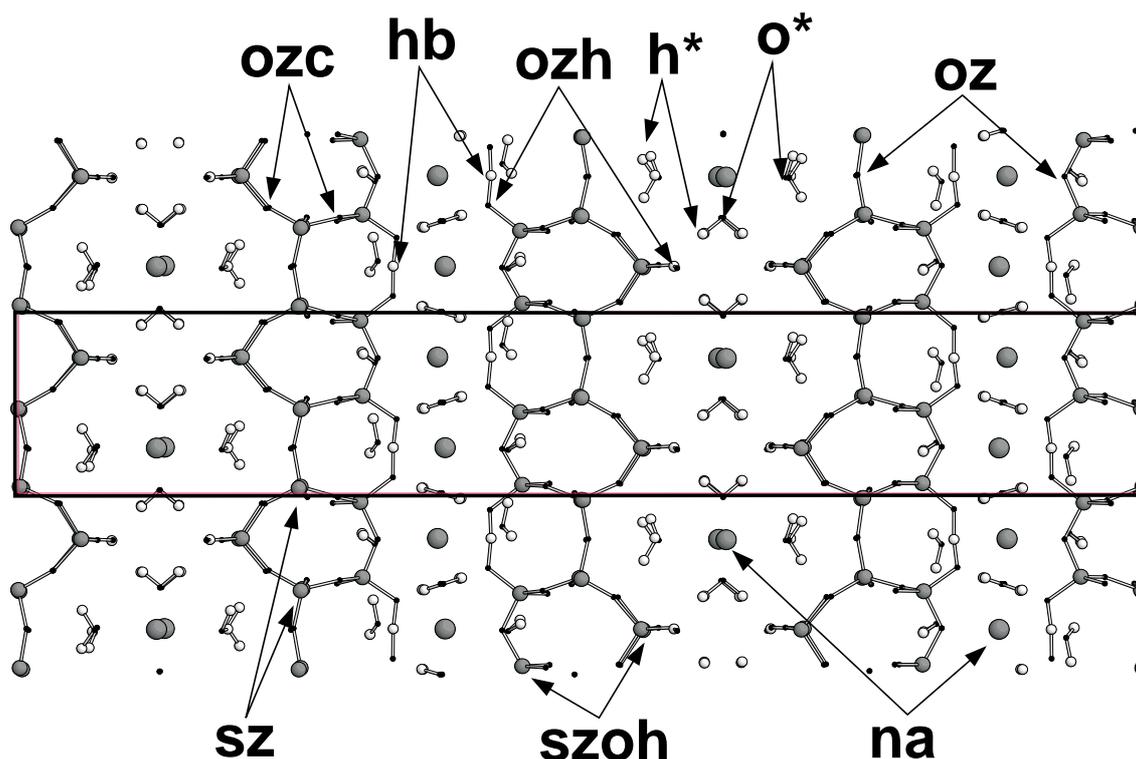


Abbildung 3.2: Veranschaulichung der unterschiedlichen Atomtypen, die in der Kraftfeld-Simulation verwendet wurden, an charakteristischen Positionen der Na-RUB-18-Kristallstruktur.

te Struktur derjenigen gegenübergestellt, die durch die Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde [32]. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass bei der Röntgenstrukturbestimmung die Position der Protonen im Na-RUB-18-Kristall nicht ermittelt werden konnte. Abbildung 3.3/b enthält daher nur die Schweratom-Positionen.

Um die Na-RUB-18-Struktur hinreichend zu beschreiben, wurden die hb-Atome aus der festen Bindung an die ozh-Sauerstoffe gelöst. Anstelle dessen wurden sie über eine Abstandsbeschränkung (Restraint) in der Form eines Federpotentials ($V = k(d - d_0)^2$, mit d, d_0 als aktuellem und nominellem Abstand und der Federkonstanten k) an beide benachbarten ozh-Sauerstoffe gebunden. Der Wert von d_0 und k wurde zusammen mit den Kraftfeld-Parametern der Atomtypen verfeinert, um die experimentellen Daten des Na-RUB-18 ideal zu reproduzieren.

Die Simulationen wurden, wenn nicht anders erwähnt, als MD-Simulationen durchgeführt. Gegenüber den Geometrie-Optimierungen haben MD-Simulationen für die Schichtsilikate des RUB-18-Typs einige entscheidende Vorteile:

1. In Abschnitt 5.1.2 wird gezeigt, dass Na-RUB-18 bei ca. 160 K einen Phasenübergang zum β -Na-RUB-18 vollzieht. Diese Phase, deren Struktur bislang unbekannt ist, sollte bei einer Geometrie-Optimierung als Ergebnis resultieren.

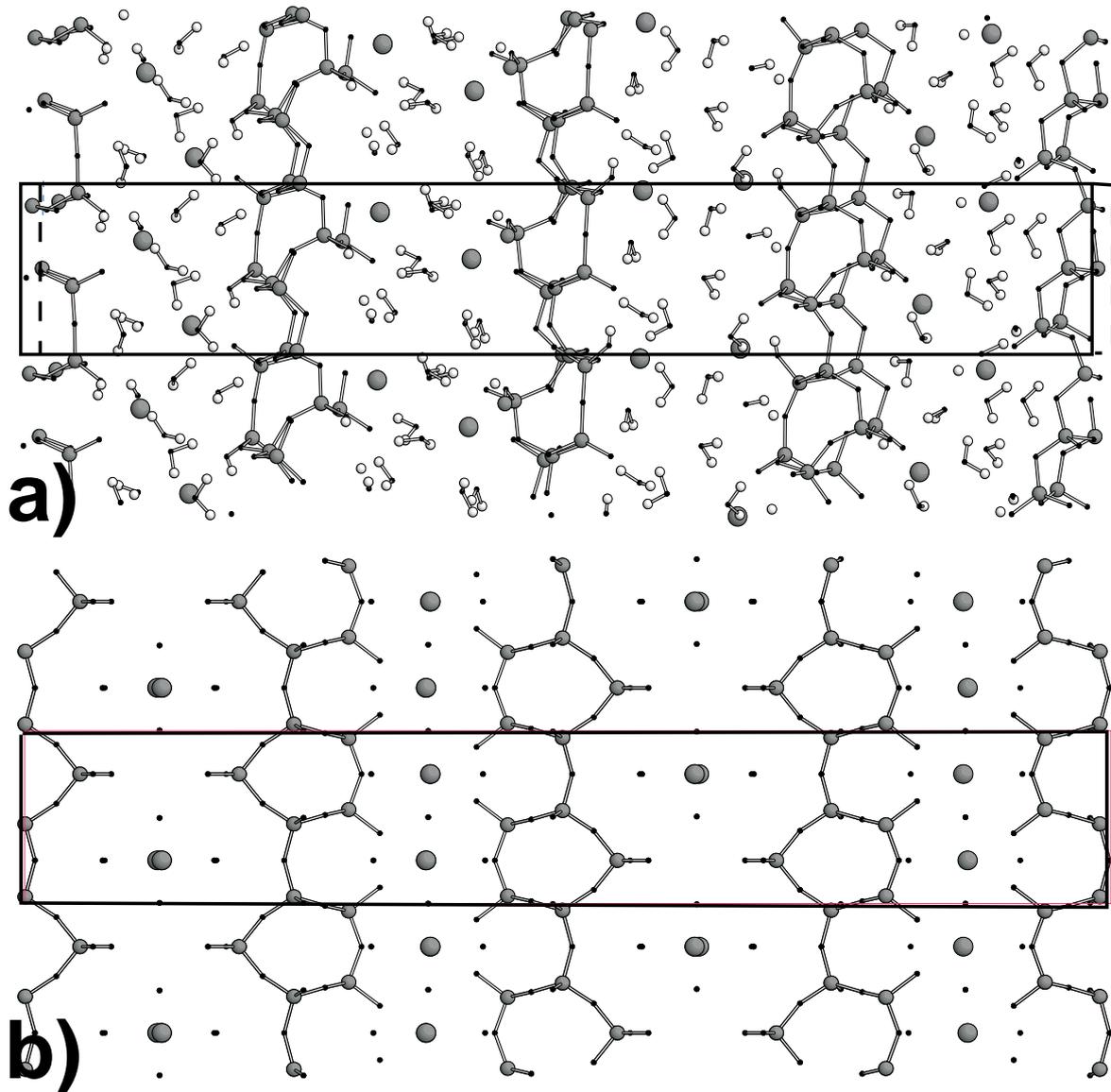


Abbildung 3.3: **a:** Struktur des Na-RUB-18, die simuliert wird, wenn die Silanol-Protonen hb wahlweise an einen der Silanol-Sauerstoffe ozh gebunden werden.

b: Struktur der Na-RUB-18, die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde [32].

Es ist zu erkennen, dass das experimentelle Resultat nicht nachvollzogen werden kann.

2. Der hohe Wassergehalt des Na-RUB-18 stellt einen weiteren Grund für die MD-Simulation dar. Das molekulare Wasser hat bei Raumtemperatur, bei der die Diffraktionsdaten für die Strukturanalyse gemessen wurden, eine hohe Dynamik. Der Einfluss der Dynamik wird bei der Geometrie-Optimierung nicht berücksichtigt.

Bei der Entwicklung der Kraftfeld-Parameter wurden die MD-Simulationen an Systemen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck durchgeführt. Die Gitterparameter der Elementarzelle konnten frei variieren. Randeffekte, die durch ein fixiertes Gitter auftreten würden, werden so vermieden.

Die MD-Simulationen wurden in zwei Teile aufgesplittet:

1. 0,2 ps Simulation bei 0,2 fs Schrittweite; in diesem Abschnitt äquilibrierte System weitgehend.
2. 20 ps Simulation bei 0,1 fs Schrittweite; in diesem Abschnitt wurden die Daten zur Analyse gesammelt. Hierzu wurde alle 50 fs Simulationszeit die aktuelle Struktur (Frame) gespeichert.

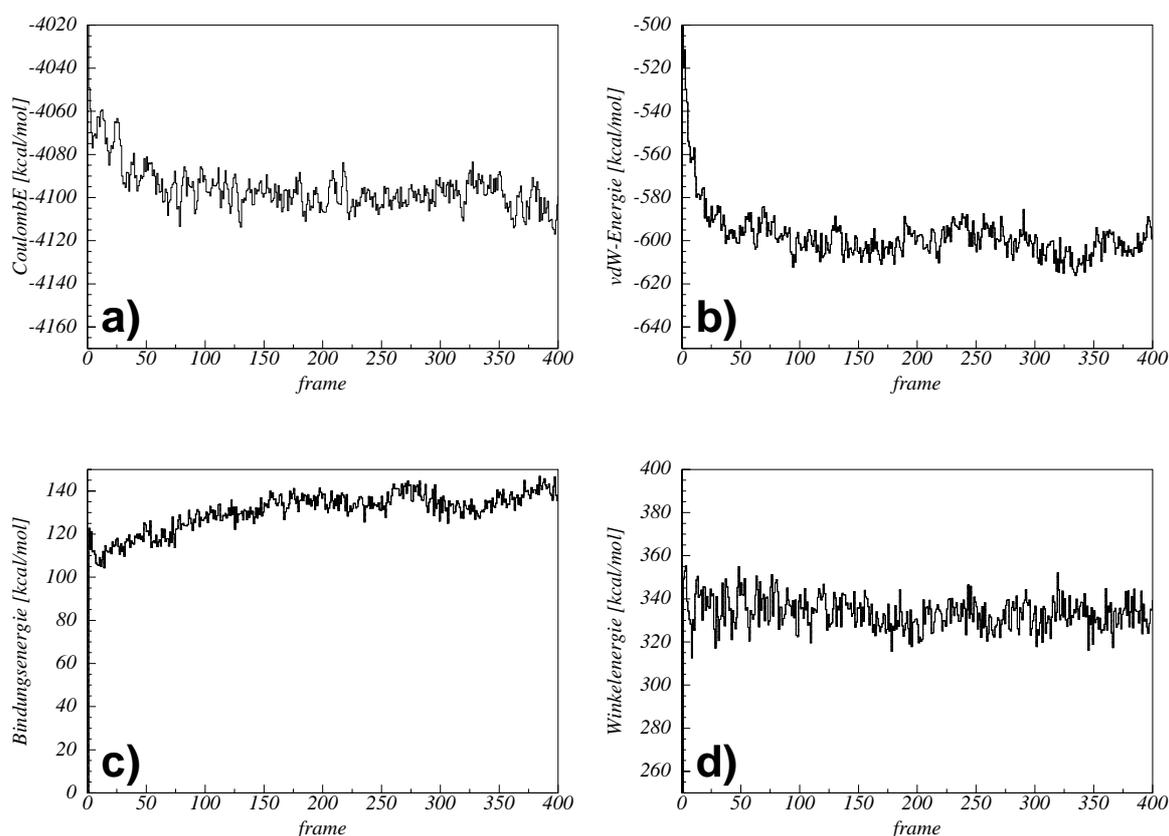


Abbildung 3.4: Darstellung des typischen Verlaufs von Energiebeiträgen während einer Simulation: Coulomb-Energie (a), van-der-Waals-Energie (b), Bindungsenergie (c), Energie des Winkelterms (d)

Abbildung 3.4 zeigt eine typische Abhängigkeit bindender und nicht-bindender Energieanteile von der simulierten Zeit. Für die Auswertung wurde jeweils der Bereich der Simulationen gewählt, in dem die Energiebeiträge äquilibriert waren. Es wurde angenommen, dass in diesem Teil der Simulationen die Struktur insgesamt äquilibriert war. Bei den Energieverläufen in Abbildung 3.4 würde der Teil der Simulation ab dem 100sten gespeicherten Frame, was 500 fs Simulationszeit im zweiten Simulationsabschnitt entspricht, benutzt. Bei der Entwicklung der Kraftfeld-Parameter wurde jeweils die über den ausgewerteten Simulationszeitraum gemittelte Struktur berechnet. Die Atomabstände und Bindungswinkel der gemittelten Struktur wurden mit der auf Basis von Röntgen-Diffraktionsdaten ermittelten Struktur des Na-RUB-18 verglichen und ggf. die Kraftfeld-Parameter modifiziert. Die gemittelte Struktur der Simulation lässt sich gut mit den Resultaten der Röntgenstrukturanalyse vergleichen, da aus dem Diffraktogramm durch die lange Messzeit und die Mittelung über Streubeiträge des gesamten Kristalls auch nur eine gemittelte Struktur bestimmt wird.

Die fertig verfeinerten Kraftfeld-Parameter sind in Anhang A aufgelistet. Unter Verwendung dieser Parameter wurde die folgende Übereinstimmung der Strukturen aus der Simulation und dem Experiment erreicht:

Vergleichswert	Simulation	Experiment[32]
a [Å]	7,303(2)	7,3276(1)
b [Å]	7,307(2)	7,3276(1)
c [Å]	43,23(3)	44,3191(6)
α [°]	90,22(7)	90,00
β [°]	90,06(8)	90,00
γ [°]	90,02(4)	90,00
Bindungslängenunterschied	$1,16 \pm 0,06$ %	
Bindungswinkelunterschied	$1,7 \pm 0,1$ %	

Tabelle 3.1: Gegenüberstellung von Strukturparametern des Na-RUB-18, die durch Kraftfeld-MD-Simulationen mit den zu Ende verfeinerten Kraftfeld-Parametern simuliert werden, und den experimentell ermittelten Werten.

Die zugehörige simulierte Struktur ist in Abbildung 3.5 der Vorgabe aus der Röntgenstrukturanalyse [32] gegenübergestellt. Anhand der obigen Tabelle sowie Abbildung 3.5 ist zu ersehen, dass die Struktur des Na-RUB-18 bei einer Kraftfeld-Simulation mit den verfeinerten Parametern gut reproduziert wird.

3.1.4 Überprüfung der Kraftfeld-Parameter

Mit Kraftfeld-Parametern, die in der Lage sind, eine Struktur zu reproduzieren, muss nicht zwangsläufig auch dynamisches Verhalten beschrieben werden können. Um zu testen, ob die entwickelten Parameter über die reine Strukturbeschreibung hinaus anwendbar sind,

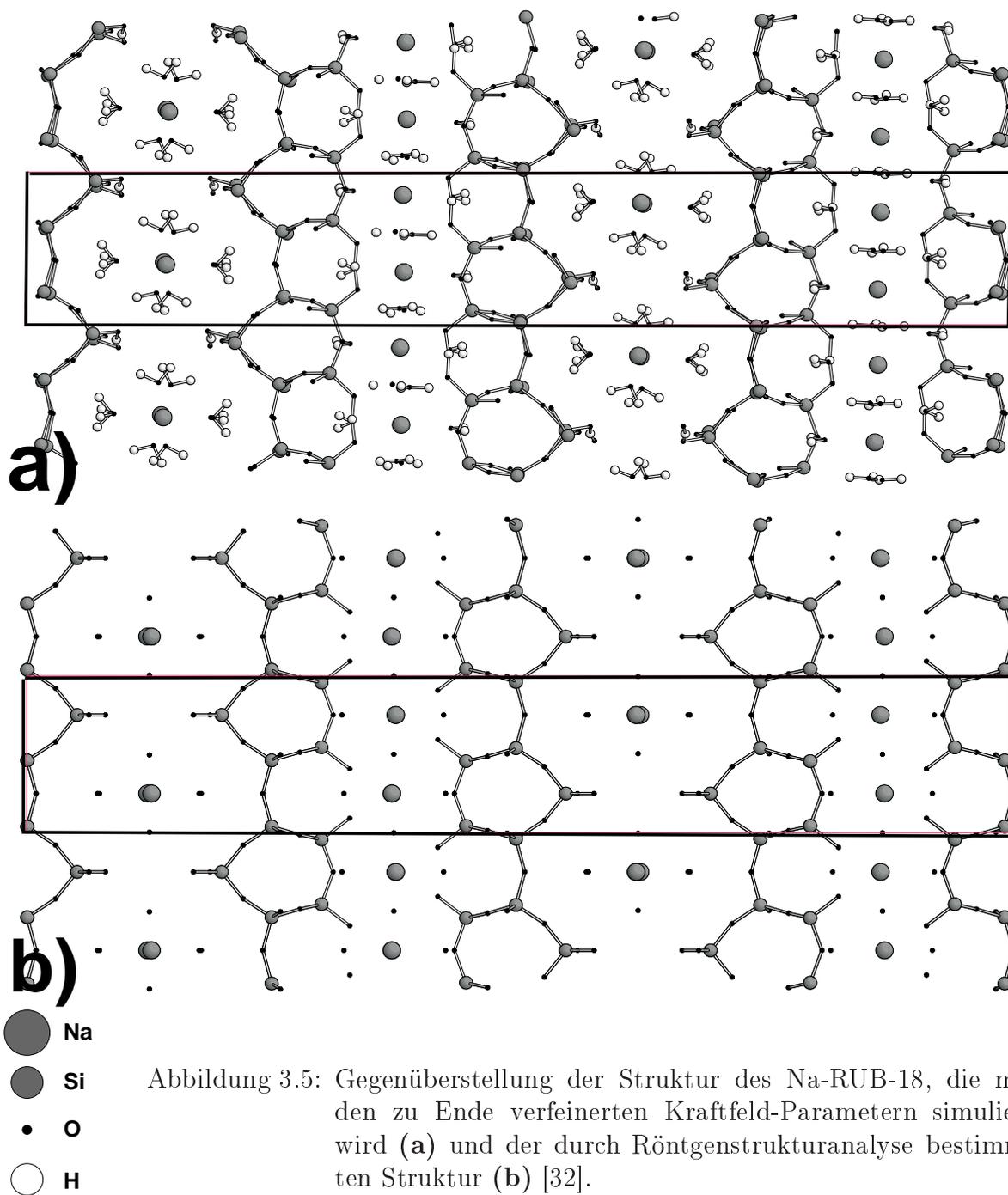


Abbildung 3.5: Gegenüberstellung der Struktur des Na-RUB-18, die mit den zu Ende verfeinerten Kraftfeld-Parametern simuliert wird (a) und der durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Struktur (b) [32].

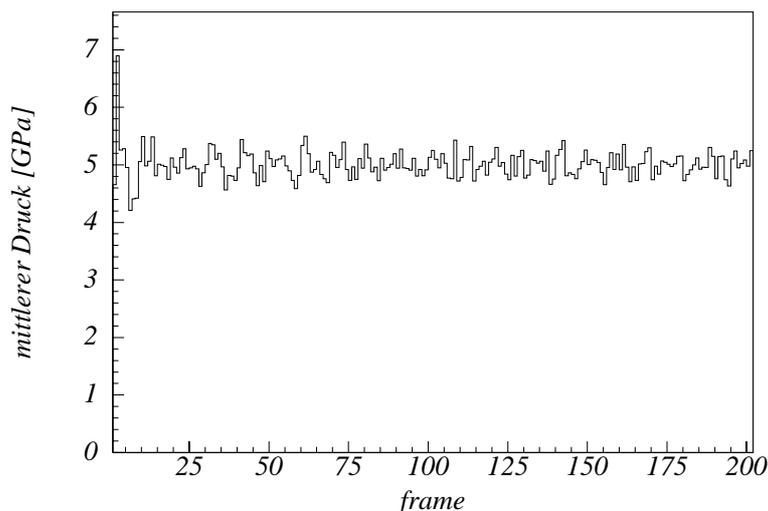


Abbildung 3.6: Typischer Verlauf des über den Zeitraum zwischen zwei Frames gemittelten Drucks.

wurde die Qualität überprüft, mit der sich die experimentell bestimmten Elastizitätsmodule des Na-RUB-18 (s. Abschn. 5.2) durch Simulationen reproduzieren lassen.

Es wurden hierzu Simulationsrechnungen nach der in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Methode durchgeführt, wobei das simulierte System Drücken von bis zu 6 GPa ausgesetzt wurde. Bei der Analyse wurde über die Systeme gemittelt, bei denen zusätzlich zur Energie der Druck im System äquilibriert war. Der über den Zeitraum zwischen zwei Frames gemittelte Druck P ist in Abhängigkeit von der Simulationszeit in Abbildung 3.6 dargestellt. Bereits nach weniger als 20 Frames ($\hat{=}$ 40 fs) war der Druck äquilibriert. Die Verteilung von P um den Nominalwert ist gaußförmig (s. Abb. 3.7). Die Breite der Verteilung betrug unabhängig vom Absolutwert des Drucks ca. 0,2 GPa.

Die Abhängigkeit der Gitterparameter des simulierten Systems vom mittleren Druck ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Winkel der Elementarzelle weichen bei allen Drücken nur wenig von 90° ab, wobei die Abweichung bei steigendem Druck zunimmt. In der Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Druck fällt Folgendes auf:

1. Der Zusammenhang zwischen den Gitterkonstanten und dem Druck hat allgemein den erwarteten Verlauf, wobei bei Drücken unterhalb von 1 GPa ein ideal linearer Zusammenhang besteht. Bei höheren Drücken streuen die Daten in wachsendem Maße. Dieses deutet auf Bereiche unterschiedlich guter Anwendbarkeit der Kraftfeld-Parameter hin.
2. Die Druckabhängigkeit des Gitterparameters c ist im gesamten Druckbereich weitgehend linear. Dieses steht im Widerspruch zu dem experimentellen Ergebnis (s. Abb. 5.28). Dort wurde im Druckbereich zwischen 2 GPa und 3 GPa eine Umwandlung des Na-RUB-18 unter partieller Entwässerung beobachtet. Der Unterschied zum

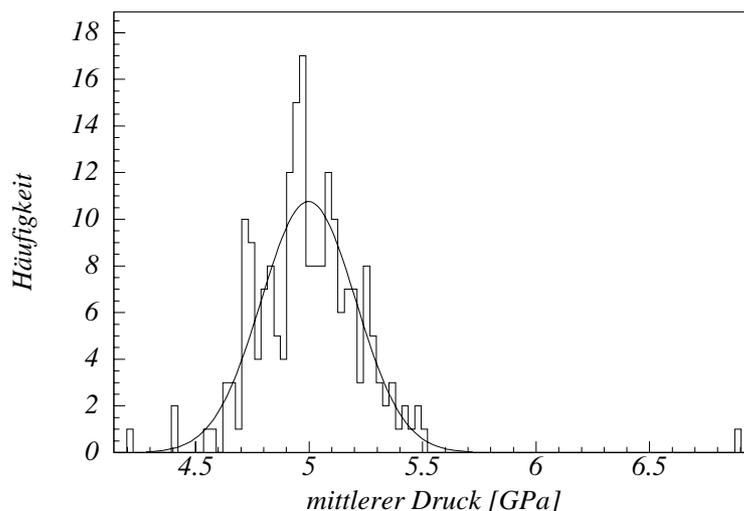


Abbildung 3.7: Typische Verteilung des über den Zeitraum zwischen zwei Frames gemittelten Drucks. Der gemessenen Verteilung ist eine Gaußkurve als durchgezogene Linie überlagert.

Experiment verwundert nicht, da es bei der Simulation prinzipiell nicht möglich ist, den Wasserverlust von Na-RUB-18 bei der Umwandlung zu simulieren. Durch die periodischen Randbedingungen existieren bei der durchgeführten Simulation keine Grenzflächen, an der Wassermoleküle aus dem Kristall austreten könnten.

- Die Druckabhängigkeit der a, b -Gitterkonstanten ist bei Drücken unterhalb von 2 GPa nahezu linear. Bei höheren Drücken wird der Zusammenhang zunächst weniger steil, bevor bei weiterer Druckerhöhung die Gitterkonstanten wieder anwachsen. Dieses Verhalten ist nicht plausibel. Es ist anzunehmen, dass bei Drücken oberhalb von 2 GPa die Kraftfeld-Parameter die Struktur nicht hinreichend beschreiben.

Aus der Druckabhängigkeit der Gitterparameter wurden nach Formel 5.2 die Elastizitätsmodule in den Raumrichtungen berechnet:

Elastizitätsmodul	Simulation	Experiment
E_{aa} [GPa]	$91,9 \pm 0,3$	73 ± 2
E_{bb} [GPa]	$100,0 \pm 0,4$	73 ± 2
E_{cc} [GPa]	69 ± 2	65 ± 3

Tabelle 3.2: Gegenüberstellung der Elastizitätsmodule des Na-RUB-18, die auf Basis der Kraftfeld-Simulationen berechnet bzw. experimentell bestimmt wurden.

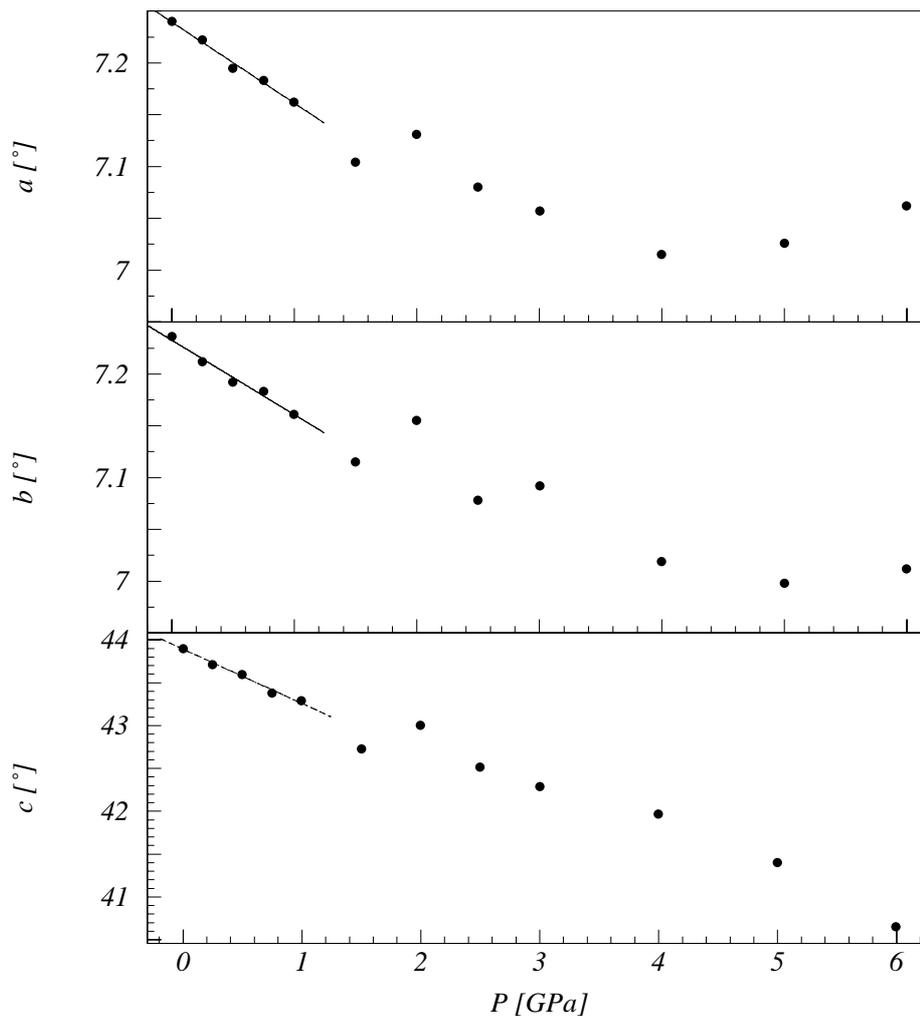


Abbildung 3.8: Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten des Na-RUB-18 bei der Kraftfeld-Simulation.

Die Simulation überschätzt die Elastizitätsmodule in der a - und b -Richtung. Die Übereinstimmung ist hier nicht ideal. Es kann dennoch angenommen werden, dass die wesentlichen Vorhersagen der Simulationen hierdurch nicht verhindert werden, speziell deshalb, weil sich die größte Dynamik in den Zwischenschichtbereichen abspielt. Dieser Teil der Struktur wirkt sich wenig auf die Elastizitätsmodule in a - und b -Richtung aus. Auch die Änderung der Struktur bei der Umwandlung des Na-RUB-18 zu anderen Materialien des RUB-18-Typs findet hauptsächlich in den Zwischenschichtbereichen statt. Eine Aussage über die Qualität der Beschreibung der Zwischenschichtbereiche ist anhand von E_{cc} möglich. Das experimentell bestimmte E_{cc} wird von der Simulation ideal reproduziert. Dieses ist besonders bemerkenswert, da in c -Richtung durch den häufigen Wechsel von Si-

likatschichten und Zwischenschichtbereichen, also dem Wechsel zwischen kovalenten und nicht-kovalenten Bindungen, eine hinreichende Beschreibung des Verhaltens in der Simulation nicht zu erwarten war.

Die Übereinstimmung lässt vermuten, dass die Kraftfeld-Parameter gut für eine Beschreibung des Na-RUB-18 brauchbar sind.

3.2 Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen

Die in diesem Abschnitt gegebene Einführung in die Theorie und Methodik der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist bewusst auf die Informationen beschränkt worden, die notwendig sind, um die durchgeführten Rechnungen zu verstehen. Weitergehende Informationen sind unter [34–37] nachzulesen.

In quantenmechanischen Simulationen wird davon ausgegangen, dass das Problem der Berechnung der Atomanordnung in einem Vielteilchensystem in zwei Teilprobleme zerlegt werden kann (adiabatische Näherung):

1. Die Elektronen im simulierten System bewegen sich unter der Wechselwirkung mit den anderen Elektronen und den Atomkernen. In diesem Teilschritt wird die Position der Atomkerne festgehalten.
2. Die Atomkerne bewegen sich in einem Potential, das von den Elektronen und den anderen Atomkernen gebildet wird. In diesem Teilschritt wird die Elektronendichteverteilung festgehalten.

Die Aufteilung in zwei separierte Teilprobleme ist möglich, da die Bewegung der Elektronen um ein vielfaches schneller ist, als die der Ionenrümpfe, so dass beide Bewegungen als entkoppelt angesehen werden können.

Um die Elektronendichteverteilung in einem System zu berechnen muss die Wechselwirkung jedes Elektrons mit den Atomkernen, sowie mit sämtlichen anderen Elektronen berücksichtigt werden. Während der erste Anteil problemlos berechenbar ist, lässt sich die Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit Ausnahme der einfachsten Systeme nicht exakt lösen.

Ein Ansatz, mit dem zumindest der Grundzustand der Elektronendichteverteilung eines Systems berechnet werden kann, ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [38, 39] und die daraus weiterentwickelte „lokale Dichte-Approximation“ (LDA) [40, 41]. Die LDA geht bei der Berechnung der Elektronendichteverteilung von einem System nicht wechselwirkender Teilchen aus, die sich unter dem Einfluss eines lokalen Potentials bewegen. Das lokale Potential hängt von der Elektronendichte am aktuellen Teilchenort ab. Hierdurch wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt, ohne dass sämtliche Wechselwirkungen individuell berechnet werden müssen. Die wichtigsten nicht-lokalen Beiträge der Wechselwirkung werden durch ein „effektives, lokales Potential“ beschrieben, das als Anpassung an eine exemplarische, sehr genaue Berechnung unter individueller Berücksichtigung aller Elektronen erhalten wurde. Das ursprüngliche Vielteilchenproblem wird durch die LDA auf ein Einteilchenproblem reduziert, das selbstkonsistent gelöst werden

muss. Die Selbstkonsistenz entsteht dadurch, dass das Potential von der Elektronendichteverteilung abhängt, welche wiederum von der Potentialverteilung im System abhängt. In vielen Ansätzen zur Beschreibung wird die Austausch-Wechselwirkung der Elektronen nicht allein durch die Elektronendichte an einem Ort, sondern auch durch den dortigen Gradienten der Dichte beschrieben. Im Programm *SIESTA* [42], mit dem die in dieser Arbeit vorgestellten Berechnungen durchgeführt wurden, wird die „generalisierte Gradienten Approximation“ [43] verwendet.

Das oben beschriebene Problem der Elektronendichteverteilung wird durch einen Satz von Basiswellenfunktionen und zugehörigen Koeffizienten gelöst. *SIESTA* benutzt als Basisatz Atomorbitale der Atome des simulierten Systems (LCAO¹-Ansatz). Der Hamiltonian, der die Energie des Systems beschreibt, ergibt zusammen mit den Basiswellenfunktionen eine Matrix. Diese wird solange iterativ verfeinert, bis Selbstkonsistenz erreicht ist. Die Matrixelemente der 2-Teilchen-Wechselwirkungen werden dabei direkt integriert. Bei den Termen, die die Wechselwirkung eines Elektrons mit sämtlichen anderen Elektronen berücksichtigen, wird das Integral durch eine Summation über Knotenpunkte auf einem feinen Gitter ersetzt. Der Abstand zweier Knotenpunkte, bei dem das Ergebnis nicht merklich beeinflusst wird, ist durch die Krümmung der Wellenfunktion der Elektronendichteverteilung in diesem Raumbereich bestimmt. Eine starke Krümmung verlangt nahe beieinander liegende Punkte. Berücksichtigt man bei der Simulation sämtliche Elektronen individuell, so sind im Bereich der Atomkerne extrem feine Gitter notwendig um die Energien korrekt zu berechnen, da die Core-Elektronen sehr stark veränderliche Wellenfunktionen Ψ haben (s. Abb. 3.9). In *SIESTA* wird nicht explizit der Raumabstand zweier Knotenpunkte angegeben; vielmehr wird in dem Parameter „MeshCutoff“ der Cutoff definiert,

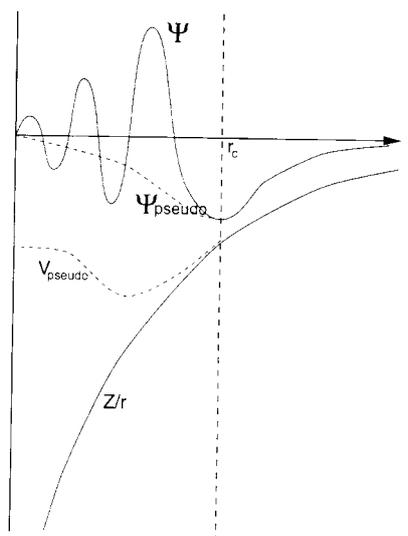


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Verlaufes einer Pseudopotentialfunktion [37]. Es ist zu erkennen, dass die Pseudopotentialfunktion Ψ_{Pseudo} außerhalb des Kernradius r_c mit der wirklichen Wellenfunktion Ψ übereinstimmt. Bei kleineren r ist ihr Verlauf jedoch deutlich glatter und daher für die Beschreibung besser geeignet. V_{Pseudo} gibt den zugehörigen Potentialverlauf des Pseudopotentials an.

¹engl.: linear combination of atomic orbitals

der bei einer „plane wave“-Simulation angewendet werden müsste, um die gleiche Qualität der Rechnung zu erreichen.

Der hohe Rechenaufwand bei der individuellen Berücksichtigung aller Core-Elektronen steht in keinem Verhältnis zur Verbesserung des Ergebnisses, da die Core-Elektronen durch sich ändernde chemische Umgebungen kaum beeinflusst werden. Ein Ansatz, um den Rechenaufwand zu reduzieren, besteht darin, die Core-Elektronen durch parametrisierte „Pseudopotentiale“ zu beschreiben. Die Pseudopotentiale werden durch numerische Anpassung an die Elektronenverteilung erhalten, die aus Rechnungen unter Berücksichtigung aller Elektronen resultieren. Außerhalb des direkten Kernbereichs entspricht der Verlauf der Pseudopotentialfunktion dem einer Rechnung mit allen Elektronen (s. Abb. 3.9). Unterhalb eines festgelegten Radius r_c variieren die Pseudopotentiale jedoch deutlich schwächer als die ursprüngliche Wellenfunktion. Ein für ein Atom einmal entwickeltes und getestetes Pseudopotential kann für die Simulation des Atoms in unterschiedlichen chemischen Umgebungen verwendet werden. Dieses unterscheidet Pseudopotentiale von Kraftfeld-Parametern, bei denen für Atome in unterschiedlichen chemischen Umgebungen unterschiedliche Parametersätze entwickelt werden müssen. Eine verbesserte Beschreibung des Systems wird erreicht, wenn die Pseudopotentiale in mehrere sogenannte ζ -Potentiale aufgespalten werden. *SIESTA* verwendet in zwei Teile aufgespaltene ζ -Potentiale. Das erste Potential beschreibt den Verlauf der Wellenfunktion in Kernnähe. Es geht jedoch mit wachsendem Kernabstand sehr schnell gegen Null. Die zweite ζ -Funktion beschreibt den langreichweitigen Anteil des Pseudopotentials. Weiterhin erlaubt *SIESTA* die Polarisation der ζ -Potentiale durch lokale elektrische Felder. Diese Potentiale werden als „polarisierbare Multi- ζ -Funktionen“ bezeichnet.

Um Abbrucheffekte am Rand des simulierten Systems zu vermeiden, werden periodische Randbedingungen verwendet. Die Elektronen-Wellenfunktionen in den Systemen ist im Prinzip unendlich weitreichend, wenngleich die Wechselwirkungsenergien bei großen Abständen vom Zentrum der Wellenfunktion vernachlässigbar klein werden. Es ist bei den quantenmechanischen Berechnungen im Unterschied zu den Kraftfeld-Simulationen jedoch nicht möglich, einfach einen Cutoff-Radius anzugeben und Wechselwirkungen mit weiter entfernten Teilchen zu ignorieren. Dieses führt zur Inkonsistenz der berechneten Gesamtenergie des Systems. Um dennoch nicht unnötig viele Berechnungen zu machen, werden die Wellenfunktionen bei *SIESTA*-Simulationen innerhalb eines festgelegten Cutoff-Radius auf Null herabgesenkt. Dieser Eingriff beeinflusst das System vergleichsweise wenig. Dennoch führt er zu einer Herabsenkung der Wechselwirkungsenergien und dadurch zu einer Erhöhung des Energieinhaltes im System. Diese Energieerhöhung E_{Cutoff} wird bei *SIESTA* verwendet, um indirekt den Cutoff-Radius festzulegen.

Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Aspekte lässt sich die Elektronendichteverteilung in einem System selbstkonsistent berechnen. Ist die Selbstkonsistenz der Elektronendichteverteilung für einen Zustand erreicht, kann ein Schritt einer Geometrie-Optimierung oder ein MD-Schritt folgen. Dieser zweite Teilschritt unterscheidet sich nicht von dem bei der Verwendung von Kraftfeldern. Die Atomkerne bewegen sich unter dem Einfluss eines Potentials, nur dass das Potential in diesem Fall von der Elektronendichteverteilung abhängt.

Allgemein gilt, dass DFT-Simulationen durch die fundamentalere Beschreibung der simulierten Systeme eine weit höhere Übereinstimmung mit der Realität erreichen, als es bei üblichen Kraftfeldsimulationen möglich ist. Weiterhin ergeben sich aus DFT-Simulationen detaillierte Informationen über die Elektronenverteilung im simulierten Material, so dass elektronische Eigenschaften untersucht, sowie mit spektroskopischen Untersuchungen (z.B. XPS, UPS, EXAFS, ...) verglichen werden können. Auch Phononen sowie IR-Spektren lassen sich mit z.T. hoher Präzision berechnen. Im Fall einer Verwendung von Pseudopotentialen wird durch die vereinfachte Beschreibung ein Unsicherheitsfaktor eingeführt. Die Qualität der verwendeten Pseudopotentiale bestimmt in diesem Fall wesentlich die Genauigkeit der Simulation. Die von mir verwendeten Pseudopotentiale sind an vielen Systemen als gut brauchbar getestet worden. Als Einschränkung gilt allerdings, dass systematisch die Si–O-Abstände in der Länge überschätzt werden. Dieses ist bei der Analyse der Ergebnisse zu berücksichtigen.

Kapitel 4

Synthese und Voruntersuchungen des Schichtsilikats Na-RUB-18

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden an dem Schichtsilikat Na-RUB-18 [32] oder anderen, von ihm abgeleiteten Materialien durchgeführt. Dieses Kapitel soll den Leser mit dem Material Na-RUB-18 und seinen grundlegenden Eigenschaften vertraut machen. Zusätzlich werden Optimierungsmöglichkeiten der in der Literatur erwähnten Synthesebedingungen [32, 44] vorgestellt. Abschließend werden unterschiedliche Techniken zur Deuterierung des Materials beschrieben. Deuteriertes Na-RUB-18 wird für einige Experimente benötigt, die in späteren Kapiteln vorgestellt werden.

4.1 Synthese von Na-RUB-18

Na-RUB-18, $\text{Na}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, wurde im System 4 NaOH / 29 $\text{Na}_2\text{O}_7\text{Si}_3$ / 18 Hexamethylentetramin / 4 Triethanolamin / 1800 H_2O nach der Vorschrift von Kleinsorge [44] synthetisiert. Die Zusammensetzung der Mischung weicht dabei von der unter [32] beschriebenen Methode insofern ab, als auf eine Zugabe von CsOH verzichtet wurde. Hierdurch wird ein unerwünschter Einbau geringer Anteile von Cs^+ -Ionen in das Kristallgitter verhindert (s. Abschn. 8.1.3). Zur Synthese wurden alle Chemikalien bis auf das Triethanolamin unter Rühren zusammengegeben und bis zum Entstehen einer klaren Lösung auf 50°C erwärmt. Die Lösung wurde in Polyethylen (PE)-Flaschen gefüllt und das Triethanolamin zugegeben. Nach ca. vier Wochen Synthesedauer der geschlossenen Flaschen bei 100°C hatte sich weißes, feinkristallines Na-RUB-18 gebildet. Das Produkt wurde durch Waschen mit H_2O und Ethanol von der Restlösung gereinigt und bei $40\text{--}50^\circ\text{C}$ getrocknet.

4.2 Charakterisierung von Na-RUB-18

Das kristalline Produkt der Synthese wurde mittels Röntgen-Pulverdiffraktion (s. Abb. 4.1) als Na-RUB-18 identifiziert.

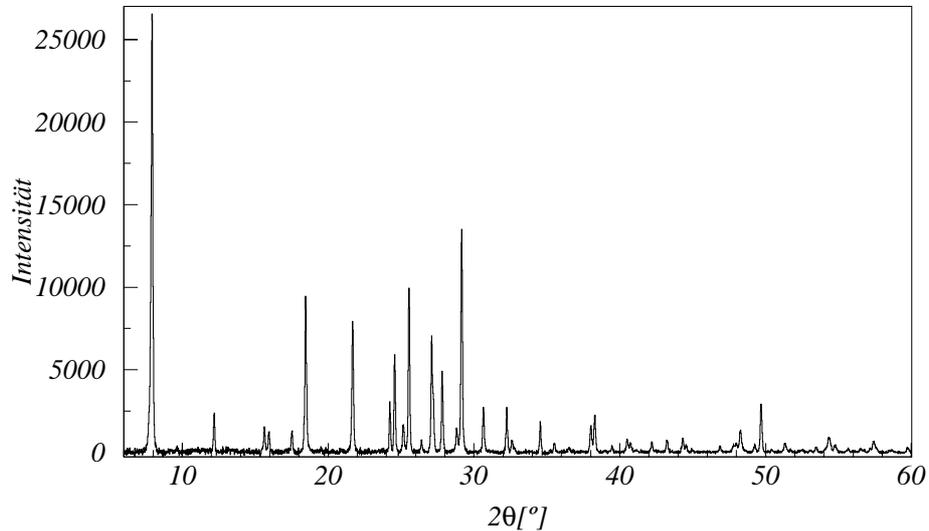


Abbildung 4.1: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Na-RUB-18, aufgenommen in Debye-Scherrer-Geometrie.

Abbildung 4.2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Na-RUB-18-Kristallen. Es ist zu erkennen, dass das Material plattige Kristalle mit den Ausdehnungen $1\text{-}2\mu\text{m} \times 1\text{-}2\mu\text{m} \times < 0,1\mu\text{m}$ ausbildet.

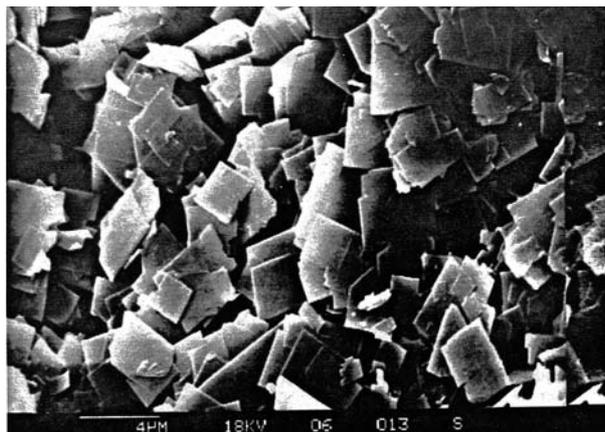


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Na-RUB-18-Kristallen. Die plattige Morphologie ist gut zu erkennen [32].

Na-RUB-18 kristallisiert in der Raumgruppe $I4_1/amd$ mit $a, b = 7,328 \text{ \AA}$ und $c = 44,319 \text{ \AA}$. In Abbildung 4.3 ist die Kristallstruktur von Na-RUB-18 dargestellt, wie die von Vortmann et al. auf der Basis von Röntgen-Pulverdiffraktionsdaten ermittelt wurde [32]. Na-RUB-18 besteht aus einer alternierenden Abfolge von Silikatschichten und Schichten interkaliierten Wassers. Die Wassermoleküle koordinieren in den Zwischenschichtbereichen Na^+ -Kationen oktaedrisch, wobei die Oktaeder eindimensional unendliche kantenverknüpfte Ketten bilden. In Abbildung 4.3 sind die Na^+ -Kationen nicht separat dargestellt. Sie befinden sich mittig in den gezeichneten Koordinationsoktaedern.

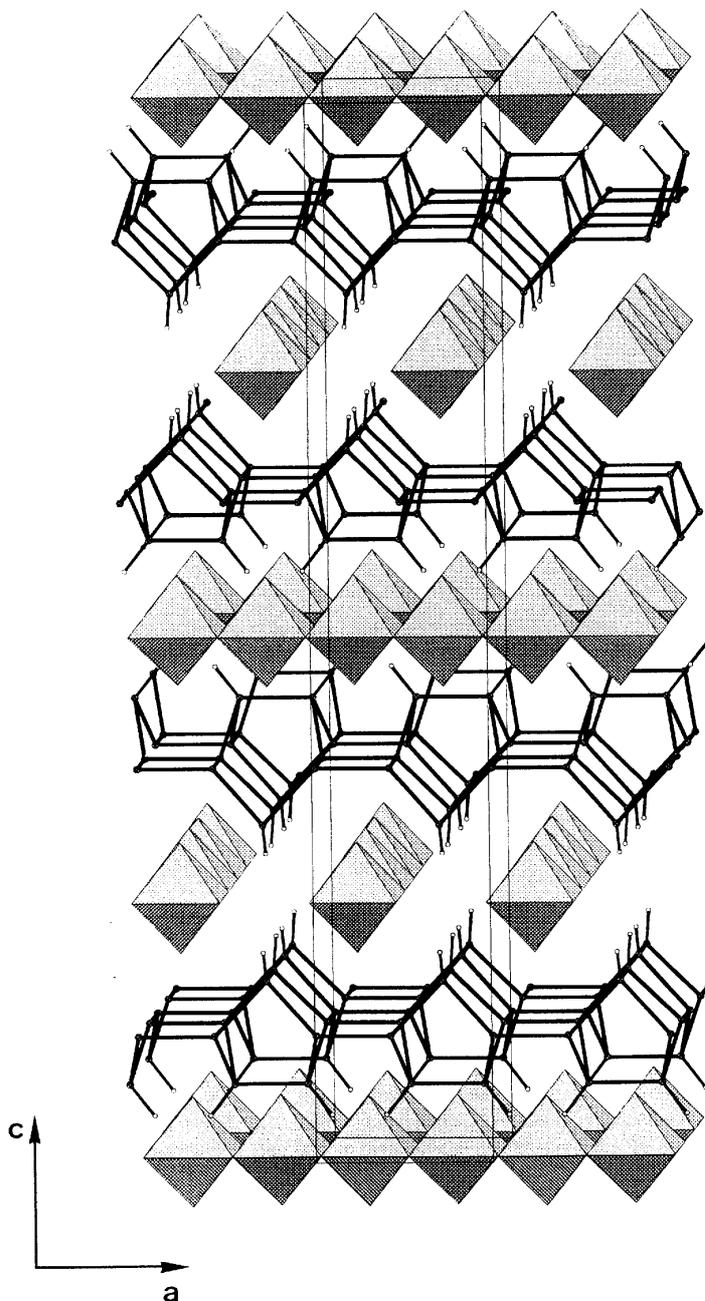


Abbildung 4.3:

Kristallstruktur von Na-RUB-18: Die Silikatschichten mit den Silanolgruppen sind als Strichmodell dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden die Brückensauerstoffatome, Si-O-Si, innerhalb der Schichten und sämtliche Wasserstoffe nicht dargestellt. In den Zwischenschichtbereichen werden Na^+ -Kationen oktaedrisch von Wassermolekülen koordiniert. In dieser Abbildung sind die Koordinationsoktaeder schematisch dargestellt. Sie sind kantenverknüpft und bilden eindimensional unendliche Ketten.

In Abbildung 4.4 sind ^1H , ^{23}Na und ^{29}Si MAS NMR-Spektren des Na-RUB-18 dargestellt. Im ^{23}Na -Spektrum (s. Abb. 4.4/rechts-oben) ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $-9,0$ ppm zu erkennen, welches aufgrund der hohen Symmetrie der Koordinationsoktaeder nur eine schwache Quadrupolaufspaltung aufweist.

In den Silikatschichten besteht ein 1 : 1 Verhältnis von Q^3 Silizium-Atomen, die mit drei $[\text{SiO}_4]$ -Baueinheiten und einer OH-Gruppe verknüpft sind, und Q^4 Silizium-Atomen, welche ausschließlich mit $[\text{SiO}_4]$ -Baueinheiten verknüpft sind. Die beiden unterschiedlichen Si-Positionen resultieren in ^{29}Si MAS NMR-Spektrum des Na-RUB-18 in zwei Signalen im nominellen Verhältnis von 1 : 1 (s. Abb. 4.4/b). Das Signal bei ≈ -100 ppm wird von den Q^3 Silizium-Atomen¹ erzeugt, das Signal der Q^4 Silizium-Atome liegt bei ≈ -111 ppm. Die positive Ladung der Na^+ -Ionen wird durch eine Deprotonierung jeder zweiten Silanolgruppe der Silikatschichten ausgeglichen. Der Abstand zwischen dem Sauerstoff einer protonierten und dem einer deprotonierten Silanolgruppe beträgt ca. $2,3 \text{ \AA}$. Dieser kurze Abstand ermöglicht es, dass sich eine extrem starke Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Sauerstoffen ausbildet. Im ^1H MAS NMR-Spektrum liegt das Signal der zugehörigen Protonen bei einer chemischen Verschiebung von ca. $16,3$ ppm, was auf eine im Vergleich sehr kleine Abschirmung der Protonen hinweist (s. Abb. 4.4/c). Im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum ist, wie bereits erwähnt, bei Raumtemperatur nur ein Q^3 -Signal aufzulösen und nicht zwei, wie es für chemisch unterscheidbare Umgebungen Si-OH bzw. Si-O⁻ zu erwarten ist. Dieses deutet darauf hin, dass das Proton der Silanolgruppen zu gleichen Teilen auf beide Sauerstoffe verteilt ist. Neutronen-Diffraktionsuntersuchungen und DFT-Berechnungen der Struktur unterstützen diese Annahme (s. Kap. 6). Im ^1H MAS NMR-Spektrum des Na-RUB-18 ist ein zweites Signal bei ca. $3,7$ ppm chemischer Verschiebung zu erkennen. Dieses Signal stammt von den Protonen der interkalierten Wassermoleküle, die aus Sicht der NMR bei Raumtemperatur ununterscheidbar sind.

¹Genauer wäre es, von den „Kernen der Q^3 Si-Atome“ zu reden. Der einfacheren Lesbarkeit wegen, wird jedoch hier, wie auch im Weiteren, die etwas ungenauere Ausdrucksweise verwendet.

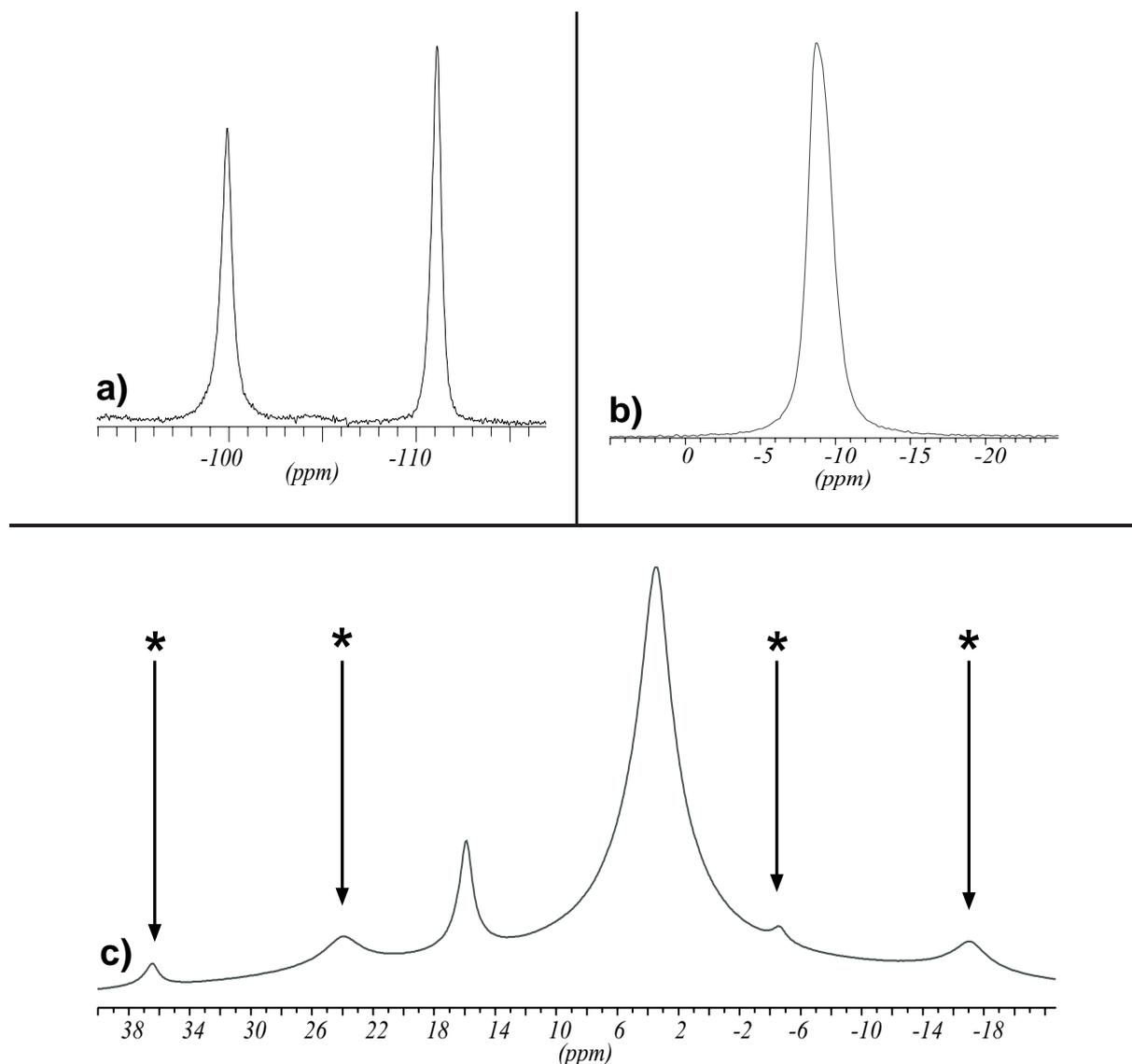


Abbildung 4.4: ^{29}Si , ^{23}Na und ^1H MAS NMR-Spektren des Na-RUB-18:

a: Im ^{29}Si Spektrum sind Signale gleicher integraler Intensität bei -100 ppm (Q^3) und -111 ppm (Q^4) zu erkennen.

b: Im ^{23}Na -Spektrum ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -9,0 ppm zu beobachten. Die Schulter hin zu höherem Feld ist als schwache quadrupolare Verbreiterung zu deuten.

c: Neben den Zentralsignalen im ^1H MAS NMR-Spektrum ist jeweils die erste rechte und linke Rotationsseitenbande (*) dargestellt, die bei ca. 8,4 kHz ($\hat{=}$ 21 ppm) Rotationsfrequenz auftritt; es sind zwei Protonenpositionen mit chem. Verschiebungen von 3,7 ppm bzw. 16,3 ppm zu erkennen. Das Signal bei 16,3 ppm ist den Protonen der Silanolgruppe zuzuordnen; das Signal bei 3,7 ppm gehört zu den Protonen des Wassers.

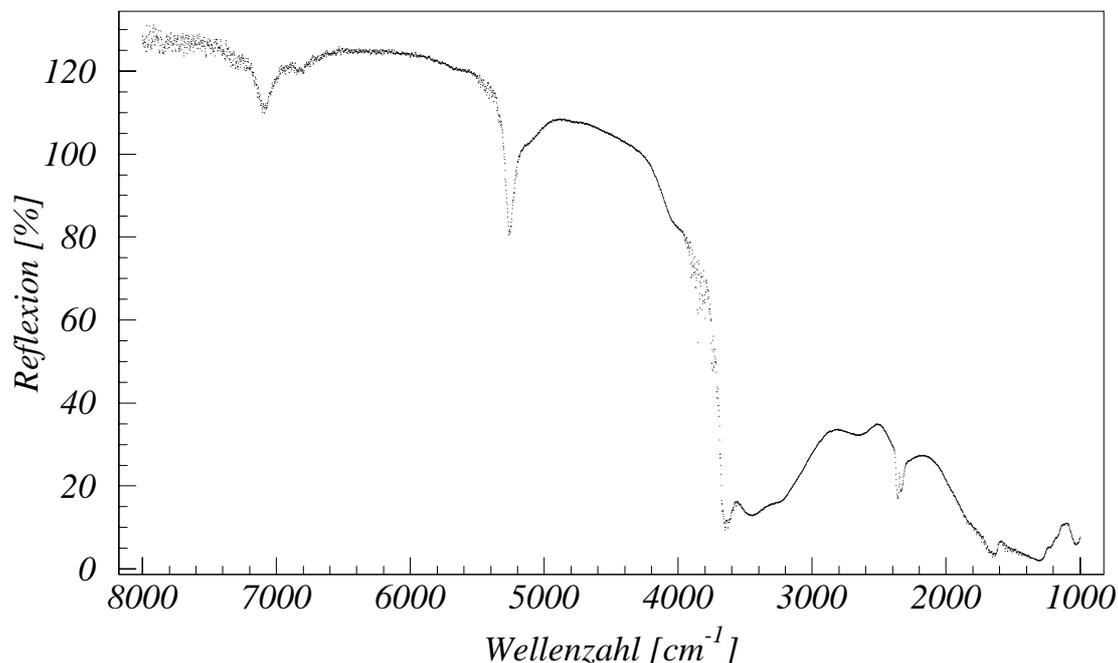


Abbildung 4.5: IR-Reflexionsspektrum des Na-RUB-18; Die Absorptionsbanden bei ca. 2330 cm^{-1} stammen von CO_2 in der Messzelle.

Abbildung 4.5 zeigt ein IR-Spektrum des Na-RUB-18. Das Spektrum wird dominiert von den Absorptionssignalen der Wassermoleküle und der Silanolgruppen. Der ausgedehnte Bereich hoher Absorption zwischen 2900 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} stammt von den O-H-Valenzschwingungen im Na-RUB-18. Isolierte Silanolgruppen bzw. Wassermoleküle haben charakteristische, schmale Absorptionsbanden im Bereich von 3740 cm^{-1} mit einer Breite von ca. 50 cm^{-1} . Bildet die beobachtete OH-Gruppe jedoch Wasserstoffbrücken aus, so verbreitert sich das Absorptionssignal und verschiebt sich zu kleineren Wellenzahlen. Je stärker die Verschiebung und je größer die Breite des Signals ist, desto stärker ist die zugehörige Wasserstoffbrücke. Der konstante Bereich hoher Absorption im Na-RUB-18 stammt von vielen starken Wasserstoffbrücken, die sich in der chemischen Umgebung leicht unterscheiden. Das Signal bei 5250 cm^{-1} gehört zu den Kombinationsschwingungen des Wassers. Dieses Signal ist im Fall des Na-RUB-18 vergleichsweise unspezifisch. Bei 7080 cm^{-1} tritt die erste Oberschwingung der OH-Valenzschwingungen auf. Das Signal stärker Wasserstoffbrücken gebundener OH-Gruppen ist im Oberschwingungsbereich nur als schwache Schulter bei ca. 6800 cm^{-1} zu erkennen. Aus diesem Grund können hier OH-Gruppen mit schwachen Wasserstoffbrücken nachgewiesen werden. Im Absorptionssignal der Valenzgrundschwingung wird das Signal dieser Gruppen von dem Signal der stark

wasserstoffbrückegebundenen OH-Gruppen überdeckt, die einen weit höheren Absorptionskoeffizienten haben. Untersuchungen der Struktur (s. Abschn. 6) und der Dynamik (s. Kap. 7) des Na-RUB-18 zeigen, dass der Anteil der schwach wechselwirkenden OH-Gruppen zu den Wassermolekülen gehört, die apikal die Na^+ -Kationen koordinieren. Die Signale bei Wellenzahlen unterhalb von ca. 1500 cm^{-1} entsprechen den Gitterschwingungen im Na-RUB-18. Sie wurden nicht ausgewertet.

4.3 Optimierung der Synthesebedingungen

Neben dem Hauptprodukt werden bei der Synthese von Na-RUB-18 geringe amorphe Anteile erhalten. Diese Nebenprodukte waren bei der Produktaufbereitung als gelartige Kugeln meist gut zu erkennen und abzutrennen. Es zeigte sich, dass der amorphe Anteil bei der Synthese minimiert werden konnte, wenn die Synthesedauer verlängert wurde. Dieses ist damit zu erklären, dass eine verlängerte Zeit zur Ausbildung des kristallinen Produkts zur Verfügung stand. Der Anteil niedermolekularer Polysilikatanionen in der Syntheselösung wird in diesem Fall kleiner als das Löslichkeitsprodukt bei Raumtemperatur und fällt daher nicht als Gel aus. Eine Umwandlung von Na-RUB-18 in ein weiteres Produkt wurde bei Synthesedauern von bis zu 12 Wochen nicht beobachtet. Eine schnellere Kristallisation und eine erhöhte Kristallinität des Endprodukts wurde bei der Zugabe geringer Mengen von Impfkristallen beobachtet:

Synthesedauer [d]	Ausbeute [g] / [mol% des eingesetzten SiO_2]	
	ohne Impfkristalle	mit Impfkristallen
13	<0,1 / <0,65	0,4 / 2,6
41	0,85 / 5,5	4,95 / 31,9

Die erhöhte Kristallinität wurde in Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Materialien anhand einer Abnahme der Linienbreite der Reflexe festgestellt.

Als Impfkristalle wurden Na-RUB-18 Kristalle verwendet, die in einer vorhergehenden Synthese erzeugt und anhand ihrer Diffraktogramme als gut kristallin bestimmt worden waren.

4.4 Kontrolle von Syntheseinflüssen

Die Moleküle und Kationen (H_2O und Na^+) in den Zwischenschichtbereichen des Na-RUB-18 sind nur durch nicht-kovalente, vergleichsweise schwache Wechselwirkungen im Kristall gebunden. Hierin liegt ein großes Potential zur Modifizierung des Materials, da Ionenaustausch und Hydratations-Dehydratations-Vorgänge vergleichsweise leicht vorgenommen werden können. Die schwachen Bindungen machten es andererseits unsicher, ob bei der Synthese stöchiometrisch aufgebaute Kristalle entstehen, oder ob nicht bei der Probenaufbereitung mit H_2O und Ethanol (s. Abschn. 4.1) Anteile der Na^+ -Kationen aus

den Zwischenschichtbereichen ausgewaschen werden. In solch einem Fall wären die Na-RUB-18-Kristalle allein durch die Aufbereitung mit Defektstellen durchsetzt.

Defektstellen verändern das Dynamikverhalten gegenüber dem Idealkristall. Dieser Einfluss musste für die in Kapitel 7 beschriebenen Dynamikuntersuchungen ausgeschlossen werden.

Experimentelle Durchführung

Na-RUB-18 wurde in einer Versuchsreihe zunächst fünfmal in 1 M NaCl-Lösung suspendiert und dort für je ca. eine Stunde bei Raumtemperatur unter Rühren belassen. Danach wurde die Probe fünfmal in H₂O suspendiert und die Suspension je ca. 10 min gerührt. Nach jedem Schritt wurden die Kristalle durch Zentrifugation von der Flüssigkeit abgetrennt und etwas der Festsubstanz zur Analyse entnommen.

Der H₂O- und Na-Gehalt der Proben wurde mit ¹H bzw. ²³Na MASNMR bestimmt.

Ergebnis

Die gemessene Signalintensität $I_{\text{Na-RUB-18}}$ im Spektrum eines Nuklids wurde auf die in den Rotor eingewogene Probenmenge $n_{\text{Na-RUB-18}} = \frac{m}{M_{\text{Na-RUB-18}}}$ normiert, wobei m die eingewogene Masse der Probe und $M_{\text{Na-RUB-18}}$ die Molmasse von Na-RUB-18 ist.

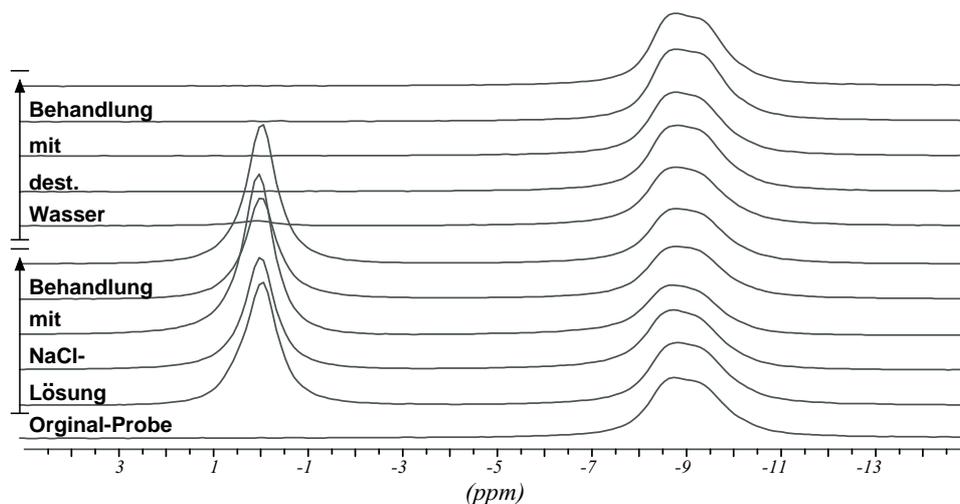


Abbildung 4.6: ²³Na-Spektrum der Na-RUB-18 Proben nach verschiedenen Behandlungsschritten. Das unterste Spektrum ist das der Ausgangsprobe. Die folgenden fünf unteren Spektren gehören zu Proben, die nach dem Suspendieren in NaCl-Lösung erhalten wurden. Die oberen fünf Spektren gehören zu Proben, die nach dem Waschen mit H₂O erhalten wurden. Das Signal bei 0 ppm stammt von NaCl-Kristallen, die sich auf der Probe niedergeschlagen haben.

Die ^{23}Na -Spektren der Proben sind in Abbildung 4.6 gegenübergestellt. Bei einigen Proben ist neben dem Signal der Na^+ -Kationen des Na-RUB-18 noch ein Signal I_{NaCl} bei 0 ppm chemischer Verschiebung zu erkennen. Dieses stammt von NaCl-Kristallen, die sich auf den Kristallen des Na-RUB-18 niedergeschlagen haben. Für die Proben, die neben dem Na-RUB-18 NaCl enthalten, wurde die eingewogene Masse um den NaCl-Anteil der Probe korrigiert. Dieses geschah unter Zuhilfenahme einer Eichmessung an einer reinen NaCl-Probe, aus der der Massen-Signal-Zusammenhang $x_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{I_{\text{NaCl}}}$ von NaCl bestimmt wurde. Die eingewogene Stoffmenge Na-RUB-18 berechnet sich für diese Proben gemäß:

$$n_{\text{Na-RUB-18}} = \frac{m - I_{\text{NaCl}} \cdot x_{\text{NaCl}}}{M_{\text{Na-RUB-18}}}$$

mit

m	$\hat{=}$ eingewogene Stoffmasse
$n_{\text{Na-RUB-18}}, M_{\text{Na-RUB-18}}$	$\hat{=}$ eingewogene Stoffmenge und Molmasse von Na-RUB-18
$I_{\text{NaCl}}, x_{\text{NaCl}}$	$\hat{=}$ gemessenes Signal und Massen-Signal-Zusammenhang von NaCl

Die Intensitätsdichte $\frac{I_{\text{Na-RUB-18}}}{n_{\text{Na-RUB-18}}}$ des Na-Signals und des Signals der H_2O -Protonen ist für die unterschiedlichen Proben in Abbildung 4.7 gegenübergestellt. Für die beiden Kerne

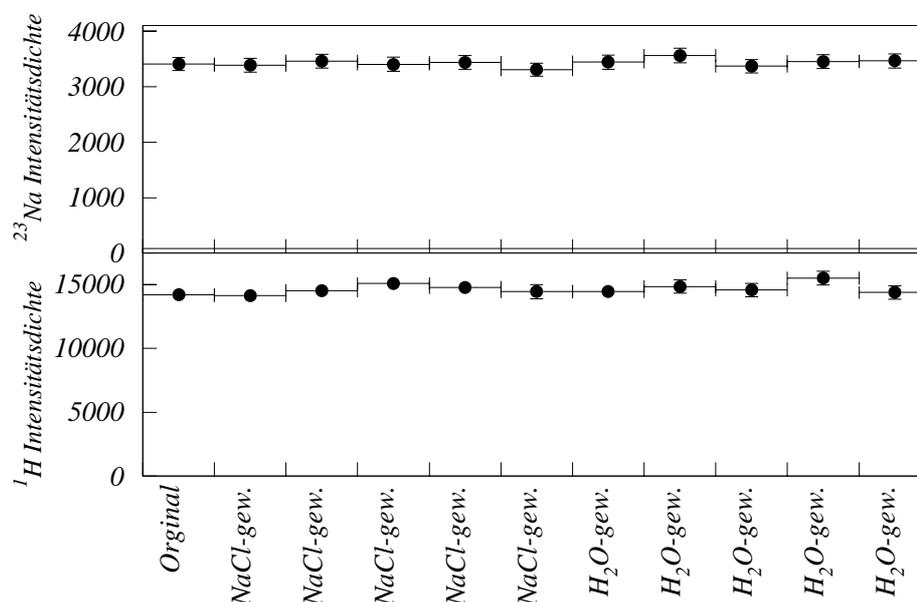


Abbildung 4.7: Intensitätsdichte der ^{23}Na -Signale (**oben**) und der ^1H -Signale (**unten**) der Wasser-Protonen des Na-RUB-18 nach unterschiedlichen Stufen des Waschens mit NaCl-Lösung bzw. H_2O . Es ist keine Änderung der ^{23}Na - bzw. der ^1H -Intensitätsdichte nachzuweisen.

lässt sich keine signifikante Beeinflussung der Intensitätsdichte durch die Probenbehandlung nachweisen. Daraus ist zu schließen, dass weder der Na-Gehalt noch der H₂O-Gehalt der Proben signifikant durch die Probenbehandlung beeinflusst wird. Im Rahmen der Messgenauigkeit² ist kein Hinweis auf mögliche Defektstellen in Na-RUB-18-Kristallen zu bekommen, die durch ein Auswaschen von Na⁺ bzw. H₂O entstehen.

4.5 Deuterierung des Na-RUB-18

Einige der Experimente, die in späteren Kapiteln dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden an Na-RUB-18-Proben durchgeführt, bei denen die Protonen des Wassers und die Silanol-Protonen gegen Deuteronen ausgetauscht waren. Die Gründe hierfür waren zweierlei:

1. Ein weitgehender Austausch der Protonen gegen Deuteronen verringert die dipolare Kopplung der ¹H-Kerne untereinander. Hierdurch verringern sich die Linienbreiten der Signale in ¹H MAS NMR-Spektren, was zu einer deutlich erhöhten Auflösung führt (s. Abb. 4.8). Nachteilig wirkt sich bei deuterierten Proben natürlich aus, dass die Signalintensität linear mit dem Deuterierungsgrad der Probe abnimmt. Hieraus resultieren entweder längere Messzeiten oder ein verringertes Signal / Rauschverhältnis.

In Abbildung 4.8 ist die relative Intensität der ¹H MAS NMR-Spektren einer deuterierten und einer undeuterierten Probe gegenübergestellt. Die Verringerung der Linienbreite durch die Deuterierung ist offensichtlich. Weiterhin ist zu erkennen, dass bei der deuterierten Probe das Signal bei 16 ppm im Vergleich zum Signal der Wasser-Protonen an Intensität zugenommen hat. Offensichtlich werden die Protonenpositionen im Na-RUB-18 nicht gleich stark deuteriert.

2. ¹H und ²H unterscheiden sich in der Neutronen-Streuung erheblich. ¹H hat eine hohe inkohärente, jedoch nur eine geringe kohärente Streulänge. Bei ²H ist es direkt umgekehrt. Für die in Kapitel 6 beschriebenen Neutronen-Diffraktionsexperimente wurden daher weitgehend deuterierte Proben verwendet.

Die Proben wurden nach zwei unterschiedlichen Methoden deuteriert:

1. Die zu deuterierenden Proben wurden mehrfach hintereinander in D₂O suspendiert und die Suspension für mehrere Stunden bei ca. 100 °C unter Rückfluss gerührt. Nach jedem Austauschschritt wurde die Festsubstanz durch Zentrifugation in einem abgeschlossenen Gefäß von der Flüssigkeit getrennt. Die Proben wurden bei ca. 40 °C im Vakuum getrocknet, um einen Rücktausch mit dem Wasser der Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Die Aufbewahrung der Proben erfolgte in verschlossenen Glasgefäßen oder in D₂O gesättigter Atmosphäre.

Der Vorteil dieser Deuterierungsmethode gegenüber der unten beschriebenen ist die

²Die angenommenen Fehler sind zum einen die Messgenauigkeit der Waage von 5 µg und zum anderen die Ungenauigkeit bei der Intensitätsbestimmung von global 5 %

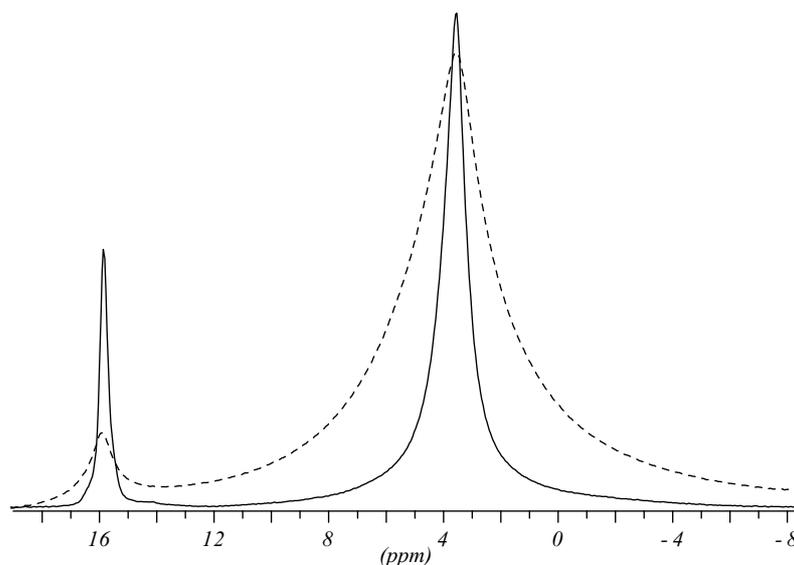


Abbildung 4.8: Gegenüberstellung der ^1H -Spektren einer 71 % deuterierten (**durchgezogene Linie**) und einer undeuterierten (**gepunktete Linie**) Na-RUB-18 Probe. Zum besseren Vergleich sind relative Intensitäten dargestellt.

schnelle und unkomplizierte Durchführung. Der Nachteil der Methode ist eine leichte Verringerung der Kristallinität des Produkts gegenüber der Ausgangssubstanz.

2. Bei dieser Methode wurde Na-RUB-18 durch eine weitgehende Verwendung deuterierter Chemikalien direkt deuteriert synthetisiert. Als Synthesgefäße wurden Teflonflaschen anstelle der PE-Flaschen benutzt, um einen Austausch mit den Protonen der Gefäßwand zu verhindern. Die Proben wurden, wie bei der ersten Deuterierungsmethode beschrieben, getrocknet und gelagert. Unter Berücksichtigung der Protonen in Chemikalien, die nicht deuteriert erhältlich waren, lässt sich ein maximaler Deuterierungsgrad der Proben von 94,3 % abschätzen.

Der Nachteil der direkten Deuterierung gegenüber der zuvor beschriebenen Methode besteht in dem ungleich höheren Aufwand und erhöhten Kosten. Es werden jedoch im Vergleich besser kristalline Materialien erhalten.

Kapitel 5

Temperatur- und druckinduzierte Umwandlungen des Na-RUB-18

In dem vorherigen Kapitel wurde die Kristallstruktur des Na-RUB-18 vorgestellt. Dabei wurde bereits erwähnt, dass durch die vergleichsweise schwachen Bindungen zwischen den Molekülen in den Zwischenschichtbereichen und den Silikatschichten eine Vielzahl von Umwandlungen des Materials temperatur- und druckabhängig induzierbar sind.

Im Folgenden werden die bislang durch Temperatur- bzw. Druckvariation aus dem Na-RUB-18 erzeugten Materialien vorgestellt. Neben Phasenübergängen unter Beibehaltung der chemischen Zusammensetzung wurden dabei etliche Umwandlungen des Na-RUB-18 beobachtet, die mit einer Änderung des Wassergehalts verbunden sind. Diese Untersuchungen sind nicht allein von akademischem Interesse. Betrachtet man die Gesteinszusammensetzung der Subduktionszone des Erdmantels, so treten dort oftmals Schichtsilikate auf, die jedoch nicht so detailliert wie das Na-RUB-18 untersucht sind. Eine druck- oder temperaturinduzierte Entwässerung dieser Materialien kann zu plötzlich erniedrigten Reibungswiderständen und dadurch zum Spannungsabbau führen. Unabhängig davon wird durch freigesetztes Wasser die Löslichkeit vieler anderer Minerale stark verändert. So können sich Lösungsvorgänge an ungeahnten Orten vollziehen. Die exemplarisch am Na-RUB-18 gewonnenen Informationen eröffnen die Möglichkeit, die Abläufe in dieser Erdzone besser zu verstehen.

Zusätzlich zu den Informationen über mögliche Umwandlungen wurden mit den druckabhängigen Experimenten die stark anisotropen Elastizitätsmodule des Na-RUB-18 bestimmt.

5.1 Temperaturinduziertes Verhalten von Na-RUB-18

5.1.1 Messtechniken und Probenpräparation bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens von Na-RUB-18

Es wurden Proben untersucht, die nach der in Kapitel 4 beschriebenen Methode synthetisiert worden waren.

Das Probenverhalten bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur wurde mit den folgenden Methoden untersucht:

Röntgen-Pulverdiffraktometrie in Guinier-Geometrie:

Es wurden Diffraktogramme der Proben mit einer Guinier-Kamera (s. Abschn. 2.3.1) aufgezeichnet. Während der Messung wurde die Probe mit einer Rate von $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ aufgeheizt bzw. abgekühlt, was dem kleinstmöglichen Temperaturgradienten der Heizvorrichtung entspricht. Um die Diffraktogramme zu trennen, die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen werden, wurde der Röntgenfilm während der Messung senkrecht zur Messebene transportiert. Die Transportgeschwindigkeit wurde auf $0,5\text{ mm}/\text{h}$ begrenzt, um eine ausreichende Schwärzung des Films zu erreichen. Die Höhe des Röntgenstrahls beträgt beim verwendeten Messaufbau 5 mm . Es überlagern sich daher an einer Stelle des Röntgenfilms Diffraktogramme aus einem Temperaturintervall von $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Trotz dieser Temperaturunsicherheit wurden Heiz-Guinier-Messungen vorgenommen, da sie bei vergleichsweise geringem Aufwand gute Informationen über die Temperatur liefern, an der Umwandlungsprozesse auftreten, und mögliche Hystereseeffekte der Umwandlung erkennen lassen.

Bei einigen Temperaturen wurde während der Messung für 10 Stunden der Temperaturgradient ausgesetzt und der Filmvorschub gestoppt. Dadurch wird eine intensivere Filmschwärzung erreicht, die schwache Reflexe besser erkennen lässt.

Bei der Filmaufnahme ist kein fester Nullpunkt der Diffraktogramme angegeben. Um den Nullpunkt zu bestimmen, wurden den Proben vor der Messung kleine Anteile α -Quarz beigemischt. Anhand der Reflexlagen des Quarzes lässt sich der Nullpunkt berechnen.

Röntgen-Pulver-Diffraktometrie in Debye-Scherrer-Geometrie:

Die durch thermische Einwirkung aus dem Na-RUB-18 erzeugten Materialien wurden ergänzend zur Guinier-Methode in Debye-Scherrer-Geometrie (s. Abschn. 2.3.1) untersucht. Der Nachteil einer Untersuchung in Debye-Scherrer-Geometrie gegenüber einer in Guinier-Geometrie liegt in der seriellen Arbeitsweise des zugänglichen Diffraktometers. Hierdurch ist eine in situ Untersuchung von Umwandlungsprozessen nicht möglich. Aufgrund der deutlich besseren Auswertbarkeit der Daten wurden die Messungen in Debye-Scherrer-Geometrie eingesetzt, um die einzelnen Materialien nach ihrer Erzeugung genauer zu charakterisieren.

Während der Messung wurde die Glaskapillare mit der Probe durch eine Heißluftdüse temperiert. Die Unsicherheit der Temperatureinstellung beträgt $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ und der Temperaturgradient über die Probe ca. $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [45]. Durch das geringe Lumen der

Glaskapillare werden Umwandlungsprozesse behindert, die mit einer Wasserabgabe bzw. -aufnahme einhergehen. Dieses wurde durch eine lange Temperierung der Proben vor Messbeginn berücksichtigt.

IR-Spektroskopie: Na-RUB-18 wurde temperaturlaufgelöst IR-spektroskopisch untersucht. Hierzu wurde der Probenzylinder mit konstanter Rate aufgeheizt. Die Temperaturmessung erfolgt im Inneren der Probe im Zentrum des Zylinders. Nach festgelegten Zeitintervallen wurde je ein Spektrum gemessen. Die Temperaturänderung der Probe während der Messzeit der Spektren ist bei den verwendeten Heizraten vernachlässigbar. Da die Probe, wie erwähnt, nur vom Rand aus durch den temperierten Probenzylinder erwärmt wird, besteht ein Temperaturgradient über der Probe, der jedoch im gesamten untersuchten Temperaturbereich $\leq 10^\circ\text{C}$ ist [46]. Die Untersuchungen wurden unter Normalatmosphäre durchgeführt.

NMR: Na-RUB-18 wurde temperaturlaufgelöst durch MAS NMR untersucht. Der Probenzylinder wurde dazu durch Heißluft erwärmt und seine Temperatur mit einem handelsüblichen Messgerät¹ kontrolliert. Nachdem die Umrandung des Probenzylinders die gewünschte Temperatur erreicht hatte wurden bis zur Messung 10–15 min gewartet, um ein thermisches Gleichgewicht im Probenzylinder zu gewährleisten. Mit Hilfe der NMR ließen sich aufgrund des geschlossenen Probenzylinders keine Umwandlungsprozesse in situ untersuchen, bei denen sich der Wassergehalt der Probe ändert. Die Materialien mit einem gegenüber dem Na-RUB-18 verringerten Wassergehalt wurden vor der Untersuchung präpariert und bis zur Messung in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Der Probenzylinder wurde mit diesen Proben unter N_2 -Atmosphäre befüllt.

Die Materialien mit einem gegenüber der Ausgangssubstanz verringerten Wassergehalt wurden nach zwei Methoden erzeugt:

1. Lagerung des Na-RUB-18 in offenen Gefäßen ca. 10°C oberhalb der Umwandlungstemperatur zum gewünschten Material.
2. Lagerung des Na-RUB-18 unter Abschluss bei 180°C .

Das thermische Verhalten des Na-RUB-18 unterhalb von Raumtemperatur wurde mit folgenden Methoden untersucht:

NMR: Der Probenzylinder wurde zur Kühlung mit temperiertem N_2 -Gas umspült. Nachdem die Umrandung des Probenzylinders die gewünschte Temperatur erreicht hatte wurden bis zur Messung 10–15 min gewartet, um ein thermisches Gleichgewicht im Probenzylinder zu gewährleisten.

Neutronen-Diffraktometrie in Debye-Scherrer-Geometrie: Der Probenzylinder wurde durch temperiertes N_2 - bzw. He-Gas bis auf 50 K gekühlt. Die Messungen wurden an deuterierten Proben des Na-RUB-18 durchgeführt.

¹Eurotherm B-VT 2000

5.1.2 Thermische Umwandlungen von Na-RUB-18

Ausgehend vom Na-RUB-18 (α -Na-RUB-18) wurden zwischen $-223\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\hat{=}$ 50 K) und $207\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\hat{=}$ 480 K) bislang die Phasenumwandlung in eine Tieftemperaturphase sowie drei chemische Umwandlungen zu Materialien veränderter Zusammensetzung bei Temperaturerhöhung beobachtet (s. Tab. 5.1). Die Umwandlung zur Tieftemperaturphase des Na-RUB-18 sowie die zum Hemi-Na-RUB-18 sind reversibel. Die Umwandlungen zum D-Na-RUB-18 und C-Na-RUB-18 sind irreversibel.

Na-RUB-18 wurde diffraktometrisch mit einer Guinier-Kamera im Temperaturbereich zwischen $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ untersucht.

Das Diffraktogramm der Heizaufnahme ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Reflexlagen des Winkelstandards α -Quarz sind an den von der Temperatur unabhängigen Streuwinkeln zu erkennen. Es ist zu erkennen, dass sich das Diffraktogramm ausgehend von dem des Na-RUB-18 (α -Na-RUB-18), das bei der Synthese entsteht, bei ca. $74\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ca. $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ deutlich ändert. Beide Änderungen weisen auf die Umwandlung des Na-RUB-18 in neue Materialien hin. Die beiden Materialien werden als Hemi-Na-RUB-18 und D(ehydrated)-Na-RUB-18 bezeichnet. Die Gründe für die vorgenommene Bezeichnung der Materialien wird bei der detaillierten Besprechung in den folgenden Abschnitten deutlich. Beim Übergang vom α -Na-RUB-18 zum Hemi-Na-RUB-18 tritt im Diffraktogramm charakteristisch ein starker Reflex bei $9,29^{\circ} 2\Theta$ auf und der Reflex bei $7,97^{\circ} 2\Theta$ verschwindet. Der Übergang zum D-Na-RUB-18 ist durch ein weitgehendes Verschwinden aller Reflexe charakterisiert. Einzig bei $10,77^{\circ} 2\Theta$ und $24,54^{\circ} 2\Theta$ werden noch nennenswerte Streuintensitäten gemessen. Die Umwandlung des α -Na-RUB-18 zum Hemi-Na-RUB-18 ist reversibel, wie im Folgenden gezeigt wird. Der Übergang zum D-Na-RUB-18 ist nicht reversibel.

Wird Na-RUB-18 unter Abschluss auf $177\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, so wandelt es sich in C(ompresed)-Na-RUB-18 um. Die Umwandlungstemperatur wurde durch quasielastische Neutronenstreuung [19] detektiert (s. Abb. 5.15). Durch den Dampfdruck des molekularen Wassers im Na-RUB-18 kann der Druck im Probenraum bei der Umwandlungstemperatur auf ca. 9,5 bar abgeschätzt werden. Die Umwandlung zum C-Na-RUB-18 ist nicht reversibel.

Es wurde eine Tieftemperaturphase des Na-RUB-18, β -Na-RUB-18, durch Neutronendiffraktion (s. Abb. 5.22) und NMR-Spektroskopie (s. Abb. 5.23) nachgewiesen. Die Pha-

Materialbezeichnung	Umwandlungstemperatur	Ausgangsmaterial
β -Na-RUB-18	$-100\text{ }^{\circ}\text{C}$	α -Na-RUB-18
α -Na-RUB-18	—	—
Hemi-Na-RUB-18	$73,5\text{ }^{\circ}\text{C}$	α -Na-RUB-18
D-Na-RUB-18	$111\text{ }^{\circ}\text{C}$	Hemi-Na-RUB-18
C-Na-RUB-18	$177\text{ }^{\circ}\text{C}$	α -Na-RUB-18

Tabelle 5.1: Materialien, die temperaturabhängig aus dem Na-RUB-18 entstehen, mit der zugehörigen Umwandlungstemperatur sowie dem Ausgangsmaterial bei Normaldruck

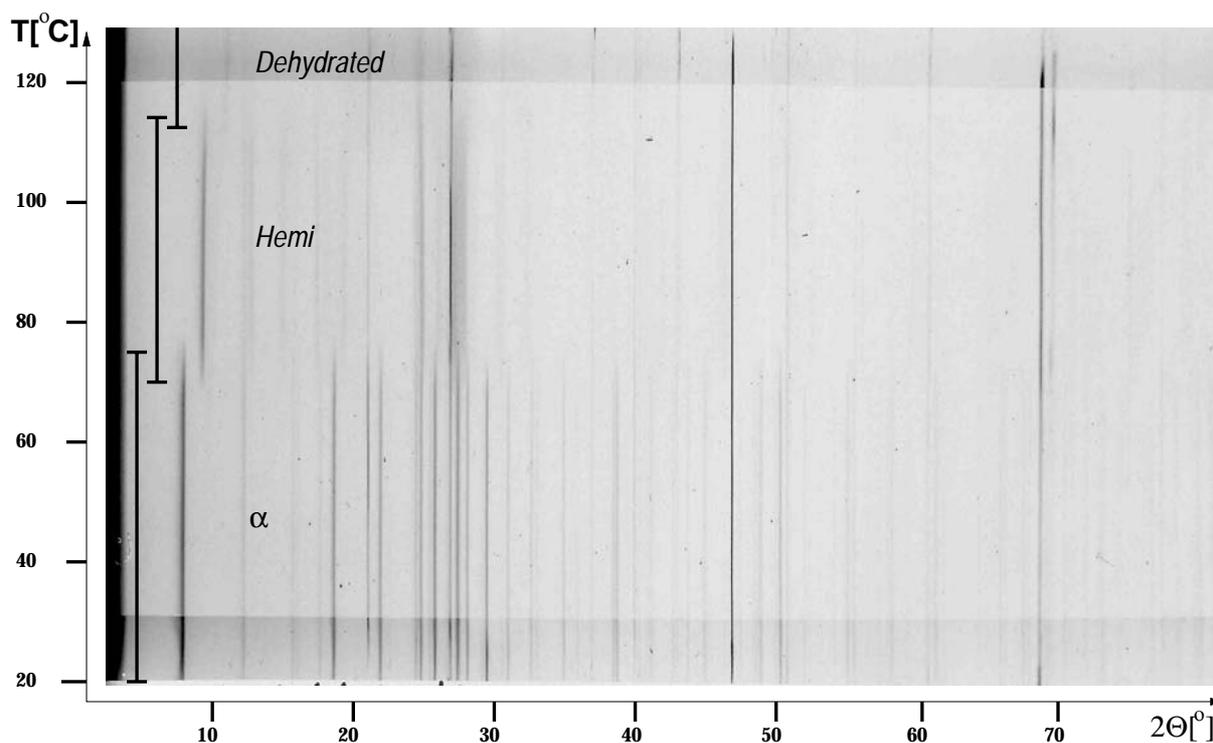


Abbildung 5.1: Diffraktogramm des Na-RUB-18, aufgenommen mit einer Heiz-Guinier-Kamera im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 120 °C. Als Winkel-Standard wurde der Probe α -Quarz beigemischt. Es sind zwei Umwandlungen zu erkennen. Die drei Materialien werden als α -, Hemi- und D(ehydrated)-Na-RUB-18 bezeichnet.

senumwandlungstemperatur ist bislang nur auf den Temperaturbereich 145 K–170 K ein- grenzbar. Der Übergang zur ϵ -Phase ist reversibel.

Hemi-Na-RUB-18

α -Na-RUB-18 wandelt sich bei ca. 74 °C in Hemi-Na-RUB-18, $\text{Na}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ um. Die Umwandlung ist gut in der Guinier-Aufnahme des Na-RUB-18 (s. Abb. 5.1) zu erkennen. Unabhängig davon lässt sich die Umwandlung gut durch eine TG- bzw. DTA-Untersuchung des Na-RUB-18 nachweisen. Hierzu wurde Na-RUB-18 mit einer Heizrate von 4 °C / mit von Raumtemperatur auf 1000 °C erwärmt. In der DTA-Untersuchung des Na-RUB-18 (s. Abb. 5.2) entspricht die Umwandlung dem ersten endothermen Signal. Die Umwandlungsreaktion läuft pro Elementarzelle nach folgender Gleichung ab:



Die Anzahl der Wassermoleküle pro Elementarzelle Hemi-Na-RUB-18 wurde durch ^1H MAS NMR, Karl-Fischer-Titration und Thermogravimetrie (s. Abb. 5.3) bestimmt:

Material	Wassermoleküle pro Elementarzelle bestimmt durch		
	^1H MAS NMR	Karl-Fischer-Titration	TG
Hemi-Na-RUB-18	$14,1 \pm 0,1$	$16,5 \pm 8$	$16,8 \pm 0,2$

Tabelle 5.2: Anzahl der Wassermoleküle pro Elementarzelle Hemi-Na-RUB-18, bestimmt durch ^1H MAS NMR, Karl-Fischer-Titration und Thermogravimetrie

Anhand der Messwerte ist von einer Halbierung des Wassergehalts gegenüber dem von α -Na-RUB-18 auszugehen, welches 32 H_2O -Moleküle pro Elementarzelle hat.

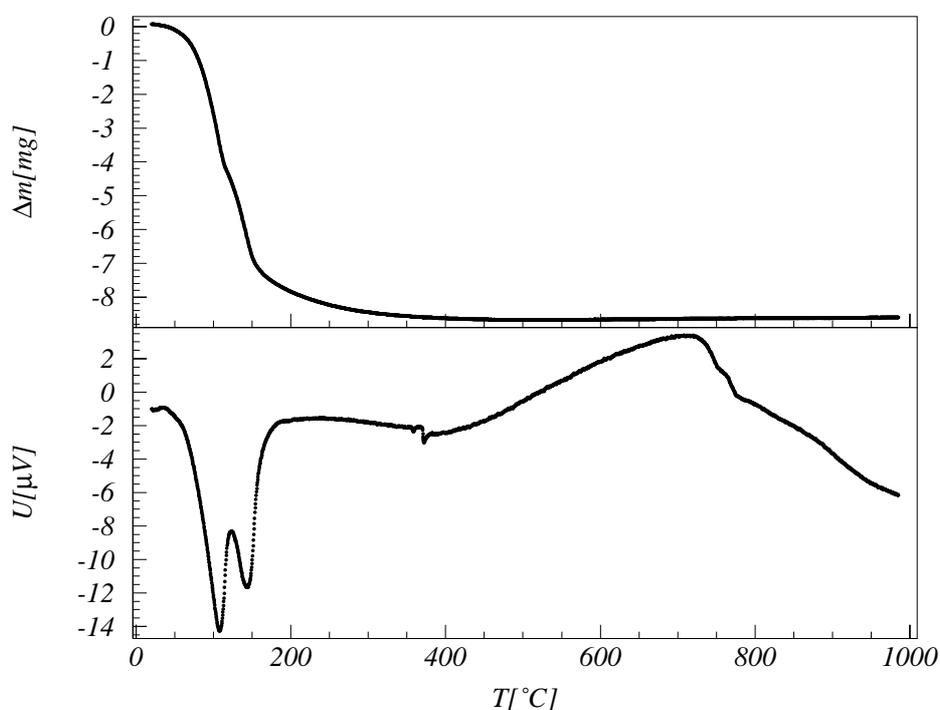


Abbildung 5.2: **Oben:** TG-Untersuchung des Na-RUB-18 (Einwaage: 38,53 mg). Bei Temperaturen unterhalb von 200 $^{\circ}\text{C}$ ist eine zweistufige Entwässerung zu erkennen.

Unten: DTA-Untersuchung des Na-RUB-18. Die beiden aufeinanderfolgenden Entwässerungen, die in der TG-Untersuchung festzustellen sind, sind als zwei endotherme Signale deutlich erkennbar.

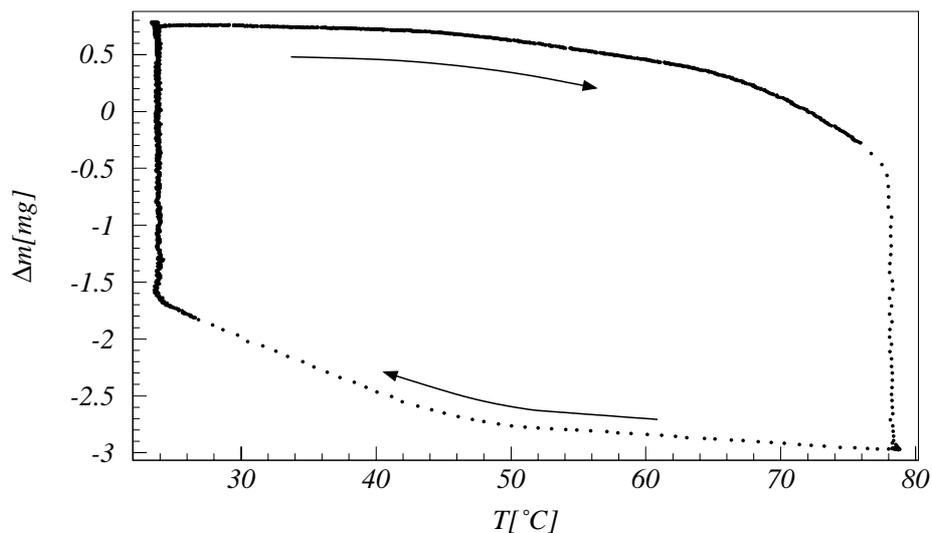


Abbildung 5.3: TG-Messung am Na-RUB-18. Die Pfeile weisen auf die Richtung des Temperaturverlaufs beim Erwärmen und Abkühlen der Probe hin.

Die Reversibilität des Dehydratations-Rehydratations-Vorganges bei der Umwandlung von α -Na-RUB-18 zu Hemi-Na-RUB-18 bzw. bei der Rückumwandlung wurde mit Hilfe der TG untersucht. α -Na-RUB-18 wurde hierzu in der TG-Apparatur von Raumtemperatur auf 80 °C erwärmt, dort 55 min getempert und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Messapparatur hatte über die gesamte Zeit Kontakt zu atmosphärischer Luft.

In Abbildung 5.3 ist die Massendifferenz der Probe zu dem Messstandard aufgetragen. Die vollständige Rehydratation bei der Rückumwandlung des Hemi-Na-RUB-18 ist am Verschwinden der Massendifferenz zwischen Probe und Referenz zu erkennen. Offensichtlich ist die Dehydratation bei einem Absenken der Temperatur reversibel wenn Luftfeuchtigkeit als Wasserlieferant bereit steht. Unter Abschluss bleibt Hemi-Na-RUB-18 auch bei Raumtemperatur stabil.

Beugungsanalytische Untersuchung von Hemi-Na-RUB-18: Hemi-Na-RUB-18 wurde durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie in Debye-Scherrer-Geometrie untersucht. Das Diffraktogramm ist im oberen Teil der Abbildung 5.4 dargestellt. Diesem Diffraktogramm ist das eines hypothetischen Materials gegenübergestellt, in dem im Unterschied zum α -Na-RUB-18 einzig die apikalen Wassermoleküle aus dem Kristall gelöst und die Gitterkonstanten auf den Wert des Hemi-Na-RUB-18 angeglichen wurden. Es ist zu erkennen, dass sich die Anzahl nachweisbarer Reflexe im Diffraktogramm des Hemi-Na-RUB-18 im Vergleich zu dem des hypothetischen Materials deutlich reduziert hat. Zudem ist die Halbwertsbreite vieler Reflexe erhöht und das Profil der Reflexe z.T. asymmetrisch. Entgegen der allgemeinen Erhöhung der Linienbreiten bleiben die $(00l)$ -Reflexe scharf. Die Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass bei der Umwandlung vom α -Na-RUB-18 zum Hemi-Na-RUB-18 das Material stark stapelfehlgeordnet wird. Die scharfen $(00l)$ -Reflexe zeigen dabei, dass keine willkürliche Entwässerung bei der Umwandlung des Na-RUB-18 stattfindet. Eine willkürliche Entwässerung der Zwischenschichtbereiche würde

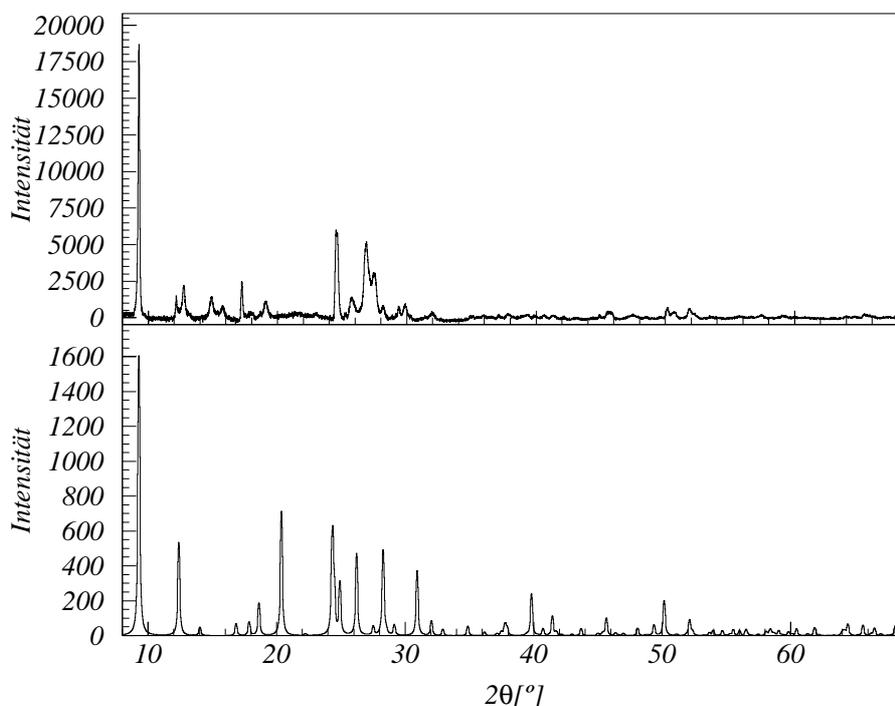


Abbildung 5.4: **Oben:** Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Hemi-Na-RUB-18, gemessen bei 80 °C in Debye-Scherrer-Geometrie.

Unten: Berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm unter der Annahme, dass bei der Umwandlung vom α -Na-RUB-18 zum Hemi-Na-RUB-18 einzig die apikalen Wassermoleküle aus dem Kristall gelöst werden und sich die Gitterkonstante auf den Wert des Hemi-Na-RUB-18 reduziert.

zu unterschiedlich großen Schichtabständen führen, die eine deutliche Verbreiterung der (00 l)-Reflexe zur Folge hätten.

Es war bislang nicht möglich, die Raumgruppe von Hemi-Na-RUB-18 zu bestimmen. Anhand der scharfen, von der Stapelfehlordnung unbeeinflussten ($h00$)- und (00 l)-Reflexe ließen sich jedoch die Gitterkonstanten des Materials bestimmen. Die kristallographische Einordnung kann folgendermaßen erfolgen:

Material	Raumgruppe	a, b [Å]	c [Å]
Hemi-Na-RUB-18	—	7,27	38,09

Tabelle 5.3: Gitterkonstanten des Hemi-Na-RUB-18.

Verbindet man die Informationen

1. der 50 %igen Dehydratation gegenüber dem α -Na-RUB-18
2. der Verringerung der c -Gitterkonstanten um ca. 14 % gegenüber dem α -Na-RUB-18
3. der stufenhaften Dehydratation und der genau definierten Umwandlungstemperatur (s. Abb. 5.2)

, so ist davon auszugehen, dass bei der Umwandlung zum Hemi-Na-RUB-18 selektiv die apikalen Wassermoleküle der α -Na-RUB-18-Struktur (s. Abb. 4.3) aus den Zwischenschichtbereichen austreten.

Anhand der TG-Messungen (s. Abb. 5.3) konnte gezeigt werden, dass Hemi-Na-RUB-18 bei Raumtemperatur unter Normalatmosphäre wieder komplett rehydratisiert.

Hieraus stellt sich die Frage: Werden die Wassermoleküle wieder an den zuvor besetzten Positionen im α -Na-RUB-18 eingebaut, so dass sich wieder die α -Na-RUB-18-Kristallstruktur ergibt? Die Wiederbesetzung der kristallographischen Positionen ist nicht trivial, da in den Zwischenschichtbereichen keine festen Bindungsstellen vorhanden sind, die nur einfach wieder aufgefüllt werden müssen. Zudem ist hierzu Volumenarbeit in den Kristallen aufzubringen, um die Silikatschichten weiter von einander zu entfernen. Andererseits werden die Na^+ -Kationen im Hemi-Na-RUB-18 bestrebt sein, im Fall der Rehydratation wieder die energetisch günstige oktaedrische Koordination anzunehmen.

Um die Frage zu klären, wurde Na-RUB-18 mit einer Guinier-Kamera untersucht. Die Probe wurde dabei von 20 °C auf 80 °C erwärmt, dort für 10 h getempert und wieder auf 20 °C abgekühlt.

In Abbildung 5.5 ist die Heiz-Guinier-Aufnahme dargestellt. Es ist zu erkennen, dass nach der Rehydratation reversibel die Beugungsreflexe von α -Na-RUB-18 zu beobachten sind. Die Umwandlungstemperatur beträgt bei der Heizphase ca. 74 °C und beim Abkühlen ca. 73 °C. Dieser Unterschied ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht signifikant. Es ist kein Hystereseverhalten der Umwandlung festzustellen, das z.B. aufgrund der zu leistenden Volumenarbeit bei der Rückwandlung zu erwarten wäre. Offensichtlich ist die Ausbildung der Hydratoktaeder in den Zwischenschichtbereichen des α -Na-RUB-18 energetisch so begünstigt, dass die Volumenarbeit, die für die Rückumwandlung zum α -Na-RUB-18 aufzubringen ist, nicht zu einer messbaren Hysterese führt.

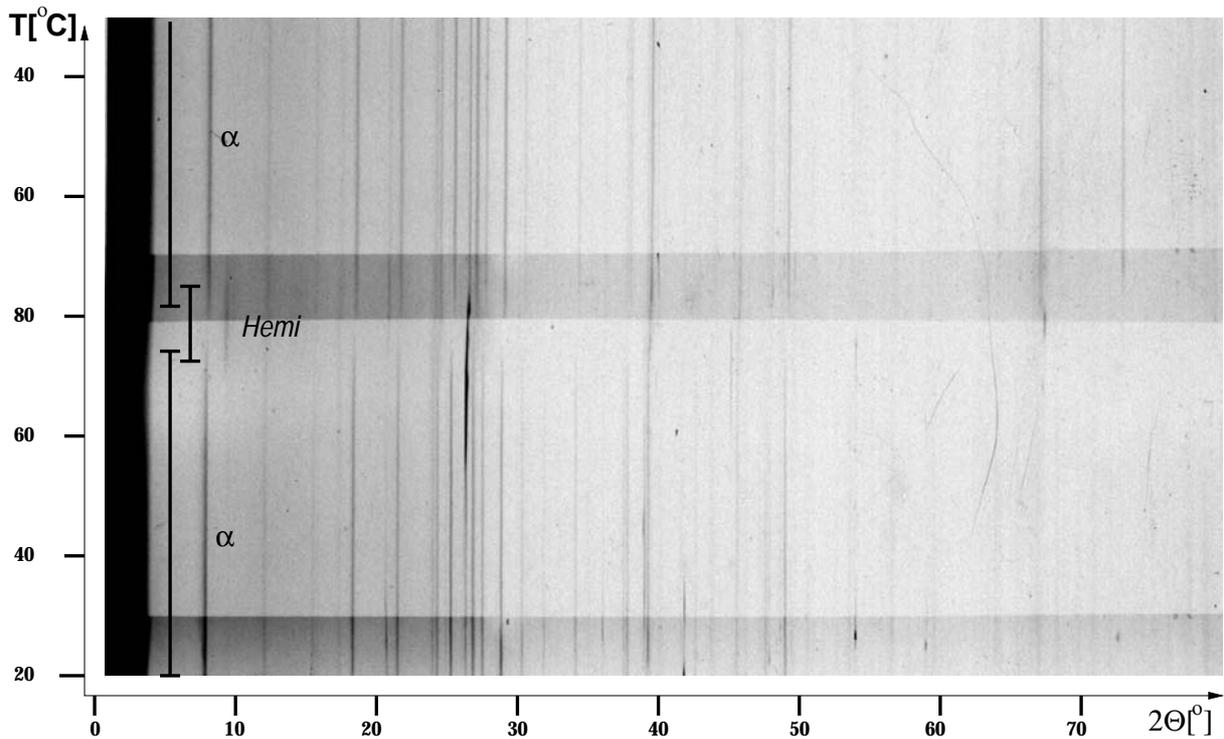


Abbildung 5.5: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Na-RUB-18, aufgenommen mit einer Heiz-Guinier-Kamera. Die Probe wurde von 20 °C auf 80 °C erwärmt, dort für 10 h getempert und danach wieder abgekühlt. Es ist anhand des Auftretens und Verschwindens der Linien bei $8,0^\circ 2\Theta$ und $9,3^\circ 2\Theta$ gut die Reversibilität des Phasenübergangs zu beobachten.

NMR-spektroskopische Untersuchung von Hemi-Na-RUB-18: Die Nahordnung des Hemi-Na-RUB-18 wurde durch ^1H , ^{23}Na und ^{29}Si MASNMR untersucht.

Das ^{29}Si Spektrum ist in Abbildung 5.6/a dargestellt. Die Signale treten bei den folgenden chemischen Verschiebungen auf:

Material	δI_{Q^3} [ppm]	δI_{Q^4} [ppm]	I_{Q^3}/I_{Q^4}
Hemi-Na-RUB-18	-95,8	-110,0	1,02 : 1

Tabelle 5.4: Chemische Verschiebung der Signale im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum des Hemi-Na-RUB-18.

Die chemische Verschiebung des Q^4 Si-Signals ist im Vergleich zum α -Na-RUB-18 unverändert, das Q^3 Si-Signal ist hingegen deutlich Tieffeld-verschoben. Die Q^3 Si-Atome werden offensichtlich durch die Reorganisation in den Zwischenschichtbereichen bei der 50 %igen Dehydratation merklich beeinflusst. Die Breite beider Signale hat sich im Vergleich zum ^{29}Si -Spektrum des α -Na-RUB-18 merklich erhöht, was als eine Abnahme der Nahordnung zu deuten ist. Zudem weist die Form der Signale, die von der einer ein-

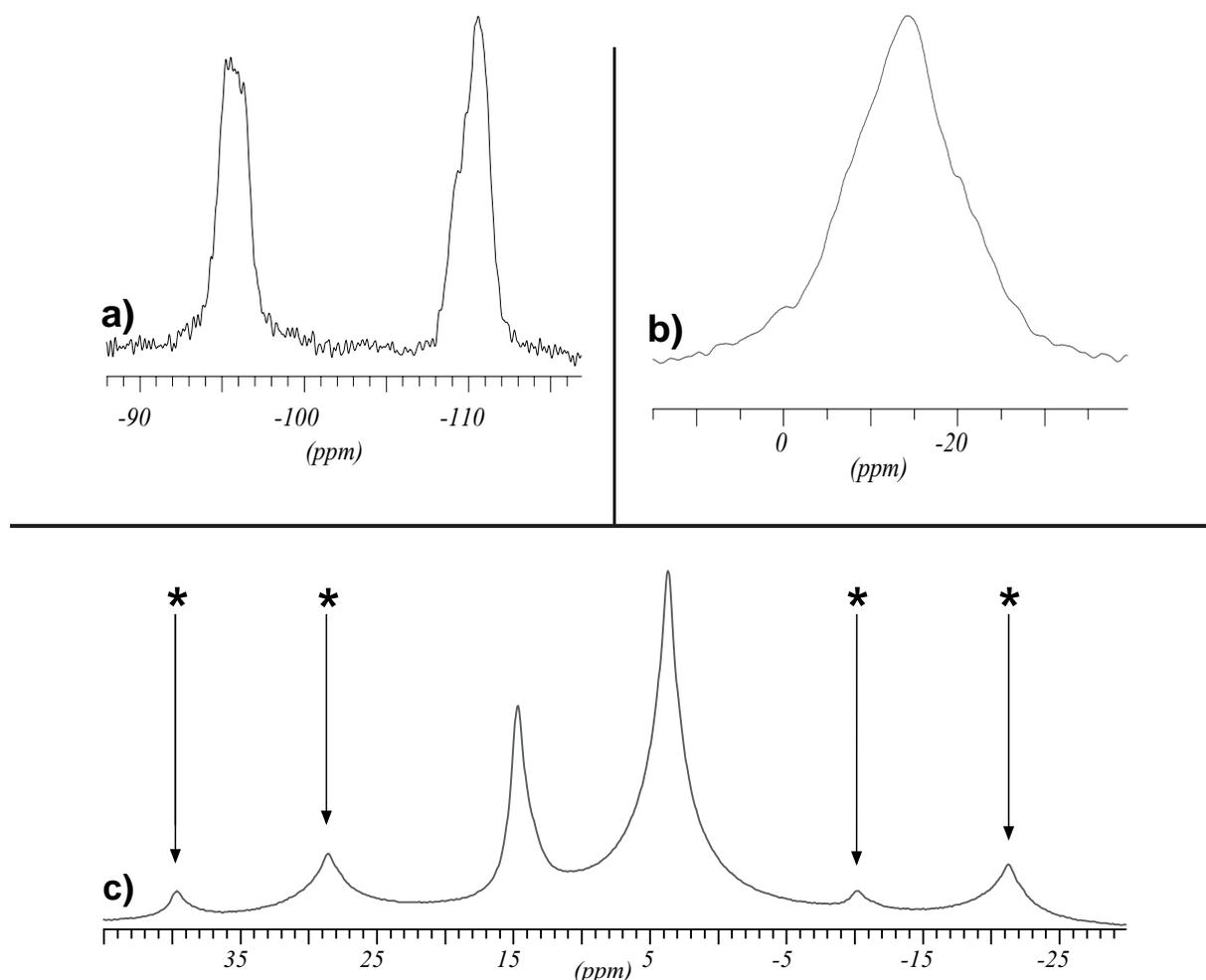


Abbildung 5.6: ^{29}Si , ^{23}Na und ^1H MAS NMR-Spektren des Hemi-Na-RUB-18:

a: Im ^{29}Si -Spektrum sind Signale ungefähr gleicher Intensität bei -96 ppm (Q^3) und -110 ppm (Q^4) zu erkennen.

b: Das ^{23}Na -Spektrum besteht aus einer im Vergleich zum α -Na-RUB-18 deutlich verbreiterten Linie.

c: Zentralsignale des ^1H -Spektrums mit je einer rechten und einer linken Rotationsseitenbande (*), die bei ca. 10 kHz ($\hat{=}$ 25 ppm) Rotationsfrequenz auftritt; es sind zwei Proton-Positionen bei chemischen Verschiebungen von 5,6 ppm bzw. 14,6 ppm zu erkennen.

zelenen Kurve abweicht, auf mehrere chemisch unterscheidbare Si-Positionen hin. Da das Diffraktogramm des Hemi-Na-RUB-18 nicht indiziert werden konnte, lässt sich nicht feststellen, inwieweit diese Beobachtung mit der Raumgruppe des Materials in Einklang steht. Das Intensitätsverhältnis $I_{Q^3} : I_{Q^4}$ beträgt $\approx 1 : 1$; die Konnektivität innerhalb der Silikatschichten ändert sich somit offensichtlich bei der Umwandlung nicht, wie es auch aufgrund der Reversibilität zu erwarten war.

Das ^{23}Na -Spektrum ist in Abbildung 5.6 / b dargestellt. Es ist ein Signal bei einer che-

mischen Verschiebung von -13,2 ppm zu erkennen. Das Signal ist gegenüber dem Signal im ^{23}Na -Spektrum des α -Na-RUB-18 deutlich verbreitert. Es lässt sich gut als quadrupolar verbreiterte Lorentz-Linie anpassen. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der Quadrupolverbreiterung des Signals, die bei einem Übergang von oktaedrischer zu quadratisch planarer Koordination der Na^+ -Kationen zu erwarten ist. Die veränderte Koordination der Na^+ -Kationen tritt nach dem Entfernen der apikalen Wassermoleküle auf. Ein zusätzlicher Grund für die Zunahme der Linienbreite ist die Abnahme der Nahordnung, die zu chemisch nicht äquivalenten Na^+ -Positionen führt.

Das ^1H MAS NMR-Spektrum des Hemi-Na-RUB-18 ist in Abbildung 5.6/c dargestellt. Es gleicht stark dem des α -Na-RUB-18. Als Unterschied ist das Signal der Wasser-Protonen zu leicht höherer chemischer Verschiebung und das Signal der Silanol-Protonen zu kleinerer chemischer Verschiebung hin verändert:

Material	$\delta I_{\text{Silanol}}$ [ppm]	δI_{Wasser} [ppm]
Hemi-Na-RUB-18	14,67	3,69

Tabelle 5.5: Chemische Verschiebung der Signale im ^1H MAS NMR-Spektrum des Hemi-Na-RUB-18.

Das Verhältnis der Intensität der beiden Signale beträgt $I_{\text{Silanol}} : I_{\text{Wasser}} \approx 1 : 3,5$ und ist damit in guter Übereinstimmung mit dem stöchiometrisch erwarteten Wert von 1:4. Die schmalen Signale im ^1H -Spektrum weisen auf chemisch gut bestimmte Positionen der Protonen und somit auf eine aus Sicht der Wassermoleküle gute Nahordnung hin. Zudem ist, wie in Kapitel 7 gezeigt wird, die Austauschdynamik der Protonen im Vergleich zum Na-RUB-18 kleiner. Die geringe Änderung der chemischen Verschiebung des Signals der stark wasserstoffbrückengebundenen Protonen ($\approx 14,7$ ppm) gegenüber dem Signal im α -Na-RUB-18 zeigt, dass deren Umgebung durch die Dehydratation kaum beeinflusst wird.

IR-spektroskopische Untersuchung von Hemi-Na-RUB-18: Als zur NMR-Spektroskopie komplementäre Methode zur Untersuchung der Nahordnung im Hemi-Na-RUB-18 wurde die IR-Spektroskopie eingesetzt.

Na-RUB-18 wurde zwischen 20 °C und 150 °C Proben temperatur mit einer Heizrate von 2 K/min unter Normalatmosphäre erwärmt.

Die Spektren sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Im Spektralbereich, der in der Abbildung durch einen Pfeil besonders gekennzeichnet ist, lässt sich die Änderung im Verlauf der Umwandlung des Materials am besten erkennen. In Abbildung 5.8 ist ein IR-Spektrum des α -Na-RUB-18 einem des Hemi-Na-RUB-18 gegenübergestellt. Die Spektren sind sehr ähnlich. Daraus ist zu schließen, dass die Ordnung der Wassermoleküle in den Zwischenschichtbereichen und die der Silanolgruppen sich zwischen den beiden Materialien nur wenig unterscheidet.

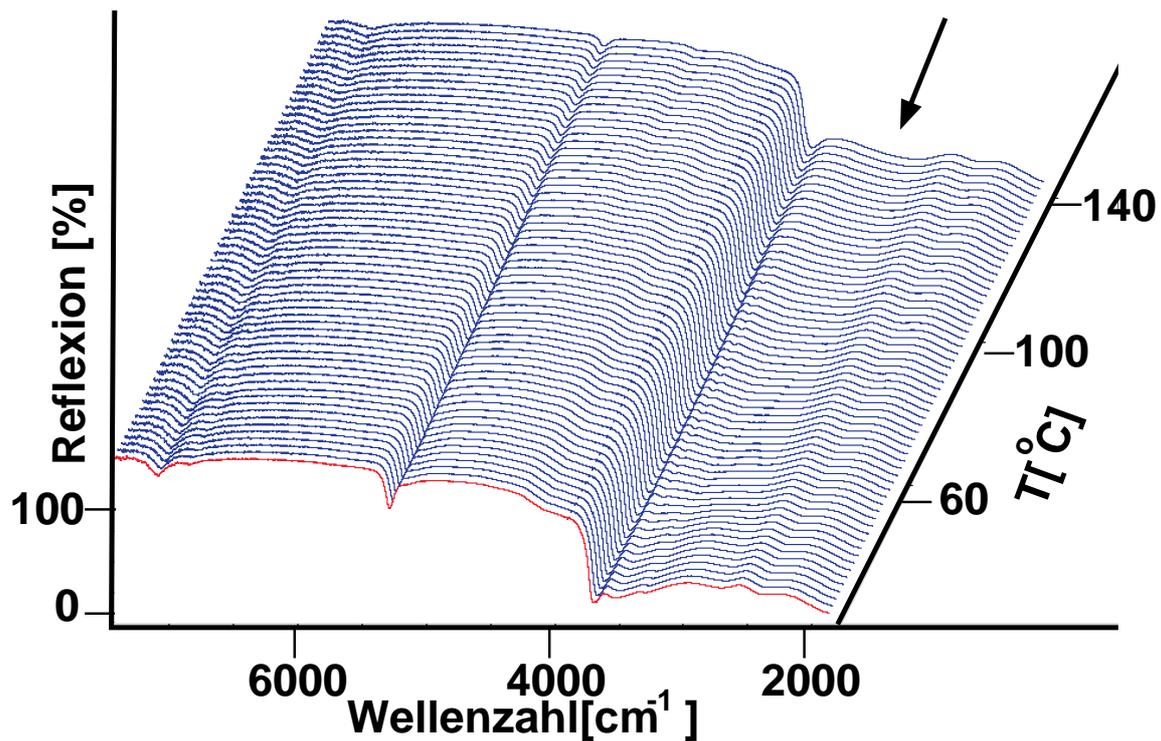


Abbildung 5.7: Serie von IR-Spektren des Na-RUB-18, die bei einer Aufheizrate von 2K/min zwischen 20 °C und 150 °C gemessen wurde. Der Pfeil weist auf den Bereich des Spektrums hin, in dem die Umwandlung zum Hemi-Na-RUB-18 bzw. D-Na-RUB-18 am besten zu erkennen ist.

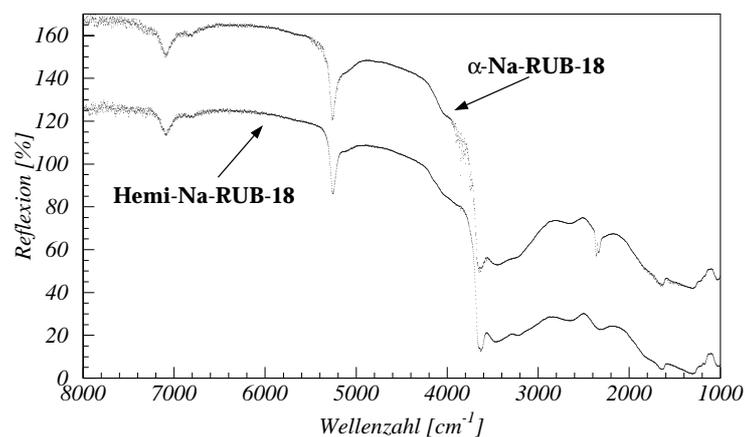


Abbildung 5.8: Gegenüberstellung der IR-Spektren von α -Na-RUB-18 und Hemi-Na-RUB-18; Die hohe Übereinstimmung ist offensichtlich.

Bestimmung des Ablaufs der Phasenumwandlung: Die bisher gezeigten Untersuchungen bezogen sich stets auf das fertig umgewandelte Material Hemi-Na-RUB-18. Der Umwandlungsprozess wurde nicht betrachtet. Entwässern aber bei der Phasenumwandlung kontinuierlich ganze Kristalle, bis bei einer 50 %igen Dehydratation Hemi-Na-RUB-18 entsteht? Oder handelt es sich um einen quasi sprunghaften Prozess, bei dem nacheinander einzelne Mikrokristallite in Hemi-Na-RUB-18 umgewandelt werden? Im ersten Fall müsste neben den beiden Endprodukten ein ungeordneter Zwischenzustand zu beobachten sein, der bei dem zweiten Umwandlungsprozess nicht aufträte. Die sprunghafte Umwandlung ließe zusätzlich zu den oben genannten Daten, auf die Dehydratation spezieller Wasserlagen des α -Na-RUB-18 schließen.

Um zwischen beiden Prozessen zu unterscheiden, wurde α -Na-RUB-18 kurze Zeit oberhalb der Umwandlungstemperatur gelagert. Um Störeinflüsse bei der Dehydratation zu vermeiden, wurde die Probe in einem großen offenen Gefäß temperiert. Die Zeit war dabei so gewählt, dass keine vollständige Umwandlung in Hemi-Na-RUB-18 erfolgte. Die so hergestellten Proben wurden durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie in Debye-Scherrer-Geometrie und durch ^1H bzw. ^{29}Si MASNMR-Spektroskopie charakterisiert.

Das Diffraktogramm der teilumgewandelten Probe ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Es sind deutlich Reflexe beider Materialien zu erkennen. Ein Dehydratationsprozess, der innerhalb der Probe homogen ist, kann anhand der Beobachtung ausgeschlossen werden, da ansonsten zunächst α -Na-RUB-18 verschwinden müsste, bevor nach weiterer Entwässerung Hemi-Na-RUB-18 entsteht. Auf Basis der Diffraktionsuntersuchungen ist jedoch

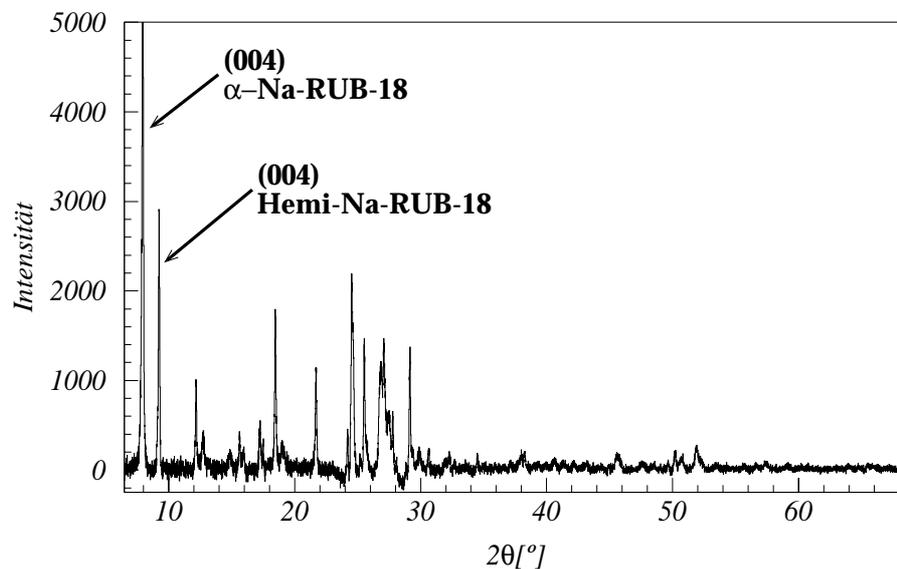


Abbildung 5.9: Pulverdiffraktogramm einer Probe während der Umwandlung vom α -Na-RUB-18 zum Hemi-Na-RUB-18. Es ist eindeutig die Koexistenz der beiden Materialien zu erkennen.

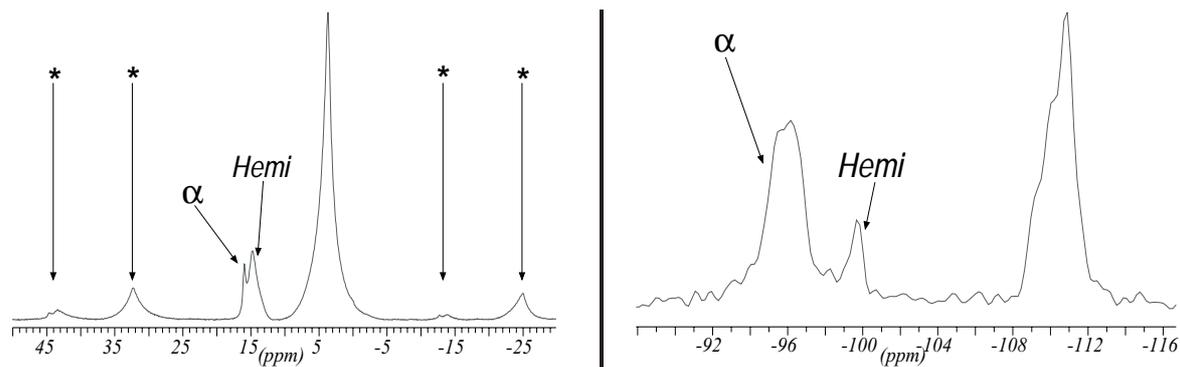


Abbildung 5.10: ^1H MAS NMR-Spektrum (**links**) und ^{29}Si MAS NMR-Spektrum (**rechts**) einer Na-RUB-18-Probe nach teilweiser Umwandlung von α -Na-RUB-18 in Hemi-Na-RUB-18. Im ^1H MAS NMR-Spektrum ist neben den Zentralsignalen die erste linke und rechte Seitenbande (*) der Signale dargestellt, die bei ca. 10 kHz ($\hat{=}$ 25 ppm) Probenrotation auftritt. In beiden Spektren sind nur Signale zu erkennen, die zweifelsfrei einem der beiden Materialien zuzuordnen sind.

nicht auszuschließen, dass sich nacheinander einzelne Bereiche der Probe über ungeordnete Zwischenzustände mit einem mittleren Wassergehalt in Hemi-Na-RUB-18 umwandeln. Diese Möglichkeit ist durch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen auszuschließen. In Abbildung 5.10 sind die ^1H und ^{29}Si MAS NMR-Spektren der Probe dargestellt. In den Spektren sind nur Signale aufzulösen, die unzweifelhaft dem α -Na-RUB-18 oder dem Hemi-Na-RUB-18 zugeordnet werden können. Bei einer Entwässerung über Zwischenzustände mit intermediärem Wassergehalt müssten in den Spektren Hinweise auf die dort vorliegenden chemischen Umgebungen zu erkennen sein. Dieses wird nicht beobachtet.

Offensichtlich wandeln sich sprunghaft einzelne Mikrokristallite α -Na-RUB-18 in Hemi-Na-RUB-18 um.

D-Na-RUB-18

Hemi-Na-RUB-18 wandelt sich bei ca. 111 °C irreversibel in D(ehydrated)-Na-RUB-18, $\text{Na}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{67,2}(\text{OH})_{4,8}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, um. Die Reaktion läuft pro Elementarzelle nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Die Umwandlung ist gut anhand der IR-Spektren in Abbildung 5.7 und in der Heiz-Guinier-Untersuchung des Na-RUB-18 (s. Abb. 5.1) zu erkennen. In der DTA-Untersuchung des Na-RUB-18 (s. Abb. 5.2), entspricht die Umwandlung dem zweiten endothermen Signal.

Die Anzahl der Wassermoleküle pro Elementarzelle D-Na-RUB-18 wurde durch ^1H MAS NMR und Karl-Fischer-Titration bestimmt:

Material	Wassermoleküle pro Elementarzelle	
	mittels ^1H MAS NMR	durch Karl-Fischer-Titration
D-Na-RUB-18	$2,3 \pm 1$	$5,2 \pm 3$

Tabelle 5.6: Anzahl der Wassermoleküle pro Elementarzelle D-Na-RUB-18.

An dieser Stelle ist noch einmal darauf hinzuweisen, dass die Wassermenge, die mit der Karl-Fischer-Titration bestimmt werden kann, stets auch das Wasser beinhaltet, das durch Kondensation von Silanolgruppen freigesetzt wird. Bei Materialien, die nur wenig molekulares Wasser enthalten, wie z.B. das D-Na-RUB-18, weicht der gemessene Wert hierdurch merklich vom korrekten Resultat ab. Zieht man die Anzahl der Wassermoleküle ab, die durch Kondensation der Silanolgruppen freigesetzt werden, so beträgt die in der Karl-Fischer-Titration gemessene Wassermenge ca. 2,7 Moleküle freien Wassers pro Elementarzelle. Dieser Wert ist in deutlich besserer Übereinstimmung mit dem Resultat der ^1H MAS NMR-Untersuchung. Als ein Grund für die verbleibende Differenz der Resultate der beiden Wasserbestimmungsmethoden ist die stark hygroskopische Eigenschaft von D-Na-RUB-18 denkbar. Bei der Probenpräparation zur Karl-Fischer-Titration ist eine Adsorption von Wasser aus der Luftfeuchte nicht zu vermeiden. Andererseits kann auf Seiten der ^1H MAS NMR das Ergebnis kann durch die schlechte quantitative Auswertbarkeit des ^1H -Spektrums des D-Na-RUB-18 (s. Abb. 5.12) verfälscht sein.

Beugungsanalytische Untersuchung von D-Na-RUB-18: D-Na-RUB-18 wurde durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie in Debye-Scherrer-Geometrie untersucht.

Das Diffraktogramm ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Kristallinität des D-Na-RUB-18 stark gestört ist. Die wenigen Reflexe erlauben keine Zuordnung des D-Na-RUB-18 zu einer Raumgruppe. Unter der Kenntnis der Vorgängerphase ist es jedoch möglich die beiden verbleibenden Reflexe bei ca. $11^\circ 2\theta$ und $24,6^\circ 2\theta$ als (004)- bzw. (200)-Reflex einer gemittelten tetragonalen Symmetrie der Struktur zu deuten. Bei dieser Annahme lässt sich folgende kristallographische Zuordnung treffen:

Material	Raumgruppe	a, b [Å]	c [Å]
D-Na-RUB-18	–	7,23	32,16

Tabelle 5.7: Gitterkonstanten des D-Na-RUB-18.

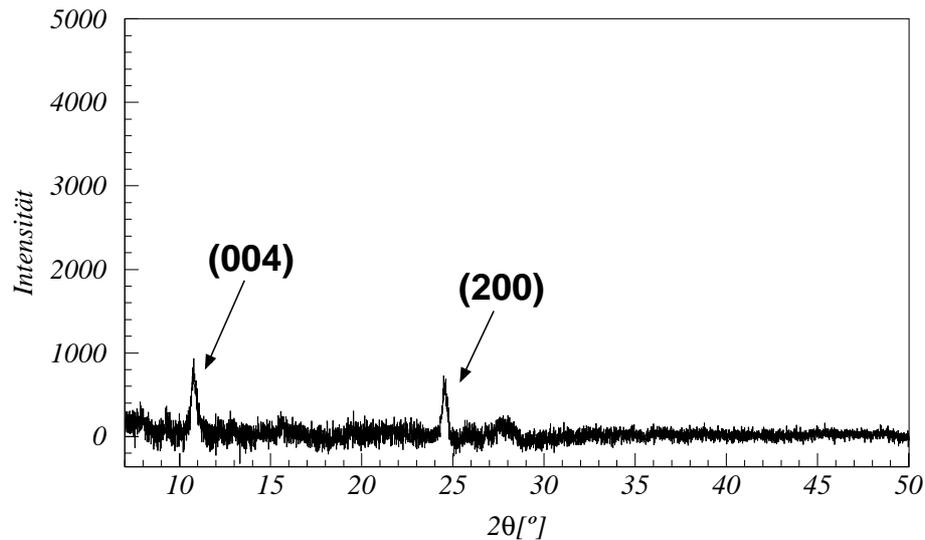


Abbildung 5.11: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des D-Na-RUB-18, gemessen in Debye-Scherrer-Geometrie. Es ist zu erkennen, dass die Kristallinität der Probe stark gestört ist.

Wenngleich diese Zuordnung der Gitterkonstanten nicht beweisbar ist, gibt es doch eine Reihe von Gründen, die für die Richtigkeit sprechen:

1. Bei der Umwandlung des Hemi-Na-RUB-18 zum D-Na-RUB-18 dehydratisiert das Material. Es ist davon auszugehen, dass der c -Parameter dabei weiter kontrahiert.
2. Die Auswirkung auf die a, b -Parameter bei der Umwandlung sollte gering sein, da in dieser Richtung kovalente Bindungen existieren. Zudem ist in Abbildung 5.1 die Änderung der a, b -Gitterkonstanten von Na-RUB-18 bis zum D-Na-RUB-18 gut anhand der (200)-Reflexes zu verfolgen. Der vorgeschlagene Wert der a, b -Gitterkonstanten geht in Folge aus den beiden Vorgängermaterialien hervor.
3. Aufgrund der starken Fehlordnung des D-Na-RUB-18 liefern nur die Ebenen scharfe Reflexe, die senkrecht oder parallel zur Stapelfehlordnung verlaufen. Unter dieser Voraussetzung können die beiden Reflexe recht eindeutig indiziert werden, z.B. ist es uneinsichtig, dass der Reflex bei $24,6^\circ$ 2Θ ein $(00l)$ -Basalreflex ist. Dieses entspräche einer Gitterkonstanten von $c = n \cdot 3,615 \text{ \AA}$, die nicht plausibel durch eine Stapelung der Silikatschichten erklärt werden kann.

NMR-spektroskopische Untersuchung von D-Na-RUB-18: Die Nahordnung im D-Na-RUB-18 wurde durch ^1H , ^{23}Na und ^{29}Si MAS NMR untersucht.

Das ^{29}Si MAS NMR-Spektrum des D-Na-RUB-18 ist in Abbildung 5.12/a dargestellt. Es treten Signale bei den folgenden chemischen Verschiebungen auf:

Material	δI_{Q^3} [ppm]	δI_{Q^4} [ppm]	I_{Q^3}/I_{Q^4}
D-Na-RUB-18	-97,1	-109,8	1 : 2,3

Tabelle 5.8: Chemische Verschiebung der Signale im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum des D-Na-RUB-18.

Im Vergleich zum α - bzw. Hemi-Na-RUB-18 sind die Signale stark verbreitert, was auf eine im D-Na-RUB-18 deutlich verringerte Nahordnung hinweist. Die Stapelfehlordnung in dem Material ist anscheinend nicht regelmäßig. Ferner hat sich das Intensitätsverhältnis $I_{Q^3} : I_{Q^4}$ auf 1:2,3 verändert. Dieses deutet auf eine partielle Kondensation der Silikatschichten hin. Der Kondensationsgrad änderte sich beim D-Na-RUB-18 nicht, wenn das Material nach der Umwandlung vom Hemi-Na-RUB-18 längere Zeit bei erhöhten Temperaturen temperiert wurde. Es wurden hierzu Experimente mit variierten Temperierungszeiten von bis zu 60 Tagen bei einer Temperatur von 115 °C durchgeführt. Die partielle Kondensation der Silikatschichten im D-Na-RUB-18 ist als Grund dafür anzunehmen, dass bei tiefen Temperaturen keine Rückwandlung zum Hemi-Na-RUB-18 erfolgt.

Das ^{23}Na MAS NMR-Spektrum des D-Na-RUB-18 ist in Abbildung 5.12/b dargestellt. Das Signal ist gegenüber dem des Na-RUB-18 stark verbreitert, was auf eine uneinheitliche, asymmetrische Koordination des Na^+ hindeutet. Die Unterteilung in einen Anteil quadrupolarer Verbreiterung der Linie und Auswirkungen der unterschiedlichen chemischen Umgebungen ist aufgrund des schlecht kristallinen Materials müßig.

Das ^1H MAS NMR-Spektrum des D-Na-RUB-18 ist in Abbildung 5.12/c dargestellt. Neben dem Zentralsignal ist je eine linke und rechte Seitenbande der Signale dargestellt, die bei 10 kHz Probenrotation auftritt. Im ^1H -Spektrum sind stark asymmetrische, einander überlappende Linien hoher Halbwertsbreite zu erkennen, was auf eine weitgehende Zerstörung der Nahordnung aus Sicht der Protonen hindeutet. Auffallend ist in diesem Spektrum, dass die Flanken der Signale auf einer Seite jeweils deutlich steiler sind als auf der anderen. Ein solches Verhalten wäre zu erwarten, wenn es sich bei den beiden Signalen um ein Pake-Doublett handelte, eine extrem starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei definierten Signalen. Um die Vermutung zu untermauern oder zu verwerfen, wurden ^1H MAS NMR-Untersuchungen des D-Na-RUB-18 bei Rotationsfrequenzen bis hinauf zu 30 kHz durchgeführt. Während eine Linienverbreiterung durch zufällige Verteilung der Kernumgebungen nicht von der Rotationsfrequenz abhängig ist, lässt sich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Kernen durch eine Erhöhung der Rotationsfrequenz immer weiter erniedrigen. In Abbildung 5.13 sind die Spektren einander gegenübergestellt, die mit unterschiedlichen Rotationsfrequenzen gemessen wurden. Es ist zu erkennen, dass sich die Signale bei Rotationsfrequenzen oberhalb von 10 kHz nicht mehr wesentlich ändern. Daraus ist schlusszufolgern, dass die auffällige Form der Signale

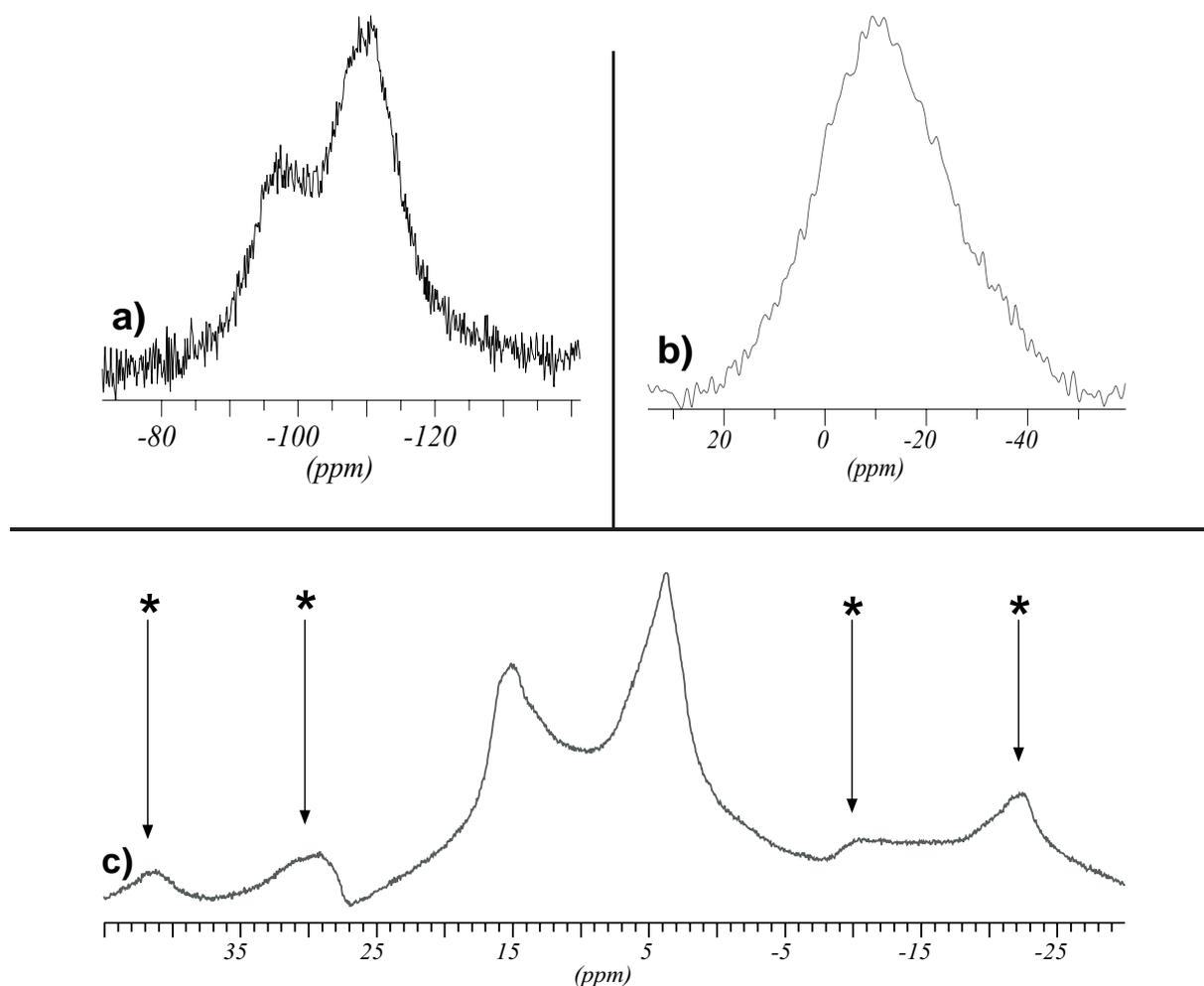


Abbildung 5.12: ^{29}Si (a), ^{23}Na (b) und ^1H (c) MASNMR-Spektren des D-Na-RUB-18. Im ^1H MASNMR -Spektrum ist neben den Zentralsignalen die erste linke und rechte Seitenbande (*) dargestellt, die bei ca. 10 kHz ($\hat{=}$ 25 ppm) Rotationsfrequenz auftritt. Die breiten Signale weisen auf eine schlechte Nahordnung des Materials hin. Das Verhältnis der integralen Intensitäten $I_{Q^3} : I_{Q^4}$ im ^{29}Si -Spektrum beträgt 1 : 2,3. Dieses ist durch partielle Kondensation der Schichten zu erklären.

im ^1H MASNMR-Spektrum des D-Na-RUB-18 zufällig durch die Verteilung der Kernumgebungen zustande kommt und nicht auf besondere Kern-Kern-Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

IR-spektroskopische Untersuchung von D-Na-RUB-18: In Abbildung 5.7 ist die kontinuierliche Änderung des IR-Spektrums der Probe bei der Umwandlung des Hemi-Na-RUB-18 zum D-Na-RUB-18 dargestellt.

In Abbildung 5.14 sind die IR-Spektren des Hemi-Na-RUB-18 und des D-Na-RUB-18 einander gegenübergestellt. Im D-Na-RUB-18 sind in den IR-Spektren die Signale der

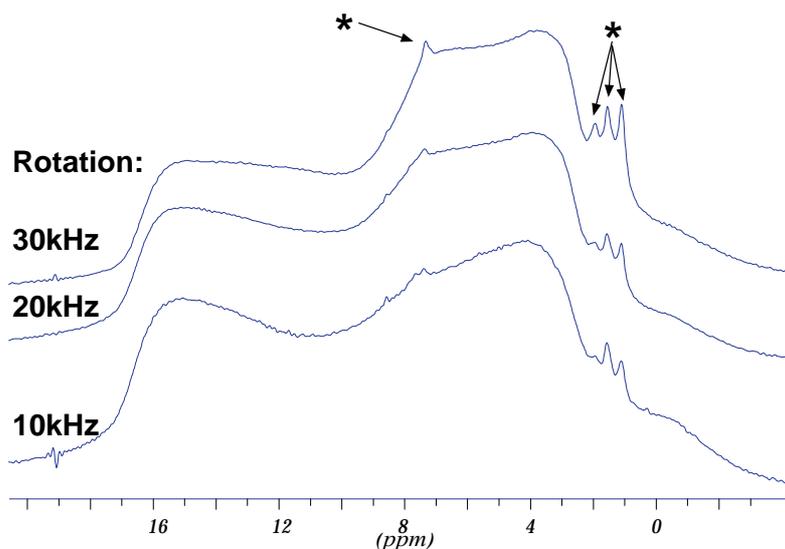


Abbildung 5.13: Gegenüberstellung des Zentralsignals der ^1H MAS NMR-Spektren des D-Na-RUB-18 bei unterschiedlichen Rotationsfrequenzen des Probe. Die Signale lassen sich durch die erhöhte Rotationsfrequenz nur unwesentlich verschmälern. Die gekennzeichneten Signale (*) stammen von einer Verunreinigung bei der Messung, die sich nicht bereinigen lässt.

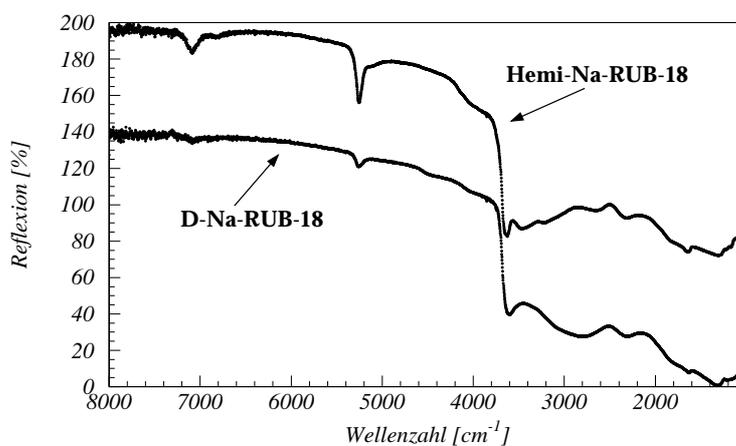


Abbildung 5.14: Gegenüberstellung der IR-Spektren des Hemi-Na-RUB-18 und D-Na-RUB-18.

OH-Valenzschwingungen noch weiter zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Sie treten im Bereich von ca. 3000 cm^{-1} als breites Signal auf. Die Verschiebung zeigt, dass bei der Umwandlung vermehrt extrem starke Wasserstoffbrücken auftreten. Inwieweit diese Wasserstoffbrücken mit dem Signal bei 15 ppm im ^1H MAS NMR-Spektrum des D-Na-RUB-18 zusammenhängen, oder ob sie zu schnell fluktuieren, um im NMR gemessen zu werden, ist nicht bekannt.

C-Na-RUB-18

C-Na-RUB-18 wurde bei der Untersuchung des dynamischen Verhaltens von α -Na-RUB-18 durch quasielastische Neutronen-Streuung entdeckt. In Abbildung 5.15 ist die Überlagerung der elastischen und quasielastischen Signale des Na-RUB-18 bei Temperaturen zwischen 137°C und 177°C gegenübergestellt. Bei Temperaturen unterhalb von 177°C ändert sich die Signalform nur wenig. Die beobachtete Änderung ist auf eine Erhöhung der thermischen Energie im Material zurückzuführen. Bei 177°C nimmt die Intensität des elastischen Signalbeitrags hingegen deutlich ab und das Signal verbreitert sich in Folge des erhöhten Anteils quasielastischer Streuung deutlich. Eine derart starke Änderung des quasielastischen Signals ist nur durch eine Umwandlung des Na-RUB-18 zu erklären; ein Hinweis auf die Entstehungstemperatur von C-Na-RUB-18 welches unter Umgehung der dehydratisierten Materialien Hemi- bzw. D-Na-RUB-18 direkt aus α -Na-RUB-18 entsteht.

C-Na-RUB-18 ist kompakt und nicht wie α -Na-RUB-18 oder die anderen bekannten, aus dem Na-RUB-18 synthetisierten Materialien ein feinkristallines Pulver. In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (s. Abb. 5.16) ist zu erkennen, dass der schichtartige Aufbau bei der Umwandlung zum C-Na-RUB-18 erhalten bleibt. Die Silikatschichten werden jedoch zusammengepresst, so dass die Oberfläche bei schwach aufgelösten Aufnahmen ($O = 100 \mu\text{m}$) glatt und glasartig erscheint. Innerhalb der kompakten Anteile des

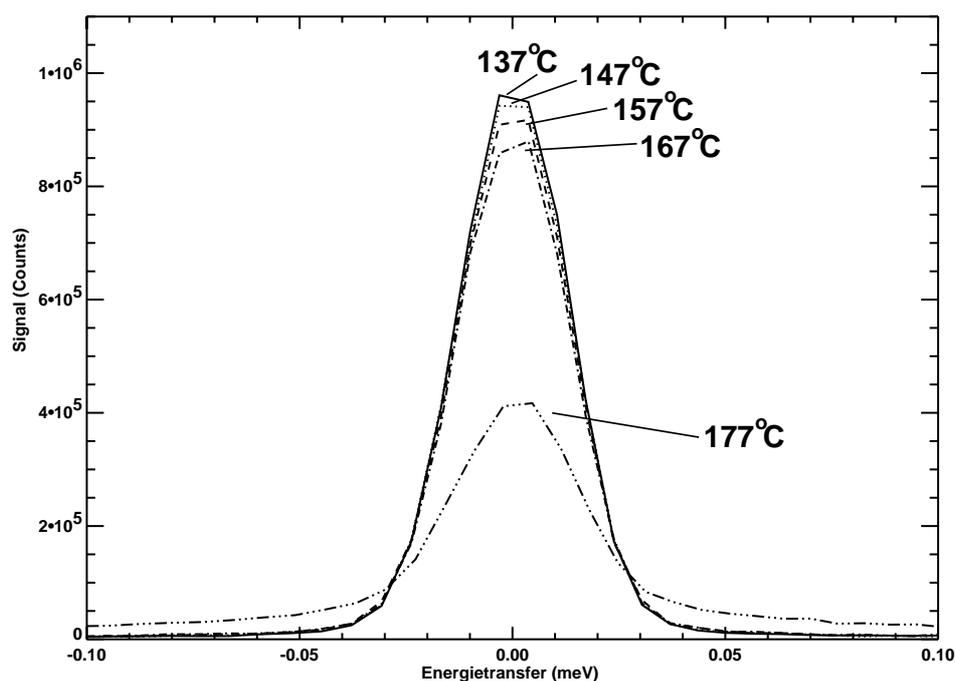


Abbildung 5.15: Gegenüberstellung der Signale im Spektrum der quasielastisch am Na-RUB-18 gestreuten Neutronen. Die deutliche Abnahme der Intensität des Beitrags der elastischen Linie zwischen 167°C und 177°C weist auf die Umwandlung des α -Na-RUB-18 zum C-Na-RUB-18 hin.

C-Na-RUB-18 befinden sich viele, meist kugelförmige Hohlräume mit einem Durchmesser von ca. $50\mu\text{m}$. Die Größenverteilung der Hohlräume um diesen Mittelwert ist auffallend scharf. Es wurden nur wenige kleinere Hohlkugeln mit Durchmessern bis herunter zu $2\mu\text{m}$ und überhaupt keine Hohlräume mit Durchmessern oberhalb von $75\mu\text{m}$ gefunden. Es ist anzunehmen, dass sich in den Hohlräumen das molekulare Wasser sammelt, welches bei der Umwandlung des α -Na-RUB-18 zum C-Na-RUB-18 durch die Kompression freigesetzt wird. Das Wasser liegt dort flüssig vor, was durch ^1H MAS NMR-Untersuchungen des Materials (s.u.) bestätigt wurde.

Der Wassergehalt des C-Na-RUB-18 wurde mit Hilfe von ^1H MAS NMR bestimmt (s. Abschn. B):

Material	Wassermoleküle pro Elementarzelle	
	mittels ^1H MAS NMR	durch Karl-Fischer-Titration
C-Na-RUB-18	20,0	—

Tabelle 5.9: Anzahl der Wassermoleküle im C-Na-RUB-18. Die Anzahl wurde auf eine mittlere Anzahl an Wassermolekülen pro Elementarzelle umgerechnet, auch wenn, wie im Text besprochen, das Wasser wahrscheinlich komplett in den Hohlräumen des Materials vorliegt.

Die berechnete Wassermenge entspricht dabei einer Mittelung des Wassergehalts über die Hohlräume sowie den kompakten Anteil. Im Mittel ist der Wassergehalt im C-Na-RUB-18 höherer als in den beiden anderen durch Temperaturbehandlung synthetisierten Materialien Hemi-Na-RUB-18 und D-Na-RUB-18. Das Wasser im C-Na-RUB-18 ist dabei jedoch überwiegend in den Hohlräumen des Materials und nicht in den Zwischenschichtbereichen.

Beugungsanalytische Untersuchung von C-Na-RUB-18: C-Na-RUB-18 wurde durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie in Debye-Scherrer-Geometrie untersucht.

Das Diffraktogramm ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Es deutet auf ein weitgehend ungeordnetes Material hin. Nur die Reflexe bei $26,04^\circ 2\Theta$ und $26,59^\circ 2\Theta$ haben Intensitäten deutlich oberhalb des Rauschpegels. Somit sind kaum aussagekräftige Informationen über das C-Na-RUB-18 aus dem Diffraktogramm zu erhalten. Zu erkennen ist allgemein, dass die kristalline Ordnung in dem Material stark gestört ist. Auffallend sind dabei jedoch die wenigen, im Unterschied scharfen auftretenden Reflexe. Eine Möglichkeit diese zu erklären, ist die Annahme, dass sich ein Teil des Na-RUB-18 bei der Umwandlung in ein gut kristallines und der Rest in ein stark fehlgeordnetes Material umwandelt. In einer umfangreichen Sammlung von Diffraktogrammen [47] wird jedoch keine bereits bekannte SiO_2 -Modifikation erwähnt, die als stärkste Reflexe die beiden gemessenen hat. Diese Möglichkeit kann daher weitgehend ausgeschlossen werden. Die zu den Reflexen gehörenden Gitterabstände betragen $d_1 \approx 3,36 \text{ \AA}$ und $d_2 \approx 1,86 \text{ \AA}$ für die Reflexe bei ca. $26,5^\circ 2\Theta$ bzw. $49^\circ 2\Theta$. Beide d -Werte sind nicht intuitiv im Zusammenhang mit Werten für die a , b - bzw. c -Gitterkonstante der anderen aus dem Na-RUB-18 hervorgehenden Materialien. Auch theoretische Überlegungen zu d -Werten, die bei einer partiellen Kondensation

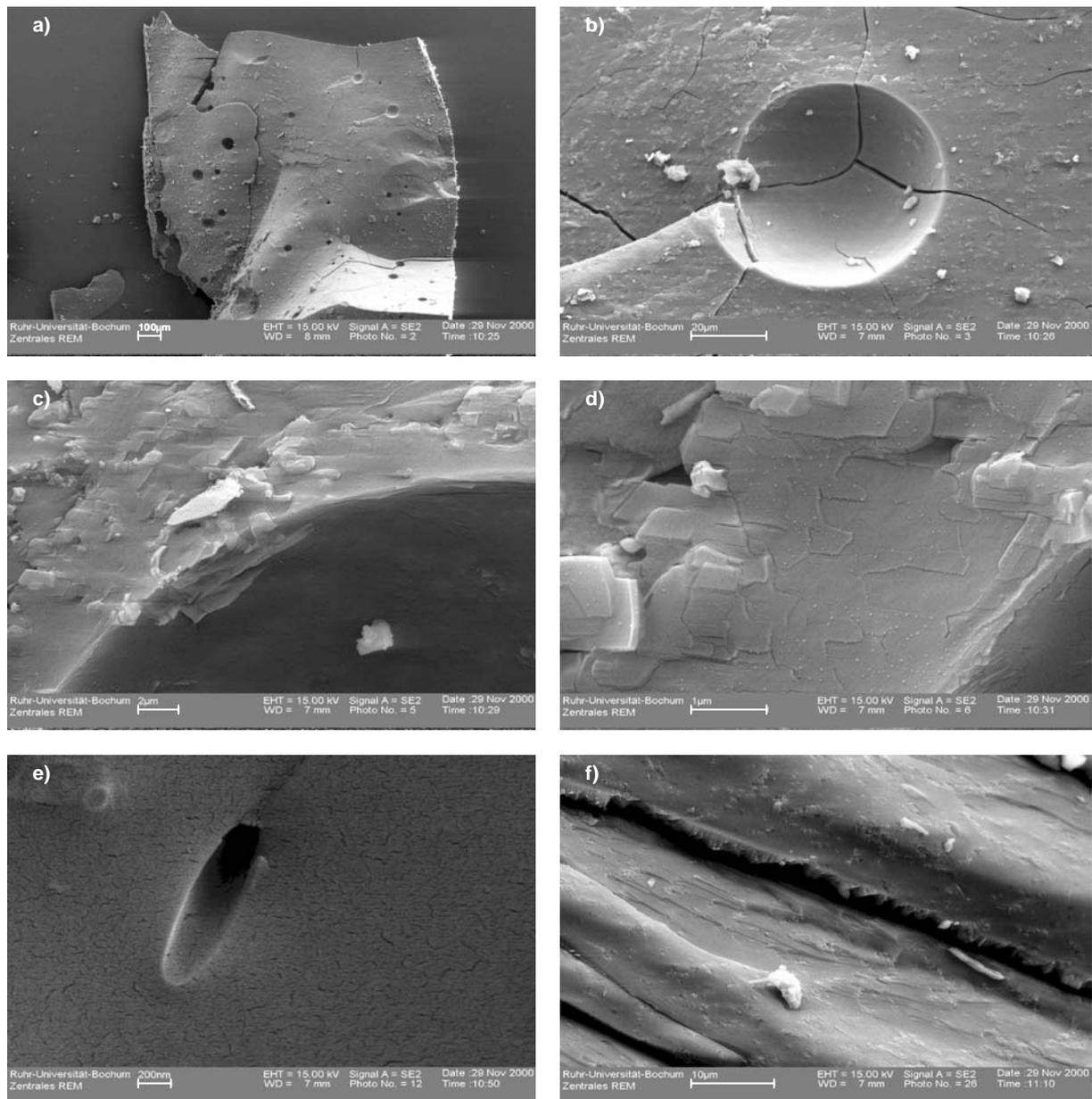


Abbildung 5.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von C-Na-RUB-18.

- a) Übersichtsaufnahme: Es sind die Anschnitte vieler Hohlkugeln zu erkennen. Die Oberfläche erscheint weitgehend glatt.
- b-d) Vergrößerte Aufnahmen eines Kugelanschnittes. Die Stapelung der Schichtsilikate ist zu erkennen.
- e) Anschnitt eines röhrenförmigen Hohlraumes
- f) Schichtstapelung an einer Bruchkante

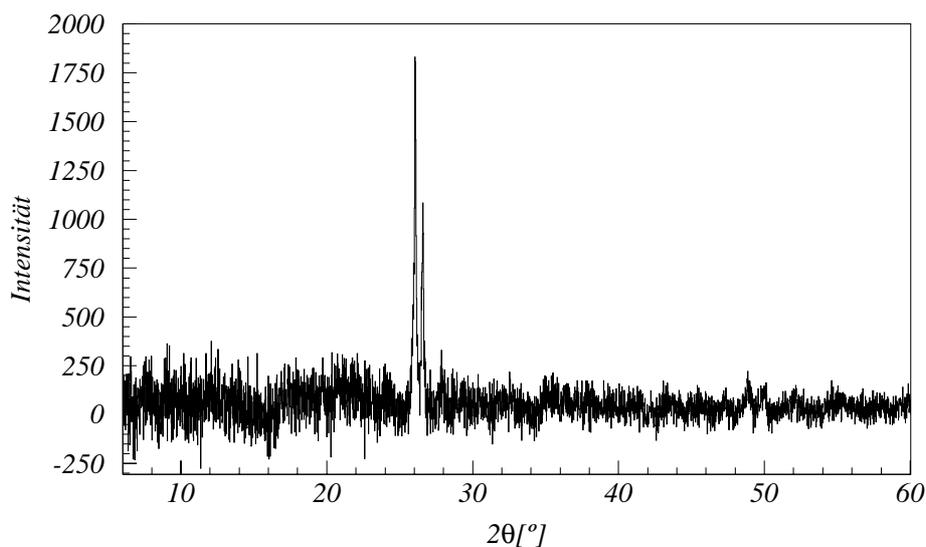


Abbildung 5.17: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von C-Na-RUB-18, gemessen in Debye-Scherrer-Geometrie.

der Silikatschichten auftreten sollten, sind mit den gemessenen unvereinbar. Die Reflexe im Diffraktogramm der C-Na-RUB-18 sind somit bislang nicht zuzuordnen.

NMR-spektroskopische Untersuchung des C-Na-RUB-18: Die Nahordnung des C-Na-RUB-18 wurde durch ^1H , ^{23}Na und ^{29}Si MAS NMR untersucht.

Das ^{29}Si MAS NMR-Spektrum des C-Na-RUB-18 ist in Abbildung 5.18/a dargestellt. Die Signale treten bei den folgenden chemischen Verschiebungen auf:

Material	$\delta I_{Q^{2,3}}$ [ppm]	δI_{Q^3} [ppm]	δI_{Q^4} [ppm]
C-Na-RUB-18	-89,3	-98,9	-109,8

Tabelle 5.10: Chemische Verschiebung der Signale im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum des C-Na-RUB-18.

Die Halbwertsbreiten der Signale sind geringer als im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum des D-Na-RUB-18. Im Unterschied zum D-Na-RUB-18 bleibt bei der Umwandlung zum C-Na-RUB-18 die Nahordnung besser erhalten. Auffallend ist jedoch das Auftreten eines dritten Signals bei ca. -89 ppm, das bei keinem anderen der untersuchten Materialien beobachtet wurde. Das Signal weist auf starke Strukturänderungen bei der Umwandlung zum C-Na-RUB-18 hin. Die chemische Verschiebung des neuen Signals ist mit der von Q^2

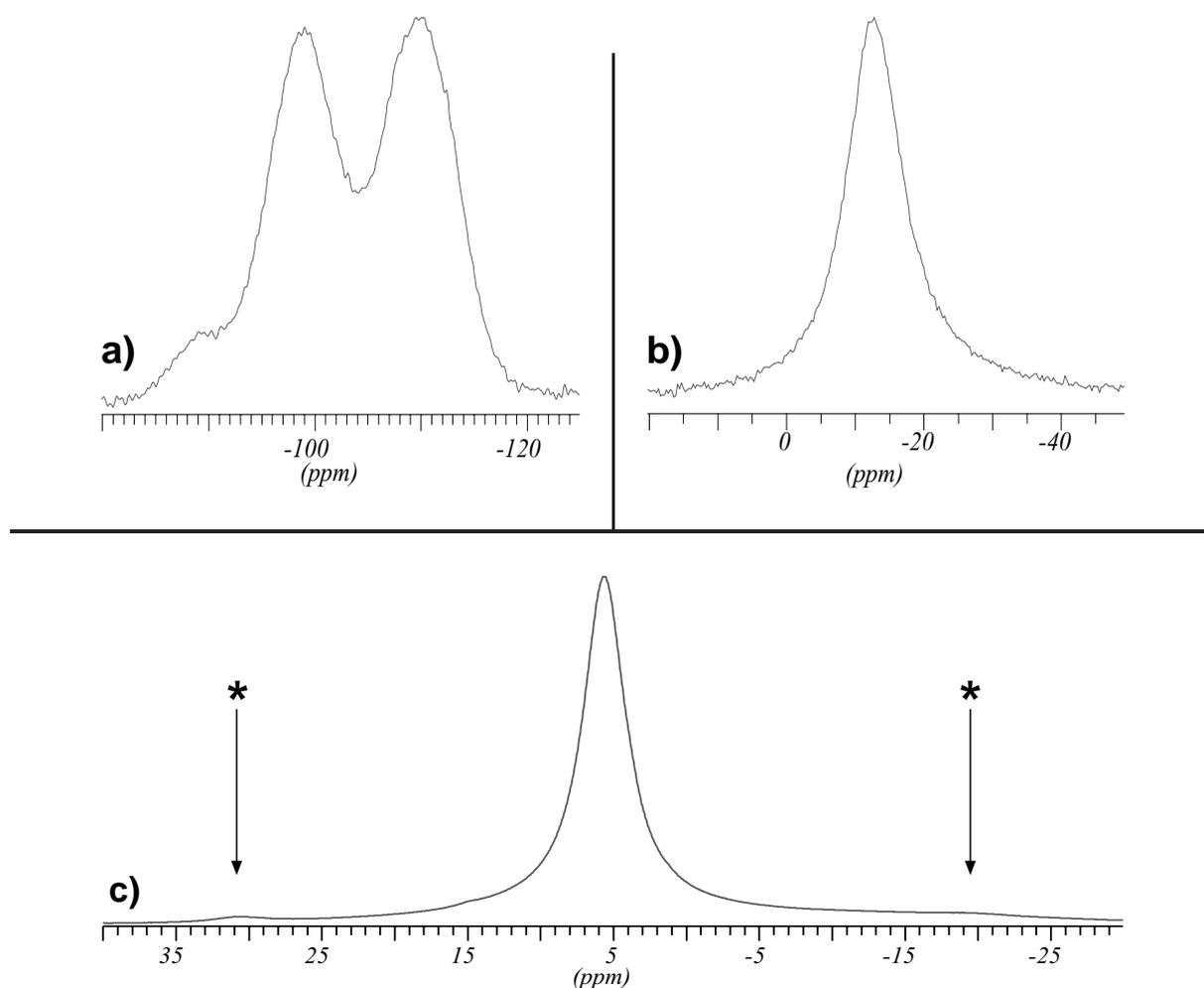


Abbildung 5.18: ^{29}Si (a), ^{23}Na (b) und ^1H (c) MAS NMR-Spektrum des C-Na-RUB-18. Im ^1H -Spektrum ist zusätzlich zum Zentralsignal die erste linke und rechte Seitenbande (*) dargestellt, die bei ca. 10 kHz ($\hat{=}$ 25 ppm) Rotationsfrequenz auftritt.

Silizium-Positionen verträglich, d.h. Siliziumatomen, die mit zwei Bindungen über Sauerstoffe mit anderen Si-Atomen verknüpft sind und die beiden anderen Bindungen zu SiOH- bzw. SiO⁻-Gruppen ausbilden. Die chemische Verschiebung des Signals ist aber auch noch mit dem Signal von Q^3 Silizium-Kernen vereinbar. Damit sich ein derart stark Tieffeld-verschobenes Signal ergibt, ist in diesem Fall eine starke Verzerrung der Koordinationstetraeder des Siliziums notwendig [20].

Zur Unterscheidung zwischen beiden Möglichkeiten wurden ^1H - ^{29}Si CP MAS-Untersuchungen bei unterschiedlichen Kontaktzeiten durchgeführt.

Die Signale von Q^2 und Q^3 Si-Positionen unterscheiden sich in CP MAS-Spektren in zwei Aspekten:

1. Das Signal von Q^2 Si-Atomen wird bei der CP MAS-Technik im Vergleich zu Einpuls-Experimenten stärker verstärkt als Signale von Q^3 Si-Atomen, was an der höheren Anzahl von Protonen liegt, die über Silanolgruppen direkt an das Si-Atom gebunden sind.
2. Das maximale Signal tritt bei Q^2 Si-Atomen bei kürzeren Kontaktzeiten auf als bei Q^3 Si-Atomen.

In Abbildung 5.19 ist die integrale Intensität der Signale bei -89,3 ppm und -98,9 ppm gegen die Kontaktzeit im CP MAS-Experiment aufgetragen. Beide Signale haben in etwa bei der gleichen Kontaktzeit das Signalmaximum. Der Quotient Q_{CP} der maximalen Signale in der CP MAS und in der Einpuls-Messung sowie die Zeiten $T_{1\rho}$ und T_{IS} betragen:

Signalposition [ppm]	Q_{CP}	$T_{1\rho}$ [μs]	T_{IS} [ms]
-89,3	17,5	650	8
-98,9	20,5	550	5

Anhand der Ergebnisse ist nicht davon auszugehen, dass das Signal bei -89,3 ppm von einer Q^2 Si-Position stammt. Es ist wahrscheinlicher, dass es von Q^3 Si-Atomen in stark verzerrten Koordinationstetraeder stammt. Die deutlich unterschiedliche $T_{1\rho}$ -Zeit beider Signale deutet auf eine sehr unterschiedliche Umgebung beider Si-Positionen hin. Möglicherweise

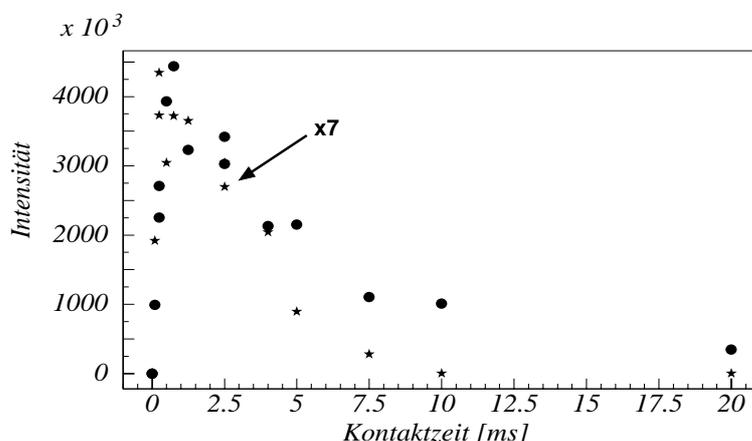


Abbildung 5.19: Intensität der Signale, die in 1H - ^{29}Si CP MAS-Spektren bei unterschiedlicher Kontaktzeit gemessen werden: ● $\hat{=}$ Signal bei -98,9 ppm; ★ $\hat{=}$ Signal bei -89,3 ppm. Zum besseren Vergleich wurde die Intensität des Signals bei -89,3 ppm um den Faktor sieben erhöht dargestellt.

haben sich bei der Umwandlung zum C-Na-RUB-18 Bereiche der Probe unterschiedlich ausgebildet.

Das ^{23}Na MASNMR-Spektrum des C-Na-RUB-18 ist in Abbildung 5.18/b dargestellt. Es tritt ein Signal bei der chemischen Verschiebung von ca. $-12,9$ ppm auf. Die Breite und die chemische Verschiebung des Signals liegen zwischen den Werten, die für α -Na-RUB-18 und Hemi-Na-RUB-18 gemessen wurden. Zudem ist keine merkliche Quadrupolaufspaltung des Signals zu erkennen. Offensichtlich liegen alle Na^+ -Kationen im C-Na-RUB-18 in chemisch ähnlicher, weitgehend symmetrischer Koordination vor. Anhand der Daten ist es leider nicht möglich zu entscheiden, ob die Na^+ -Kationen zwischen den Silikatschichten zum Ladungsausgleich verblieben sind oder ob sie in die Hohlräume des Kristalls gewandert sind. Im letzteren Fall ist anzunehmen, dass bei der Umwandlung zum C-Na-RUB-18 eine Reprotonierung der Silanolgruppen durch das Kristallwasser erfolgt, um die anderenfalls hohe negative Ladungsdichte an den Silikatschichten auszugleichen.

Das ^1H MASNMR-Spektrum des C-Na-RUB-18 ist in Abbildung 5.18/c dargestellt. Es ist ein dominantes Signal bei $5,6$ ppm zu erkennen, das den Protonen des molekularen Wassers in den Hohlräumen des Materials zuzurechnen ist. Aufgrund der Linienbreite des Signals von $3,6$ ppm sind mögliche unterschiedliche Wasserpositionen sowie Signale möglicherweise schwach wasserstoffbrückegebundener Silanolgruppen nicht voneinander zu trennen. Bei ca. $14,7$ ppm ist ein zweites, schwaches Signal zu erkennen, das als Signal der stark wasserstoffbrückegebundenen Protonen an den Silanolgruppen gedeutet werden kann. Um die Dynamik des molekularen Wassers im C-Na-RUB-18 zu untersuchen, wurden ^1H MASNMR-Untersuchungen bei 10 kHz Probenrotation temperaturlaufgelöst zwischen 148 K und 398 K durchgeführt.

Die Spektrenserie ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Die beiden Signale im ^1H -Spektrum des C-Na-RUB-18 unterscheiden sich in ihrem temperaturabhängigen Verhalten. Das Si-

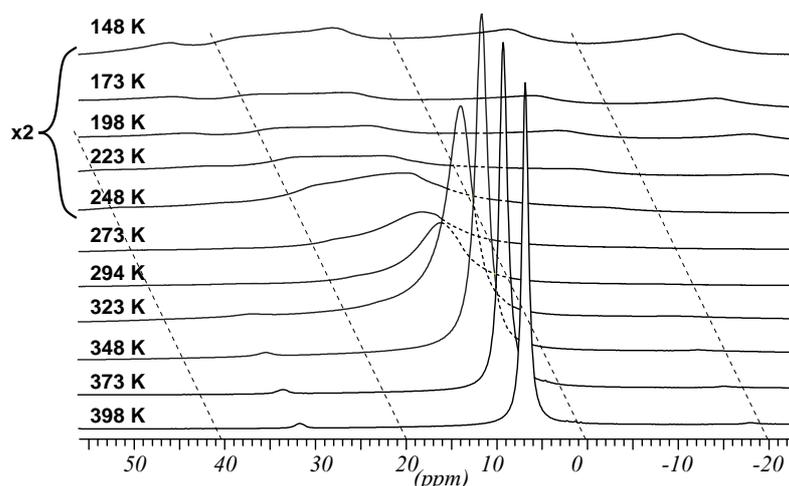


Abbildung 5.20: Temperaturlaufgelöstes ^1H MASNMR-Spektrum des C-Na-RUB-18. Die Intensität der Spektren bei Temperaturen unterhalb 273 K wurde mit zwei multipliziert.

gnal bei 14,7 ppm nimmt mit zunehmender Temperatur in der Intensität ab und ist bei Temperaturen oberhalb von 323 K nicht mehr nachweisbar. Dieses Verhalten des Signals der wasserstoffbrückengebundenen Protonen an den Silanolgruppen wird auch beim Na-RUB-18 sowie vielen davon abgeleiteten Materialien beobachtet. Das Verhalten ist durch die Dynamik der Protonen bestimmt. Genauer wird hierauf in Kapitel 7 eingegangen. Das Signal der Wasserprotonen zeigt ein gegenläufiges Verhalten. Bei hohen Temperaturen ist eine sehr schmale Linie zu erkennen. Bei einer Abkühlung auf Raumtemperatur nimmt die Breite der Linie deutlich zu bevor bei ca. 273 K die Signalintensität zusammenbricht und sich viele Seitenbanden ausbilden. Bei weiterer Abkühlung der Probe ändert sich das Signal qualitativ nicht mehr wesentlich. Das beobachtete Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass das molekulare Wasser im C-Na-RUB-18 bei Temperaturen oberhalb 273 K flüssig und darunter fest in Form von Eis in den Hohlräumen vorliegt, die in den raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehen sind.

In Abbildung 5.21 sind ^1H -Spektren die bei 294 K bzw. 398 K mit 10 kHz Probenrota-

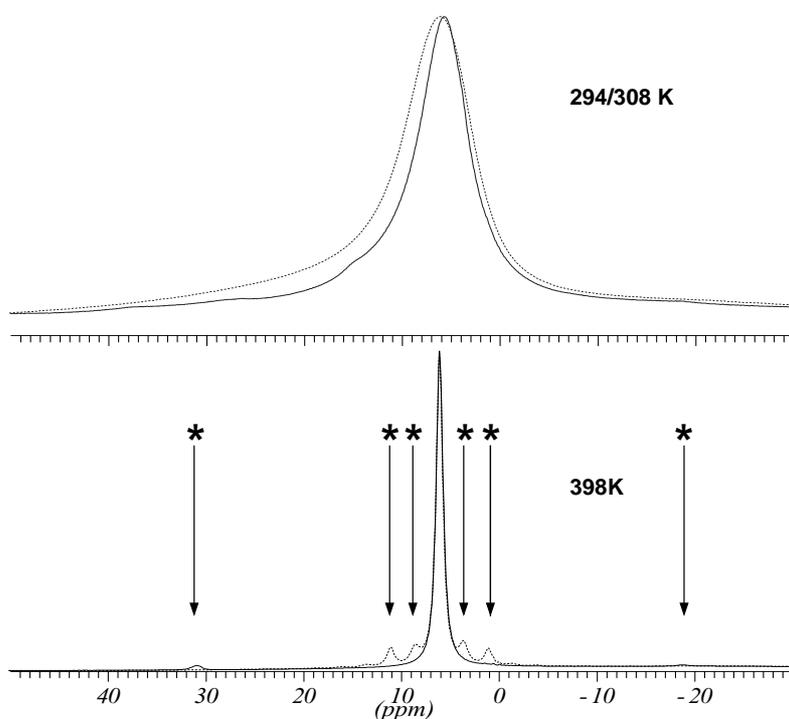


Abbildung 5.21: Gegenüberstellung von ^1H MASNMR-Spektren des C-Na-RUB-18, die mit 10 kHz Probenrotation (geschlossene Linie) und anderen, die mit geringer bzw. ohne Rotation (gestrichelte Linie) gemessen wurden:

Oben: Spektren, die bei 294 K (10 kHz Rotation) bzw. 308 K (ohne Rotation) gemessen wurden; Das Signal im statisch gemessenen Spektrum ist merklich verbreitert.

Unten: Spektren, die bei 398 K mit 10 kHz bzw. 1 kHz Probenrotation gemessen wurden; Die Seitenbanden der Signale wurden durch (*) gekennzeichnet. Die Halbwertsbreite der Signale beider Spektren ist gleich.

tion gemessen wurden, anderen gegenübergestellt, die bei 308K ohne Rotation bzw. bei 398K mit 1 kHz Rotation gemessen wurden. Es ist zu erkennen, dass bei 398 K durch die höhere Rotationsgeschwindigkeit keine weitere Verschmälerung des Signals erreicht wird. Dieses ist typisch für eine sehr hohe Protodynamik, die nur für den Fall anzunehmen ist, dass die Wassermoleküle in einer flüssigen Phase vorliegen. Bei 300 K ist die Bewegung der Wassermoleküle bereits gehemmt, was im statischen Spektrum zu einer merklichen Signalverbreiterung führt.

β -Na-RUB-18

Im Temperaturbereich zwischen 170 K und 145 K wandelt sich α -Na-RUB-18 reversibel in β -Na-RUB-18 um.

In Abbildung 5.22 sind die Neutronen-Diffraktogramme beider Phasen einander gegenübergestellt. Die in der Abbildung eingefügten Pfeile weisen auf Stellen hin, an denen

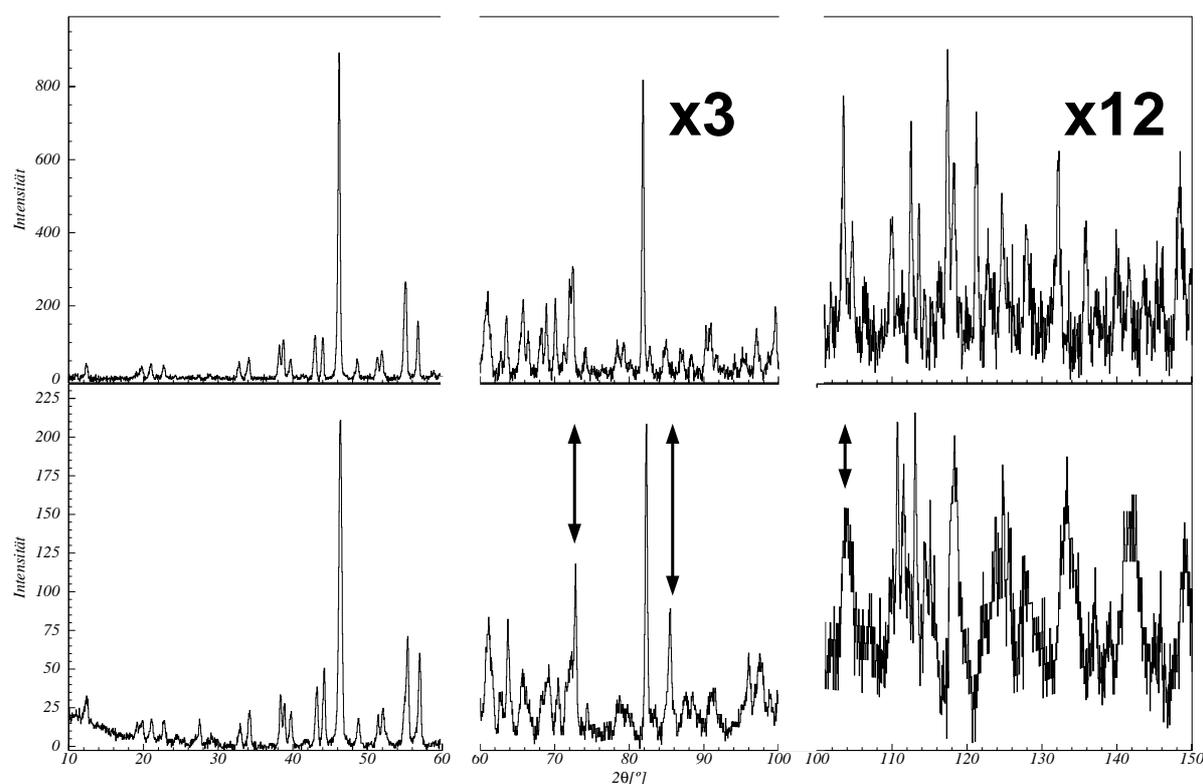


Abbildung 5.22: Gegenüberstellung der Neutronen-Pulverdiffraktogramme des α -Na-RUB-18 (**oben**) und des β -Na-RUB-18 (**unten**). Die Doppelpfeile weisen auf Stellen hin, an denen der Unterschied zwischen den Diffraktogrammen gut sichtbar ist. Die Beugungsreflexe in den beiden höheren Winkelbereichen wurden um die angegebenen Faktoren vergrößert dargestellt.

Unterschiede der Diffraktogramme gut zu erkennen sind. Die Kristallstruktur der β -Phase wurde bislang nicht bestimmt, was aufgrund des gut aufgelösten Diffraktogramms jedoch möglich erscheint.

Die kristallographische Einordnung des β -Na-RUB-18 wurde wie folgt vorgenommen:

Material	Raumgruppe	a, b [Å]	c [Å]
Hemi-Na-RUB-18	$P4_12_12$	7,2631(4)	44,160(5)

Tabelle 5.11: Gitterkonstanten des β -Na-RUB-18.

Die Raumgruppe des β -Na-RUB-18 entspricht damit derjenigen, die für das Na-RUB-18 anhand der Neutronen-diffraktometrischen Untersuchungen ermittelt wurde (s. Kap. 6).

Spektroskopisch wurde die Phasenumwandlung durch temperaturlaufgelöste ^{29}Si [33] und ^1H MASNMR nachgewiesen. In Abbildung 5.23 sind ^1H MASNMR-Spektren von Na-RUB-18 bei Temperaturen zwischen 145 K und 280 K einander gegenübergestellt. Die bei Temperaturen oberhalb von 220 K gemessenen Spektren sind qualitativ gleich. Im Temperaturintervall zwischen 220 K und 180 K nimmt die Breite der Signale deutlich zu und die gemessene integrale Intensität ab, bevor im Spektrum bei 160 K viele Seitenbanden zu erkennen sind. Bei weiterem Abkühlen nimmt die integrale Intensität der Signale zu. Diese starke Änderung der Dynamik weist auf die Phasenumwandlung zum β -Na-RUB-18

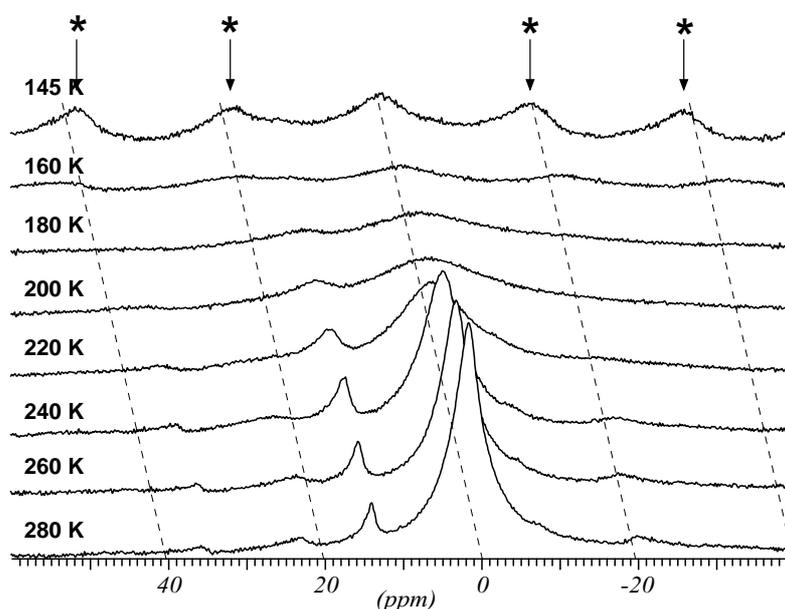


Abbildung 5.23: Temperaturlaufgelöste ^1H MASNMR-Spektren des Na-RUB-18. Es ist zu erkennen, dass zwischen 180 K und 145 K eine Phasenumwandlung auftritt. Die Pfeile weisen auf die intensitätsstarken Seitenbanden (*) im ^1H MASNMR-Spektrum der β -Phase des Na-RUB-18 hin.

hin. Die hohe Zahl an Seitenbanden lässt auf ein „Festfrieren“ der Wassermoleküle an den Silikatschichten schließen. Die Dynamik wird dadurch stark reduziert. Durch die Nähe in der Temperatur zu dem im Diffraktogramm festgestellten Phasenübergang ist anzunehmen, dass das Festfrieren der Wassermoleküle mit der Phasenumwandlung einhergeht. Ob nun aber die Phasenumwandlung die Dynamik des Wassers einschränkt oder andererseits durch die verringerte Dynamik des Wassers die Phasenumwandlung induziert wird, bleibt noch zu klären.

Im ^{29}Si -Spektrum des β -Na-RUB-18 ist eine Aufspaltung der Si-Positionen zu erkennen [33]. Die bereits im α -Na-RUB-18 kristallographisch unterscheidbaren Si-Positionen werden nach der Phasenumwandlung auch im NMR-Signal unterscheidbar.

5.2 Druckinduziertes Verhalten von Na-RUB-18

Im vorherigen Abschnitt wurde die thermische Beeinflussbarkeit des Na-RUB-18 besprochen. Von gleichem Interesse ist aber natürlich auch zu wissen, wie sich Na-RUB-18, und darin speziell die Wassermoleküle der Zwischenschichtbereiche, unter Druckbelastung verhalten. Erste, in jedem Fall noch ausweitbare Informationen zu dieser Fragestellung, konnten durch druckabhängige Röntgen-Diffraktion gewonnen werden.

5.2.1 Experimente und Datenaufbereitung der Druckuntersuchung

Die Experimente wurden am Strahlrohr F.2 des DORIS III Synchrotron-Speicherrings am HASYLAB (DESY, Hamburg, Deutschland) mit dem Hochdruck-Diffraktometer *MAX 80* [49] des Geoforschungszentrums Potsdam durchgeführt (s. Abb. 5.24). Mit dieser Messapparatur können Materialien unter einem Druck von bis zu 8 GPa untersucht werden. Der Druck wird durch drei Paar Wolframcarbid-Stempelpressen in oktaedrischer Anordnung ausgeübt.

Die zu untersuchenden Proben wurden vor der Messung gemörsert und mit Vaseline ver-

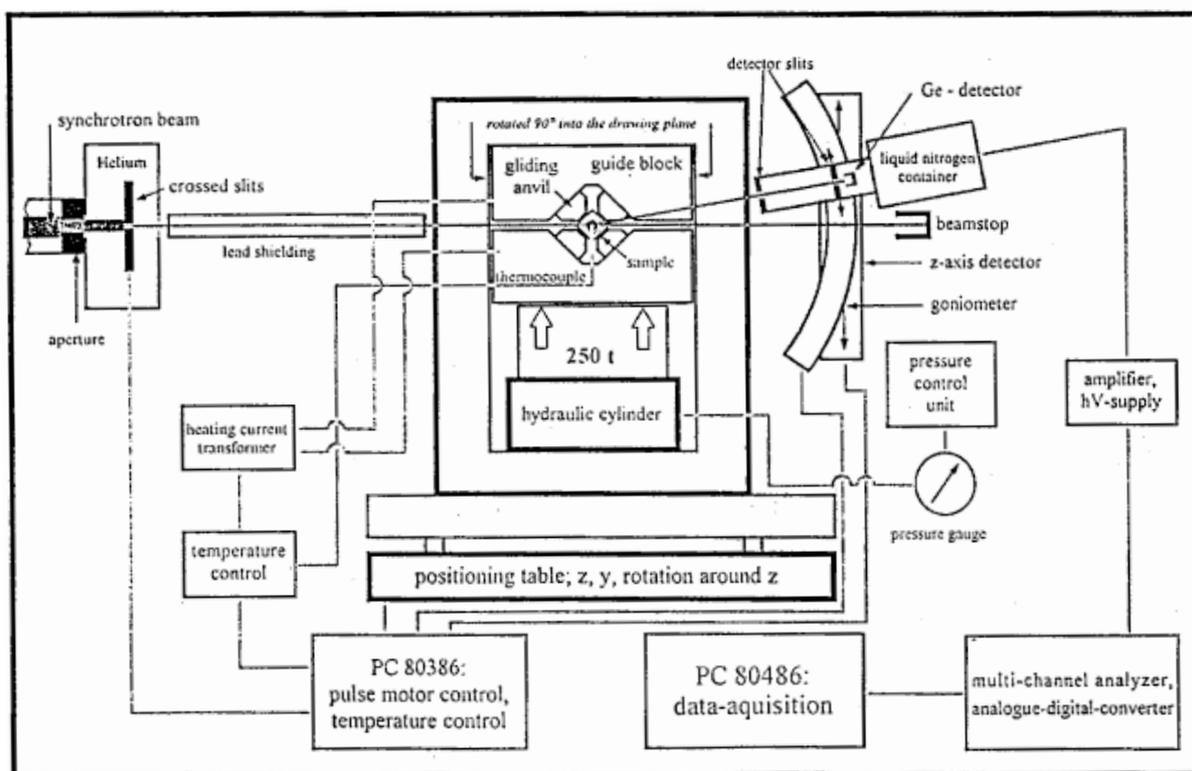


Abbildung 5.24: Schema der Messanordnung am MAX80-Pulverdiffraktometer [48].

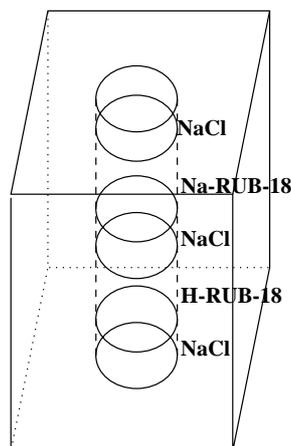


Abbildung 5.25: Schematische Darstellung des Probenraumes mit der Positionierung der Proben bei der Messung.

mischt, um bei der Messung eine quasi hydrostatische Druckverteilung im Probenraum zu erreichen. Als Probenraum dient die zylinderförmige Bohrung eines Würfels aus Bor-Pulver und Epoxydharz (s. Abb. 5.25), der für die Messung in das Zentrum zwischen die Stempel der Pressen gebracht wurde. Oberhalb und unterhalb der Probe und bei paralleler Untersuchung mehrerer Proben auch zwischen den einzelnen Proben, wurden Lagen NaCl in die Bohrung gegeben. Das NaCl wurde, wie im Folgenden beschrieben, als interner Standard zur Druckeichung benutzt.

Na-RUB-18 und H-RUB-18² wurden mit diesem Aufbau diffraktometrisch bei Drücken zwischen 0 t und 85 t Auflast untersucht. Die Diffraktogramme wurden energiedispersiv mit einem weißen Synchrotronstrahl bei einem festem Reflexwinkel von $\Theta = 3,74^\circ$ für $d > 1,27 \text{ \AA}$ gemessen, was einer winkelaufgelösten Messung von $2\Theta < 74,6^\circ$ bei Verwendung von Cu $K\alpha$ -Strahlung entspricht.

Nach Subtraktion des Untergrunds wurden die Reflexpositionen der Diffraktogramme automatisch mit dem Programm *Gaufit* [50] bestimmt. Die Reflexe wurden von Hand indiziert. Dabei wurde für das Na-RUB-18 bei sämtlichen Drücken eine tetragonale Symmetrie angenommen. Bei hohen Drücken ist es im Prinzip sinnvoll, mögliche Abweichungen aus dieser Symmetrie zu berücksichtigen. Aufgrund der geringen Anzahl eindeutig indizierbarer Reflexe wurde darauf jedoch verzichtet. Die Gitterkonstanten der Materialien bei den einzelnen Drücken wurden mit den Programmen *lsq* [50] und *lclsq* [51] verfeinert. Bei erhöhtem Druck wurden die NaCl-Schichten schwach mit den RUB-18-Proben vermischt, wodurch NaCl-Reflexe in den Diffraktogrammen der anderen Materialien auftraten. Die NaCl-Reflexe waren durch Vergleich mit den parallel gemessenen Diffraktogrammen der NaCl-Schichten gut zu separieren.

Neben einer Untersuchung druckinduzierter Umwandlungen des Na-RUB-18 wurden die Messungen genutzt, um die Elastizitätsmodule E_{II} des Na-RUB-18 entlang der Gitterach-

²Die Ergebnisse werden in Abschnitt 8.4.5 besprochen.

sen l zu bestimmen:

$$\begin{aligned} E_{ll} &= P \cdot \frac{L_{l0}}{\Delta L} \\ \Leftrightarrow \Delta L &= P \cdot \frac{L_{l0}}{E_{ll}} \quad , \end{aligned} \quad (5.1)$$

mit

$$\begin{aligned} P &\hat{=} \text{aktueller Druck} \\ L_{l0} &\hat{=} \text{Länge Gitterkonstanten } l \text{ ohne Druckbelastung} \\ \Delta L &\hat{=} \text{Längenänderung gegenüber } L_{l0} \text{ beim Druck } P \end{aligned}$$

Für die Abhängigkeit der Länge L_l einer Gitterkonstanten vom Druck P folgt somit:

$$L_l = L_{l0} - \frac{L_{l0}}{E_{ll}} \cdot P \quad (5.2)$$

Der einfachen Beschreibung des Zusammenhangs zwischen dem Druck und der gemessenen Gitterkonstanten in Gleichung 5.2 wurde gegenüber anderen, deutlich aufwendigeren Beschreibungen der Vorzug gegeben, da die gemessene Abhängigkeit gut als linear angenähert werden kann. Zudem ist die Qualität der Messwerte bei hohen Drücken nicht gut genug, um Korrekturen höherer Ordnung vertrauenswürdig zu ermitteln.

Mit der verwendeten Messvorrichtung kann der Druck im Probenzylinder nicht direkt gemessen werden. Die Druckmessung erfolgte indirekt über die von Decker [52] beschriebene Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten des NaCl. Um mögliche Druckinhomogenitäten im Probenraum festzustellen, wurde der Druck an den Positionen aller drei NaCl-Lagen gemessen. Die Abhängigkeit des Drucks im Probenraum von der Auflast ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Die drei unterschiedlichen Symbole kennzeichnen den Druck, der an den NaCl-Positionen gemessen wurde. Es ist zu erkennen, dass die Druckverteilung nahezu homogen ist.

5.2.2 Analyse der Druckabhängigkeit des Na-RUB-18

In Abbildung 5.27 sind die Diffraktogramme des Na-RUB-18 gegenübergestellt, die ohne Auflast bzw. bei 1,98 GPa Druck gemessen wurden. Die Skalierung der x-Achse wurde in der, der Messung entsprechenden, energiedispersiven Form beibehalten. In dem Diffraktogramm, das bei 1,98 GPa Druck gemessen wurde, sind deutlich weniger Reflexe aufzulösen, als in dem der Probe ohne Auflast. Zudem ist die Halbwertsbreite der Reflexe erhöht. Ausschlaggebend ist dafür eine bei Druckerhöhung abnehmende Kristallinität in der Probe. Auch treten vermehrt Überlappungen von Reflexen auf. Beide Faktoren führen dazu, dass die Gitterkonstanten bei erhöhten Drücken mit abnehmender Genauigkeit bestimmt werden können.

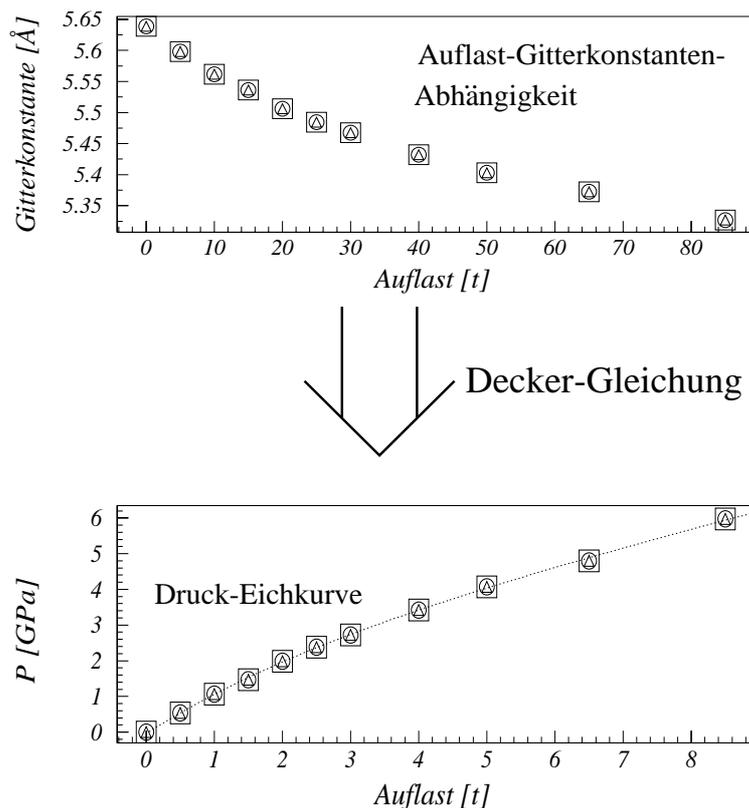


Abbildung 5.26: Zusammenhang zwischen der Gitterkonstanten des NaCl und der Auflast (**oben**) sowie der daraus ableitbare Zusammenhang zwischen der Auflast und dem Druck im Probenraum (**unten**). Die Drücke, die in den drei NaCl Schichten gemessen wurden, sind als unterschiedliche Symbole dargestellt.

Die Gitterkonstanten wurden anhand folgender Anzahl von Reflexen bestimmt:

Druck [GPa]	0	0,589	1,076	1,556	1,974	2,374
indizierbare Reflexe	18	14	14	12	8	9
Druck [GPa]	2,734	3,339	4,021	4,834		
indizierbare Reflexe	5	5	5	5		

Die zur Gitterkonstantenbestimmung verwendeten Reflexe waren eindeutig zuzuordnen. Der R-Wert bei der Bestimmung der Gitterkonstanten war stets besser als 0,9 %. Die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten des Na-RUB-18 ist in der Abbildung 5.28 dargestellt.

Die Abhängigkeit der *c*-Gitterkonstanten vom Druck hat einen sigmoidalen Verlauf. Bei Drücken unterhalb von 2 GPa und oberhalb von 3 GPa ist der Zusammenhang linear. Da-

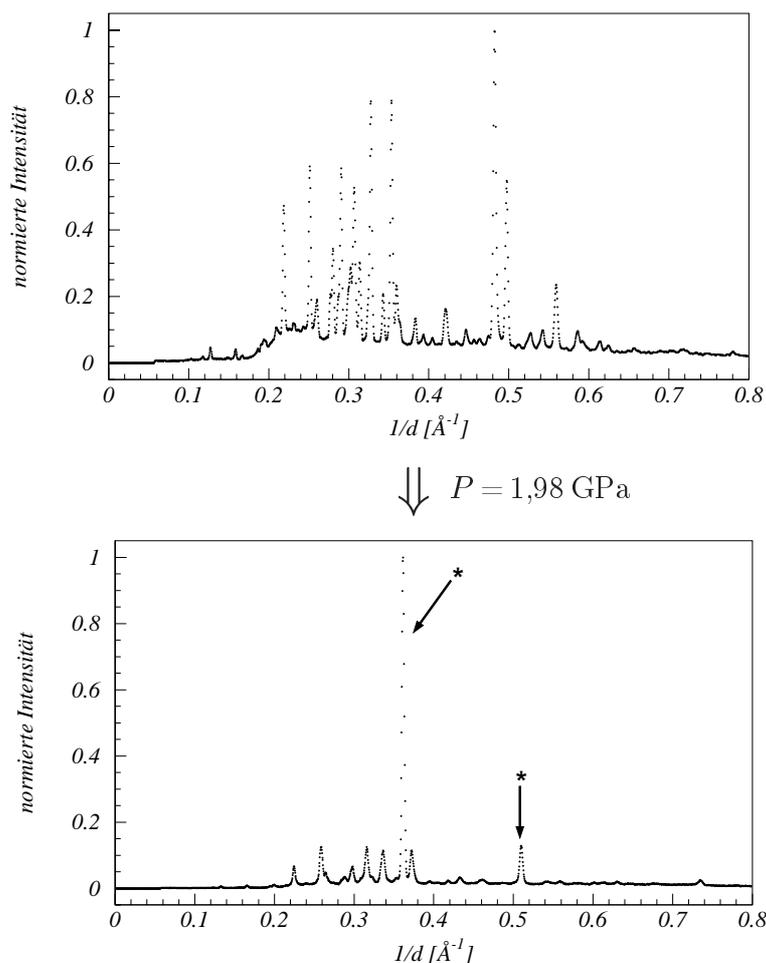


Abbildung 5.27: Gegenüberstellung der normierten Streuintensitäten der Diffraktogramme des Na-RUB-18 ohne Auflast (**oben**) und bei 1,98 GPa (**unten**) Druck. Die im rechten Diffraktogramm gekennzeichneten Reflexe (*) stammen vom NaCl.

zwischen nimmt c um 7,7% ab. Offensichtlich findet in diesem Druckbereich eine Umwandlung des α -Na-RUB-18 statt. Das neu entstehende Material wird als H(igh)P(ressure)-Na-RUB-18 bezeichnet. Die Gitterkonstanten und das Pulverdiffraktogramm des HP-Na-RUB-18 ähneln denen des Hemi-Na-RUB-18 (s. Abschn. 5.1.2). Es ist anzunehmen, dass die beiden Phasen einander ähnlich sind. Im Speziellen kann davon ausgegangen werden, dass auch bei der Umwandlung zum HP-Na-RUB-18 eine partielle Dehydratation auftritt. Ohne diese Dehydratation wäre eine Verringerung der c -Gitterkonstanten um 7,7% nicht möglich. Ob es entsprechend der Phasenumwandlung zum Hemi-Na-RUB-18 zu einer 50%igen Dehydratation kommt, ob beide Phasen ggf. sogar identisch sind, lässt sich anhand der Daten nicht entscheiden. Hierzu sind zusätzliche spektroskopische Un-

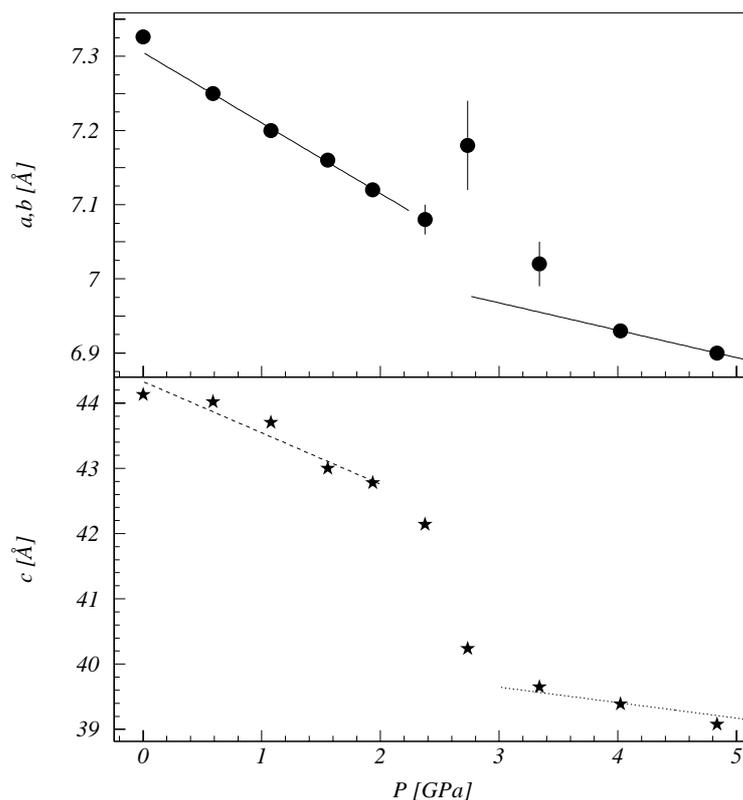


Abbildung 5.28: Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten des Na-RUB-18:

Oben: Der Zusammenhang zwischen den a, b -Gitterkonstanten und dem Druck lässt sich in zwei lineare Bereiche aufteilen. Der Wert bei 2,76 GPa ist als Artefakt auf die dort stattfindende Phasenumwandlung des Materials zurückzuführen.

Unten: Zusammenhang zwischen der c -Gitterkonstanten und dem Druck; zwischen 2 GPa und 3 GPa Druck ist eine Längenabnahme um ca. 7,7% zu erkennen, die auf eine Umwandlung des α -Na-RUB-18 hindeutet. Die in der Abbildung eingezeichneten Geraden entsprechen denen, anhand derer die Kompressibilität in c -Richtung berechnet wurde.

tersuchungen des HP-Na-RUB-18 notwendig. Zudem ist bislang noch ungeklärt, ob die Umwandlung reversibel ist oder nicht.

Die Druckabhängigkeit der a, b -Gitterkonstanten lässt sich in zwei Bereiche linearer Abhängigkeit einteilen. Im Bereich zwischen 2 und 3 GPa tritt eine Abweichung von den linearen Zusammenhängen auf, die auf die in diesem Druckbereich stattfindende Umwandlung des α -Na-RUB-18 zurückzuführen ist.

Für das α - und β -Na-RUB-18 lassen sich nach Formel 5.1 folgende Elastizitätsmodule parallel zu den Gitterachsen berechnen:

Phasenbezeichnung	$E_{aa} = E_{bb}$ [GPa]	E_{cc} [GPa]
α -Na-RUB-18 ($P < 2,0$ GPa)	77 ± 8	65 ± 3
HP-Na-RUB-18	191 ± 90	98 ± 20

Die großen Fehler der Elastizitätsmodule des HP-Na-RUB-18 sind durch die wenigen Datenpunkte bedingt, die zur Berechnung herangezogen werden können. Hier ist eine Wiederholung der Messung mit einer erhöhten Anzahl an Messpunkten vorzuschlagen. Festzustellen ist jedoch schon anhand dieser Daten, dass HP-Na-RUB-18 eine gegenüber dem α -Na-RUB-18 deutlich verringerte Elastizität in der a, b -Ebene hat. Selbst bei der Berücksichtigung der großen Unsicherheit vom Elastizitätsmodul E_{aa} des HP-Na-RUB-18 kann zumindest von einer Verdopplung der Elastizitätskonstanten ausgegangen werden. Dieses Verhalten kann durch die nach der 7%igen Reduzierung der Gitterkonstanten in c -Richtung dichtere Packung der Moleküle in den Zwischenschichtbereichen erklärt werden.

Die Elastizitätsmodule des Na-RUB-18 sind in einem für silikatische Festkörper typischen Bereich (z.B. $E(\text{Kieselglas}) = 76$ GPa, $E(\alpha\text{-Quarz}) = 150$ GPa³, $E(\text{Chlorit}) = 93,9$ GPa in Stapelrichtung und ≈ 255 GPa senkrecht zur Stapelrichtung [53–55]). Im α -Na-RUB-18 ist die Elastizität parallel zu den Silikatschichten leicht höher als senkrecht dazu. Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, dass die vergleichsweise locker gebundenen Moleküle in den Zwischenschichtbereichen leichter durch Rotation und Verschiebung näher zusammengebracht werden können, als dass die kovalent gebundenen Schichten komprimiert werden.

Verhalten des Na-RUB-18 bei Unterdruck

Im Hochvakuum, wandelt sich α -Na-RUB-18 in Hemi-Na-RUB-18 um.

Die Umwandlung bei Unterdruck ließ sich nicht in situ beobachten. Es war jedoch möglich, Proben, die über 2 Stunden im Hochvakuum gelagert worden waren, diffraktometrisch und NMR-spektroskopisch einwandfrei als Hemi-Na-RUB-18 zu identifizieren. Die Bindung der Wassermoleküle, die bei der Umwandlung zum Hemi-Na-RUB-18 die Zwischenschichtbereiche verlassen, ist offensichtlich nicht fest genug, um unterhalb eines minimalen Wasser-Partialdrucks im Kristall zu verbleiben. Derartiges Dehydratations-Rehydratations-Verhalten ist auch von anderen Schichtsilikaten (z.B. Kanemit) bekannt. Die zweiten 50% der Wassermoleküle des α -Na-RUB-18 sind ausreichend fest gebunden, um auch im Hochvakuum im Kristall zu verbleiben.

³Das Elastizitätsmodul von α -Quarz wurde aus dem Wert der Volumenkompressibilität unter der Annahme eines isotropen Verhaltens berechnet

Kapitel 6

Proton-Positionen im Na-RUB-18

In Kapitel 4 wurde die Kristallstruktur des Na-RUB-18 vorgestellt (s. Abb. 4.3), die anhand von Röntgen-Diffraktionsdaten bestimmt wurde [32]. Anhand der Röntgen-Diffraktionsdaten war es möglich, die Position der Schweratome festzulegen; die exakte Position der Protonen blieb jedoch unbekannt. Diese Einschränkung hat zwei Hauptursachen:

1. Die Auflösung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms ist nicht hoch genug. Neben Materialdefekten beschränkt dabei die Winkelabhängigkeit der Atomformfaktoren wesentlich den zugänglichen Winkelbereich:

$$I \sim e^{-\alpha \cdot \sin^2 \Theta} \quad (6.1)$$

mit

$$\begin{aligned} I &\hat{=} \text{Streuintensität} \\ \alpha &\hat{=} \text{Proportionalitätskonstante } (\alpha > 0) \end{aligned}$$

2. Wie in Abschnitt 2.3.1 erläutert, kommt das Signal in der Röntgenbeugung durch Wechselwirkung des Röntgenstrahls mit den Elektronen der Atome zustande. Der Streubeitrag von Wasserstoff-Atomen ist durch das nur eine Elektron sehr gering. Wasserstoff-Positionen neben stark streuenden Elementen sind daher nur sehr schwer zu bestimmen; speziell wenn durch stark elektronegative Gruppen der Wasserstoff partiell positiv geladen ist.

Das Verständnis der Kristallstruktur des Na-RUB-18 war durch die Unkenntnis der Proton-Positionen stark eingeschränkt. Es ist leicht einsichtig, dass die vergleichsweise hohe Kristallinität des Na-RUB-18 aus stabilen, gerichteten Bindungen von einer Silikatschicht über den Zwischenschichtbereich zur benachbarten Silikatschicht resultiert. Ohne eine Kenntnis der Proton-Positionen sind die Bindungen in den Zwischenschichtbereichen nicht nachzuvollziehen.

Weiterhin weisen ^1H MAS NMR-Untersuchungen [3] auf eine hohe Dynamik der Protonen im Na-RUB-18 hin. Ein Verständnis der Dynamikvorgänge auf molekularer Ebene war durch die fehlende Information über die Proton-Positionen nicht möglich.

Mit dem Ziel, diese Lücken im Verständnis des Materials zu schließen, wurden Neutronen-Diffraktionsuntersuchungen durchgeführt. In der Neutronen-Diffraktion entfallen die beiden genannten Einschränkungen, die bei der Bestimmung von Protonen durch Röntgen-Streuung auftreten:

1. Die Streulänge eines Atoms ist bei der Neutronen-Streuung winkelunabhängig. Es sind daher Reflexe höherer Beugungswinkel beobachtbar.
2. Die Streulänge der Atome wird nicht durch die Anzahl der Elektronen festgelegt. Insbesondere wechselwirken Protonen und Deuteronen¹ im Vergleich mit anderen Elementen stark mit den Neutronen. Protonen² streuen überwiegend inkohärent, was bei der Diffraktion von Nachteil ist, da es den Untergrund erhöht. Deuteronen³ haben jedoch eine im Vergleich große kohärente Streulänge.

Als neben der Diffraktion alternative Herangehensweise wurden die Proton-Positionen durch DFT-Simulationen der Kristallstruktur des Na-RUB-18 vorhergesagt. Diese Herangehensweise hat den Vorteil, dass die aufwendige Probenpräparation vor der Diffraktionsmessung und die langwierige Auswertung der Diffraktogramme entfällt. Inwieweit die simulierte Struktur mit der Realität übereinstimmt, war jedoch aufgrund der methodischen Einschränkungen zunächst nicht vorherzusagen. Das durchgeführte Experiment kann als Test für die Anwendbarkeit von DFT-Simulationen für die Bestimmung der Proton-Positionen in anderen wasserreichen Materialien angesehen werden. Bislang sind bei diesen Materialien, genauso wie beim Na-RUB-18, nur die Schweratom-Positionen bekannt.

Die Beschreibung der Na-RUB-18-Struktur durch Kraftfeld-Simulationen (s. Kap. 3) erfolgte nicht primär mit dem Ziel, die Proton-Positionen exakt vorherzusagen. Gleichwohl waren bei den Rechnungen Protonen in der Struktur enthalten. Das Ergebnis dieser im Vergleich schnellen Methode wird mit den beiden anderen Herangehensweisen verglichen.

6.1 Bestimmung der Proton-Positionen im Na-RUB-18 durch Neutronen-Diffraktion

6.1.1 Probenpräparation und Datennahme

Die Neutronen-Diffraktionsuntersuchungen des Na-RUB-18 wurden an einer deuterierten Probe durchgeführt, um die Vorteile der Deuteronen gegenüber Protonen bei der Neutronen-Diffraktion (s.o.) zu nutzen. Als Probe wurde direkt bei der Synthese deuteriertes Na-RUB-18 (s. Abschn. 4.5) verwendet. Der Deuterierungsgrad des frisch synthetisierten Materials wurde durch quantitative ¹H MAS NMR zu 97,9%–99% bestimmt. Die

¹Wenn nicht auf die spezifischen Unterschiede zwischen Protonen und Deuteronen eingegangen wird, werden die Wasserstoff-Kationen ohne Unterscheidung als Protonen bezeichnet.

² $b^{\text{coh}} = -3,7423 \text{ fm}$, $b^{\text{inc}} = 25,217 \text{ fm}$ [19]

³ $b^{\text{coh}} = 6,674 \text{ fm}$, $b^{\text{inc}} = 4,033 \text{ fm}$ [19]

Probe wurde in einem verschraubbaren Teflonbehälter aufbewahrt, um einen möglichen Rücktausch der Deuteronen gegen Protonen zu vermeiden. Als Probenbehälter für die Diffraktionsmessungen wurde ein luftdicht verschließbarer Vanadium-Zylinder verwendet, der unter Ar-Atmosphäre befüllt und entleert wurde. Nach der Diffraktionsmessung wurde der Deuterierungsgrad der Probe durch quantitative ^1H MASNMR zu 71,5 % bestimmt. An welcher Stelle der Lagerung bzw. Probenpräparation der Rücktausch der Deuteronen gegen Protonen aufgetreten ist, ist nicht bekannt.

Es wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme, der Probe vor und nach der Neutronen-Diffraktionsuntersuchung gemessen (s. Abb. 6.1). Anhand der Diffraktogramme ist die Probe zu beiden Zeitpunkten als gut kristallin zu bewerten.

Die Neutronen-Diffraktionsmessung wurde am hochauflösenden Neutronen-Pulverdiffraktometer *D2B* des ILL in Grenoble (Frankreich) [56] in Debye-Scherrer-Geometrie vorgenommen. Der Neutronenstrahl wird an diesem Gerät durch 28 [115] Ge-Kristalle monochromatisiert. Eine bestimmte Wellenlänge lässt sich durch Rotation der Kristalle in der [hhl]-Ebene einstellen. Das Streusignal wird durch 64 ^3He -Röhren detektiert.

Der Probenbehälter wurde bei der Messung durch einen Kryostaten temperiert, der im

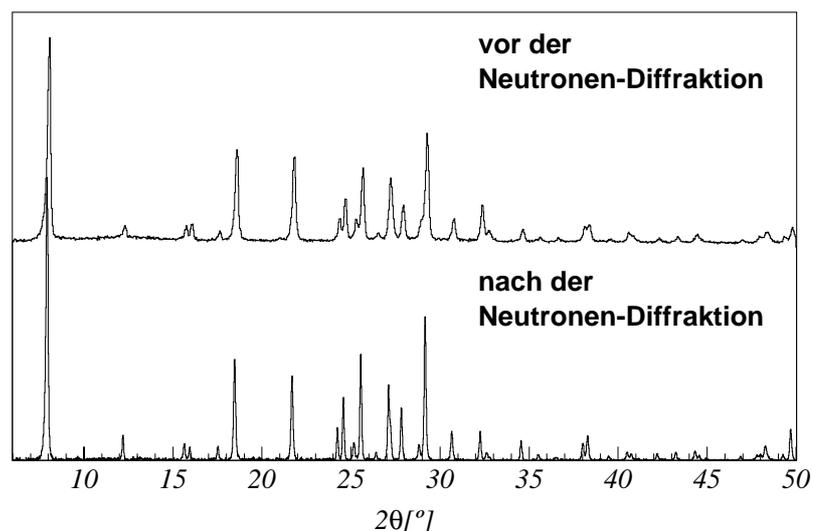


Abbildung 6.1: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Na-RUB-18-Probe, an der das Neutronen-Diffraktionsexperiment durchgeführt wurde. Die größeren Linienbreiten im oberen Diffraktogramm resultieren aus einer schlechteren Winkelauflösung des verwendeten Diffraktometers:

Oben: Vor der Neutronen-Diffraktionsmessung, gemessen in Bragg-Brentano-Geometrie.

Unten: Nach der Neutronen-Diffraktionsmessung, gemessen in Debye-Scherrer-Geometrie.

verwendeten Winkelbereich Neutronen-amorph ist.

Das Diffraktogramm des Na-RUB-18 wurde bei $\lambda=2,389662 \text{ \AA}$ im Winkelbereich $-7,54^\circ < 2\Theta < 162^\circ$ mit $0,05^\circ 2\Theta$ Schrittweite⁴ gemessen. Die Messung erfolgte bei 250 K Proben-temperatur.

Das Neutronen-Diffraktogramm des Na-RUB-18 ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Der Unterschied zum Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Probe (s. Abb. 6.1), der durch die geänderte Zusammensetzung der Streubeiträge zustande kommt, ist offensichtlich. Durch die Winkelunabhängigkeit der Streulängen sind im Neutronen-Diffraktogramm im gesamten untersuchten Winkelbereich Reflexe aufzulösen. Durch den im Vergleich zum Röntgen-Experiment verringerten Fluss ist jedoch bei kleinen Streuwinkeln das Signal/Rausch-Verhältnis reduziert.

⁴Die Schrittweite der Messung ist am *D2B* fest eingestellt. Die Auflösung des Diffraktogramms wird über die Wahl der Wellenlänge eingestellt.

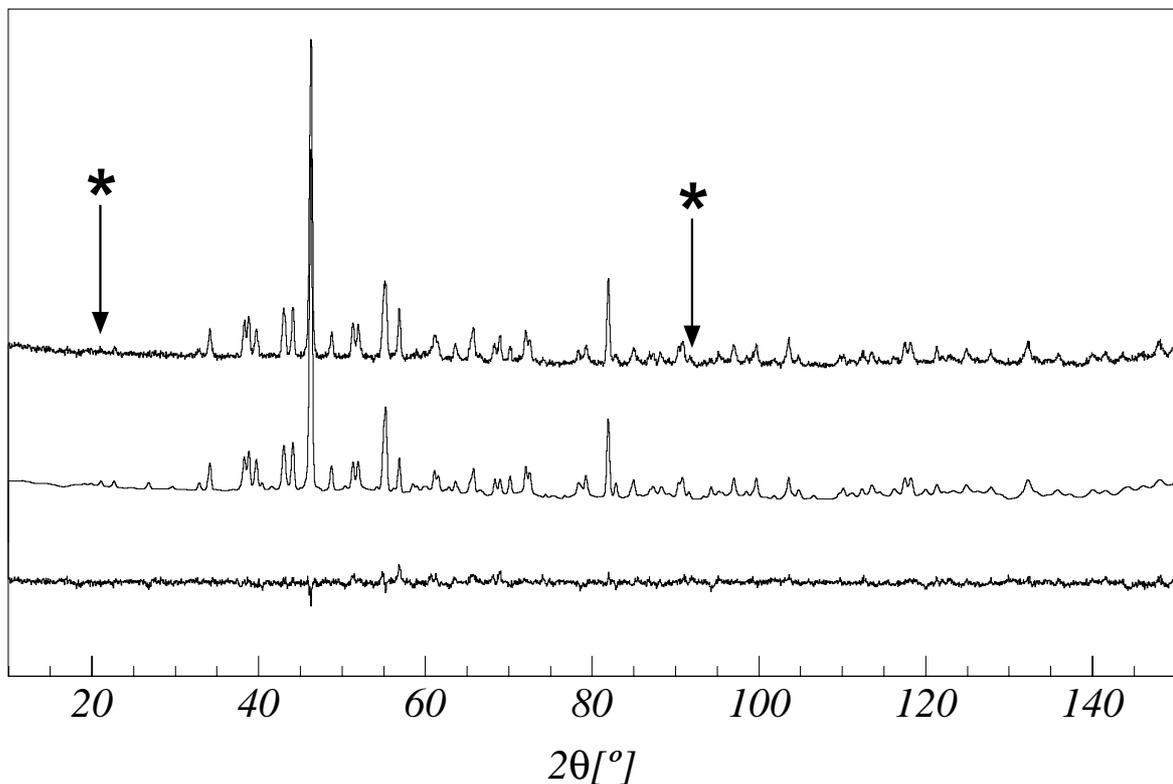


Abbildung 6.2: Gemessenes (**oben**) und bei der Verfeinerung in der Raumgruppe $P4_12_12$ als Endresultat berechnetes (**Mitte**) Neutronen-Pulverdiffraktogramm des Na-RUB-18 sowie das zugehörige Differenzprofil (**unten**); Die gekennzeichneten Reflexe (*) sind in der Raumgruppe $I4_1/amd$ durch Auswahlregeln verboten. ($\lambda = 2,3897 \text{ \AA}$)

6.1.2 Analyse der Neutronen-Diffraktionsdaten

Testmessungen, die an dem verwendeten Messaufbau des *D2B* ohne Probe durchgeführt wurden, zeigen im untersuchten Winkelbereich keine Fremdreflexe. Der Untergrund des Diffraktogramms wurde daher durch lineare Extrapolation zwischen 60 Stützpunkten beschrieben und für die Datenauswertung subtrahiert.

Im Neutronen-Diffraktogramm des Na-RUB-18 sind Reflexe nachweisbar, die in der Raumgruppe $I4_1/amd$ verboten sind, welche anhand der Röntgen-Diffraktogramme als höchstmögliche Raumgruppe des Materials bestimmt wurde. Von den zusätzlich auftretenden Reflexen sind am deutlichsten diejenigen bei $22,56^\circ 2\Theta$ (104) und $91,617^\circ 2\Theta$ (4011) zu erkennen (s. Abb. 6.2). Beide Reflexe sind in der Raumgruppe $I4_1/amd$ durch die Auswahlregel $h + l = 2n$ für $(h0l)$ -Reflexe verboten. Offensichtlich ist die Symmetrie des Na-RUB-18 niedriger als in der Röntgenstrukturanalyse angenommen. Die in der Neutronen-Diffraktion nachweisbaren Protonen sitzen auf Positionen, die zu einer Erniedrigung der Raumgruppensymmetrie gegenüber $I4_1/amd$ führen.

Nur bei den Raumgruppen $P4_12_12$, $P4_32_12$, $P4_122$ und $P4_322$ sind die Auslöschungsregeln für Reflexe mit dem gemessenen Diffraktogramm in Einklang. Die Raumgruppen mit 4_1 -Schraubenachse sind bei der Struktur des Na-RUB-18 spiegelbildlich zu denen mit 4_3 -Schraubenachse. Sie können als äquivalent angesehen werden. Die Raumgruppe $P4_12_12$ unterscheidet sich in einem Symmetrieelement von der Raumgruppe $P4_122$. In $P4_12_12$ existiert eine 2_1 -Schraubenachse entlang der b -Achse, in $P4_122$ ist an dieser Stelle eine 2 zählige Drehachse. Dieses führt zur Auswahlregel $h = 2n$ für $(h00)$ -Reflexe in der Raumgruppe $P4_12_12$, die in der Raumgruppe $P4_122$ entfällt. Anhand des Diffraktogramms ist nicht eindeutig zu klären, ob die Auswahlregel erhalten ist oder nicht. Die Na-RUB-18-Struktur wurde daher in beiden Raumgruppen $P4_12_12$ und $P4_122$ verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte in beiden Fällen bei etwa dem gleichen χ^2 -Wert. Da bei der Raumgruppe $P4_12_12$ die Anzahl der verfeinerten Parameter deutlich unter der Anzahl in der Raumgruppe $P4_122$ liegt, wird angenommen, dass $P4_12_12$ die korrekte Raumgruppe von Na-RUB-18 ist. Die Verfeinerung wird im Folgenden an dieser Raumgruppe besprochen. Die Daten zur Verfeinerung der Struktur in der Raumgruppe $P4_122$ sind in Anhang C nachzulesen.

Die Proton-Positionen im Na-RUB-18 wurden durch Rietveld-Verfeinerung [12] der Struktur mit dem Programm *FullProf* [57] bestimmt, wobei der Winkelbereich des Diffraktogramms zwischen $10^\circ 2\Theta$ und $150^\circ 2\Theta$ verwendet wurde. Die Reflexprofile wurden durch eine Thompson-Cox-Hastings-Funktion beschrieben. Die Profile wurden 3,5 Halbwertsbreiten zu beiden Seiten der Reflexpositionen berechnet. Eine schwache Vorzugsorientierung der Na-RUB-18-Kristalle bei der Probenpräparation ist nicht auszuschließen. Deren Auswirkung auf das Diffraktogramm wurde mit Hilfe einer March-Funktion korrigiert. Die Verfeinerung ergibt einen texturierten Probenanteil von $0,52 \pm 0,01\%$.

Ausgehend von den bekannten Positionen der Schweratome [32] wurde die Streudichtendifferenz $S(\vec{H})$ zum gemessenen Diffraktogramm mit dem Programm *gfourier* [58] gemäß folgender Formel berechnet:

$$S(\vec{H}) = \left(|F_{obs}(\vec{H})| - |F_{calc}(\vec{H})| \right) e^{-i\phi(\vec{H})} \quad (6.2)$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{H} &\hat{=} \text{reziproker Gittervektor} \\ F_{obs}(\vec{H}), F_{calc}(\vec{H}) &\hat{=} \text{komplexer Fourierkoeffizient, berechnet aus dem} \\ &\quad \text{Diffraktogramm (obs) bzw. der aktuellen Struktur (calc)} \\ \phi(\vec{H}) &\hat{=} \text{Phase} \end{aligned}$$

Die Positionen fehlender Streudichte wurden als Startwerte der Verfeinerung der Proton-Positionen benutzt.

Der partielle Rücktausch der Deuteronen in der Probe gegen Protonen wurde bei der Verfeinerung der Struktur durch eine Teilbesetzung der jeweiligen Wasserstoff-Positionen im Anteil P durch Deuteronen und $1 - P$ durch Protonen berücksichtigt. In den ^1H MASNMR-Spektren des deuterierten Na-RUB-18 ist ein unterschiedlich hoher Deuterierungsgrad der Proton-Positionen der Wasser-Moleküle und der Silanolproton-Position zu erkennen (s. Abschn. 4.5). Dieser Unterschied wurde bei der Rietveld-Verfeinerung durch zwei unterschiedlich große Werte von P berücksichtigt.

Insgesamt wurden 80 Atomkoordinaten von 28 Atomen sowie 11 Temperaturfaktoren und 2 Besetzungsfaktoren verfeinert.

Das kleine Signal/Rausch-Verhältnis und die hohe Anzahl an Freiheitsgraden erlauben keine Strukturverfeinerung ohne die Vorgabe von Beschränkungen für Atomabstände (Restraints). Insgesamt wurden 38 Restraints verwendet, die in Tabelle 6.1 aufgelistet sind.

Atom 1	Atom 2	Soll-Abstand [Å]	Standardabweichung [Å]
Si*	Oz*	1,60	0,01
Si*	Osi*	1,62	0,01
Na	Ow1*	2,57	0,02
Na	Ow2	2,34	0,01
Na	Ow3	2,25	0,01
Osi1/2	Dsi2/1 (Hsi2/1)	1,18/1,20	0,02/0,02
Ow1*	Dw1*/Hw1*	1,00	0,01
Ow2/3	Dw2*/3* (Hw2*/3*)	1,00	0,02

Tabelle 6.1: Restraints der Atomabstände bei der Verfeinerung der Na-RUB-18-Struktur auf Basis der Neutronen-Diffraktionsdaten. Die Ergänzung * bei einer Atombezeichnung bedeutet, dass sie sich auf alle Atome der entsprechenden Gruppe bezieht, auch wenn diese auf kristallographisch unterschiedlichen Positionen sitzen, z.B. bezeichnet Osi* Osi1 und Osi2 (s. Tab. 6.3).

Neutronen-Diffraktion	
Messgerät	<i>D2B</i> (ILL, Frankreich)
Wellenlänge [Å]	2,389662
Winkelbereich [° 2 Θ]	10–150
Schrittweite [° 2 Θ]	0,05
Nullpunkt [° 2 Θ]	-0,006(3)
Raumgruppe	<i>P4₁2₁2</i>
a_0 [Å]	7,2896(6)
c_0 [Å]	44,150(4)
Verfeinerung	
Anzahl an Punkten	2800
Anzahl an Reflexen	464
Profilfunktion	Thompson-Cox-Hastings
FWHM(45° 2 Θ) [° 2 Θ]	0,42
U, V, W	0,130 / -0,202 / 0,167
Texturierter Anteil	0,52(1)%
Berechnete Breite des Linienprofils	3,5 Halbwertsbreiten
Anzahl verfeinerter Strukturparameter	93
Anzahl von Abstandsbeschränkungen (Restraints)	38
R_{exp}	0,357
R_{wp}	0,272
χ^2	0,581
R_{bragg}	0,175

Tabelle 6.2: Zusammenfassende Auflistung von Ergebnissen der Neutronen-Diffraktionsuntersuchung

Die Verfeinerung wurde anhand einer „maximum likelihood“-Funktion durchgeführt. Die Verfeinerung konvergierte bei einem χ^2 -Wert von 0,581. Die Daten zur Verfeinerung sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Die fraktionellen Koordinaten des Na-RUB-18 sind in Tabelle 6.3 angegeben.

6.1.3 Ergebnisse der Strukturverfeinerung

Abbildung 6.3 zeigt Projektionen der Differenzstredichte $S(\vec{H})$, die gemäß Formel 6.2 berechnet wurde. In den Ausschnitten wurden folgende Atombezeichnungen verwendet:

Si	—	Siliziumatome der Silikatschichten
Oz	—	Sauerstoffatome der Silikatschichten
Osi	—	Silanol-Sauerstoffe
Na	—	Na-Kationen
Ow1	—	Sauerstoff des äquatorial das Na ⁺ koordinierenden Wassers
Ow2/3	—	Sauerstoff des apikal das Na ⁺ koordinierenden Wassers

Die gestrichelten Linien in Abbildung 6.3/b und 6.3/d sollen die Bindungssituation an den Silanolgruppen illustrieren. Die gepunktete Linie in Abbildung 6.3/c weist schematisch auf die Koordinationsoktaeder der Na⁺-Kationen hin. In Abbildung 6.3/a ist eine Projektion von $S(\vec{H})$ entlang der x -Achse im Bereich $0,4a < x < 0,633a$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die fehlende Stredichte auf der Verbindungsachse zwischen dem Wasser-Sauerstoff Ow12 und den Silanol-Sauerstoffen Osi1/Osi2 gebündelt ist. Abbildung 6.3/b zeigt eine Projektion von $S(\vec{H})$ entlang der y -Achse im Bereich $0,4b < y < 0,8b$. Die Abbildung zeigt den in Abbildung 6.3/a dargestellten Bereich in einer um 90° um die z -Achse gedrehten Ansicht. Die Konzentration der fehlenden Stredichte auf der Verbindungsachse zwischen Ow12 und den Silanol-Sauerstoffen Osi1/Osi2 ist gut zu erkennen. Für Ow11 ist die Umgebung entsprechend. Die konzentrierten Bereiche fehlender Stredichte auf der Verbindungsachse der Sauerstoffe deuten auf eine starke Wasserstoffbrücke zwischen den zum Wasser gehörenden Protonen mit den Silanol-Sauerstoffen hin. Abbildung 6.3/c zeigt eine Projektion von $S(\vec{H})$ entlang der y -Achse im Bereich $0,1b < y < 0,66b$. In dieser Abbildung ist die Differenzstredichte im Bereich der $S(\vec{H})$ um die beiden Wassermoleküle Ow2/Ow3 dargestellt. Diese Wassermoleküle bilden die apikalen Eckpunkte des Koordinationsoktaeders der Na⁺-Kationen. Bei Ow3 ist ein Bereich konzentrierter fehlender Stredichte zu erkennen. Um Ow2 scheinen keine Positionen vorzuliegen, an denen offensichtlich Protonen des Wassers positioniert sind. Dieses ist ein erster Hinweis auf eine hohe dynamische Fehlordnung der Protonen. Bei der Verfeinerung ergab sich in Übereinstimmung mit dieser Beobachtung für die zum Ow2 gehörigen Protonen ein Temperaturfaktor von $B \approx 9 \text{ \AA}^2$. Abbildung 6.3/d zeigt eine Projektion von $S(\vec{H})$ entlang der y -Achse im Bereich $0,733b < y < 0,766b$. Der Abstand zweier Konturstufen wurde in dieser Abbildung im Vergleich zu den anderen Darstellungen um einen Faktor 7,5 verringert, um kleine Unterschiede der Differenzstredichte besser darzustellen. Es ist eine Konzentration der fehlenden Stredichte im Bereich zwischen beiden Silanol-Sauerstoffen zu erkennen, die jedoch nicht auf einen Punkt beschränkt, sondern in einem ausgedehnten Bereich verteilt ist. Um die Verteilung der Stredichte zu beschreiben, wurde das Proton auf Split-Positionen mit je 50%iger Besetzungswahrscheinlichkeit gesetzt.

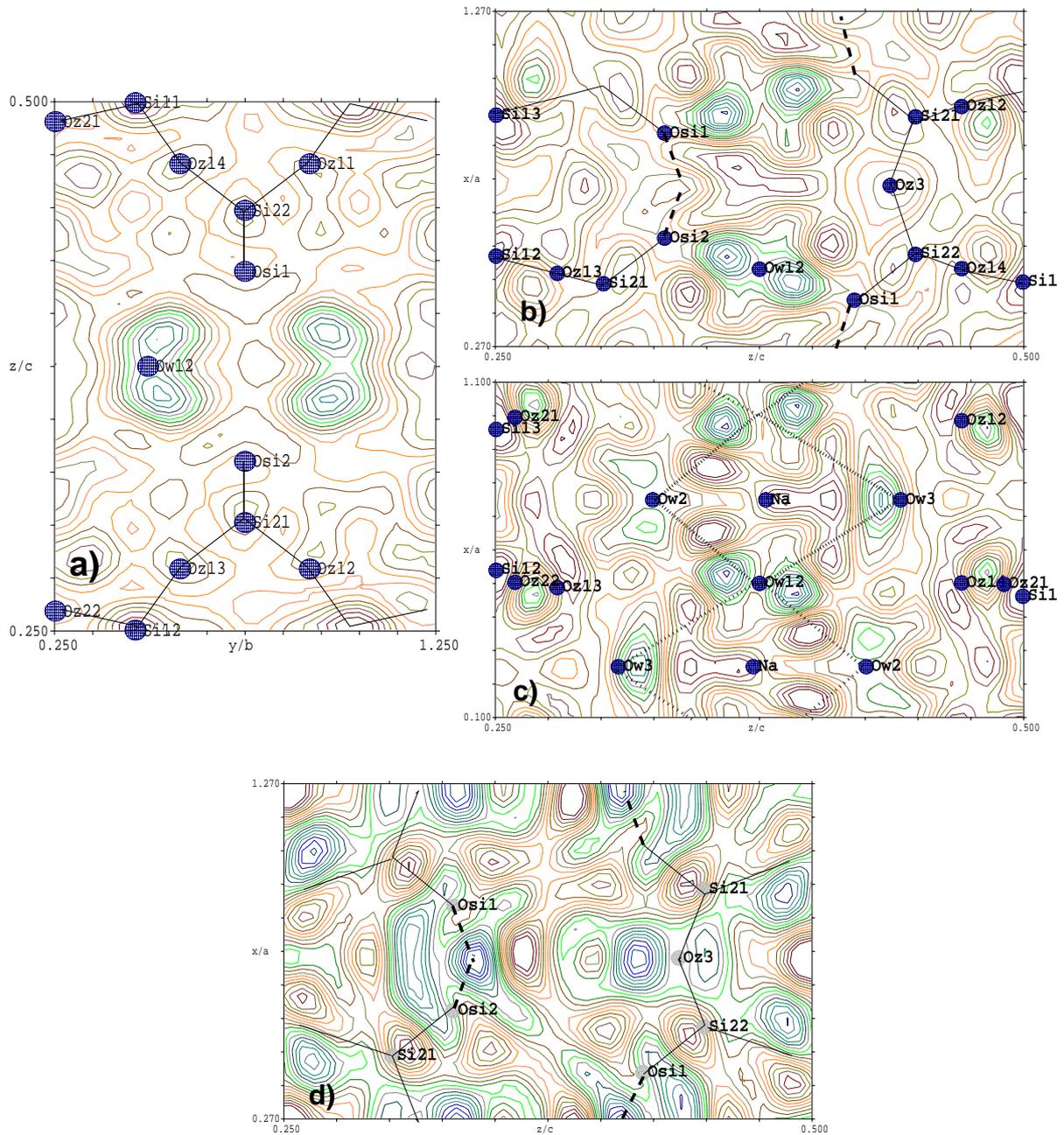


Abbildung 6.3: Ausschnitte aus der Karte der Differenzstreudichte ($S(\vec{H})$) zwischen dem Neutronen-Diffraktogramm und der Struktur des Na-RUB-18 [32], berechnet nach Formel 6.2. In den Abbildungen sind Ausschnitte der Zwischenschichtbereiche dargestellt. Die durchgezogenen Linien in den Abbildungen geben schematisch die Bindungen in den Silikatschichten wieder. Die gestrichelten Linien in den Abbildungen **b** und **d** sollen die Bindungssituation an den Silanolgruppen illustrieren. Die gepunktete Linie in Abbildung **c** weist schematisch auf die Koordinationsoktaeder der Na^+ -Kationen hin.

a: Projektion entlang der x -Achse im Bereich $0,4a < x < 0,633a$.
b: Projektion entlang der y -Achse im Bereich $0,4b < y < 0,8b$.
c: Projektion entlang der y -Achse im Bereich $0,1b < y < 0,66b$.
d: Projektion entlang der y -Achse im Bereich $0,733b < y < 0,766b$.

Atombezeichnung	x	y	z	$B_{eq} [\text{\AA}^2]$	Besetzungsfaktor
Si11	0,5495(8)	0,5495(8)	0,0	2,2(4)	1,0
Si12	0,9522(8)	0,9522(8)	0,0	2,2(4)	1,0
Si13	0,966(1)	0,539(1)	0,0000(2)	2,2(4)	1,0
Si21	0,239(1)	0,049(1)	0,0504(2)	2,2(4)	1,0
Si22	0,752(1)	0,049(1)	0,7000(2)	2,2(4)	1,0
Oz11	0,432(2)	0,981(7)	0,2188(5)	2,9(4)	1,0
Oz12	0,600(4)	0,965(5)	0,5256(6)	2,9(4)	1,0
Oz13	0,063(3)	0,025(7)	0,0292(7)	2,9(4)	1,0
Oz14	0,928(3)	0,008(7)	0,7210(6)	2,9(4)	1,0
Oz21	0,2573(9)	0,993(5)	0,7413(8)	2,9(4)	1,0
Oz22	0,7463(9)	0,004(5)	0,0084(8)	2,9(4)	1,0
Oz3	0,250(1)	0,251(8)	0,9345(3)	2,9(4)	1,0
Osi1	0,271(7)	0,583(2)	0,0792(3)	3,1(5)	1,0
Osi2	0,739(7)	0,597(2)	0,6724(3)	3,1(5)	1,0
Dsi1/Hsi1	0,261(3)	0,76(3)	0,426(3)	2,3(8)	0,32(1)/0,18(1)
Dsi2/Hsi2	0,258(2)	0,77(1)	0,422(4)	2,3(8)	0,32(1)/0,18(1)
Na	0,2603(9)	0,2587(9)	0,3720(2)	2,0	1,0
Ow11	0,994(1)	0,499(1)	0,1238(2)	1,1(4)	1,0
Ow12	0,507(1)	0,483(1)	0,1222(2)	1,1(4)	1,0
Dw11/Hw11	0,441(8)	0,027(9)	0,1454(8)	3,0(6)	0,80(1)/0,20(1)
Dw12/Hw12	0,457(8)	0,975(9)	0,1055(6)	3,0(6)	0,80(1)/0,20(1)
Dw13/Hw13	0,082(7)	0,028(8)	0,143(1)	3,0(6)	0,80(1)/0,20(1)
Dw14/Hw14	0,058(8)	0,003(8)	0,1084(8)	3,0(6)	0,80(1)/0,20(1)
Ow2	0,263(3)	0,243(3)	0,4253(2)	6,0	1,0
Dw21/Hw21	0,895(3)	0,24(1)	0,317(1)	8,5(8)	0,80(1)/0,20(1)
Dw22/Hw22	0,714(9)	0,389(4)	0,324(1)	8,5(8)	0,80(1)/0,20(1)
Ow3	0,343(2)	0,258(4)	0,3226(2)	6,0	1,0
Dw31/Hw32	0,735(5)	0,284(7)	0,4387(8)	2,1(8)	0,80(1)/0,20(1)
Dw32/Hw32	0,767(7)	0,147(5)	0,4394(8)	2,1(8)	0,80(1)/0,20(1)

Tabelle 6.3: Fraktionelle Koordinaten, Temperaturfaktoren und Besetzungszahlen der Atome des Na-RUB-18. Die Si*- und Oz*-Atome bilden die Silikatschichten. Die Osi*- und Dsi*/Hsi*-Atome bilden die Silanolgruppen. Die Atome Ow1* und Dw1*/Hw1* bilden die Wassermoleküle, die die Na⁺-Kationen äquatorial koordinieren. Die Atome Ow2/3 und Dw2*/3* (Hw2*/3*) bilden die Wassermoleküle, die die Na⁺-Kationen apikal koordinieren.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Bindungslängen / Atomabstände		
Si*	Oz*	1,58–1,62
Si*	Osi*	1,61
Osi*	Dsi*	1,7–2,0
Ow1*	Dw1*	0,99–1,00
Ow2/3	Dw2/3*	0,99–1,03
Na	Ow1	2,55
Na	Ow2	2,36
Na	Ow3	2,26
mittlerer Bindungswinkel		
Si–Oz–Si [°]		137,8
Oz–Si–Oz [°]		110,1
Oz–Si–Osi [°]		112,1
Dw1–Ow1–Dw1 [°]		103,3
mögliche Wasserstoffbrücken		
Osi*	Dw*	1,67 & 1,95–2,08
Osi*	Ow1*	2,66 & 2,89–2,98
Ow1*	Dw2/3*	>2,88
Ow2/3	Dw3/2*	>2,88
Oz*	Dw2/3*	>2,56

Tabelle 6.4: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in der RUB-18-Struktur, die anhand von Neutronen-Diffraktionsdaten ermittelt wurden.

Die Rietveld-verfeinerte Struktur des Na-RUB-18 ist in Abbildung 6.4 dargestellt; Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 6.4 angegeben. Abbildung 6.4/d zeigt die Ansicht der Elementarzelle des Na-RUB-18, wie sie anhand der Neutronen-Diffraktionsdaten bestimmt wurde. Zur besseren Visualisierung wurden drei Elementarzellen nebeneinander dargestellt. In den Abbildungen 6.4/a–c sind Ausschnitte der Struktur dargestellt. Die Ausschnitte der Struktur entsprechen denen der Abbildungen 6.3/a–c. Die gestrichelten Linien in den Abbildungen 6.4/a und 6.4/b verdeutlichen die Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen und den Silanol-Sauerstoffen sowie zwischen den Silanol-Sauerstoffen und den Silanol-Protonen. Die gepunktete Linie in Abbildung 6.4/c soll den Koordinationsoktaeder des Na^+ schematisch wiedergeben.

Es ist zu erkennen, dass die Na^+ -Ionen im Na-RUB-18 oktaedrisch von den Sauerstoffen der Wassermoleküle koordiniert werden. Die Protonen der Wassermoleküle sind zum Rand der Zwischenschichtbereiche hin orientiert. Die Wassermoleküle, die äquatorial die Na^+ -Ionen koordinieren, bilden starke Wasserstoffbrücken mit den Silanolgruppen der jeweils angrenzenden Silikatschichten aus, wie die kurzen Hw1*-Osi*-Abstände belegen (s. Tab. 6.4). Die Silanol-Sauerstoffe benachbarter Silikatschichten sind in der x - oder y -Richtung um 1,14 Å gegeneinander verschoben (s. Abb. 6.4/b). Um eine maximale Stärke der Wasserstoffbrücken zu erreichen, ist daher die Hw1*-Ow1*-Hw1*-Ebene der äqua-

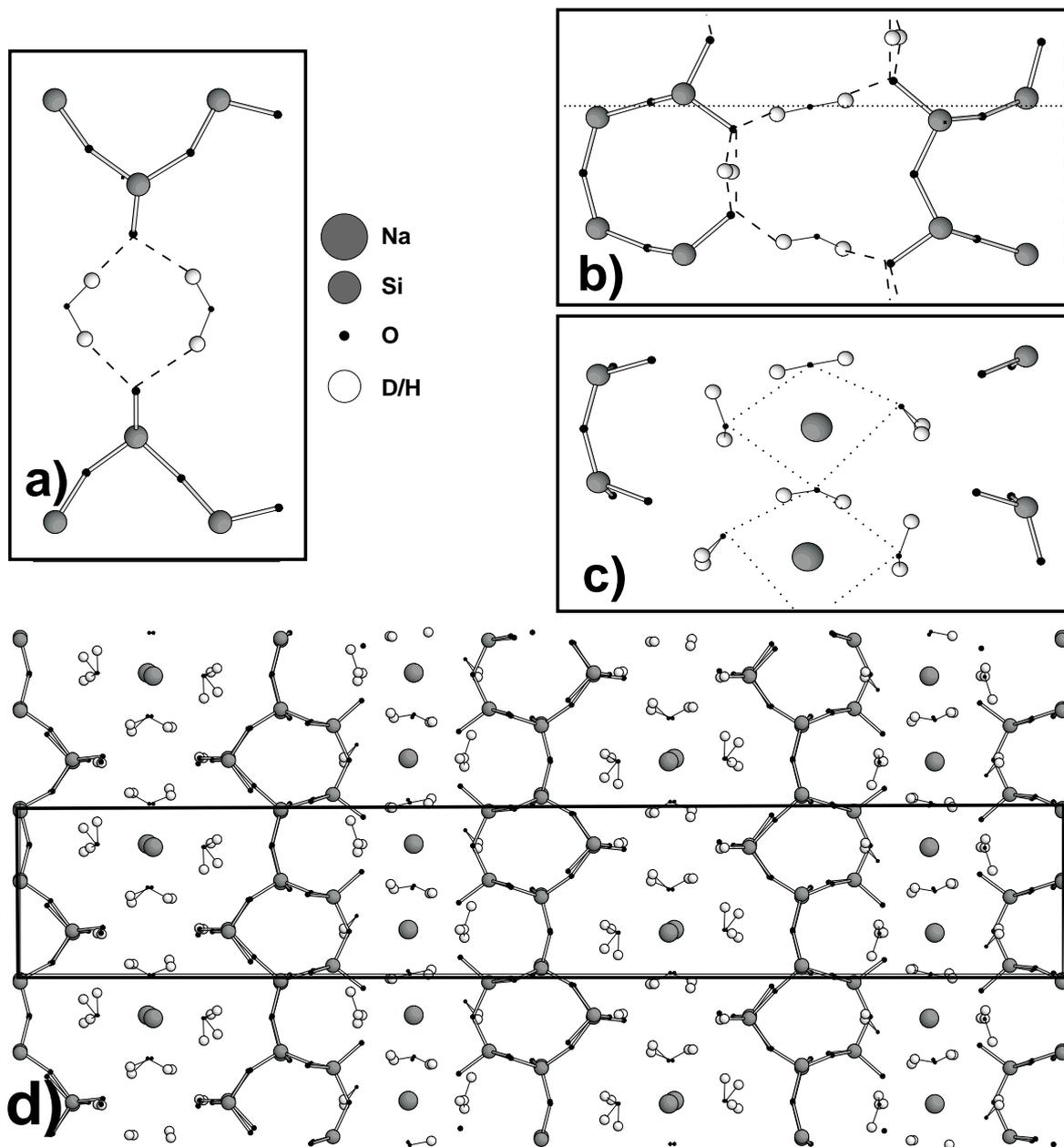


Abbildung 6.4: Kristallstruktur des Na-RUB-18, die anhand der Rietveld-Verfeinerung der Neutronen-Diffraktionsdaten erhalten wird.

a-c: Ausschnitte aus der Struktur des Na-RUB-18; Die Ausschnitte entsprechen denen, die in Abbildung 6.3a-c dargestellt sind. In Abbildung b wurde die z -Achse der Struktur als gepunktete Linie eingezeichnet.

d: Gesamtansicht der Struktur.

torialen Wassermoleküle leicht gegen die z -Achse verkippt. In Abbildung 6.4/b ist als gepunktete Linie die z -Achse eingezeichnet. Die Verkipfung der Wassermoleküle bezogen auf diese Achse lässt sich gut erkennen. Es ist anzunehmen, dass diese gerichteten,

starken Bindungen $\text{Osi}^* \cdots \text{Hw1}^* - \text{Ow1}^* - \text{Hw1}^* \cdots \text{Osi}^*$ zwischen benachbarten Silikatschichten wesentlich für die Stabilität der Kristallstruktur des Na-RUB-18 verantwortlich sind. Die Abstände zwischen den Protonen $\text{Dw2}^*/3^*$ der apikalen Wassermoleküle und den Sauerstoffen Ow1^* der äquatorialen Wassermoleküle bzw. den Sauerstoffen der benachbarten Silikatschicht sind so groß, dass von keiner nennenswerten Wechselwirkung auszugehen ist. Der Proton-Sauerstoff-Abstand zwischen benachbarten apikalen Wassermolekülen ($d > 2,88 \text{ \AA}$) ist größer als dass von einer nennenswerten Wechselwirkung zwischen diesen Molekülen auszugehen ist. Die apikalen Wassermoleküle sind daher als weitgehend isoliert anzusehen. Der einzige Ankerpunkt ist die koordinative Bindung der zugehörigen Sauerstoffe an die Na^+ -Kationen.

6.2 Vorhersage der Proton-Positionen im Na-RUB-18 durch DFT Geometrie-Optimierungsrechnung

An der Struktur des Na-RUB-18 wurde mit dem Programm *SIESTA* [42] eine Geometrie-Optimierungsrechnung nach der Methode der konjugierten Gradienten durchgeführt (s. Abschn. 3.1.1). Der LDA-Hamiltonian wurde durch Matrix-Diagonalisierung berechnet. Die Energiesummation erfolgte durch die Ewald-Summation. Die Atomorbitale der Elemente wurden durch polarisierbare Doppel- ζ -Funktionen beschrieben, wobei die erste Funktion 80 % der Core-Elektronendichte beschreibt. Wichtige Simulationsparameter sind in Tabelle 6.5 angegeben.

Die Simulation wurde an einer Elementarzelle des Na-RUB-18 in P1-Symmetrie durchgeführt; sämtliche 216 Atome wurden separat behandelt. Als Startkoordinaten wurde der bei der Rietveld-Verfeinerung (s. Abschn. 6.1) erhaltene Koordinatensatz verwendet. Für die Silanol-Protonen wurde willkürlich eine der beiden Split-Positionen ausgewählt.

Die energieminimale Struktur entspricht einer möglichen Struktur des Na-RUB-18 bei 0 K, was zu Problemen beim Vergleich mit dem Ergebnis der Neutronen-Diffraktionsuntersuchungen führt. Bei der Temperatur der Diffraktionsmessung, 250 K, ist α -Na-RUB-18 die stabile Phase des Materials, bei 50 K und somit wahrscheinlich auch bei 0 K liegt β -Na-RUB-18 vor (s. Abschn. 5.1.2). Um diese Phasenumwandlung des Na-RUB-18 bei der Geometrie-Optimierung zu unterdrücken, wurden die Gitterkonstanten auf dem bei 250 K

Energiesummation	:	Ewald-Summe
E_{Cutoff}	:	0,01 Ry
MeshCutoff	:	150 Ry
Minimierungsmethode	:	konjugierte Gradienten
Konvergenzkriterium	:	$\Delta E < 0,02 \text{ eV/\AA}$

Tabelle 6.5: Ausgewählte Parameter der DFT Geometrie-Optimierungsrechnung der Na-RUB-18-Struktur.

bestimmten Wert festgehalten. Dieses stellt einen Eingriff in den Minimierungsprozess dar. Mögliche Artefakte sind bei der Analyse der Ergebnisse zu berücksichtigen.

Die Energieminimierung konvergierte nach 324 Iterationszyklen, was 12,2 CPU-Tagen Rechenzeit auf einer DEC-Alpha EV (666 MHz) entspricht.

6.2.1 Ergebnisse der Geometrie-Optimierungsrechnung

Abbildung 6.5/d zeigt die Ansicht der Elementarzelle des Na-RUB-18, wie sie anhand der Geometrie-Optimierung vorhergesagt wurde. Zur besseren Visualisierung wurden drei Elementarzellen nebeneinander dargestellt. In Abbildung 6.5/a–c sind Ausschnitte der Struktur dargestellt. Die Ausschnitte der Struktur entsprechen denen, die in den Abbildungen 6.3/a–c und 6.4/a–c dargestellt sind. Die gepunktete Linie in Abbildung 6.4/c soll den Koordinationsoktaeder des Na⁺schematisch wiedergeben. Ausgewählte Atomabstände sind in Tabelle 6.6 aufgelistet.

Qualitativ stimmt die Struktur, die bei der Geometrie-Optimierung berechnet wurde, mit derjenigen überein, die anhand der Neutronen-Diffraktionsdaten bestimmt wurde. Im De-

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Bindungslängen		
Si*	Oz*	1,64–1,69
Si*	Osi*	1,62–1,63
Osi*	Dsi*	1,14–1,22
Ow1*	Dw1*	0,99–1,00
Ow2/3	Dw2/3*	0,98–0,99
Na	Ow1	2,48
Na	Ow2	2,62
Na	Ow3	2,47
mittlerer Bindungswinkel		
Si–Oz–Si [°]		145,6
Oz–Si–Oz [°]		120,2
Oz–Si–Osi [°]		112,4
Dw1–Ow1–Dw1 [°]		101,5
mögliche Wasserstoffbrücken		
Osi*	Dw*	1,73–1,90
Osi*	Ow1*	2,80–2,89
Ow1*	Dw2/3*	>3,18
Ow2/3	Dw3/2*	2,13–2,25
Oz*	Dw2*	>2,16
Oz*	Dw3*	>2,63

Tabelle 6.6: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel der in der DFT-Simulation Geometrie-optimierten Na-RUB-18-Struktur.

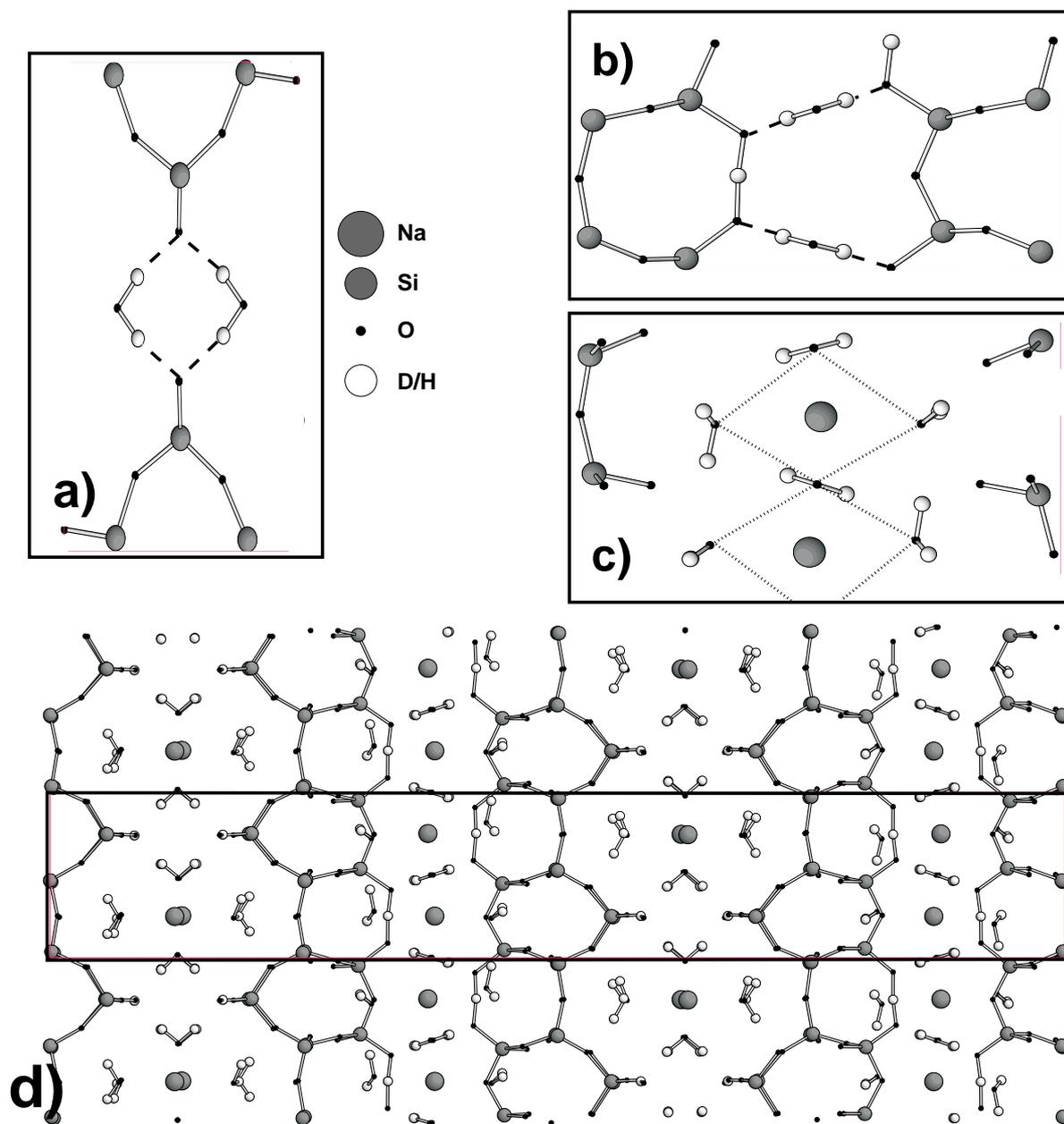


Abbildung 6.5: Struktur des Na-RUB-18, die durch DFT-Geometrie-Optimierung simuliert wird:

- a-c:** Ausschnitte aus der Struktur des Na-RUB-18. Die Ausschnitte entsprechen denen, die in Abbildung 6.3/a-c dargestellt sind.
- d:** Gesamtansicht der Struktur.

tail sind Unterschiede zu erkennen. Die Silizium-Sauerstoff-Abstände in den Silikatschichten wurden bei der Geometrie-Optimierung zu groß berechnet, was als systematischer Fehler aus den verwendeten Pseudopotentialen folgt. Abgesehen von diesem Unterschied stimmen die Atomabstände beider Strukturen auffallend gut überein. Auch die Wasser-

stoffbrücken, die sich zwischen den Silanolgruppen und den äquatorialen Wassermolekülen ausbilden, wurden gut von der Simulation reproduziert. Ihre Länge stimmt mit der experimentell ermittelten überein. Ebenso wie bei der aus den Neutronen-Diffraktionsdaten bestimmten Na-RUB-18-Struktur sind bei der Simulation die nur schwach mit dem Rest der Struktur wechselwirkenden apikalen Wassermoleküle zu erkennen. In der Simulation ergibt sich eine leichte Vorzugsorientierung für die apikalen Wassermoleküle. Systematisch richtet sich jedes zweite Wassermolekül mit einem Proton (Dw3) auf den Sauerstoff (Ow2) des benachbarten Wassermoleküls aus. In Abbildung 6.4/c ist diese schwache Ausrichtung zu erkennen.

6.3 Vorhersage der Proton-Positionen im Na-RUB-18 durch Kraftfeld-MD-Simulationen

In Abbildung 6.6 ist die Struktur des Na-RUB-18 dargestellt, die auf Basis der bei 298 K durchgeführten Kraftfeld-MD-Simulationen erhalten wurde. Der Datensatz entspricht demjenigen, anhand dessen in Abschnitt 3.1.3 die Qualität der optimierten Kraftfeldparameter besprochen wurde. Im Unterschied zu der dortigen Besprechung liegt im aktuellen Abschnitt das Interesse auf den Proton-Positionen und möglichen Wasserstoffbrückenbindungen im Na-RUB-18.

In Abbildung 6.6/d ist die, über den Simulationszeitraum in dem die Energiebeiträge konvergiert waren, gemittelte Struktur dargestellt. Die Abbildungen 6.6/a-c enthalten Ausschnitte der Struktur. Die Ausschnitte entsprechen denen, die in den Abbildungen 6.3/a-c, 6.4/a-c und 6.5/a-c dargestellt sind. Die gepunktete Linie in Abbildung 6.4/c soll den Koordinationsoktaeder des Na⁺schematisch wiedergeben. Ausgewählte Atomabstände sind in Tabelle 6.7 aufgelistet.

Die berechneten Proton-Positionen stimmen qualitativ mit dem Ergebnis der beiden zuvor beschriebenen Methoden überein. Im Detail sind jedoch deutliche Abweichungen zu erkennen. So ist die Ausrichtung der äquatorialen Wassermoleküle in Richtung auf die Silanol-Sauerstoffe nicht so ideal, wie in den beiden anderen Methoden vorhergesagt. Als Grund für den Unterschied ist ein zu kurzer Simulationszeitraum nicht auszuschließen, so dass kurzzeitige Abweichungen von der Mittellage bei der Mittelung zu stark ins Gewicht fallen. Zudem ist eine für diese Untersuchungen unzureichende Qualität der Kraftfeldpa-

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
mögliche Wasserstoffbrücken		
Osi*	Dw*	2,21–2,32
Ow1*	Dw2/3*	>3,38
Oz*	Dw3/2*	2,74–2,90

Tabelle 6.7: Ausgewählte Atomabstände der aus der Kraftfeld-MD-Simulation bei 298 K resultierenden Na-RUB-18-Struktur.

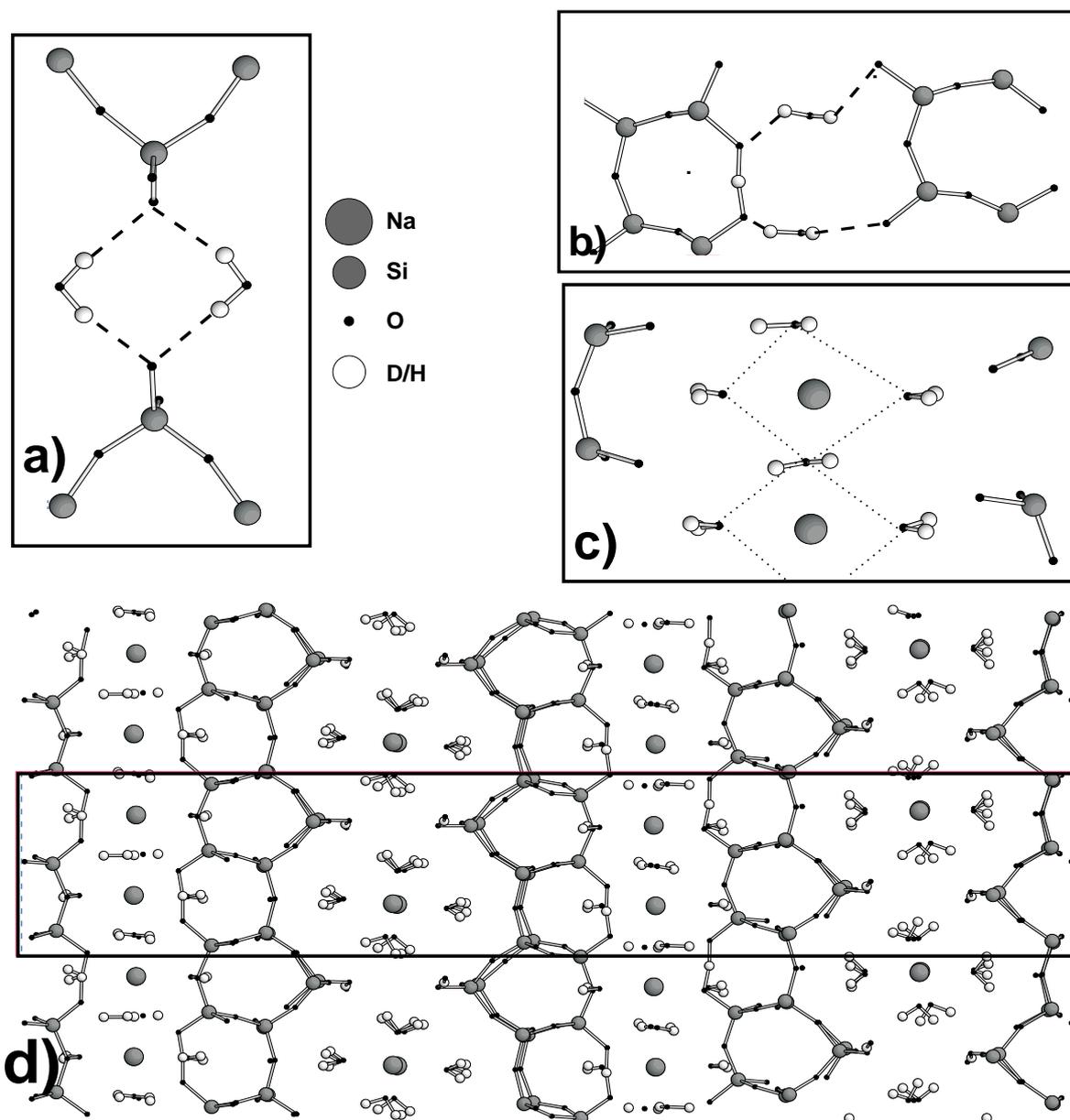


Abbildung 6.6: Struktur des Na-RUB-18, die durch Kraftfeld-MD-Simulationen vorhergesagt wird:

a-c: Ausschnitte aus der Struktur des Na-RUB-18. Die Ausschnitte entsprechen denen, die in Abbildung 6.3/a-c dargestellt sind.
d: Gesamtansicht der Struktur.

parameter in Betracht zu ziehen, da bei der Optimierung der Kraftfeldparameter noch keine Informationen über Proton-Positionen vorhanden waren. Auf Letzteres deutet die im Mittel deutlich zu große Länge der $\text{Osi}^*-\text{Hw1}^*$ -Wasserstoffbrücken hin.

In Abbildung 6.6/d ist ein auffallend kleiner $\text{Hw}^*-\text{Ow}^*-\text{Hw}^*$ -Winkel an den apikalen Wassermolekülen zu erkennen. Dieser Winkel ergibt sich als Artefakt bei der Mittelung über

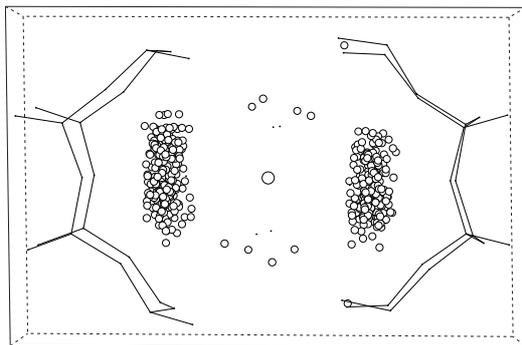


Abbildung 6.7: Ansicht eines Zwischenschichtbereichs der Struktur, wie sie durch Kraftfeld-MD-Simulationen berechnet wurde. Für die Protonen der apikalen Wassermoleküle sind sämtliche Positionen dargestellt, die in die Berechnung der gemittelten Struktur eingeflossen sind.

die unterschiedlichen Strukturen während der MD-Simulation. In Abbildung 6.7 sind exemplarisch für einen Zwischenschichtbereich neben den gemittelten Koordinaten der Atome, sämtliche Positionen der Protonen der apikalen Wassermoleküle dargestellt, die in die Mittelung eingeflossen sind. Durch die Dynamik der Wassermoleküle entsteht eine breite Verteilung von Positionen, die die Protonen durch Molekülbewegung und -rotation annehmen können. Bei der Mittelung über alle Teilstrukturen nähern sich die Positionen der Rotationsachse, was in einem artifiziell zu kleinen $\text{Hw}^*\text{-Ow}^*\text{-Hw}^*$ -Winkel führt.

6.4 Zusammenfassende Gegenüberstellung der verwendeten Methoden

Um eine Vorstellung über die möglichen Anwendungsbereiche der drei verwendeten Methoden zu erhalten, werden die Ergebnisse aller drei Methoden der Strukturbestimmung und -vorhersage gegenübergestellt.

Die Orientierung der Wassermoleküle im Na-RUB-18 wird mit allen drei verwendeten Methoden qualitativ gleich beschrieben. Die Genauigkeit der Informationen ist dabei bei allen verwendeten Methoden für viele Anwendungen und Überlegungen hinreichend genau, z.B. um unterschiedliche Dynamikmodelle gegeneinander abzuwägen oder grundlegende Eigenschaften des Materials vorherzusagen. Wenn keine weitergehenden Informationen benötigt werden, bietet sich die Kraftfeld-MD-Simulationsrechnung als Methode an, da sie, wenn das Kraftfeld einmal festgelegt ist, um Größenordnungen schneller und preisgünstiger ist als die beiden anderen Methoden. Eine Einschränkung besteht jedoch in der

nur modellhaften Beschreibung der Bindung zwischen den Silanolgruppen und den zugehörigen Protonen in dieser Methode.

Die DFT Simulation der Struktur erlaubt präzise Aussagen über die Anordnung der Wassermoleküle und die Länge möglicher Wasserstoffbrückenbindungen. Zudem kann, worauf hier nicht eingegangen wurde, theoretisch die Elektronendichte-Verteilung der Struktur extrahiert werden. Anhand der Elektronendichte sind sowohl Aussagen über Bindungszustände möglich als auch ein Vergleich mit spektroskopischen Experimenten. Die Qualität der Daten sollte für die meisten denkbaren Anwendungen ausreichend sein. Treten bei Materialien, wie beim Na-RUB-18, bei tiefer Temperatur größere Strukturänderungen auf, so sind Artefakte daraus bei der Simulation nicht auszuschließen. Die Qualität der berechneten Struktur ließe sich in diesen Fällen prinzipiell durch quantenmechanische MD-Simulationen bei Raumtemperatur verbessern. Bei Systemen von der Größe des Na-RUB-18 ist dieses jedoch so rechenintensiv, dass es mit der derzeit zur Verfügung stehenden Computerleistung nicht in akzeptabler Zeit bewältigt werden kann.

Die Strukturbestimmung auf der Basis von Neutronen-Diffraktionsdaten ist die im Vergleich aufwendigste der drei Methoden. Sie gibt neben einer präzisen Bestimmung der Atom-Positionen Informationen über die Dynamik der Struktur, z.B. durch Split-Positionen und Temperaturfaktoren. Dieses ist derzeit durch Simulationen nicht möglich. Neben dem reinen Interesse an einer perfekt bestimmten Struktur werden jedoch wahrscheinlich nur wenige Fragestellungen die gesamte Fülle der aus Neutronen-Diffraktionsdaten erhältlichen Informationen benötigen. Es ist jedoch denkbar, ausgehend von den präzisen Informationen der Strukturanalyse exploratorisch Simulationen vorzunehmen und so einen wohl definierten Ankerpunkt zu haben.

Kapitel 7

Protonendynamik im Na-RUB-18

Im vorangegangenen Kapitel wurde ein weitgehend statisches Bild der Struktur des Na-RUB-18 entwickelt. Im aktuellen Kapitel wird die Dynamik des Na-RUB-18, speziell in den Zwischenschichtbereichen, untersucht. Die Kenntnis über die Orientierung der Wassermoleküle in den Zwischenschichtbereichen ermöglicht es dabei, das Dynamikverhalten der Protonen im Na-RUB-18 zu verstehen.

Das aktuelle Kapitel ist in zwei Hauptabschnitte gegliedert. Zunächst werden die Experimente vorgestellt, anhand derer sich eine Vorstellung über das Dynamikverhalten der Protonen im Na-RUB-18 gewinnen lässt. Danach werden Kraftfeld-MD-Simulationen vorgestellt, die durchgeführt wurden, um ein besseres Verständnis über den molekularen Ablauf des Dynamikverhaltens zu bekommen.

7.1 Experimentelle Untersuchung des Dynamikverhaltens

Das Dynamikverhalten der Protonen im Na-RUB-18 wurde durch temperaturlaufgelöste ^1H MAS NMR-Untersuchungen am α -Na-RUB-18, Hemi-Na-RUB-18 und an einer Probe des α -Na-RUB-18 untersucht, die 4,3 % Cs-dotiert war (s. Abschn. 8.1.3). Weiterhin wurden ^1H - ^{29}Si CP MAS- und 2D- ^1H - ^1H -Austauschexperimente sowie ^1H -Relaxationszeitmessungen am α -Na-RUB-18 durchgeführt.

Abbildung 7.1 zeigt ^1H MAS NMR-Spektren des Na-RUB-18 bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Spektren unterscheiden sich grundsätzlich an zwei Stellen:

1. Das Signal bei 16 ppm chemischer Verschiebung ändert temperaturabhängig¹ seine Intensität.
2. Das Signal bei ca. 4 ppm ändert temperaturabhängig seine chemische Verschiebung. Dabei verschiebt sich das Signal nicht gleichmäßig, sondern es existieren zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von 3,5 ppm und 4,6 ppm, die bei unterschiedlichen Temperaturen in sich ändernden Anteilen zum Signal beitragen.

¹Es wurden Messungen mit unterschiedlichen Wiederholungszeiten aufgezeichnet, um einen möglichen Einfluss zu kurz gewählter Wiederholungszeiten auszuschließen.

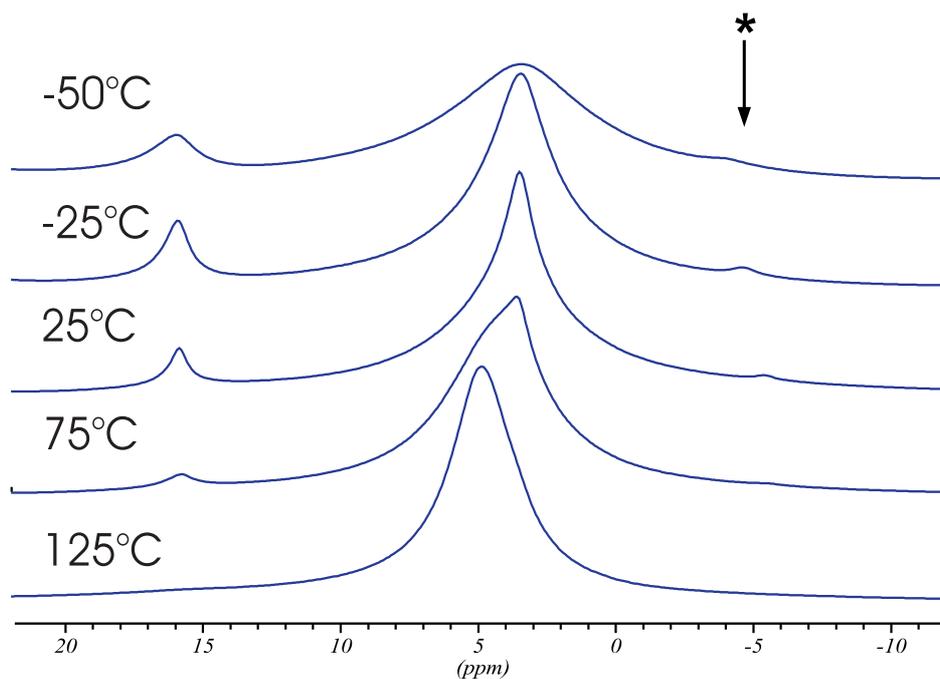


Abbildung 7.1: Temperaturaufgelöste ^1H MAS NMR-Spektren des Na-RUB-18. Bei ca. -6 ppm ist die erste rechte Rotationsseitenbande (*) des Signals bei 16 ppm zu erkennen, die bei ca. 9 kHz Rotationsfrequenz auftritt.

Um die Intensität der Signale, die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen werden quantitativ vergleichen zu können, müssen die Rohdaten gemäß Formel 2.13 korrigiert werden. Wird die Intensität des Signals bei 16 ppm und die der Signale bei 4 ppm entsprechend korrigiert, so ergibt sich die in Abbildung 7.2/b dargestellte Abhängigkeit der relativen Signalintensitäten von der Temperatur. In Abbildung 7.2/a ist die gesamte gemessene Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. In Abbildung 7.2/b ist zu erkennen, dass der Anteil der Einzelsignale an der Gesamtintensität von der Temperatur abhängig ist, die Gesamtintensität I_{ges} der Signale bei Temperaturen oberhalb von 250 K jedoch weitgehend konstant bleibt. Der Intensitätsabfall bei Temperaturen unterhalb von 250 K steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit der Phasenumwandlung zum β -Na-RUB-18. Dieses wurde jedoch nicht weiter untersucht.

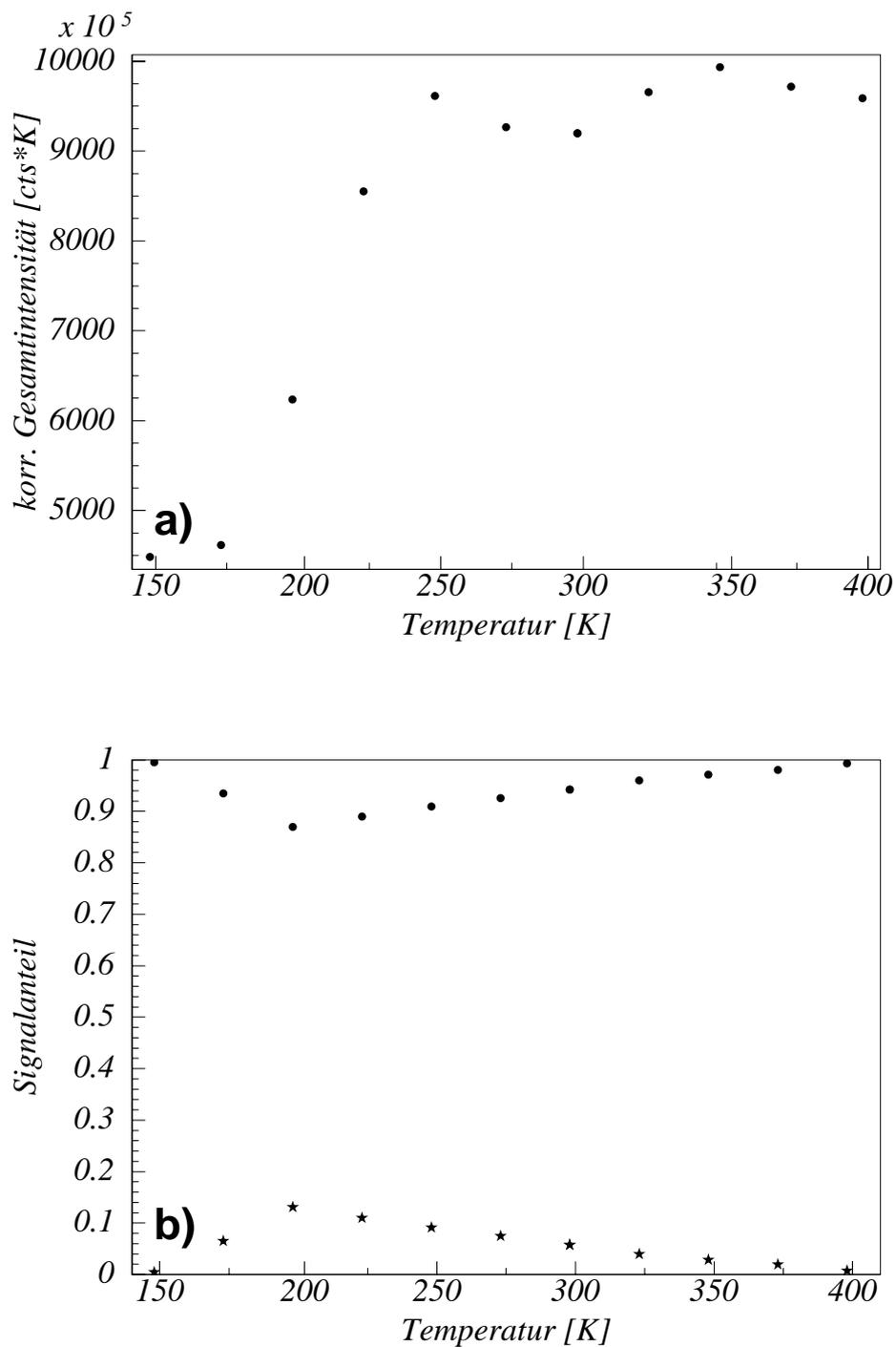


Abbildung 7.2: Abhängigkeit der Intensität der Signale im ^1H MAS NMR-Spektrum des Na-RUB-18 von der Temperatur:

a: Abhängigkeit des nach Gleichung 2.13 korrigierten Gesamtsignals von der Temperatur.

b: Beitrag des Signals der Wasser-Protonen (●) bzw. der Silanol-Protonen (★) zur Gesamtintensität.

Eine mögliche Erklärung des beobachteten Verhaltens ist:

Bei tiefen Temperaturen liegen die Protonen an den Silanolgruppen in lokalen, starken Wasserstoffbrücken vor. In dieser Umgebung führen die Silanol-Protonen im ^1H MASNMR-Spektrum zu Signalen bei 16 ppm chemischer Verschiebung. Bei steigenden Temperaturen werden die starken Wasserstoffbrücken gelöst. Die zugehörigen Silanol-Protonen werden in einem ausgedehnten Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk delokalisiert. An diesem Netzwerk sind die Wassermoleküle die äquatorial die Na^+ -Kationen in den Zwischenschichtbereichen koordinieren und die Silanolgruppen beteiligt. Dieser Hochtemperatur-Zustand liegt bei Temperaturen oberhalb von 80°C nahezu vollständig vor. Er wird durch eine weitgehende Delokalisierung der Protonen in den Zwischenschichtbereichen energetisch stabilisiert.

Unabhängige Untersuchungen zum Protonenaustauschverhalten im Na-RUB-18 [3] deuten darauf hin, dass innerhalb des Temperaturbereichs zwischen 80°C und 100°C neben die äquatorialen auch die apikalen Wassermoleküle an dem Prozess einbezogen werden.

Aus dieser Hypothese zur Erklärung der Messdaten ergeben sich einige Forderungen:

1. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität des 16 ppm-Signals muss sich durch einen Gleichgewichtsprozess zwischen zwei unterschiedlichen Zuständen beschreiben lassen.
2. Wenn die apikalen Wassermoleküle zunächst nicht in den Prozess involviert sind, so muss das Hemi-Na-RUB-18, bei dem diese Moleküle aus der Struktur herausgelöst sind (s. Abschn. 5.1.2), auch eine temperaturabhängige Änderung der Intensität des 16 ppm-Signals zeigen.
3. Wenn der Hochtemperatur- (HT)-Zustand durch eine weitgehende Delokalisierung der Protonen stabilisiert wird, so sollte eine minimale Netzwerkgröße existieren, unterhalb welcher der Hochtemperatur-Zustand nicht mehr ausreichend stabilisiert wird. In diesem Fall sollte das Material selbst bei hohen Temperaturen im Tieftemperatur- (TT)-Zustand verbleiben.
4. Die starke Änderung der Protonenbeweglichkeit bei Übergang zum HT-Zustand sollte zu einer deutlichen Änderung in den T_1 -Relaxationszeiten der Protonen führen.
5. Wenn die Silanol-Protonen entweder lokalisiert in den starken Wasserstoffbrücken oder delokalisiert in einem weit ausgedehnten Netzwerk vorliegen, so sollten die Protonen beider Zustände so weit voneinander entfernt sein, dass bei kurzen Mischungszeiten kein merklicher Spinaustausch stattfindet.
6. Die chemische Umgebung der Q^3 Si-Atome ist im HT-Zustand eine andere als im TT-Zustand. Die sich aus der chemischen Umgebung ergebende unterschiedliche chemische Verschiebung der Silizium-Kerne sollte zu beobachten sein.

Im Folgenden werden die einzelnen Forderungen überprüft, die sich aus der Hypothese über die Protonendynamik ergeben:

In Abbildung 7.1 ist zu erkennen, dass sich die Intensität des Signals bei 4,6 ppm gegenläufig zu der des Signals bei 16 ppm verhält. Die Protonen nehmen mit steigender Temperatur vermehrt den Zustand bei 4,6 ppm an. Die Intensität des 4,6 ppm-Signals lässt sich aufgrund der starken Überlagerung mit dem Signal bei 3,5 ppm nicht quantitativ auswerten, wengleich die Konstanz der Gesamtintensität bei Temperaturen oberhalb von 250 K (s. Abb. 7.2) darauf hinweist, dass die Intensitätsänderung der Signale bei 4 ppm und 16 ppm entgegengesetzt gleich ist. Die quantitative Auswertung der Signalintensität erfolgte daher allein am 16 ppm-Signal.

Sei nun allgemein angenommen, dass sich die Silanol-Protonen in zwei Zuständen α und β (s. Abb. 7.3) mit den Anteilen c_α und c_β befinden können, wobei gilt:

$$c_\alpha + c_\beta = 1 \quad (7.1)$$

Weiterhin sei angenommen, dass zwischen beiden Zuständen ein chemisches Gleichgewicht besteht, so dass nach van't Hoff allgemein gilt:

$$\frac{dc_\alpha}{dt} = -k_\alpha c_\alpha \cdot e^{-\frac{E_{A_\alpha}}{RT}} + k_\beta c_\beta \cdot e^{-\frac{E_{A_\beta}}{RT}} \quad (7.2)$$

$$\frac{dc_\beta}{dt} = -k_\beta c_\beta \cdot e^{-\frac{E_{A_\beta}}{RT}} + k_\alpha c_\alpha \cdot e^{-\frac{E_{A_\alpha}}{RT}} \quad (7.3)$$

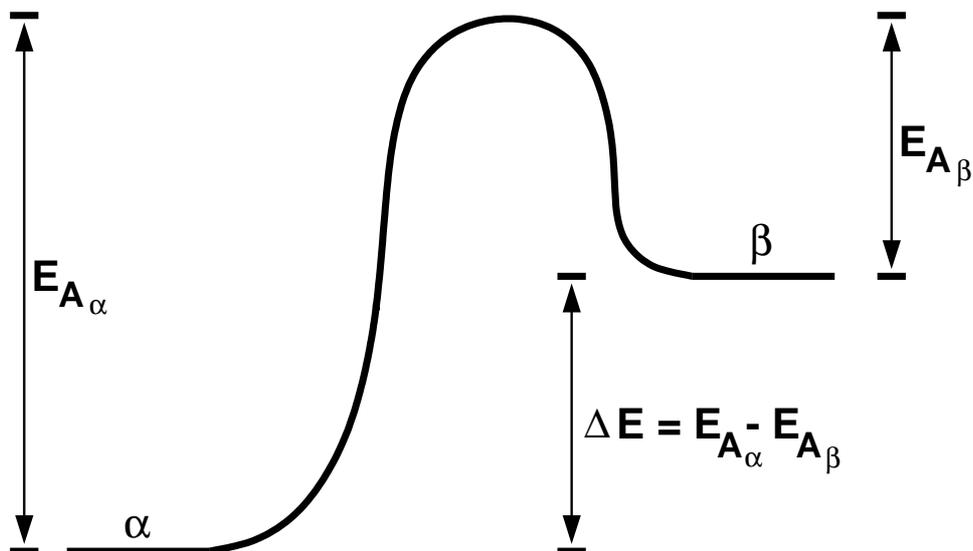


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der Energiezustände im HT- und TT-Zustand

mit

$E_{A\alpha}, E_{A\beta}$	$\hat{=}$ Aktivierungsenergie um vom Zustand α in den Zustand β überzugehen bzw. umgekehrt (s. Abb. 7.3)
k_α, k_β	$\hat{=}$ Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen
R	$\hat{=}$ allgemeine Gaskonstante
T	$\hat{=}$ Temperatur in Kelvin
t	$\hat{=}$ Zeit

Im Gleichgewicht ist die Änderung $\frac{dc_\alpha}{dt}$ und $\frac{dc_\beta}{dt}$ der Besetzungsanteile gleich Null:

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{dc_\alpha}{dt} = \frac{dc_\beta}{dt} \\
 \Leftrightarrow k_\alpha c_\alpha \cdot e^{-\frac{E_{A\alpha}}{RT}} &= k_\beta c_\beta \cdot e^{-\frac{E_{A\beta}}{RT}} \\
 \Leftrightarrow k_\alpha c_\alpha \cdot e^{-\frac{E_{A\alpha}}{RT}} &= k_\beta (1 - c_\alpha) \cdot e^{-\frac{E_{A\beta}}{RT}} \\
 \Leftrightarrow \frac{k_\alpha}{k_\beta} \cdot e^{-\frac{E_{A\alpha} - E_{A\beta}}{RT}} &= \frac{1}{c_\alpha} - 1 \\
 \Leftrightarrow k \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} + 1 &= \frac{1}{c_\alpha} \\
 \Leftrightarrow c_\alpha &= \frac{1}{1 + k \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}} \tag{7.4}
 \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
 \Delta E &\hat{=} \text{Energiedifferenz zwischen den Zuständen } \alpha \text{ und } \beta = E_{A\alpha} - E_{A\beta} \\
 k &\hat{=} \text{Quotient der Geschwindigkeitskonstanten} = \frac{k_\alpha}{k_\beta}
 \end{aligned}$$

Wenn der α -Zustand des Systems mit dem TT-Zustand der Dynamik der Protonen identifiziert wird, so folgt für die im Experiment gemessene Intensität I des Signals bei 16 ppm:

$$\begin{aligned}
 I &\sim c_\alpha \\
 \Rightarrow I &= \tau \cdot \frac{1}{1 + k \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}} \tag{7.5}
 \end{aligned}$$

mit der Proportionalitätskonstanten τ , die der gemessenen Intensität pro Mol Protonen entspricht.

In Abbildung 7.4 ist durch gefüllte Kreise die relative Intensität I / I_0 des 16 ppm-Signals dargestellt, bezogen auf die Intensität I_0 des Signals bei tiefen Temperaturen. Als durchgezogene Linie ist eine Anpassung von Gleichung 7.5 an die Messwerte des Na-RUB-18 dargestellt. Der Verlauf der Datenpunkte lässt sich sehr gut durch Gleichung 7.5 beschreiben, wobei bei der Anpassung die Parameter zu $k=3000$ und $\Delta E=20,14 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ konvergieren. Der HT-Zustand ist also um ca. $20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ungünstiger als der TT-Zustand; deshalb wird letzterer bei 200 K ausschließlich beobachtet. Der große Wert von k sagt aus, dass die

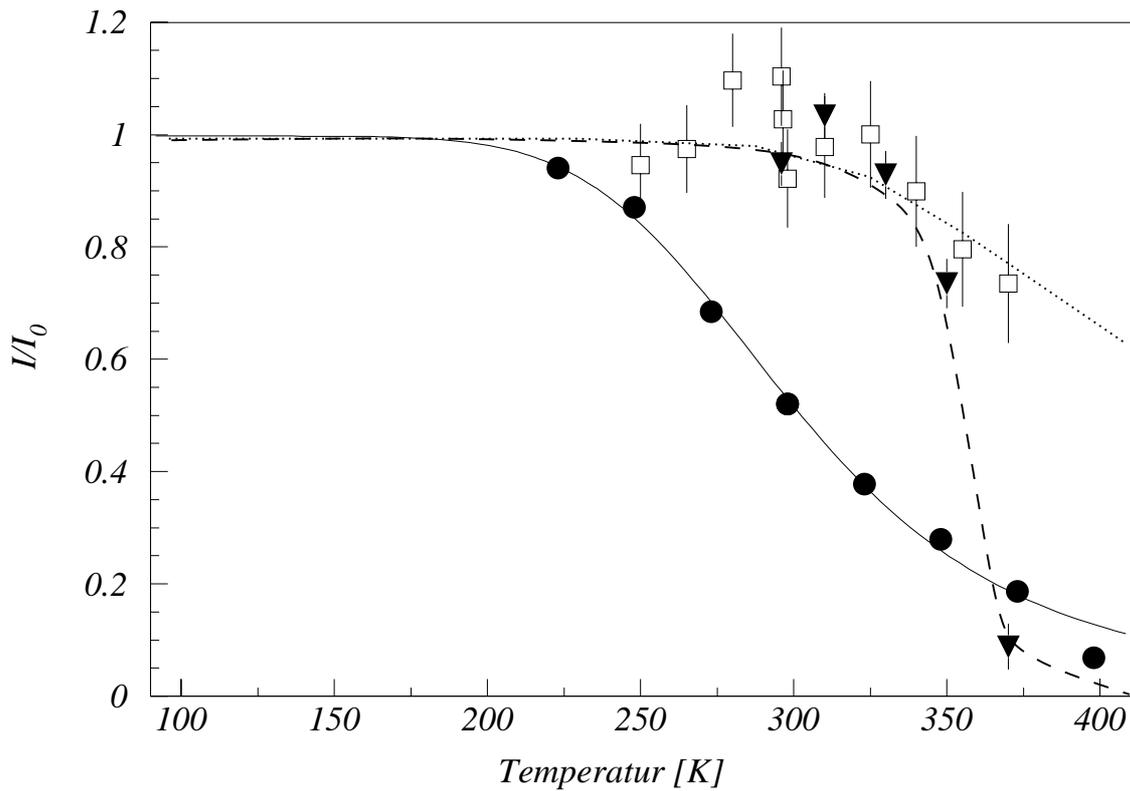


Abbildung 7.4: Abhängigkeit der relativen Intensität I/I_0 des 16 ppm-Signals von der Temperatur; ● $\hat{=}$ Na-RUB-18, ▼ $\hat{=}$ Hemi-Na-RUB-18, □ $\hat{=}$ Na-RUB-18 (Cs-dotiert). Die durchgezogene Linie entspricht der Anpassung des theoretisch abgeleiteten Zusammenhangs an die Messwerte für das Na-RUB-18. Die unterbrochene und die gepunktete Linie wurden zur besseren Orientierung den Messwerten der beiden anderen Materialien überlagert.

Rückreaktion in den TT-Zustand sehr viel langsamer erfolgt als die Umwandlung in den HT-Zustand.

In Abbildung 7.4 ist zu erkennen, dass die Intensität des 16 ppm-Signals bei Raumtemperatur gegenüber der Intensität bei 250 K deutlich reduziert ist. Das aufgrund der Stöchiometrie des Na-RUB-18 zu erwartende Intensitätsverhältnis von 1:8 zwischen dem 16 ppm-Signal und dem 4 ppm-Signal wird erst bei tieferen Temperaturen gemessen. Bei der Verfeinerung der Parameter in Gleichung 7.5 ergibt sich der mit verfeinerte Parameter τ so, dass bei tiefen Temperaturen ein Intensitätsverhältnis von 1:8,3 resultiert. Dieses ist in guter Übereinstimmung mit dem stöchiometrisch geforderten Verhältnis und unterstreicht die Stabilität der Verfeinerung. Wird τ bei der Verfeinerung festgesetzt, so dass das Intensitätsverhältnis des 16 ppm-Signals zu dem Wassersignal bei tiefen Temperaturen 1:8 beträgt, so verfeinern die Parameter zu $k=2400$ und $\Delta E=19,34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Der Wert

für ΔE wird durch die Festlegung also kaum beeinflusst; die Änderung des Werts von k ist deutlich größer, was den Absolutwert von k etwas in Zweifel zieht. Es bleibt jedoch unverändert festzuhalten, dass k sehr groß ist und somit von deutlich unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion auszugehen ist.

Die Überprüfung zeigt, dass die gemessenen Daten gut mit einem Austauschprozess zwischen zwei Zuständen vereinbar sind.

In Abbildung 7.4 ist durch ▼ die Temperaturabhängigkeit der Intensität des Signals der Silanol-Protonen ($\approx 14,6$ ppm) im Hemi-Na-RUB-18 dargestellt. Die Abnahme der Intensität bei diesem Material setzt bei höheren Temperaturen als beim Na-RUB-18 ein, ist aber dennoch nachweisbar. Die apikalen Wassermoleküle werden offensichtlich nicht für den Übergang in den HT-Zustand benötigt, wie es in der Hypothese angenommen wurde. Die unterschiedliche Temperatur, an der der Übergang zum HT-Zustand einsetzt, lässt vermuten, dass im Hemi-Na-RUB-18 die äquatorialen Wassermoleküle in einer im Vergleich zum α -Na-RUB-18 weniger idealen Konfiguration vorliegen. Hierdurch wird der HT-Zustand weniger stabilisiert und tritt daher erst bei höheren Temperaturen merklich auf.

Es wurde bereits erwähnt, dass in Austauschexperimenten am Na-RUB-18 Hinweise darauf gefunden wurden, dass bei Temperaturen oberhalb von 80°C auch die apikalen Wassermoleküle am dort untersuchten Austausch teilnehmen. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit dem, was in Abbildung 7.1 zu erkennen ist. Bis zu einer Temperatur von 75°C baut sich ein zweites Signal bei $4,6$ ppm auf, das Signal bei $3,5$ ppm ist jedoch immer noch deutlich zu erkennen. Bei 75°C sind bereits mehr als 70% der Silanolgruppen des Na-RUB-18 im HT-Zustand. Somit kann das $4,6$ ppm Signal bei dieser Temperatur allgemein den Protonen des äquatorialen Na^+ koordinierten Wassers zugerechnet werden; das Signal bei $3,5$ ppm stammt in diesem Fall von den Protonen des apikalen Wassers. Im Unterschied zum Spektrum bei 75°C ist bei 125°C das Signal bei $3,5$ ppm nicht mehr nachzuweisen, wie es für einen Zustand zu erwarten ist, in dem sämtliche Wasserprotonen in der gleichen chemischen Umgebung sind. Dieses stützt die Beobachtung, dass bei Temperaturen oberhalb von 80°C nebeneinander die äquatorialen und die apikalen Wassermoleküle in das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk einbezogen werden.

In der Hypothese zur Erklärung der Proton-Dynamik wird die Stabilität des HT-Zustands über eine weitgehende Delokalisierung der Protonen erklärt. Um den Einfluss der Ausdehnung des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks auf den Übergang zum HT-Zustand zu untersuchen, wurde eine Probe Na-RUB-18 verwendet, in der $4,3\%$ der Na^+ -Ionen gegen Cs-Ionen ausgetauscht worden waren (s. Abschn. 8.1.3). Cs^+ -Ionen sind um einen Faktor $1,6$ größer als Na^+ und behindern somit die Anordnung der Wassermoleküle in der Äquatorebene der Zwischenschichtbereiche. An den Stellen, an denen Cs-Ionen für den Ladungsausgleich sorgen wird dadurch das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk unterbrochen. Bei der verwendeten Probe beträgt der mittlere Abstand zweier Defekte ca. 23 Elementarzellen ($\hat{=} 170\text{\AA}$). Der Einfluss der Cs-Ionen auf die Gesamtstruktur des Na-RUB-18 ist bei dem gewählten Deuterierungsgrad der untersuchten Probe noch so gering, dass er im Röntgen-Diffraktogramm nicht nachzuweisen ist (s. Abb. 8.5).

In Abbildung 7.4 ist durch □ die Temperaturabhängigkeit der Intensität des Silanol-Proton-Signals (16 ppm) der Cs-dotierten Probe dargestellt. Im untersuchten Tempera-

turbereich tritt nicht die signifikante Verringerung der Intensität des Signals auf, die bei den beiden anderen Proben beobachtet wird. Dieses entspricht der Erwartung. Offensichtlich wird aufgrund der zu kleinen Ausdehnung des Netzwerks zwischen den Defektstellen der HT-Zustand nicht ausreichend stabilisiert.

Beim Übergang vom TT- zum HT-Zustand im Na-RUB-18 ändert sich die Bewegungsfreiheit der Protonen ganz erheblich. Dieses sollte sich deutlich auf die T_1 -Relaxationszeit der Protonen auswirken. Der Änderung von T_1 durch die erhöhte Bewegungsfreiheit im HT-Zustand ist diejenige überlagert, die durch die Temperaturerhöhung und die damit erhöhte thermische Energie der Atome eintritt. Wie in Abschnitt 2.4.3 ausgeführt, lassen sich beide Einflüsse unterscheiden, wenn die T_1 -Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet wird. In Abbildung 7.5 ist die Temperaturabhängigkeit der Intensität des 16 ppm-Signals und der T_1 -Zeit der Wassermoleküle für das Na-RUB-18 gegenübergestellt. Die Relaxationszeit der Wassermoleküle wurde verwendet, da sich die T_1 -Zeit der Silanol-Protonen bei hohen Temperaturen nicht vertrauenswürdig bestimmen ließ, da die Intensität des 16 ppm-Signals zu gering wurde. Die Geraden, die in Abbildung 7.5 den Datenpunkten überlagert sind, wurden zur visuellen Verdeutlichung der unterschiedlichen Bereiche der Temperaturabhängigkeit manuell eingefügt. Das Temperaturintervall, in dem die Silanol-

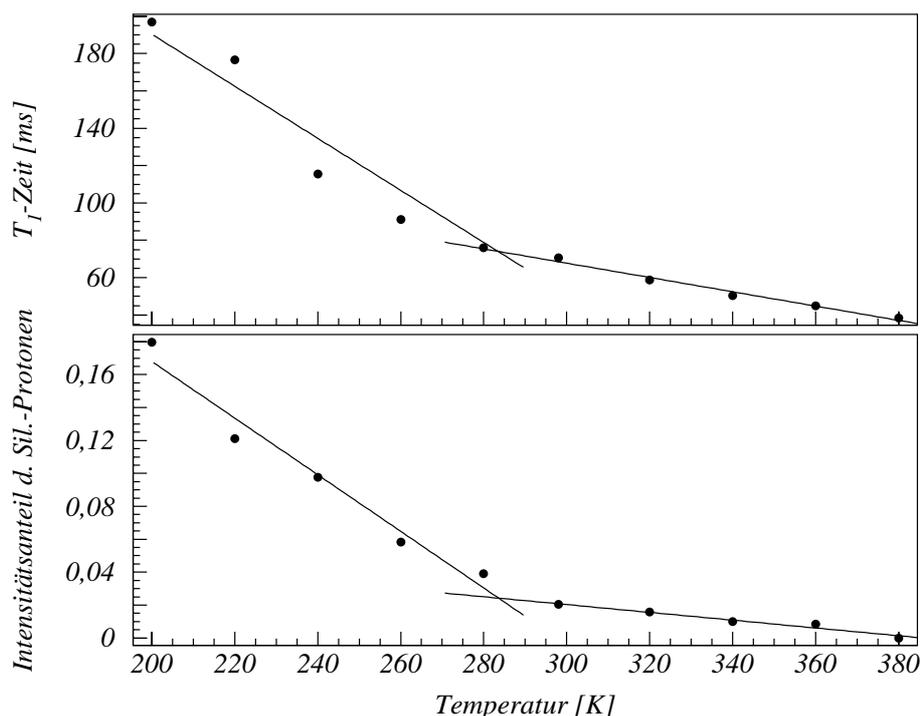


Abbildung 7.5: Gegenüberstellung der Temperaturabhängigkeit des Intensitätsanteils des Signals der Silanol-Protonen am Gesamtsignal (**unten**) und der T_1 -Relaxationszeit der Protonen der Wassermoleküle.

brücken geöffnet werden, stimmt mit dem überein, in welchem sich die T_1 -Zeiten stärker ändert. Bei höheren Temperaturen, wenn ein Großteil des Na-RUB-18 bereits im HT-Zustand ist, ändert sich T_1 sichtbar schwächer. Diese Beobachtung ist in Einklang mit dem vorgeschlagenen Dynamikmodell.

Bei der Hypothese zur Erklärung des HT-Zustands wird davon ausgegangen, dass dieser Zustand durch die Delokalisierung der Protonen in einem weit ausgebreiteten eindimensionalen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk stabilisiert wird. Diese große Ausdehnung

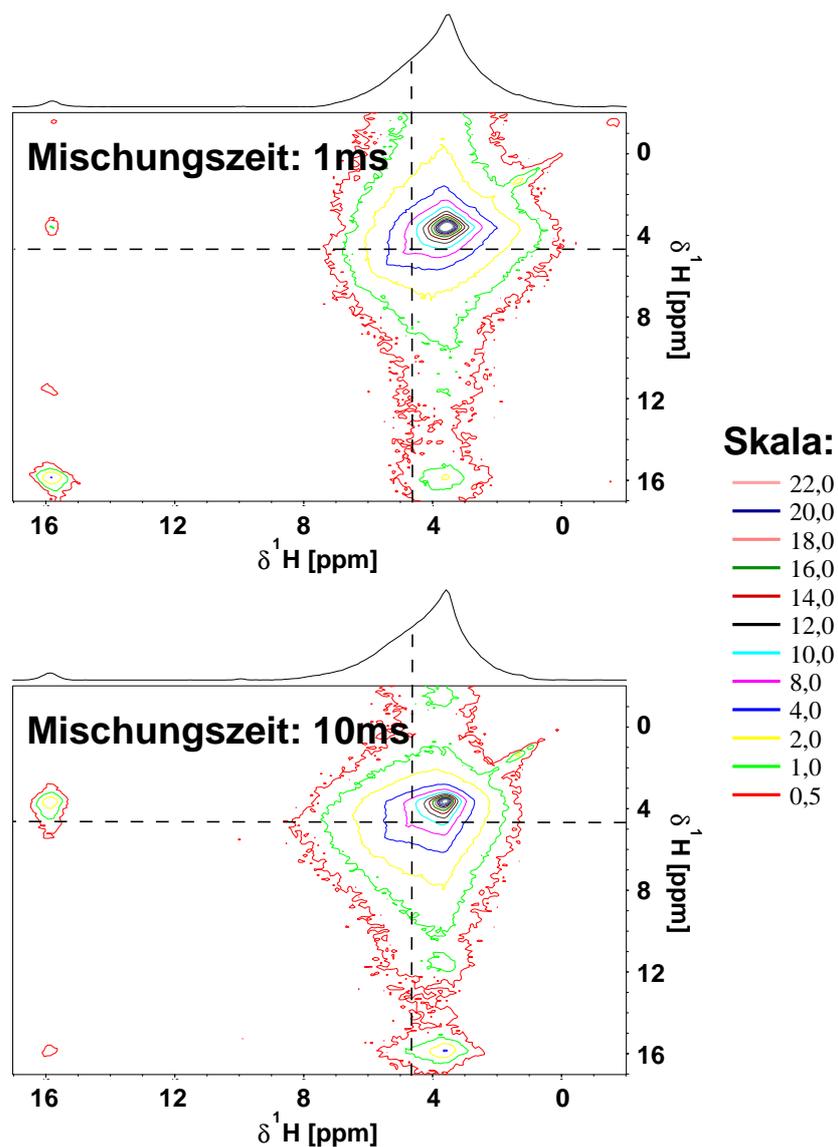


Abbildung 7.6: 2D- $^1\text{H}^1\text{H}$ -Austausch-Spektren des Na-RUB-18, die mit Mischungszeiten von 1 ms (**oben**) bzw. 10 ms (**unten**) aufgezeichnet wurden. Zur besseren Verdeutlichung wurden Parallelen zu den Koordinatenachsen an der Position 4,6 ppm eingezeichnet. ($\nu_{\text{Rotation}} \approx 7 \text{ kHz} \hat{=} 17,5 \text{ ppm}$)

schließt aus, dass die Protonen des HT-Zustands und des TT-Zustands räumlich nahe zusammen sind. Um diese Forderung zu überprüfen, wurde eine Na-RUB-18-Probe durch 2D- ^1H - ^1H -Austauschspektroskopie untersucht.

Abbildung 7.6 zeigt zwei Austauschpektren, die mit Mischungszeiten von 1 ms bzw. 10 ms gemessen wurden. Im Abschnitt 2.4.3 wurde erwähnt, dass die Zeit, nach der ein Austauschsignal zu erkennen ist, von dem Abstand der Kerne abhängt. Wie erwartet, ist daher im Spektrum bei kürzerer Mischungszeit kein Austausch zwischen dem Signal bei 4,6 ppm und dem bei 16 ppm zu erkennen. Bei 10 ms Mischungszeit ist möglicherweise ein schwacher Austausch zu erkennen, was aber auch nicht sicher ist.

Wie gefordert, besteht somit zwischen den beiden Proton-Spezies entweder gar keine Wechselwirkung oder zumindest nur über einen sehr großen räumlichen Abstand.

In Abbildung 7.7 sind ^1H - ^{29}Si CP MAS-Spektren einander gegenübergestellt, die im Temperaturbereich zwischen 230 K und 380 K gemessen wurden. Aus allen Spektren wurde speziell der Bereich des Q^3 -Signals zwischen chemischen Verschiebungen von -95 ppm und -105 ppm dargestellt. Die maximale Intensität in allen Spektren wurde auf 1 normiert.

Bei 230 K liegt ein vergleichsweise schmales Signal bei einer chemischen Verschiebung von -100,0 ppm vor. Mit steigender Temperatur tritt auf der Tieffeld-Seite des Q^3 -Signals eine Schulter auf, die bis zum Spektrum bei 298 K immer ausgeprägter wird. Das Signal im

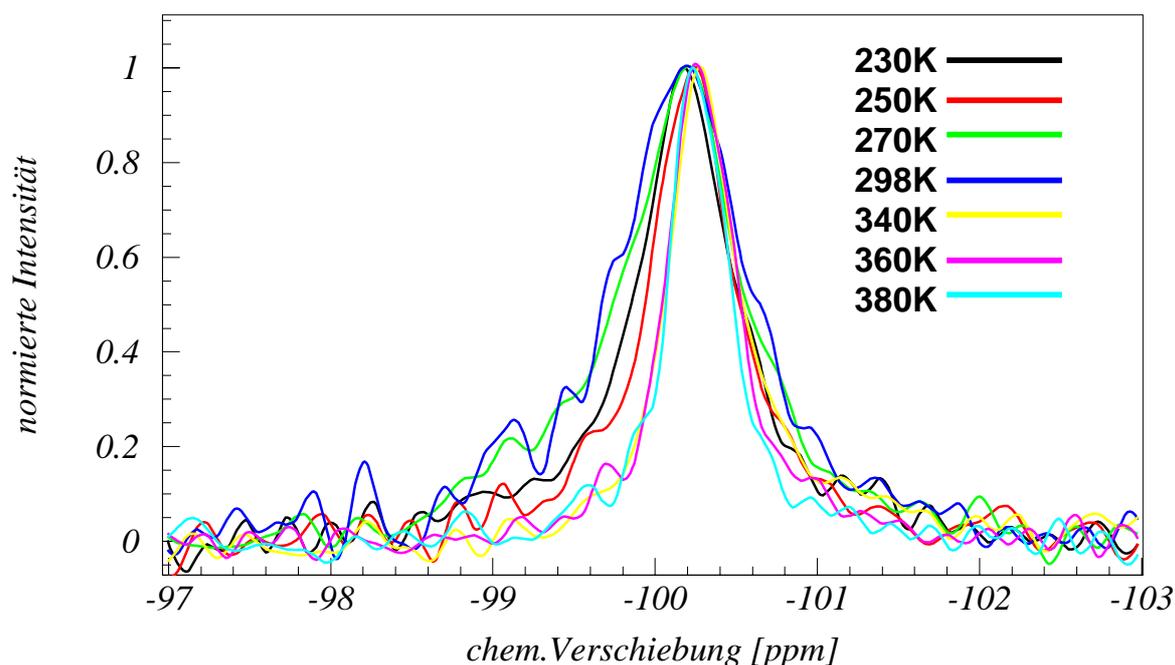


Abbildung 7.7: Gegenüberstellung der Q^3 -Signale von ^{29}Si MAS NMR-Spektren aus dem Temperaturbereich zwischen 230 K und 380 K.

Spektrum bei 340 K ist wieder schmal und mit seinem Schwerpunkt leicht zu höherem Feld hin verschoben. Die Form und Breite des Signals ändert sich zwischen 340 K und 380 K nicht.

Diese Beobachtungen sind in Einklang mit der Erwartung, dass sich im HT- und TT-Zustand die chemische Umgebung der Silizium-Atome und damit die chemische Verschiebung im ^{29}Si -Spektrum des Na-RUB-18 unterscheidet. Die Erhöhung der Halbwertsbreite der Signale bei Temperaturen zwischen 250 K und 298 K ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Temperaturbereich beide Si-Positionen in annähernd gleichen Anteilen in der Probe vorliegen. Hierdurch können sich beide Signale überlagern, was zu einer Linienverbreiterung führt. Bei 340 K sind bereits mehr als 70 % des Materials im HT-Zustand. Somit verwundert es nicht, dass bei Temperaturen oberhalb von 340 K keine Änderung in der Form des Q^3 -Signals in den ^{29}Si -Spektren beobachtet wird.

Die vorgestellten Dynamik-Untersuchungen legen es in Kombination mit den Strukturinformationen aus der Neutronen-Diffraktion nahe, dass zwei Dynamik-Zustände für die Protonen in den Zwischenschichtbereichen der Na-RUB-18 existieren. Bei tiefen Tempe-

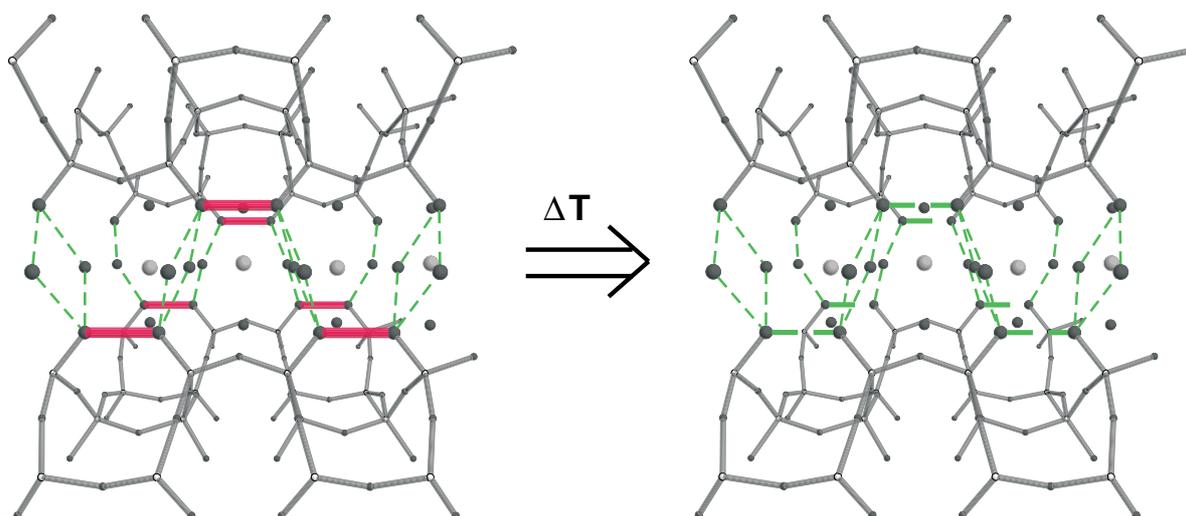


Abbildung 7.8: Veranschaulichung der Wasserstoffbrückenbindungszustände in den Zwischenschichtbereichen des Na-RUB-18 bei unterschiedlichen Temperaturen:

Links: Im TT-Zustand bilden sich Viererringe von Wasserstoffbrückenbindungen aus, an denen die äquatorialen Wassermoleküle und die Silanol-Sauerstoffe beteiligt sind. Benachbarte Viererringe sind durch eine Wasserstoffbrücke zwischen Silanol-Sauerstoffen getrennt, die nicht mit den Wassermolekülen wechselwirkt.

Rechts: Bei hohen Temperaturen treten die Protonen der Wasserstoffbrücken zwischen den Silanol-Sauerstoffen mit den Wassermolekülen in Wechselwirkung. Es bildet sich ein eindimensional unendlich ausgedehntes Netzwerk.

raturen bilden sich lokale Viererringe von Wasserstoffbrücken zwischen den äquatorial das Na^+ koordinierenden Wassermolekülen und den Silanol-Sauerstoffen aus (s. Abb. 7.8/links). Die Viererringe sind jedoch getrennt voneinander, da die Protonen der Wasserstoffbrücken zwischen je zwei Silanol-Sauerstoffen nicht an der Wechselwirkung teilnehmen. Bei steigender Temperatur brechen vermehrt die lokalen Wasserstoffbrücken zwischen der Silanol-Sauerstoffen auf. Die zugehörigen Protonen treten in Wechselwirkung mit den Wassermolekülen in den Zwischenschichtbereichen und werden in ein eindimensional unendlich ausgedehntes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk einbezogen (s. Abb. 7.8/rechts).

7.2 Kraftfeld-Simulationen zum Verständnis des Übergangs vom TT- zum HT-Zustand

Experimentell ist der Übergang zwischen den beiden Zuständen in den Zwischenschichtbereichen nachzuweisen. Eine Begründung dafür, warum die Wasserstoffbrücken zwischen den Silanol-Sauerstoffen im Temperaturbereich zwischen 230 K und 350 K aufbrechen, kann auf Basis der Experimente jedoch nicht gegeben werden. Um eine Antwort auf diese Frage zu erhalten, wurden Kraftfeld-MD-Simulationen durchgeführt.

Die Na-RUB-18-Struktur wurde, wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, bei Temperaturen zwischen 100 K und 450 K durch Kraftfeld-MD simuliert. Die Simulation erstreckte sich bei jeder Temperatur über 10 ps bei einer Schrittweite von 0,1 fs. Im Unterschied zu den ansonsten in dieser Arbeit besprochenen Kraftfeld-MD-Simulationen wurde alle 5 fs das aktuelle Frame gespeichert. Für die Analyse wurde der Bereich der Simulationen verwendet, in dem die Energiebeiträge äquilibriert waren.

Die Daten wurden unter der Annahme ausgewertet, dass die starken Wasserstoffbrücken zwischen je zwei Silanolgruppen durch thermische Schwingungen aufgebrochen werden. Um die Annahme zu überprüfen, wurden für die Wassermoleküle und die O–H-Bindungen an den Silanolgruppen in allen Frames i die potentielle Energie E_{pot_i} der Bindung und die kinetische Energie E_{kin_i} der Relativbewegung von Sauerstoff und Wasserstoff berechnet:

$$E_{\text{pot}_i} = \eta k(d_i - d_0)^2 + \frac{q_O q_H}{d} \quad \text{für die O–H-Bindung an den Silanolgruppen} \quad (7.6)$$

$$E_{\text{pot}_i} = D[1 - e^{-\alpha(d_i - d_0)}] \quad \text{für die Wassermoleküle} \quad (7.7)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}_i} &= \frac{1}{2}\mu v^2 \\ &= \frac{1}{2}\mu \left(\frac{d_i - d_{i-1}}{\Delta t} \right)^2 \end{aligned} \quad (7.8)$$

mit

k	$\hat{=}$ Kraftkonstante des Abstands-Restrains zwischen den Silanol-Sauerstoffen und dem Silanol-Proton
D, α	$\hat{=}$ Kraftfeldparameter von ow und hw (s. Anhang A)
d_i, d_0	$\hat{=}$ aktueller / nomineller H–O-Abstand
d_{i-1}	$\hat{=}$ H–O-Abstand im zuvor gespeicherten Frame
Δt	$\hat{=}$ Zeit zwischen zwei gespeicherten frames ($\hat{=}$ 5 fs)
q_H, q_O	$\hat{=}$ Ladungen aus den Kraftfeldparametern für ozh und hb (s. Anhang A)
μ	$\hat{=}$ reduzierte Masse $\left(= \left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_O} \right)^{-1} \right)$ eines Systems, dass aus einem Sauerstoff- und einem Wasserstoff-Atom besteht
η	$\hat{=}$ Faktor (s.u.)

Der Energiebeitrag $k(d - d_0)^2$ in Gleichung 7.6 ist stets positiv, egal, ob $d > d_0$ oder $d < d_0$ ist. In der weiteren Analyse ist es jedoch wichtig zu unterscheiden, ob die Bindung zwischen dem Wasserstoff und dem Sauerstoff gedehnt ($\hat{=}$ $d > d_0$) oder gegenüber dem Nominalwert gestaucht wird ($\hat{=}$ $d < d_0$). In dem ersten Fall wird die Bindung destabilisiert, während sie im zweiten Fall stabilisiert wird. Um die beiden Fälle zu unterscheiden, wird $\eta = -1$ für $d < d_0$ und $\eta = +1$ für $d > d_0$ verwendet.

In die Berechnung der kinetischen Energie (s. Formel 7.8) gehen nur Größen ein, die vom verwendeten Kraftfeld unabhängig sind. Die Einheit von E_{kin} ist $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. In die Berechnung der potentiellen Energie fließen Kraftfeld-Parameter ein. Die potentielle Energie hat daher zunächst keine allgemein vergleichbare Skala. Es ist jedoch möglich, die potentielle Energie umzuskalieren. Hierzu wurden die O–H-Schwingungen der Wassermoleküle benutzt. Die Schwingung der O–H-Bindung in den Wassermolekülen kann in erster Näherung als freie Schwingung angesehen werden, für die gilt:

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \overline{E_{\text{pot}}} \quad (7.9)$$

$\overline{E_{\text{kin}}}$ und $\overline{E_{\text{pot}}}$ bezeichnen hierbei die mittlere kinetische bzw. potentielle Energie der Schwingung. Da nun die eine Seite der Gleichung von den Kraftfeld-Parametern unabhängig, die andere von den Kraftfeld-Parametern abhängig ist, kann der Zusammenhang benutzt werden, um die potentiellen Energien in die Einheit $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ umzurechnen.

Die potentielle Energie in den O···H-Bindungen an den Silanolgruppen setzt sich aus einem temperaturunabhängigen und einem temperaturabhängigen Teil zusammen. Der temperaturunabhängige Anteil wird nicht betrachtet. Er resultiert aus der Wahl des Nullpunkts der Energieskala und hat nichts mit der Schwingungsenergie des Systems zu tun.

In Abbildung 7.9 sind die Bindungsverhältnisse zwischen je zwei Silanol-Sauerstoffen schematisch dargestellt. Es handelt sich um ein System zweier gekoppelter Schwingungen. Die potentielle Energie E_{ges} des gesamten Schwingungssystems berechnet sich als Summe der Energien in beiden Schwingungen gemäß:

$$E_{\text{ges}} = (E_{\text{pot}_1} + E_{\text{pot}_2}) \quad (7.10)$$

$$\overline{E_{\text{ges}}} = 2\overline{E_{\text{pot}}} \quad (7.11)$$

$\overline{E_{\text{ges}}}$ bezeichnet die mittlere potentielle Energie in dem schwingenden System. In Abbil-

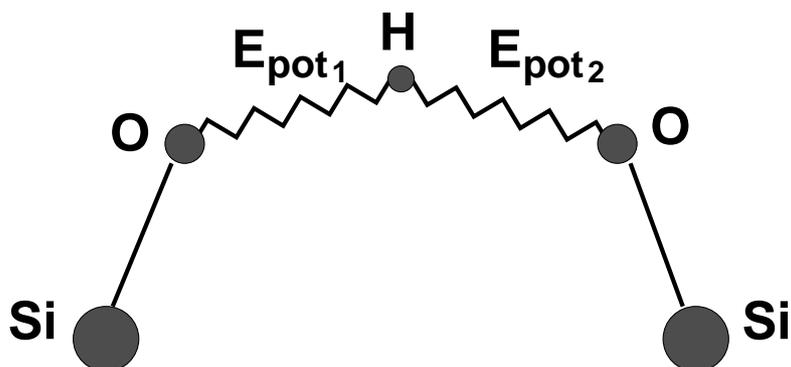


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse der Wasserstoffbrücke zwischen zwei Silanol-Sauerstoffen.

Abbildung 7.10 ist die Temperaturabhängigkeit von $\overline{E_{\text{ges}}}$ dargestellt.

Es ist naheliegend, dass die Wasserstoffbrücke an den Silanolgruppen aufbricht, wenn die potentielle Energie E_{ges} größer als die Energieabsenkung ΔE wird, die das System dadurch erfährt, dass es die Brücke ausbildet. In Abbildung 7.11 ist der Anteil geschlossener Wasserstoffbrücken, der sich anhand von $\overline{E_{\text{ges}}}$ berechnet, in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Für die Berechnung wurde der experimentelle Wert der Energieabsenkung von $\Delta E = 20,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ verwendet. Die gemessene Temperaturabhängigkeit der Intensität des 16 ppm-Signals im ^1H MASNMR-Spektrum ist als Kurve den Datenpunkten überlagert. Offensichtlich stimmen beide Temperaturabhängigkeiten gut überein.

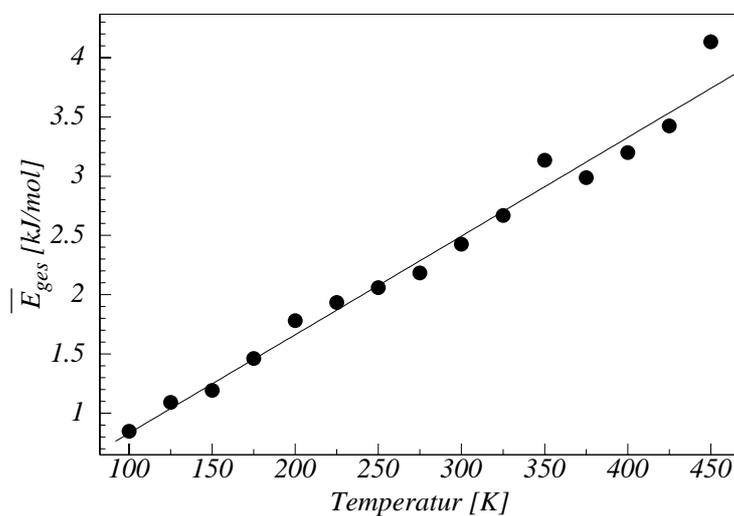


Abbildung 7.10: Temperaturabhängigkeit der potentiellen Energie, die in der Schwingung der Wasserstoffbrücke gespeichert ist.

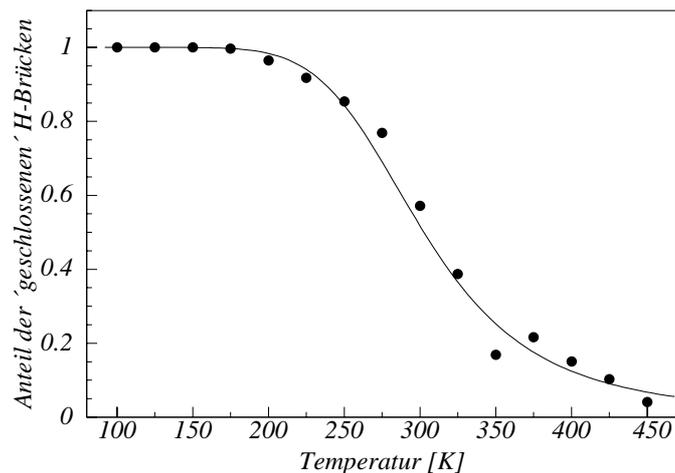


Abbildung 7.11: Anhand der Kraftfeld-Simulation berechneter Anteil geschlossener Wasserstoffbrücken zwischen den Silanol-Sauerstoffen. Als Kurve ist der Verlauf der Intensität des Signals bei 16 ppm überlagert, dass im ^1H MAS NMR-Spektrum des Na-RUB-18 gemessen wurde.

Anhand der Kraftfeld-MD-Simulationen ist davon auszugehen, dass die Wasserstoffbrücken an den Silanolgruppen durch thermisch aktivierte Schwingungen aufbrechen. Hierdurch wird der Übergang vom TT-Zustand in den HT-Zustand der Protonendynamik induziert.

Kapitel 8

Ionenaustauschverhalten des Na-RUB-18

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Struktur- und Dynamik-Eigenschaften des Na-RUB-18 besprochen wurden, werden in diesem Kapitel Experimente vorgestellt, die sich die schwachen Bindungen in den Zwischenschichtbereichen zu Nutze machen. Die schwache Bindung der Wassermoleküle sowie der Na^+ -Kationen an die Silikatschichten hat zur Folge, dass relativ leicht die Na^+ -Kationen gegen andere mono- oder bivalente ladungskompensierende Kationen ausgetauscht werden können. Durch den Austausch der Ionen entstehen neue Materialien, die aus den gleichen Silikatschichten wie das Na-RUB-18 aufgebaut sind. Durch die unterschiedlichen Ionenradien und -ladungen der eingetauschten Kationen ändert sich jedoch der Gehalt an molekularem Wasser sowie die Koordination der Ionen durch die Wassermoleküle in den Zwischenschichtbereichen. Dieses hat zur Folge, dass sich die neuen Materialien in ihrer Kristallstruktur, sowie der Dynamik in den Zwischenschichtbereichen z.T. deutlich vom Na-RUB-18 unterscheiden. Weitere Experimente zum Ionenaustausch des Na-RUB-18 können in der im Folgenden angegebenen Literatur nachgelesen werden [1, 59, 60].

In dieser Arbeit werden Experimente vorgestellt, in denen die Na^+ -Ionen gegen andere Alkali- oder Erdalkali-Kationen, Tetraalkylammonium-Kationen sowie gegen Protonen ausgetauscht wurden. Das nach dem Ionenaustausch gegen ein Kation M^{n+} erhaltene Material wird im Folgenden als „M-RUB-18“ bezeichnet. Die Gesamtheit der Materialien, die Alkali-Kationen bzw. Erdalkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten wird als „Alk-RUB-18“ bzw. „Erd-RUB-18“ bezeichnet. Ein einzelnes Material mit einem beliebigen ladungskompensierenden Kation wird als „Form“ des RUB-18 und die Gesamtheit aller Materialien als „Familie“ bezeichnet.

Für den Eintausch von M^{n+} -Kationen wurden, soweit nicht anders beschrieben, 0,1 N Lösungen eines Salzes des gewünschten Kations verwendet. Die für den Austausch eingesetzte Stoffmenge des Kations war stets größer als das Zehnfache der Stoffmenge an Na^+ -Ionen in der Na-RUB-18-Ausgangssubstanz. Um einen höheren Austauschgrad zu erhalten wurden die Lösungen in 6–10 Portionen geteilt und die im Folgenden beschriebenen Schritte iterativ ausgeführt:

1. Zutropfen der Lösung bei Raumtemperatur zu einer Suspension des Na-RUB-18 in H_2O und nachfolgendes Rühren der Suspension über 2 Stunden.
2. Zentrifugation und Abtrennung des Feststoffanteils

Die Materialien wurden bei $40^\circ C$ getrocknet.

Die Vollständigkeit des Austauschs $nNa^+ \Rightarrow M^{n+}$ wurde durch ^{23}Na MAS NMR und teilweise zudem durch chemische Analyse des Na-Gehalts mittels AAS kontrolliert.

8.1 Austausch des Na^+ gegen andere Alkali-Kationen

Für den Ionenaustausch des Na^+ gegen andere Alkali-Kationen wurden Lösungen der entsprechenden Alkalimetallhydroxide bzw. -chloride verwendet. Der Austausch erfolgte nach der soeben beschriebenen Methode.

In den Produkten des Ionenaustauschs konnten durch ^{23}Na MAS NMR keine Na-Rückstände nachgewiesen werden. Der Wassergehalt der Materialien wurde mit 1H MAS NMR und zum Teil durch Karl-Fischer-Titration bestimmt.

In der Karl-Fischer-Titration ist, wie unter Abschnitt 2.1.3 ausgeführt, keine direkte Unterscheidung zwischen molekularem Wasser und durch Kondensation von Silanolgruppen freigesetztem Wasser möglich. Im Folgenden wird daher stets die Gesamtwassermenge angegeben, die bei der Karl-Fischer-Titration gemessen wurde. TG-Experimente (s. Abschn. 2.4.3) legen es nahe, dass bei den Alk-RUB-18-Materialien der Beitrag kondensierender Silanolgruppen zum Gesamtwasser unterhalb von 2,8 Molekülen pro Elementarzelle liegt. Als Unsicherheit der Messwerte bei der Karl-Fischer-Titration wird stets nur die Reproduzierbarkeit des Messwerts angegeben; die systematische Unterbestimmung des Wassergehalts (s. Abschn. 2.1.3) um ca. 28 % ist bei der Bewertung der Messwerte zusätzlich zu berücksichtigen. Aufgrund des hohen systematischen Fehlers der Messwerte bei der Karl-Fischer-Titration werden bei den meisten Analysen die Messwerte der Wasserbestimmung durch 1H MAS NMR zugrunde gelegt.

In Tabelle 8.1 ist die Anzahl an Molekülen molekularen Wassers pro Elementarzelle der Alk-RUB-18-Materialien angegeben. In den durch Ionenaustausch vom Na-RUB-18 abgeleiteten RUB-18-Formen ist die Anzahl an Wassermolekülen pro Elementarzelle deutlich kleiner als beim Na-RUB-18. Aufgrund der anderen Ionenradien der ladungskompensierenden Kationen ist dieses nicht verwunderlich. Der Gehalt molekularen Wassers in den ionenausgetauschten Materialien scheint zudem nicht mehr in den Zwischenschichtbereichen gleichverteilt zu sein. Anderenfalls müsste die Anzahl der Wassermoleküle pro Elementarzelle ein Vielfaches von vier sein, entsprechend den vier Zwischenschichtbereichen pro Elementarzelle.

Material	Wassermoleküle pro Elementarzelle	
	mittels ^1H MAS NMR	durch Karl-Fischer-Titration
Li-RUB-18	$21,7 \pm 0,3$	$15,8 \pm 0,8$
Na-RUB-18	32	27 ± 1
K-RUB-18	$19,2 \pm 0,3$	—
Rb-RUB-18	$17,3 \pm 0,3$	$15,7 \pm 8$
Cs-RUB-18	$12,4 \pm 0,4$	—

Tabelle 8.1: Anzahl der Wassermoleküle in den RUB-18-Formen, die Alkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten.

8.1.1 Beugungsanalytik der Alk-RUB-18-Materialien

Die RUB-18-Formen, die Alkali-Kationen zur Ladungskompensation in den Zwischengitterschichten enthalten, wurden durch Röntgen-Pulverdiffraktion in Bragg-Brentano Geometrie untersucht.

Die Diffraktogramme der Materialien sind in Abbildung 8.1 einander gegenübergestellt.

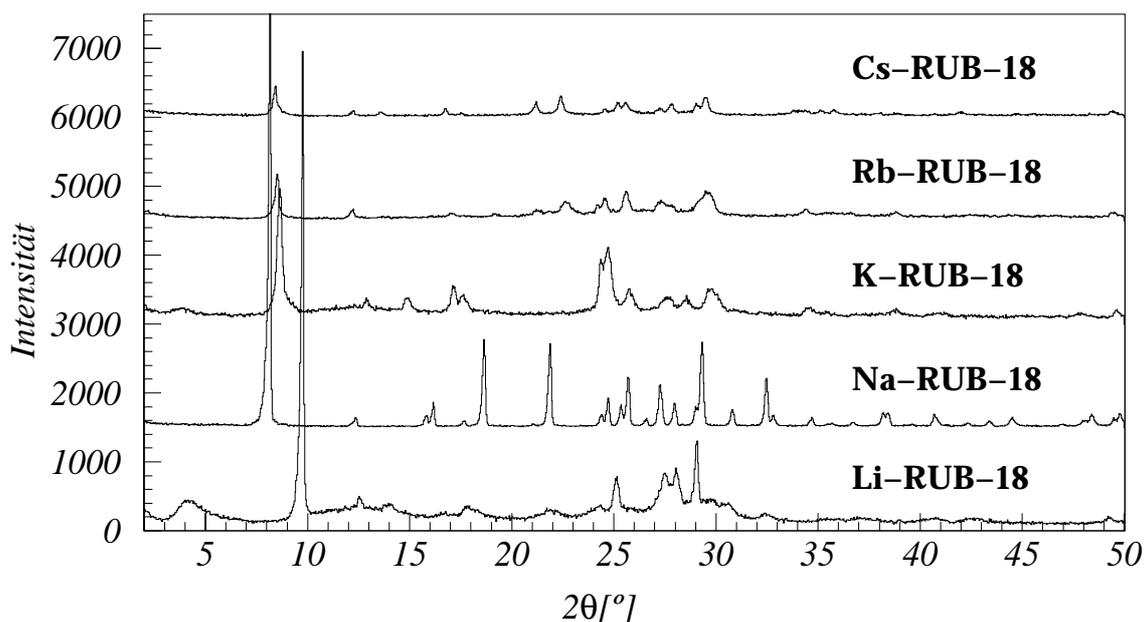


Abbildung 8.1: Röntgen-Pulverdiffraktogramm der RUB-18-Formen, die Alkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten, gemessen in Bragg-Brentano-Geometrie.

Bei den RUB-18-Formen, die andere Alkali-Kationen als Na^+ zur Ladungskompensation enthalten, sind deutlich weniger Reflexe als beim Na-RUB-18 auflösbar. Die Reflexe sind zudem oft stark verbreitert und haben ein asymmetrisches Profil. Beides deutet auf eine Abnahme der Kristallinität der Materialien im Vergleich zum Na-RUB-18 hin. Unabhängig von den Unterschieden tritt im Diffraktogramm aller Materialien im Bereich $8\text{--}10^\circ 2\theta$ ein erster Reflex (004) auf, der eine im Vergleich hohe Intensität und geringe Halbwertsbreite hat. Die Intensität des Reflexes ist durch Vorzugsorientierung der Kristalle (Textur) bei der Probenpräparation (s. Abschn. 2.3.1) überhöht. Die Halbwertsbreite der Reflexe ist jedoch von der Textur unabhängig. Sie deutet darauf hin, dass in (00 l)-Richtung eine deutlich höhere Ordnung als in den anderen Raumrichtungen vorliegt. Diese Beobachtung lässt sich durch eine Stapelfehlordnung der Materialien erklären. Die Halbwertsbreiten sämtlicher (hkl)-Reflexe bis auf die der (00 l)- und ($hk0$)-Reflexe, deren Reflexebenen direkt senkrecht bzw. parallel zur Stapelung stehen, werden durch die Stapelfehlordnung stark erhöht. Zu der Stapelfehlordnung kommt es durch die vom Na^+ -Ionenradius abweichenden Radien der eingetauschten Kationen und den veränderten Wassergehalt in den Zwischenschichtbereichen. Anstelle einer orthogonalen Stapelung der Schichten wird eine Anordnung angenommen, bei der zwei aufeinander folgende Schichten im Vergleich zur Stapelung beim Na-RUB-18 um $\pm\Delta x$ bzw. $\pm\Delta y$ gegeneinander verschoben sind (s. Abb. 8.2). Durch die leichte Verschiebung aufeinander folgender Schichten gegeneinander wird die Wechselwirkung in den Zwischenschichtbereichen erhöht. Daher ist diese Anordnung gegenüber einer orthogonalen Stapelung stabilisiert. Da eine Verschiebung in + oder – Richtung in erster Näherung zu gleich stabilen Strukturen führt (s. Abb. 8.2), treten beide mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Die im Diffraktogramm gemessene, über den gesamten Kristall gemittelte Symmetrie der Materialien, ändert sich somit durch die lokalen Verschiebungen nicht.

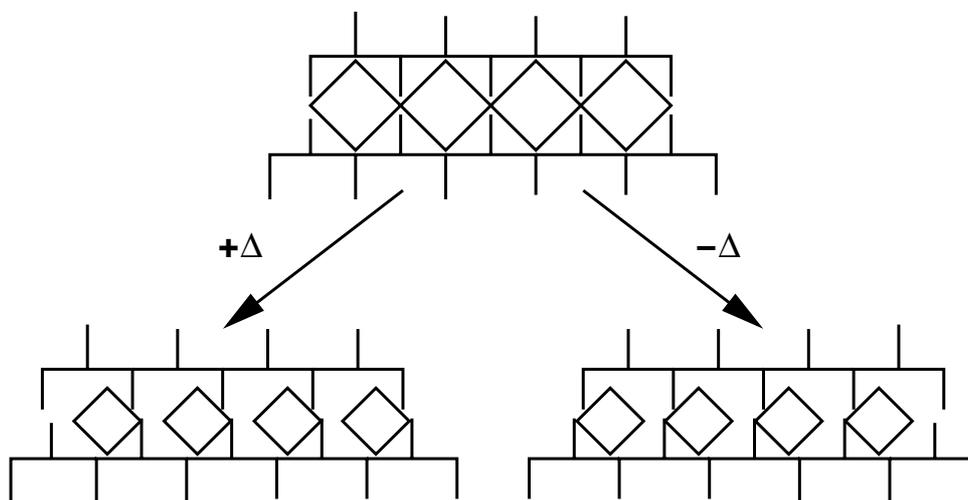


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung des Auftretens von Stapelfehlordnungen in den vom Na-RUB-18 abgeleiteten Formen des RUB-18. Durch die veränderte Größe der Kation-Wasser-Polyeder in den Zwischenschichtbereichen verschieben sich gegenüberliegende Silikatschichten im Vergleich zum Na-RUB-18 um $\pm\Delta$ in der x, y -Ebene.

Die kristallographische Einordnung der Alk-RUB-18-Materialien wurde wie folgt vorgenommen:

Material	Raumgruppe	a, b	c
Li-RUB-18	$I4_1/amd$	7,43(1)	37,15(1)
Na-RUB-18	$I4_1/amd$	7,33(1)	44,32(1)
K-RUB-18	$P4_12_12$ bzw. $P4_32_12$	7,34(1)	40,92(1)
Rb-RUB-18	$I4_1/amd$	7,39(1)	41,92(1)
Cs-RUB-18	$I4_1/amd$	7,39(1)	42,65(1)

Tabelle 8.2: Raumgruppe und Gitterkonstanten der RUB-18-Formen, die Alkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten.

Die Gitterkonstanten der Materialien lassen sich anhand der gut aufgelösten $(00l)$ - und der $(h00)$ -Reflexe vertrauenswürdig bestimmen. Die Raumgruppe der Materialien kann aufgrund der geringen Anzahl auswertbarer Reflexe jedoch oft nicht mit letzter Gewissheit festgelegt werden. Zudem ist zu betonen, dass sich die für die Materialien angegebene Raumgruppe wahrscheinlich nur als Mittelung aus unterschiedlichen Stapelabfolgen ergibt. Die anhand der Reflexe wahrscheinlichste Raumgruppe der Materialien ist, mit Ausnahme des K-RUB-18, $I4_1/amd$.

Im Diffraktogramm des K-RUB-18 sind bei $12,9^\circ 2\Theta$, $14,84^\circ 2\Theta$ und $28,58^\circ 2\Theta$ Reflexe zu erkennen, die bei $I4_1/amd$ als Raumgruppe durch die Auswahlregel $k + l = 2n$ für $(h0l)$ Reflexe verboten sind. Es ist davon auszugehen, dass die Raumgruppe des K-RUB-18 eine Untergruppe der Raumgruppe des Na-RUB-18 ist. Da K-RUB-18 unter milden Bedingungen aus Na-RUB-18 synthetisiert wurde, sollten eher einzelne Symmetrieelemente der Raumgruppe des Na-RUB-18 aufgehoben sein, als dass eine globale Umstrukturierung auftritt. Anhand der indizierbaren Reflexe ergeben sich als wahrscheinlichste Raumgruppen für das K-RUB-18 die beiden Raumgruppen $P4_12_12$ und $P4_32_12$. Beide Raumgruppen sind insofern äquivalent, als sie als einzigen Unterschied eine rechtshändige bzw. eine linkshändige Schraubenachse in c -Richtung enthalten. Dieses macht im Fall des K-RUB-18 keinen Unterschied. Die Verkippung aus der höheren Symmetrie des Na-RUB-18 erfolgt nur zur einen bzw. anderen Seite hin. Es ist davon auszugehen, dass die Kristallstruktur des K-RUB-18 eine der beiden Raumgruppensymmetrien hat.

Bei den Alk-RUB-18-Materialien sind die Gitterparameter a und b parallel zu den Silikatschichten annähernd gleich. Es ist daher anzunehmen, dass die Topologie der Silikatschichten der Materialien identisch ist. Die c -Gitterkonstante variiert hingegen deutlich zwischen den unterschiedlichen Materialien. Der kleinere Ionenradius des Li^+ führt zu einer fast 20 % igen Verringerung der c -Gitterkonstanten gegenüber dem Na-RUB-18. Die deutliche Verringerung der c -Gitterkonstanten verleitet zu der Annahme, dass das Lithium-Ion beim Ionenaustausch kovalent an die Silanolgruppen gebunden wird und sich somit Si–O–Li–O–Si-Brücken ausbilden, die die Zwischenschichtbereiche überbrücken. Dieses ist anhand der Untersuchungsergebnisse jedoch eher unwahrscheinlich. In dem Fall einer Brücke über die Zwischenschichtbereiche wäre eine noch stärkere Verringerung der c -Gitterparameter

zu erwarten. Auch weisen die Resultate der NMR-spektroskopischen Untersuchung des Li-RUB-18 nicht auf eine kovalente Li-Bindung hin. Bei Ionen mit größerem Radius als Na^+ ist, entgegen der Erwartung, keine weitere Aufweitung des Gitters zu erkennen. Diese Beobachtung kann durch den geringeren Wassergehalt der Materialien und die nicht ideal orthogonale Stapelung erklärt werden.

8.1.2 NMR-spektroskopische Untersuchung der Alk-RUB-18-Materialien

Bei Raumtemperatur wurden die RUB-18-Formen, die Alkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten, durch ^1H und ^{29}Si MAS NMR untersucht.

Die Spektren der unterschiedlichen Materialien sind in Abbildung 8.3 einander gegenübergestellt. Bei den ^1H -Spektren ist zusätzlich zum Zentralsignal die erste linke und rechte Seitenbande dargestellt, die bei einer Probenrotation von ca. 10 kHz auftritt. Die chemische Verschiebung der Signale im ^1H MAS NMR-Spektrum der Materialien ist in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Material	$\delta I_{\text{Silanol}_1}$	$\delta I_{\text{Silanol}_2}$	$\delta I_{\text{Silanol}_3}$	$\delta I_{\text{H}_2\text{O}}$
Li-RUB-18	13,79	11,60		3,94
Na-RUB-18	15,91			3,62
K-RUB-18	14,17	9,82		4,56
Rb-RUB-18	16,23	12,80	12,19	4,1
Cs-RUB-18	15,86			4,45

Tabelle 8.3: Chemische Verschiebung der Signale im ^1H MAS NMR-Spektrum der RUB-18-Formen, die Alkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten.

In den ^1H -Spektren aller Materialien sind zwei Signale bzw. Gruppen von Signalen zu unterscheiden. Das Signal zwischen 3,6 ppm und 4,6 ppm stammt von den Protonen des molekularen Wassers in den Zwischenschichtbereichen, die Signale zwischen 9,8 ppm und 16,3 ppm sind den Protonen der Silanolgruppen zuzurechnen. Die chemische Verschiebung des Signals der Wasser-Protonen ist in allen Proben in etwa gleich. Dieses ist ein Hinweis darauf, dass die lokale Umgebung der Wassermoleküle, insbesondere die Anzahl und Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen, in allen Materialien im Wesentlichen gleich ist. Die chemische Verschiebung des Signals der Silanol-Protonen ist bei den einzelnen Materialien deutlich unterschiedlich. Als Gründe hierfür sind eine unterschiedlich starke Beeinflussung der lokalen Wasserstoffbrücke durch die interkalierten Wassermoleküle oder Kationen sowie eine Verzerrung der Silikatschichten denkbar. Im ^1H MAS NMR-Spektrum des Li- und des Rb-RUB-18 treten zwei Signale auf, die von den Silanol-Protonen stammen. Beim K- und Cs-RUB-18 ist die Aufspaltung des Silanol-Proton-Signals bei anderen Temperaturen zu beobachten. Bei diesen Materialien existieren offensichtlich chemisch unterschiedliche Umgebungen der Silanol-Protonen innerhalb einer Probe. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der ungleichmäßige Gehalt interkalierten Wassers in den Zwischenschichtbereichen. Die

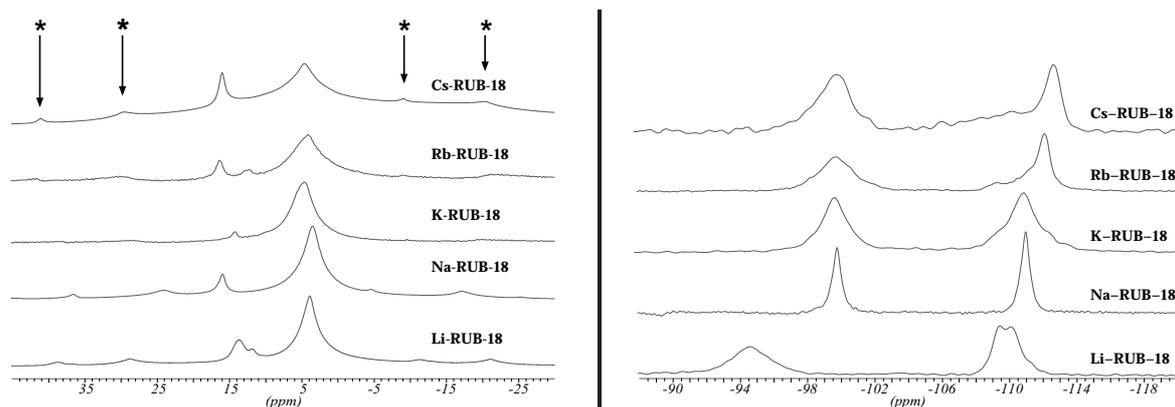


Abbildung 8.3: ^1H (links) und ^{29}Si (rechts) MAS NMR-Spektren der RUB-18-Formen, die Alkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten. In den ^1H MAS NMR-Spektren ist zusätzlich zum Zentralsignal die erste linke und rechte Seitenbande (*) der Signale dargestellt, die bei ca. 10 kHz ($\hat{=}$ 25 ppm) Rotationsfrequenz auftritt.

Silanol-Protonen treten dadurch mit unterschiedlichen Wasser-Kation-Konfigurationen in Wechselwirkung, was zu unterschiedlichen chemischen Umgebungen und damit zur Aufspaltung in mehrere Signale führt. Neben dem Wassergehalt der Zwischenschichtbereiche scheint auch die Dynamik der Wassermoleküle einen Einfluss auf die Signalaufspaltung zu haben. So spaltet das Signal der Silanol-Protonen bei unterschiedlichen Temperaturen in einem anderem Verhältnis in mehrere Linien auf. Dieses ist in Abbildung 8.4 exem-

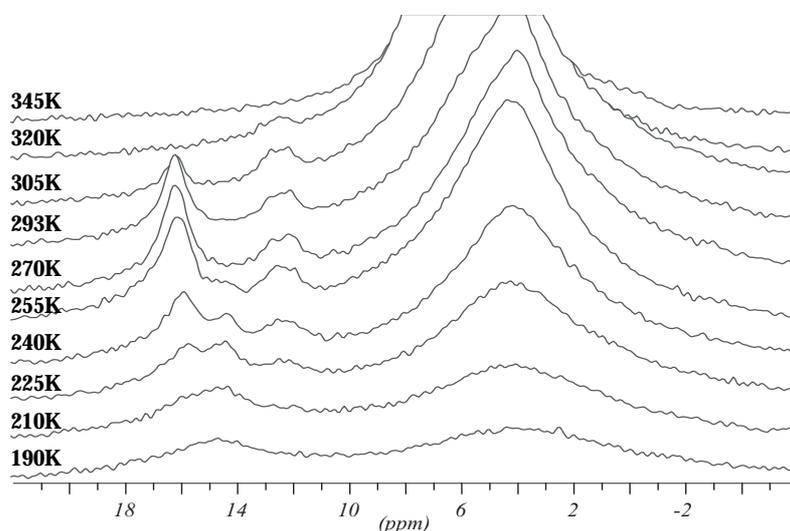


Abbildung 8.4: Temperatur aufgelöste ^1H MAS NMR-Spektren des Rb-RUB-18. Im Bereich zwischen 10 ppm und 18 ppm sind temperaturabhängig deutliche Änderungen zu erkennen.

plarisches am Beispiel des Rb-RUB-18 dargestellt. Der Zusammenhang wurde nicht weiter untersucht.

Die relative Intensität der Silanol-Proton-Signale ist im Vergleich zum Signal der Wasser-Protonen bei den Proben unterschiedlich, z.B. hat das Na-RUB-18 ein deutlich intensiveres Silanol-Proton-Signal als K-RUB-18. Anhand des Gehalts an interkaliertem Wasser pro Elementarzelle (s. Tab. 8.1) ist die gegenteilige Beobachtung zu erwarten. Die Abweichung des Messergebnisses von der Erwartung ist auf eine unterschiedlich hohe Dynamik der Protonen in den Zwischenschichtbereichen der RUB-18-Formen zurückzuführen. Diese Abhängigkeit der Intensität des Silanol-Proton-Signals von der Dynamik wurde bereits ausführlich am Beispiel des Na-RUB-18 besprochen (s. Kap. 7).

Die chemische Verschiebung der Signale im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum der Alk-RUB-18-Materialien ist in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Material	δI_{Q^3}	$\delta I_{Q_1^4}$	$\delta I_{Q_2^4}$	I_{Q^3}/I_{Q^4}
Li-RUB-18	-94,67	-109,35	-110,15	1,02 : 1
Na-RUB-18	-99,92		-111,13	1 : 1,00
K-RUB-18	-99,67		-110,91	1 : 1,07
Rb-RUB-18	-99,74		-112,10	1,06 : 1
Cs-RUB-18	-99,85		-112,66	1 : 1,00

Tabelle 8.4: Chemische Verschiebung der Signale im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum der RUB-18-Formen, die Alkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten.

Die Q^3 Si-Signale der Materialien treten zwischen -94,6 ppm und -99,9 ppm chemischer Verschiebung auf, die Q^4 -Signale liegen zwischen -109,3 ppm und -112,7 ppm. Im Vergleich mit den restlichen Alk-RUB-18-Materialien ist das ^{29}Si -Spektrum des Li-RUB-18 auffallend. Die gemessenen Signale sind im Vergleich zu dem der anderen Materialien deutlich Tieffeld verschoben. Zudem sind in diesem Spektrum zwei Q^4 Signale zu trennen, was eindeutig auf zwei chemisch unterscheidbare Q^4 Si-Positionen im Kristall hinweist. Aufgrund der Raumgruppe $I4_1/amd$, die anhand des Pulverdiffraktogramms bestimmt wurde, ist dieses nicht zu erwarten. Gründe für diese Beobachtung sind bislang nicht bekannt. Die ^{29}Si -Spektren von Na-, K-, Rb- und Cs-RUB-18 sind einander ähnlich, wobei die Signale in den ionenausgetauschten RUB-18-Formen deutlich breiter sind als beim Na-RUB-18. Dieses ist durch die verringerte Kristallinität und dadurch eine geringere lokale Ordnung der Materialien zu erklären. In den Spektren des Rb- und des Cs-RUB-18 ist im Q^4 -Signal eine Schulter hin zu tieferem Feld zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass dieser Teil des Signals von Anteilen der Probe stammt, die bei der Herstellung die kristalline Ordnung verloren haben. Das Q^4 -Signal im ^{29}Si -Spektrum des K-RUB-18 ist selbst im Vergleich zu dem der anderen Alk-RUB-18-Materialien auffallend breit. Dieses ist auf die niedrigere Symmetrie der K-RUB-18-Kristallstruktur zurückzuführen. In der Raumgruppe des K-RUB-18 gibt es zwei unterschiedliche Q^3 -Positionen in der Besetzung 1 : 1 und drei unterschiedliche Q^4 -Positionen in der Besetzung 1 : 2 : 1. Im ^{29}Si -Spektrum sind diese

Positionen nicht aufgelöst, sie verbreitern jedoch aufgrund unterschiedlicher chemischer Verschiebungen die gemessenen Signale.

Das Verhältnis der integralen Intensitäten $I_{Q^3} : I_{Q^4}$ von Q^3 - und Q^4 -Signal ist bei vielen Proben nahe am erwarteten Wert von 1 : 1. Die Abweichung beim Rb-RUB-18 ist auf eine deutlich unterschiedliche T_1 -Zeit der Q^3 und Q^4 Si-Signale zurückzuführen. Bei einer Wiederholungszeit von 240 s war das Q^4 -Signal noch nicht vollständig aufgefrischt. Längere Wiederholungszeiten wurden nicht gewählt. Das Intensitätsverhältnis der beiden Linien im ^{29}Si MASNMR-Spektrum des K-RUB-18 änderte sich zwischen den einzelnen verwendeten Wiederholungszeiten nicht signifikant¹. Der Grund für die scheinbar systematische Abweichung vom 1 : 1-Verhältnis ist bislang nicht bekannt.

8.1.3 Austauschreihe Na-RUB-18 \rightarrow Cs-RUB-18

Bei der Untersuchung des Dynamikverhaltens der Protonen im Na-RUB-18 (s. Kap. 7) wurden Na-RUB-18-Proben eingesetzt, die gezielt mit Cs^+ -Ionen dotiert waren. In diesem Abschnitt werden die Herstellung sowie die grundlegenden Eigenschaften dieser Materialien mit gemischter Ionenzusammensetzung beschrieben.

Die Materialien, die sowohl Na^+ - als auch Cs^+ -Kationen als ladungskompensierende Kationen enthalten, wurden auf zwei unterschiedliche Methoden synthetisiert:

1. Es wurden Produkte der Ionenaustauschreihe vom Na-RUB-18 zum Cs-RUB-18 entnommen. Der Ionenaustausch wurde zu diesem Zweck mit 0,2 N bzw. 0,02 N CsOH-Lösungen durchgeführt.
Mit dieser Methode wurden Materialien mit hohem Cs-Gehalt hergestellt.
2. Der Einbau der Cs^+ -Ionen erfolgte direkt bei der Synthese des Na-RUB-18 (s. Abschn. 4.5). Hierzu wurden Teile des NaOH durch CsOH ersetzt.
Mit dieser Methode wurden die Materialien mit den kleinsten Cs-Anteilen synthetisiert. Die nach dieser Methode synthetisierten Materialien hatten allgemein eine höhere Kristallinität als die durch Ionenaustausch erhaltenen, was auf eine gleichmäßigere Verteilung der Cs-Ionen in den Kristallen schließen lässt. Es existiert bei dieser Methode jedoch eine nicht genauer untersuchte obere Grenze für den Einbau von Cs-Ionen. Bei dem Versuch Kristalle mit höherem Cs-Gehalt zu synthetisieren, entstanden nur noch amorphe Produkte.

Der Na-Gehalt der Proben wurde durch quantitative ^{23}Na MAS NMR bestimmt.

Beugungsanalytik der Materialien mit Na^+ und Cs^+ zum Ladungsausgleich

Die Materialien des RUB-18-Typs mit unterschiedlichem Na : Cs-Verhältnis wurden durch Röntgen-Diffraktometrie in Bragg-Brentano-Geometrie untersucht.

In Abbildung 8.5 sind die Diffraktogramme der Materialien einander gegenübergestellt. Das Diffraktogramm des Materials mit einem Cs-Gehalt von 10 % unterscheidet sich nur

¹Es wurden Wiederholungszeiten zwischen 40 s und 120 s verwendet.

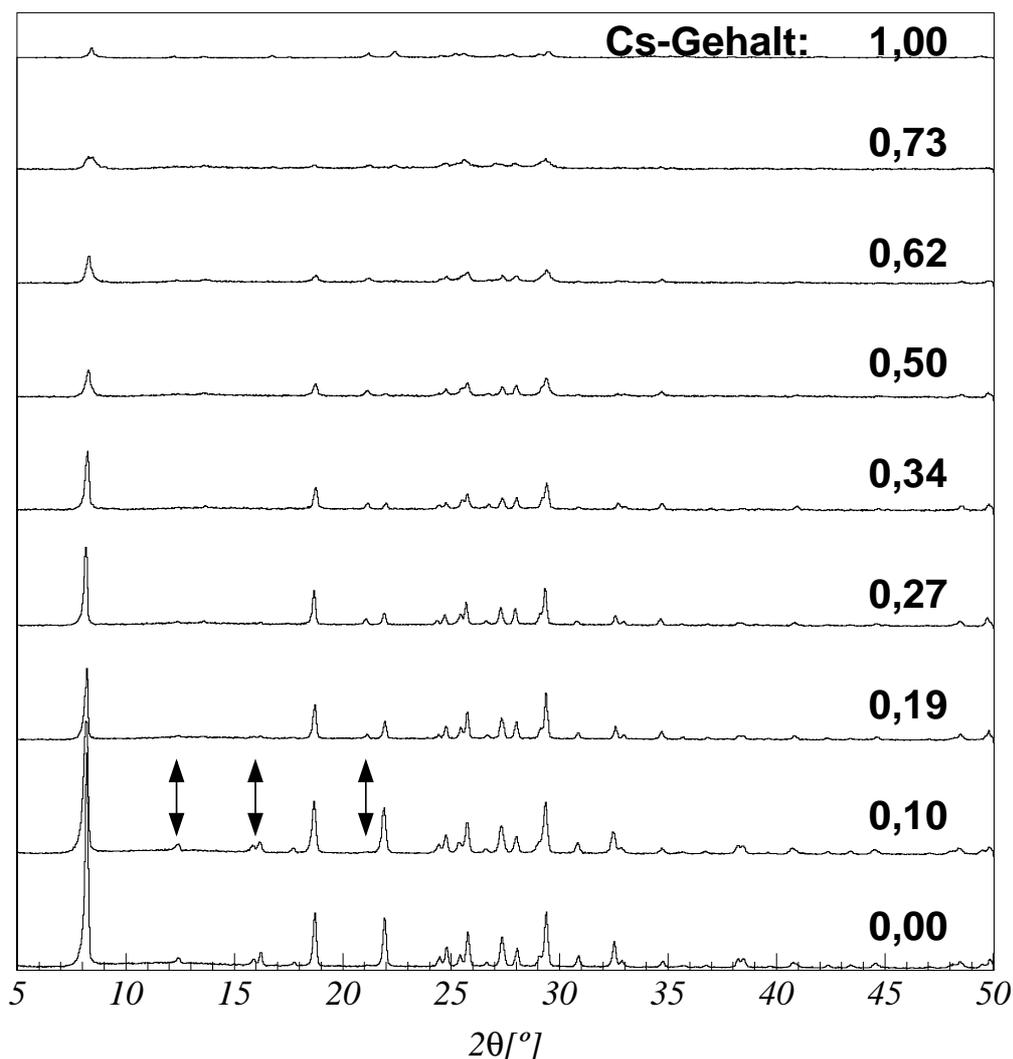


Abbildung 8.5: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Materialien des RUB-18-Typs mit unterschiedlichem Na:Cs-Verhältnis, gemessen in Bragg-Brentano-Geometrie. Die Doppelpfeile weisen auf Stellen hin, bei denen gut die Änderungen zwischen den Diffraktogrammen des Materials mit 10 % und 19 % Cs-Anteil zu erkennen sind.

in der Intensität des Reflexes bei ca. $8^\circ 2\theta$ merklich vom Diffraktogramm des Na-RUB-18. Bei höheren Beugungswinkeln sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Diffraktogrammen festzustellen. Die Diffraktogramme der Materialien mit einem Cs-Gehalt von 19 % und mehr unterscheiden sich zunehmend vom Diffraktogramm des Na-RUB-18, z.B. verschwinden die Reflexe im Bereich zwischen $12^\circ 2\theta$ und $17^\circ 2\theta$ und es tritt

bei $21,2^\circ 2\Theta$ ein neuer Reflex auf. Offensichtlich ist die Raumgruppensymmetrie dieser Materialien gegenüber der des Na-RUB-18 geändert. Ab einem Cs-Gehalt von 50 % ist eine deutliche Abnahme der Reflexintensitäten und eine starke Verbreiterung der Reflexe zu erkennen, z.B. am Reflex bei $8^\circ 2\Theta$. Diese Beobachtung im Diffraktogramm lässt sich durch eine massive Änderung in den Zwischenschichtbereichen erklären, wobei am Ende der Umwandlung Cs-RUB-18 entsteht. Deutlich wird jedoch anhand der diffraktometrischen Untersuchung, dass kleine Cs-Anteile im Kristall quasi nicht beobachtbar sind; erst bei größeren Cs-Anteilen lassen sich offensichtliche Änderungen erkennen.

NMR-spektroskopische Untersuchung der Materialien mit Na^+ und Cs^+ zum Ladungsausgleich

Die Materialien des RUB-18-Typs mit unterschiedlichem Na : Cs-Verhältnis wurden durch ^1H und ^{23}Na MASNMR untersucht.

In Abbildung 8.6 sind ^{23}Na MASNMR-Spektren der Materialien einander gegenübergestellt. Das Signal im ^{23}Na -Spektrum ändert in Abhängigkeit vom Cs-Gehalt der Probe kontinuierlich seine Form sowie die chemische Verschiebung. Der Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung des Signals² und dem Cs-Gehalt der Proben ist in Abbildung 8.7 dargestellt. Bei kleinen Cs-Anteilen ist der Zusammenhang zwischen dem Schwer-

²Die Signale wurden durch zwei Lorentz-Linien beschrieben. Der Schwerpunkt wurde durch Mittelung der Positionen beider Linien berechnet, wobei die Intensität der Linien als Gewicht berücksichtigt wurde.

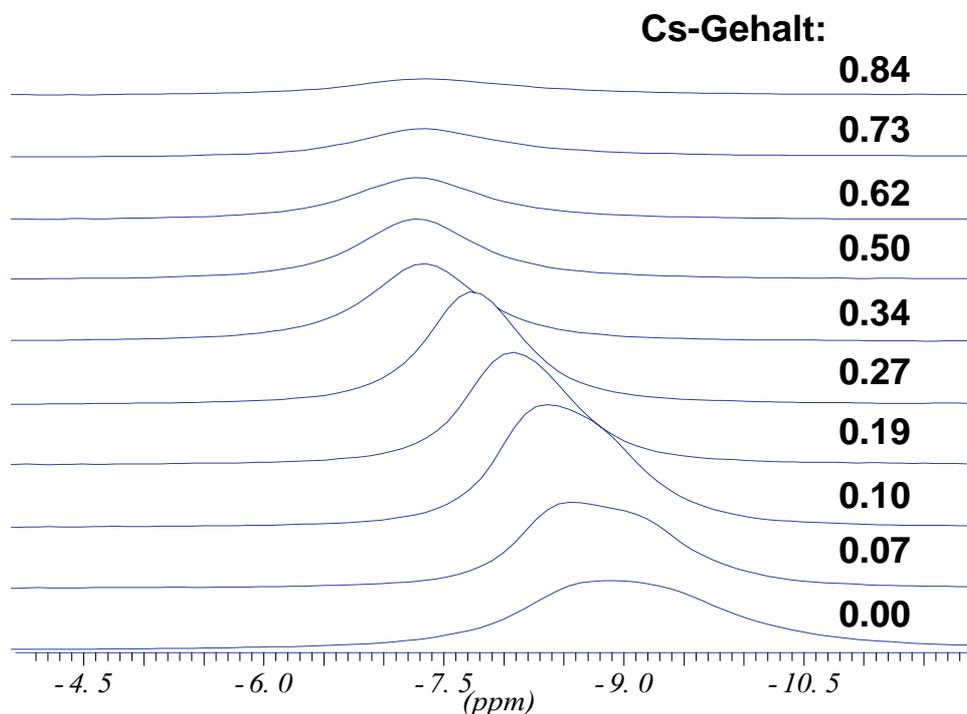


Abbildung 8.6: ^{23}Na MASNMR-Spektren von Materialien des RUB-18-Typs mit unterschiedlichem Na : Cs-Verhältnis.

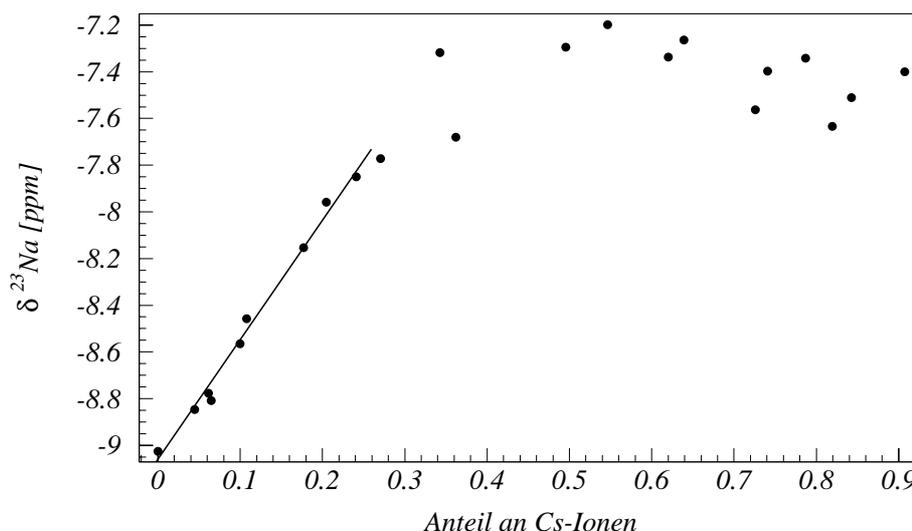


Abbildung 8.7: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Signals im ^{23}Na MASNMR-Spektrum vom Cs-Gehalt des Materials. Zur Verdeutlichung der Linearität im Bereich kleiner Cs-Anteile, wurde dort eine Gerade eingezeichnet.

punkt des Signals und dem Cs-Gehalt linear. Es ist dadurch theoretisch möglich, allein aus der Position des Schwerpunkts des Signals im ^{23}Na -Spektrum den Cs-Gehalt von schwach dotiertem Na-RUB-18 zu berechnen, ein Umstand, der besonders dann nützt, wenn zu wenig Material für eine chemische Analyse vorhanden ist. Die Änderung der Signalform zeigt, dass die Koordination des Na^+ durch die Dotierung des Materials mit Cs^+ immer symmetrischer wird. Während beim Na-RUB-18 deutlich die quadrupolare Verbreiterung des Signals zu erkennen ist, nimmt diese mit zunehmenden Cs-Gehalt ab, bis bei 27% Cs-Gehalt eine Lorentz-Linie als Signal gemessen wird. Der Grund für diese Beobachtung ist in dem gegenüber dem Na^+ größeren Ionenradius des Cs^+ zu sehen. Im Na-RUB-18 beträgt der Abstand zwischen dem Na^+ und dem Sauerstoff der apikal koordinierenden Wassermoleküle ca. 2,3 Å, der Abstand zu den Sauerstoffen der äquatorial koordinierenden Wassermoleküle ca. 2,6 Å. Der im Vergleich größere Ionenradius des Cs^+ führt dazu, dass die äquatorial das Na^+ koordinierenden Wassermoleküle näher an des Na^+ gedrängt werden; die Symmetrie des Koordinationsoktaeders wird erhöht. Gleichzeitig wird natürlich der Abstand der Wassermoleküle zu den Silanolgruppen vergrößert, was wahrscheinlich die Ursache der in Kapitel 7 beschriebenen Änderung der Dynamik ist. In Abbildung 8.8 sind ^1H MASNMR-Spektren von Materialien mit unterschiedlichem Cs-Gehalt einander gegenübergestellt. Die Linienbreite der Signale sowie deren Intensitätsverhältnis ändern sich sprunghaft beim Übergang vom undotierten Material zu dem mit dem kleinsten Cs-Dotierungsgrad. Dieser Effekt wird durch eine sprunghafte Änderung der Dynamik der Protonen verursacht, die bei der Dotierung auftritt; der Effekt wurde in Kapitel 7 be-

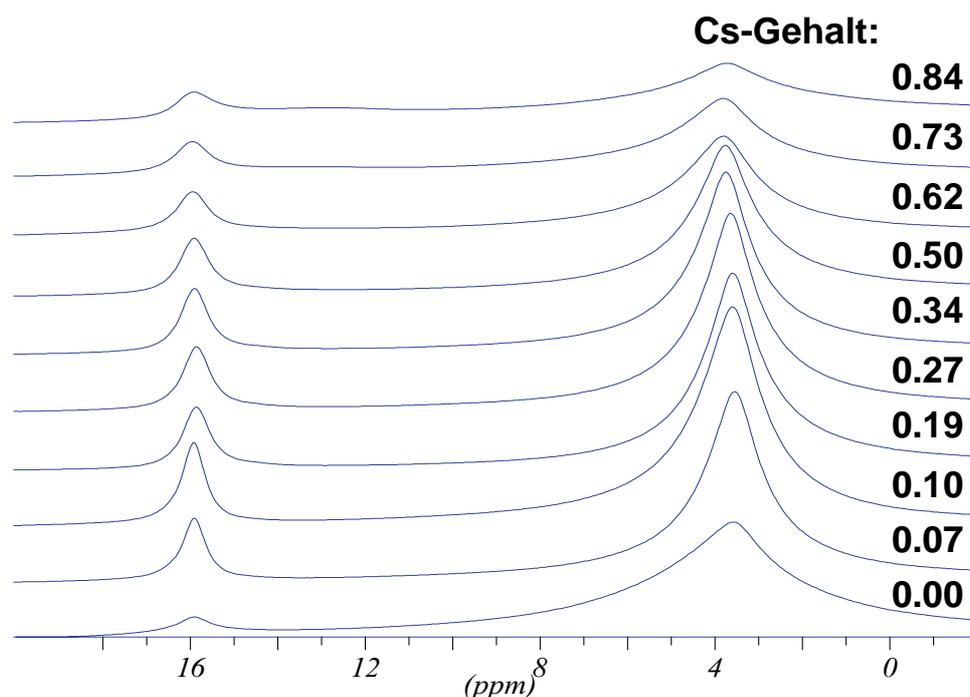


Abbildung 8.8: ^1H MAS NMR-Spektren von Materialien des RUB-18-Typs mit unterschiedlichem Na : Cs-Verhältnis

reits genauer besprochen. Bei höherem Cs-Gehalt der Materialien tritt keine wesentliche weitere Änderung auf. Abbildung 8.9 zeigt die Abhängigkeit des Gehalts an molekularem Wasser in den Materialien vom Cs-Gehalt. Der Wassergehalt wurde durch quantitative Auswertung des Signals bei 3,7 ppm in den ^1H MAS NMR-Spektren bestimmt. Bereits bei geringer Cs-Dotierung nimmt der Gehalt an freiem Wasser im Material ab. Offensichtlich werden aufgrund des erhöhten Platzbedarfs der Cs-Ionen proportional Wassermoleküle aus den Zwischenschichtbereichen verdrängt. Durch die Sensitivität für lokale Strukturen lassen sich diese Änderungen, die ansonsten nur schwer wenn überhaupt beobachtbar wären, mit Hilfe der NMR nachweisen; hierin liegt eine besondere Stärke dieser Technik.

In Abbildung 8.6 und 8.8 ist zu erkennen, dass die Signale beider Kerne sich bereits bei geringer Cs-Dotierung des Materials merklich von den Signalen des undotierten Na-RUB-18 unterscheiden. Die Diffraktogramme solch schwach dotierter Proben lassen sich quasi nicht unterscheiden. Dieses zeigt, dass lokale Änderungen in den Zwischenschichtbereichen weit vor den globalen Umstrukturierungen auftreten, die in den Diffraktogrammen zu sehen sind.

8.2 Austausch des Na^+ gegen Erdalkali-Kationen

Der Ionenaustausch von Na^+ gegen andere Alkali-Kationen entspricht einem einfachen eins zu eins-Austausch in dem Material. Interessanter wird der Ionenaustausch, wenn anstelle von monovalenten Kationen bivalente eingesetzt werden. In diesem Fall ist zunächst die Ladungsneutralität der Kristalle nicht mehr erhalten, wenn die bivalenten Ionen alle Na-Positionen besetzen. Um einen ladungsneutralen Kristall zu erhalten, müssen die Silanolgruppen der Silikatschichten komplett deprotoniert werden. Andererseits ist auch

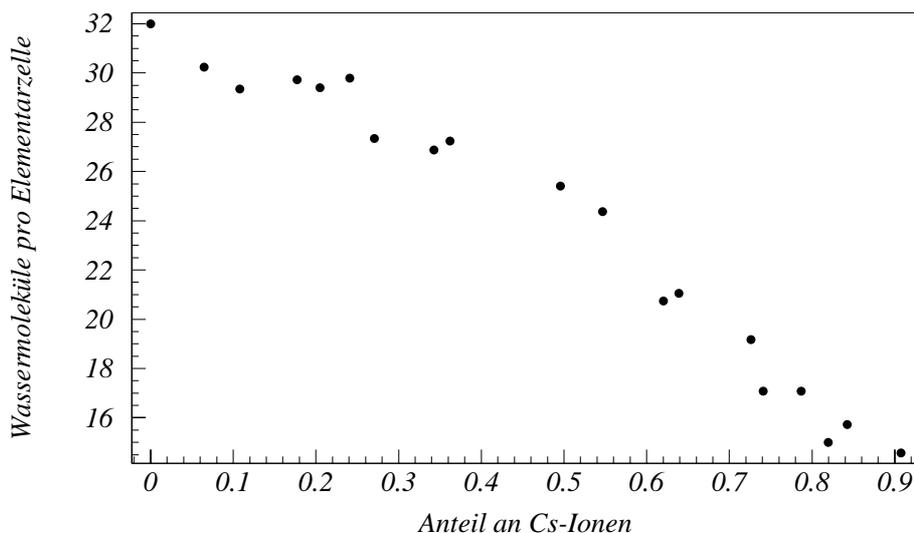


Abbildung 8.9: Abhängigkeit des Gehalts an Wassermolekülen je Elementarzelle vom Cs-Gehalt des Materials

ein Ionenaustausch denkbar, bei dem nur jeder zweite Na-Platz im Kristall besetzt wird. Um zu klären, welcher der beiden Austauschvorgänge auftritt, und um festzustellen, inwieweit die höhere Ladungsdichte der bivalenten Kationen einen Einfluss auf die Struktur und Dynamik der Materialien hat, wurden Ionenaustauschexperimente des Na^+ gegen Erdalkali-Kationen durchgeführt.

Um eine Deprotonierung der Silanolgruppen zu erleichtern wurde der Ionenaustausch mit den reinen Hydroxiden oder äquimolaren Mischungen der Hydroxide und Chloride der Erdalkali-Kationen durchgeführt. Letzteres entspricht einer äquimolaren Zugabe von M^{2+} und OH^- , wie es stöchiometrisch zur Ladungskompensation beim Einbau von M^{2+} -Kationen benötigt wird. Der Ionenaustausch wurde für alle Erdalkali-Kationen so durchgeführt, wie zu Beginn des Kapitels beschrieben. Der Austauschprozess wurde anhand des pH-Werts der Suspension am Ende jeden Austauschschritts kontrolliert. Durch die reine Verdünnung der Hydroxidlösungen war nur eine schwache Erniedrigung des pH-Werts der Suspension gegenüber der eingesetzten Austauschlösung zu erwarten. Eine deutliche Abnahme des pH-Werts im Vergleich zum Verdünnungseffekt wies darauf hin, dass im aktuellen Austauschschritt noch Silanolgruppen deprotoniert und entsprechend weitere M^{2+} -Kationen in den Kristall eingebaut worden waren.

Der Eintausch des Na^+ gegen Sr^{2+} und Ba^{2+} -Ionen verlief problemlos. Problematisch beim Einbau von Mg^{2+} und Ca^{2+} Ionen war das geringe Löslichkeitsprodukt L ihrer Hydroxide: $L(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3}$ bzw. $L(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3}$ [61]. Hierdurch war es nicht möglich, basische Lösungen dieser Kationen in ausreichender Konzentration herzustellen. Zum Eintausch dieser beiden Kationen waren daher vielstufige Austauschprozesse mit verdünnteren Lösungen notwendig.

In allen Produkten des Ionenaustauschs konnten durch ^{23}Na MASNMR und chemische Analytik des Na-Gehalts mittels AAS keine Na-Rückstände nachgewiesen werden. Der Wassergehalt der Erd-RUB-18-Materialien wurde durch ^1H MASNMR (s. Abschn. 2.4.3) und teilweise durch Karl-Fischer-Titration bestimmt:

Material	Wassermoleküle pro Elementarzelle	
	mittels ^1H MASNMR	durch Karl-Fischer-Titration
Mg-RUB-18	$16,96 \pm 0,4$	—
Ca-RUB-18	$16,08 \pm 0,4$	$16,2 \pm 0,8$
Sr-RUB-18	$8,09 \pm 0,2$	—
Ba-RUB-18	$24,12 \pm 0,5$	20 ± 1

Tabelle 8.5: Anzahl der Wassermoleküle in den RUB-18-Formen, die Erdalkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten.

Der Wassergehalt der Proben ist gegenüber dem Na-RUB-18 deutlich reduziert. Der Wassergehalt der Elementarzellen deutet auf eine stöchiometrische Verteilung des molekularen Wassers in den Zwischenschichtbereichen hin. Beim Mg- und Ca-RUB-18 kann eine Halbierung des Wassergehalts pro Zwischenschichtbereich angenommen werden, beim Sr-RUB-18 wird ein Viertel des Wassergehalts des Na-RUB-18 gemessen und beim Ba-RUB-18 drei Viertel. Ob der Wassergehalt der Zwischenschichtbereiche bei diesen Materialien im Gegensatz zu den Alk-RUB-18-Materialien wirklich stöchiometrisch ist, muss eine Bestimmung ihrer Kristallstruktur noch zeigen.

8.2.1 Beugungsanalytik der Erd-RUB-18-Materialien

Die RUB-18-Formen, die Erdalkali-Kationen zur Ladungskompensation in den Zwischenschichtbereichen enthalten, wurden durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie in Bragg-Brentano-Geometrie untersucht.

Die Diffraktogramme der Materialien sind in Abbildung 8.10 einander gegenübergestellt. Die Diffraktogramme der Materialien unterscheiden sich deutlich voneinander. Dieses deutet darauf hin, dass die entstehende Kristallstruktur spezifisch für das ladungskompensierende Kation ist. Die Konnektivität der Silikatschichten hat sich durch den Ionenaustausch vorraussichtlich nicht geändert. Daher ist anzunehmen, dass die Unterschiede maßgeblich durch die Organisation des Wassers und der Kationen in den Zwischenschichtbereichen verursacht werden.

Einzig das Pulverdiffraktogramm des Ca-RUB-18 konnte bislang erfolgreich indiziert werden. An Auswahlregeln für die Reflexe gelten nur noch $l = 4n$ für $(00l)$ -Reflexe sowie $k = 2n$ für $(0k0)$ -Reflexe. Die beiden einzigen Raumgruppen, die exakt nur diese Auswahlregeln erfüllen sind $P4_12_12$ und $P4_32_12$. Die beiden Raumgruppen unterscheiden sich, wie bei der Bestimmung der Raumgruppe des K-RUB-18 schon erwähnt, nur in dem Drehsinn der 4-zähligen Schraubenachse in c -Richtung. Es ist somit willkürlich und nicht

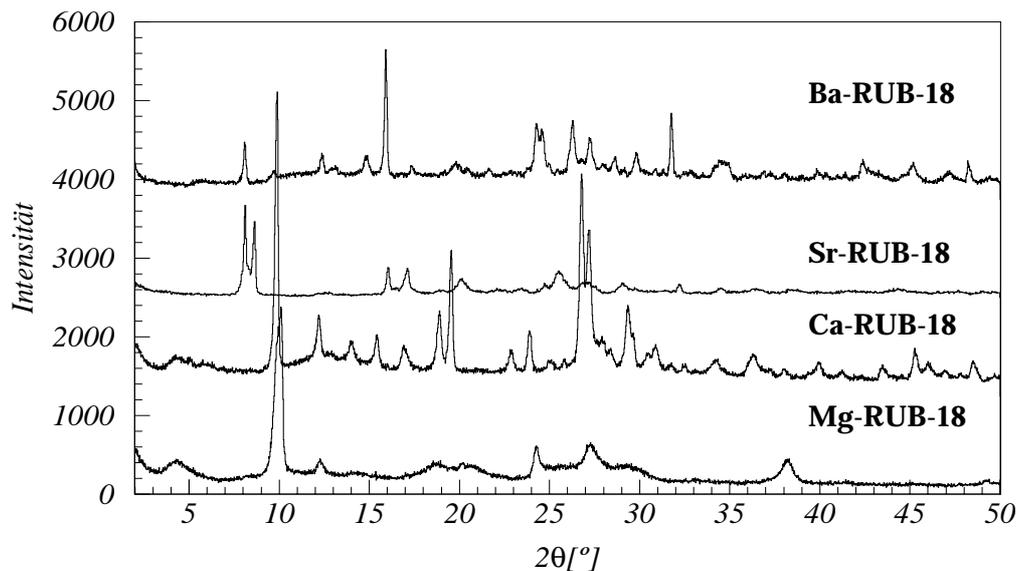


Abbildung 8.10: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der RUB-18-Formen, die Erdalkalitionen zur Ladungskompensation enthalten, gemessen in Bragg-Brentano-Geometrie.

unterscheidbar, welche der beiden Raumgruppen Ca-RUB-18 hat. Die kristallographische Einordnung des Ca-RUB-18 kann wie folgt vorgenommen werden:

Material	Raumgruppe	a, b	c
Ca-RUB-18	$P4_12_12$ bzw. $P4_32_12$	7,53	36,81

Tabelle 8.6: Raumgruppe und Gitterkonstanten des Ca-RUB-18

8.2.2 NMR-spektroskopische Untersuchung der Erd-RUB-18-Materialien

Die RUB-18-Formen, die Erdalkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten, wurden durch ^1H und ^{29}Si MASNMR untersucht.

Die Spektren der unterschiedlichen Materialien sind in Abbildung 8.11 einander gegenübergestellt. Bei den ^1H MASNMR-Spektren ist zusätzlich zum Zentralsignal die erste linke und rechte Seitenbande dargestellt, die bei einer Probenrotation von ca. 10 kHz auftritt.

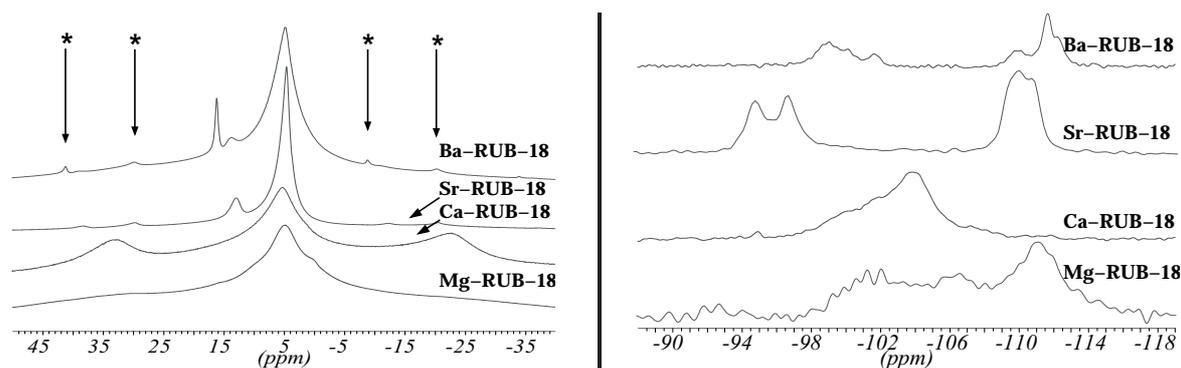


Abbildung 8.11: ^1H (links) und ^{29}Si (rechts) MAS NMR-Spektren der RUB-18-Formen, die Erdalkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten. In den ^1H MAS NMR-Spektren ist zusätzlich zum Zentralsignal die erste linke und rechte Seitenbande (*) der Signale dargestellt, die bei ca. 10 kHz Probenrotation ($\hat{=} 25$ ppm) auftritt.

Die chemische Verschiebung der Signale ist in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Material	$\delta I_{\text{Silanol}_1}$	$\delta I_{\text{Silanol}_2}$	$\delta I_{\text{H}_2\text{O}}$
Mg-RUB-18	15,7		4,91
Ca-RUB-18			5,34
Sr-RUB-18	12,94		4,62
Ba-RUB-18	13,88	16,25	4,88

Tabelle 8.7: Chemische Verschiebung der Signale im ^1H MAS NMR-Spektrum der RUB-18-Formen, die Erdalkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten.

Die ^1H MAS NMR-Spektren des Sr- und Ba-RUB-18 sind denen der RUB-18-Formen ähnlich, die Alkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten (s. Abb. 8.3). In beiden Spektren sind zusätzlich zum Wasser-Proton-Signal ein bzw. zwei Silanol-Proton-Signale zu erkennen. Offensichtlich tritt beim Einbau von Sr^{2+} und Ba^{2+} keine vollständige Deprotonierung der Silanolgruppen auf. Die quantitative Analyse der Signalintensitäten ergibt, dass beim Sr-RUB-18 ca. 70 % der Silanolgruppen beim Einbau der bivalenten Kationen deprotoniert werden, beim Ionenaustausch zum Ba-RUB-18 tritt keine merkliche Deprotonierung im Vergleich zum Na-RUB-18 auf. Aus der Tatsache, dass keine Na^+ -Ionen mehr in diesen RUB-18-Formen sind und der nur partiellen Deprotonierung ist zu schließen, dass in diesen Materialien Kation-Positionen des Na-RUB-18 unbesetzt sind. Der Grund für die unvollständige Deprotonierung ist nicht bekannt; es gelang auch nicht, eine weitere Deprotonierung der Silanolgruppen durch erhöhte Anzahl an Ionenaustauschschritten oder eine erhöhte Konzentration der Austauschlösung zu erreichen. Die Größe der Kationen ist als Begründung auszuschließen, da die Ionenradien von Sr^{2+} und Ba^{2+} noch unter dem des K^+ liegen.

Die ^1H MASNMR-Spektren des Mg- und des Ca-RUB-18 unterscheiden sich deutlich von denen der anderen RUB-18-Formen. Beim Ca-RUB-18 ist kein Signal und beim Mg-RUB-18 nur andeutungsweise ein Signal im Bereich chemischer Verschiebung zu erkennen, in dem das Signal der Silanol-Protonen (10–16 ppm) zu erwarten ist. Offensichtlich werden beim Einbau dieser beiden Kationen die Silanolgruppen der Silikatschichten vollständig bzw. fast vollständig deprotoniert. Im ^1H MASNMR-Spektrum des Mg-RUB-18 sind keine Seitenbanden zu erkennen, was als Hinweis auf eine hohe Dynamik des Wassers angesehen werden kann. Die Seitenbandintensitäten im ^1H MASNMR-Spektrum des Ca-RUB-18 sind deutlich höher als in allen anderen bislang synthetisierten RUB-18-Formen. Im ^1H MASNMR-Spektrum des Ca-RUB-18 sind noch 80 ppm ($\hat{=}$ 32 kHz) entfernt vom Zentralsignal Seitenbandintensitäten nachzuweisen. Als Grund hierfür kommen starke ^1H - ^1H -Dipolwechselwirkungen bzw. eine sehr starke Anisotropie der chemischen Verschiebung in Frage. Um einen der beiden Effekte als Grund für die starke Seitenbandintensität festzulegen, wurden ^1H MASNMR-Messungen an einer teildeutierten Ca-RUB-18-Probe durchgeführt. Im ^1H -Spektrum dieser Probe ist eine deutliche Verringerung der Seitenbandintensitäten im Vergleich zum Hauptsignal zu erkennen. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung wird durch die Deuterierung nicht beeinflusst, im Gegensatz zur ^1H - ^1H dipolaren Wechselwirkung, die durch den Verdünnungseffekt abnimmt. Die starke Verbreiterung des Signals im ^1H MASNMR-Spektrum des Ca-RUB-18 ist somit auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Protonen zurückzuführen. Um eine Linienverbreiterung in der gemessenen Stärke zu erhalten, ist ein geringer Abstand der wechselwirkenden Protonen sowie eine geringe Dynamik notwendig. Dieses lässt auf wohldefinierte Positionen der Wassermoleküle im Ca-RUB-18 schließen.

Die chemische Verschiebung der Signale im ^{29}Si MASNMR-Spektrum der Erd-RUB-18 Materialien ist in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Material	$\delta I_{Q_1^3}$	$\delta I_{Q_2^3}$	$\delta I_{Q_3^3}$	$\delta I_{Q_1^4}$	$\delta I_{Q_2^4}$	$\delta I_{Q_3^4}$	$I_{Q^3} : I_{Q^4}$
Mg-RUB-18	-101,18	-106,22		-111,07			?
Ca-RUB-18	-100,02	-101,73		-103,89			?
Sr-RUB-18	-94,76	-96,69		-109,85	-110,73		1,03 : 1
Ba-RUB-18	-98,92	-100,17	-101,66	-109,93	-111,65	-112,35	1 : 1,00

Tabelle 8.8: Chemische Verschiebung der Signale im ^{29}Si MASNMR-Spektrum der RUB-18-Formen, die Erdalkali-Kationen zum Ladungsausgleich enthalten.

Beim Sr- und Ba-RUB-18 sind jeweils mehrere Q^3 - und Q^4 -Signale aufzulösen, was auf eine im Vergleich zum Na-RUB-18 niedrigere Symmetrie der Struktur dieser Materialien hindeutet. Die Verringerung der Raumgruppensymmetrie ist im Einklang mit der Teilbesetzung der Kationplätze. Die Si-Atome haben durch die Teilbesetzung unterschiedliche chemische Umgebungen. Das Verhältnis von Q^3 - zu Q^4 -Positionen in den Kristallen hat sich nicht geändert.

Die Signale im ^{29}Si MASNMR-Spektrum des Mg-RUB-18 sind sehr breit, was auf eine

geringe Nahordnung hindeutet. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Beobachtung weniger, breiter Reflexe im Pulverdiffraktogramm (s. Abb. 8.10) des Materials. Das Signal bei ca. -101 ppm ist als Q^3 -Signal und das bei ca. -111 ppm als Q^4 -Signal anzusehen. Das Signal bei -106 ppm konnte bislang nicht eindeutig zugeordnet werden. Eine Änderung in dem Verhältnis zwischen Q^3 - und Q^4 -Positionen beim Ionenaustausch kann daher nicht ausgeschlossen werden. Noch deutlich komplizierter ist das ^{29}Si -Spektrum des Ca-RUB-18. Im Bereich chemischer Verschiebungen, in dem üblicherweise die Signale von Q^4 Si-Atomen bei den Materialien der RUB-18-Familie gemessen wurden, ist kein Signal zu erkennen. Diese Beobachtung wurde durch CP MAS-Untersuchungen bestätigt. Aufgrund der vergleichsweise milden Bedingungen bei dem Ionenaustausch zum Ca-RUB-18 ist nicht anzunehmen, dass sich das $Q^3 : Q^4$ Verhältnis stark im Vergleich zum Na-RUB-18 geändert hat. Eher ist die Beobachtung dahingehend zu deuten, dass die Silikatschichten im Ca-RUB-18 erhalten bleiben, sich die Q^4 Si-Atome jedoch in einer ungewöhnlichen Umgebung befinden. Zu erklären ist eine solch starke Verschiebung des Signals durch eine starke Verzerrung der Koordinationstetraeder der Si-Atome [20]. Der Versuch, eine Unterteilung der Signale in Q^3 - und Q^4 -Positionen vorzunehmen, ist bislang nicht geglückt. Wenngleich die Kristallstruktur des Ca-RUB-18 noch nicht gelöst ist, so weisen die NMR-Untersuchungen des Materials darauf hin, dass bei diesem Material eine ungemein interessante Neuordnung von Kationen und Wassermolekülen in den Zwischenschichtbereichen vorliegt, die sich weiter zu untersuchen lohnt.

8.3 Austausch des Na^+ gegen Tetraalkylammonium-Kationen

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, wie gut sich Metallkationen gegen Na^+ in die Zwischenschichtbereiche des RUB-18 einbauen lassen. Die Größe des Zwischenschichtbereichs, des Abstand zweier Silikatschichten, war dabei bei allen ionenausgetauschten Materialien leicht kleiner als beim Na-RUB-18. Na-RUB-18 ist aufgrund der sehr großen inneren Oberfläche ein ideales Material für katalytische Nutzung, jedoch mit dem Problem, dass im Na-RUB-18 die innere Oberfläche nicht für externe Moleküle zugänglich ist. Im Hinblick auf ein mögliches Pillaring [2] oder für den Einbau katalytisch wirksamer Zentren in die RUB-18-Kristalle ist eine Aufweitung der Zwischenschichtbereiche notwendig.

Um dieses zu erreichen wurde versucht, das Na^+ des Na-RUB-18 gegen Tetraalkylammonium-Kationen mit Alkylkettenlängen zwischen Methyl- und Propylgruppen auszutauschen. Diese Kationen haben einen deutlich größeren Ionenradius als die in den vorherigen Abschnitten besprochenen Metallkationen (s. Tab. 8.9). Im Fall von Ethyl- und Propyl-Seitenketten sind die eingesetzten Ionen sogar größer als das freie Volumen in den Zwischenschichtbereichen des Na-RUB-18 mit 7,51 Å in *c*-Richtung und 4,57 Å senkrecht dazu.

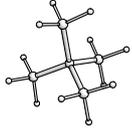
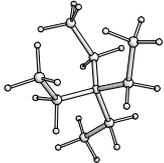
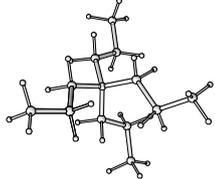
Kation	Molekülstruktur	Ionenradius [Å]
Na^+		1,02
$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$		2,76
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$		$3,37 \times 3,72^3$
$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$		3,78

Tabelle 8.9: Gegenüberstellung der Größe von zum Ionenaustausch verwendeten Tetraalkylammonium-Kationen und Na^+ . Der Ionenradius von Na^+ wurde [62] entnommen, die Ionenradien der anderen Kationen wurden aus den Bindungslängen, -winkeln und Atomradien berechnet. Vor der Berechnung wurden die Molekülgeometrien durch Kraftfeld-Geometrie-Optimierungsrechnungen mit dem Programm *InsightII* relaxiert.

Der Ionenaustausch wurde in 6–7 Austauschzyklen nach der zu Beginn des Kapitels beschriebenen Methode durchgeführt. Es wurden hierzu die folgenden Lösungen verwendet:

RUB-18-Form	Kation	Salz	Konz. der Lösung [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
$\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$	0,1
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ -RUB-18	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$	0,1
$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ -RUB-18	$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$	$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH}$	0,1

Der Austauschgrad der Produkte wurde durch ^{23}Na MAS NMR kontrolliert. Der Gehalt an molekularem Wasser in den ionenausgetauschten Formen wurde durch ^1H MAS NMR

³Die Form des Kations weicht in seiner energiegunstigsten Konformation deutlich von einer Kugel ab. Daher werden die beiden Hauptachsenlängen des Ellipsoids angegeben.

RUB-18-Form	Na-Gehalt [%]
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-RUB-18}$	49,6
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{-RUB-18}$	>99,9
$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{-RUB-18}$	>99,9

Tabelle 8.10: Na^+ -Gehalt der Materialien nach den Ionenaustausch mit Tetraalkylammonium-Kationen.

bestimmt.

In Tabelle 8.10 ist der Na-Gehalt der ionenausgetauschten Materialien im Vergleich zum Na-RUB-18 angegeben. Es ist zu erkennen, dass $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ und $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ nicht zufriedenstellend in den Kristall eingebaut wurden. Offensichtlich lassen sich derart große globuläre Ionen mit der verwendeten Methode nicht in die Zwischenschichtbereiche des RUB-18 einbauen. Im weiteren wird nur noch das $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-RUB-18}$ betrachtet.

$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ besetzt beim Ionenaustausch ca. 50 % der Na^+ -Positionen. Dieses legt die Vermutung nahe, dass im $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-RUB-18}$ geordnet jeder zweite Kationplatz von $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ besetzt ist. Diese Vermutung lässt sich direkt durch eine einfache Überlegung plausibel machen: Der kürzeste Abstand zweier Na^+ -Kationen im Na-RUB-18 ist 3,76 Å. Die Aufweitung der Zwischenschichtbereiche kann nur in *c*-Richtung nicht jedoch in *a*- oder *b*-Richtung erfolgen. Bei einem Ionenradius des $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ von 2,76 Å ist es daher selbst bei einer Gitteraufweitung unwahrscheinlich, dass zwei benachbarte Na^+ -Positionen durch $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ besetzt werden. Durchaus möglich ist jedoch eine abwechselnde Besetzung der Positionen durch $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ und Na^+ . Die Summe der Ionenradien zweier benachbarter Kationen ist dann 3,78 Å. Im weiteren Verlauf des Abschnitts werden diffraktometrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen vorgestellt, die diese Annahme stützen.

Die Berechnung des Wassergehalts des $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-RUB-18}$ ist nicht so geradlinig möglich, wie bei den bislang besprochenen Materialien. In dem ^1H MASNMR-Spektrum des $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-RUB-18}$ (s. Abb. 8.13) ist es nicht möglich, die Protonensignale des Wassers von denen der Protonen am Tetramethylammonium zu trennen. Daher wurde von der gemessenen Intensität des Signals der Wasser-Protonen die Intensität subtrahiert, die von den Protonen $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ beigesteuert wird. Hierbei wurde ein Ionenaustauschgrad von 0,5 angenommen:

$$\begin{aligned} I'_0 &= I_0 - N_H \cdot P_{\text{Austausch}} \cdot N_{\text{Na}} \\ &= I_0 - 12 \cdot 0,5 \cdot 8 \end{aligned} \quad (8.1)$$

mit

$$\begin{aligned} I_0, I'_0 &\hat{=} \text{gemessene und korrigierte Signalintensität} \\ N_H &\hat{=} \text{Anzahl der Protonen pro Ion} \\ P_{\text{Austausch}} &\hat{=} \text{Austauschgrad} \\ N_{\text{Na}} &\hat{=} \text{Anzahl an Kation-Plätzen pro Elementarzelle} \end{aligned}$$

Die Anzahl der Wassermoleküle pro Elementarzelle wurde unter Verwendung von I'_0 berechnet:

Material	Wassermoleküle pro Elementarzelle (mittels ^1H MAS NMR)
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-RUB-18}$	$23,02 \pm 0,5$

Tabelle 8.11: Anzahl der Wassermoleküle in der Elementarzelle des $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-RUB-18}$

Die Anzahl der Wassermoleküle pro Elementarzelle ist beim $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-RUB-18}$ im Vergleich zum Na-RUB-18 um ca. ein Viertel reduziert. Dieses ist aufgrund der im Vergleich zum Na^+ deutlich größeren $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Kationen nicht verwunderlich. Die Abnahme des Kristallwassers lässt sich z.B. dadurch erklären, dass zwar die vollständige Koordination der Na^+ -Kationen im $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-RUB-18}$ erhalten bleibt, für die $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Kationen jedoch die apikale Koordination wegfällt. Diese Annahme ist in Einklang mit der symmetrischen Koordination der Na^+ -Kationen im $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-RUB-18}$, die im ^{23}Na MAS NMR-Spektrum des Materials zu erkennen ist.

8.3.1 Beugungsanalytik des $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-RUB-18}$

$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-RUB-18}$ wurde durch Röntgen-Pulverdiffraktion in Bragg-Brentano-Geometrie untersucht.

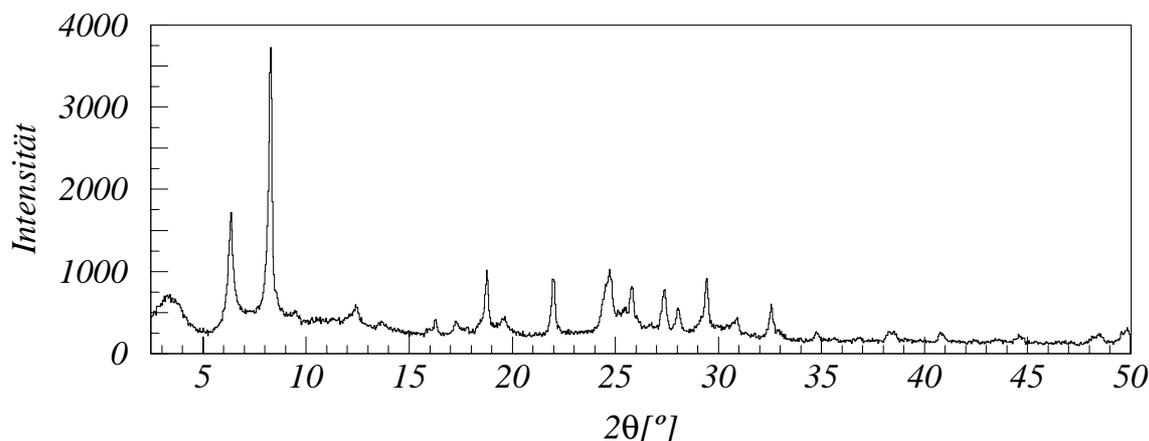


Abbildung 8.12: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-RUB-18}$, gemessen in Bragg-Brentano-Geometrie.

Das Diffraktogramm ist in Abbildung 8.12 dargestellt. Bislang konnten die Reflexe im Diffraktogramm des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 nicht eindeutig indiziert werden, ggf. aus dem Grund, weil beim Ionenaustausch noch ein Nebenprodukt gebildet wird. Eine Bestimmung der Gitterkonstanten des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 war jedoch anhand eindeutig indizierbarer ($h00$)- und ($00l$)-Reflexe möglich:

Material	Raumgruppe	a, b	c
$\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18	???	14,94	43,31

Tabelle 8.12: Raumgruppe und Gitterkonstanten des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18.

Die Gitterparameter in a, b -Richtung sind etwa doppelt so groß wie bei den anderen RUB-18-Formen. Diese Beobachtung ist im Einklang mit dem 50%igen Austausch der Na^+ -Kationen gegen $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 und der daraus angestellten Überlegung über eine abwechselnde Besetzung der Kationplätze durch Na^+ und $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$.

8.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchung des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18

$\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 wurde durch ^1H , ^{23}Na und ^{29}Si MAS NMR sowie ^1H - ^{13}C CP MAS-Spektroskopie untersucht. Die Spektren sind in den Abbildungen 8.13 bis 8.16 dargestellt. Bei dem ^1H MAS NMR-Spektrum ist zusätzlich zum Zentralsignal die erste linke und rechte Seitenbande dargestellt, die bei ca. 10 kHz Probenrotation auftritt.

Im ^1H MAS NMR-Spektrum ist es, wie bereits erwähnt, nicht möglich, die Signale der Wasser-Protonen von dem Signal der Protonen des Tetramethylammoniums zu trennen. Beide Gruppen werden daher in der folgenden Tabelle zusammen als „Wasser-Protonen“

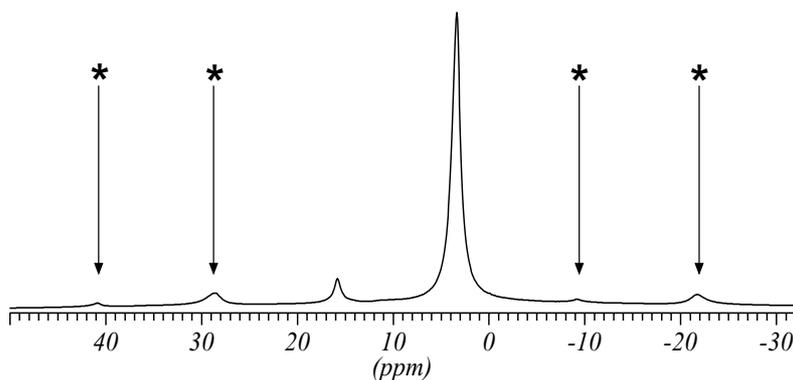
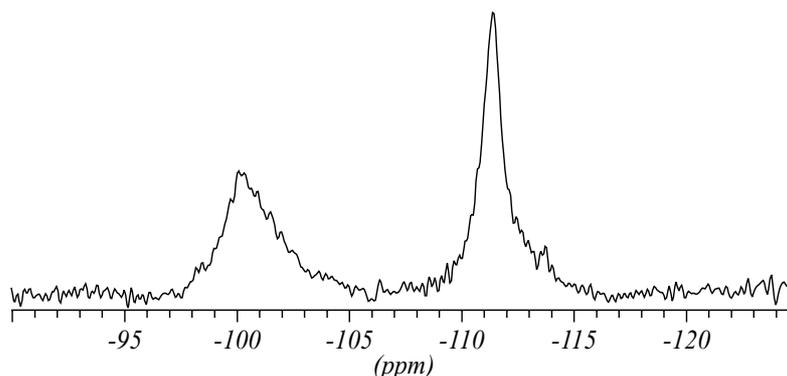


Abbildung 8.13: ^1H MAS NMR-Spektrum des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18. Neben dem Zentralsignal ist die erste linke und rechte Seitenbande dargestellt, die bei einer Probenrotation von ca. 10 kHz ($\hat{=}$ 25 ppm) auftritt.

Abbildung 8.14: ^{29}Si MAS NMR-Spektrum des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18.

behandelt. Die Signale im ^1H MAS NMR-Spektrum werden bei den folgenden chemischen Verschiebungen gemessen:

Material	$\delta I_{\text{Silanol}_1}$	$\delta I_{\text{Silanol}_2}$	δI_{Wasser}
$\text{N}(\text{CH}_3)_4$-RUB-18	10,00	15,79	3,36

Tabelle 8.13: Chemische Verschiebung der Signale im ^1H MAS NMR-Spektrum des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18

Auffallend ist die geringe Halbwertsbreite des Signals der Wasser- und $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Protonen. Dieses ist zum einen ein Hinweis auf die regelmäßige Umgebung beider Protonspezies im Kristall. Zum anderen ist anzunehmen, dass die $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Kationen, oder zumindest die CH_3 -Endgruppen, frei rotieren. Anderenfalls müsste das Signal durch die homonukleare dipolare Kopplung zwischen den vielen, nahe beieinanderliegenden Protonen der Methylgruppen stark verbreitert sein. Quasielastische Neutronen-Streuung an dem Material weist unabhängig auf eine Dynamik der Methylgruppen des Tetramethylammoniums bei Raumtemperatur hin. Das Signal bei 15,79 ppm gehört zu den Protonen der Silanolgruppen.

Im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 werden Signale bei den folgenden chemischen Verschiebungen gemessen:

Material	δI_{Q^3}	δI_{Q^4}	$I_{Q^3} : I_{Q^4}$
$\text{N}(\text{CH}_3)_4$-RUB-18	-100,1	-111,4	1 : 1,05

Tabelle 8.14: Chemische Verschiebung der Signale im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18

Das Verhältnis der Intensität des Q^3 - zum Q^4 -Signal ist damit verträglich, dass die Si-

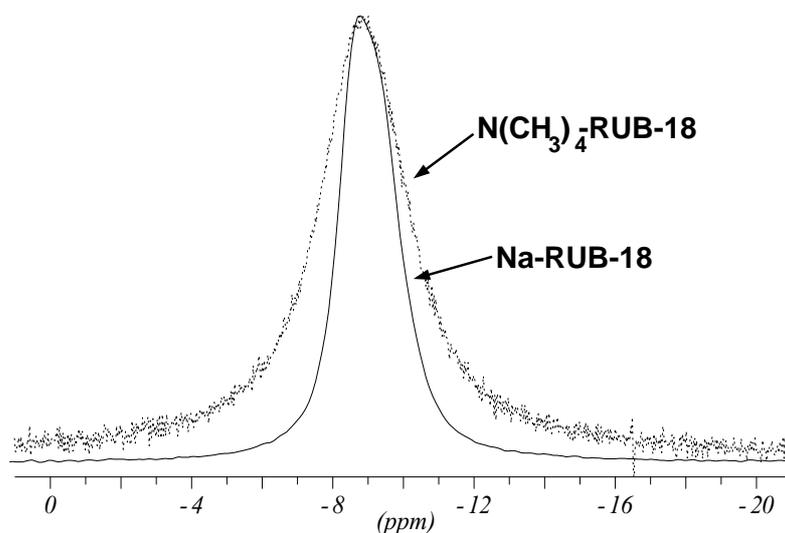


Abbildung 8.15: Überlagerung der ^{23}Na MAS NMR-Spektren des Na-RUB-18 (**geschlossene Kurve**) und des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 (**gepunktete Kurve**).

likatschichten beim Ionenaustausch unverändert bleiben. Die leichte Abweichung ist auf Ungenauigkeiten bei der Linienanpassung sowie auf eine unterschiedliche Relaxationszeit der Si-Kerne der beiden unterschiedlichen Positionen zurückzuführen.

Die beiden Signale im ^{29}Si -Spektrum des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 sind asymmetrisch und im Vergleich zum ^{29}Si MAS NMR-Spektrum des Na-RUB-18 verbreitert. Dieses weist auf eine unregelmäßigere Nahordnung des Materials aus Sicht der Si-Atome hin.

In Abbildung 8.15 ist das ^{23}Na -Spektrum des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 dem des Na-RUB-18 gegenübergestellt. Zum besseren Vergleich der Signalbreiten ist in dieser Abbildung die relative Intensität der Signale aufgetragen. Die Breite des Signals im ^{23}Na -Spektrum des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 ist um einen Faktor 1,6 gegenüber dem des Na-RUB-18 erhöht. Dieses deutet darauf hin, dass die Koordination des Na^+ im $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 immer noch weitgehend symmetrisch ist. Die Verbreiterung des Signals lässt sich als Folge einer leichten Störung der Symmetrie deuten.

Das ^{13}C -Spektrum des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 ist in Abbildung 8.16 dargestellt. Es ist ein einzelnes, schmales Signal zu erkennen. Die Kohlenstoffatome des Tetramethylammoniums besetzen im $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 also chemisch nicht unterscheidbare Umgebungen. Die geringe Halbwertsbreite des Signals deutet auf eine nur schwache Änderung dieser Umgebung innerhalb des Kristalls hin. Bei einer chemischen Verschiebung von 57 ppm ist ein schwacher Fuß des Signals zu erkennen. Möglicherweise gehören die Kationen, die zu diesem Signal führen, zu der in geringem Umfang vorhandenen Nebenphase, die bereits anhand des Diffraktogramms des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 möglich erschien.

Zusammenfassend ist festzustellen: $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 ist ein interessantes, neuartiges Material, dass in den Zwischenschichtbereichen eine abwechselnde Besetzung der Kationplätze durch Na^+ und $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ hat. Wenngleich das ursprüngliche Ziel einer Aufweitung der Zwischenschichtbereiche nicht geglückt ist, so scheint es doch wert, sich weiterhin mit der Struktur und Dynamik des Tetramethylammonium und des Wassers in den Zwischen-

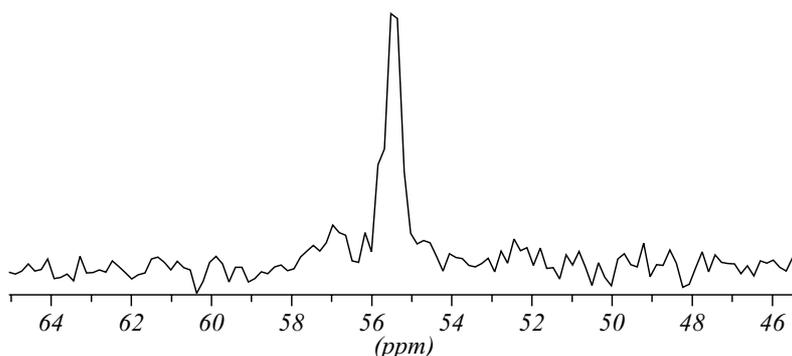


Abbildung 8.16: ^{13}C MAS NMR-Spektrum des $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18

schichtbereichen bei diesem Material zu beschäftigen.

8.4 Austausch des Na^+ gegen Protonen

Ein besonderes, von den anderen RUB-18-Formen abweichendes Material entsteht, wenn Na-RUB-18 mit Säuren umgesetzt wird. Wie in Kapitel 9 gezeigt wird, besteht das durch diesen Ionenaustausch synthetisierte Material H-RUB-18 nur aus den Silikatschichten des RUB-18; Wassermoleküle und Kationen werden bei dem Ionenaustausch komplett aus den Zwischenschichtbereichen verdrängt. Hierdurch ändert sich maßgeblich die Struktur des Materials sowie das chemische Verhalten der Zwischenschichtbereiche von einer hydrophilen hin zu einer hydrophoben Oberfläche. Die spezifischen Eigenschaften des H-RUB-18 haben dazu geführt, dass das Material bislang schon als Material für zahlreiche technische Prozesse getestet wird [2].

Es wurde in dieser Arbeit untersucht, inwieweit der Einsatz unterschiedlicher Säuren beim Ionenaustausch Einfluss auf das synthetisierte Material hat. Abweichend von dem zu Beginn des Kapitels beschriebenen Verfahren zum Ionenaustausch wurden z.T. andere Austauschmethoden unter der Zielstellung eingesetzt, direkt beim Ionenaustausch eine Kondensation der Silikatschichten zu erreichen. Dieses erschien möglich, da beim Eintausch von Protonen die partiell deprotonierten Silanolgruppen des Na-RUB-18 reprotoniert werden und sich beim H-RUB-18 somit nicht mehr grundsätzlich abstoßen. Zudem ist durch die einander gegenüberliegenden Silanolgruppen im Na-RUB-18 eine Kondensation der Schichten ohne große strukturelle Änderung möglich.

Folgende Austauschmethoden wurden zur Synthese des H-RUB-18 eingesetzt:

1. Benutzte Chemikalie: 0,5 N Zitronensäure-Lösung
Methodik: Wie zu Beginn des Kapitels beschrieben
2. Benutzte Chemikalie: 0,1 N HCl-Lösung
Methodik: Wie zu Beginn des Kapitels beschrieben

3. Benutzte Chemikalie: 0,1 N H₂SO₄-Lösung
Methodik: Wie zu Beginn des Kapitels beschrieben
4. Benutzte Chemikalie: 0,6 N H₂SO₄-Lösung
Methodik: Die Trockensubstanz Na-RUB-18 wird einmalig mit der Säure aufgeschlämmt und über 5 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Das Gemisch wird danach mit H₂O verdünnt, der Feststoff abgetrennt und getrocknet.
5. Benutzte Chemikalie: 0,1 N HCl-Lösung
Methodik: Wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, jedoch findet die Umsetzung bei 100 °C unter Rückfluss statt.

Der Austauschgrad der Materialien wurde durch ²³Na MAS NMR und chemische Analytik mittels AAS kontrolliert. Der Gesamtwassergehalt der Materialien wurde durch Karl-Fischer-Titration und thermogravimetrische Untersuchungen (s. Abb. 8.28) bestimmt.

Der Austauschgrad aller Proben lag zwischen 96,3 und 98,0 %. Der Wassergehalt der Proben wurde zu 6,3–6,5 Gew.% bestimmt. In der TG-Untersuchung tritt bei Temperaturen unterhalb von 250 °C kein Massenverlust auf (s. Abb. 8.28), es ist daher davon auszugehen, dass in den Zwischenschichtbereichen des H-RUB-18 kein molekulares Wasser vorliegt. Die gemessene Wassermenge des Materials wird einzig durch Kondensation von Silanolgruppen freigesetzt. Diese Annahme wird, was durch die Strukturbestimmung des Materials gestützt (s. Kap. 9). Bei einer vollständigen Kondensation der Silanolgruppen werden 7 Gew.% Wasser freigesetzt. Der gemessene Wassergehalt ist unter der Berücksichtigung, dass es unwahrscheinlich ist, dass sämtliche Silanolgruppen des Kristalls kondensieren, in Einklang mit der Erwartung.

8.4.1 Beugungsanalytische Untersuchung des H-RUB-18

Die Produkte, die nach den unterschiedlichen Austauschmethoden erhalten wurden, wurden durch Röntgen-Pulverdiffraktion in Bragg-Brentano-Geometrie untersucht.

Die Diffraktogramme sind in Abbildung 8.17 dargestellt. H-RUB-18-X bezeichnet dabei die Probe, die nach der Austauschmethode X synthetisiert wurde. Diese Bezeichnung wird im Folgenden beibehalten. In den Diffraktogrammen der Materialien sind wenige, breite, großteils asymmetrische Reflexe zu erkennen. Dieses deutet auf eine starke Fehlordnung hin. Die meisten Diffraktogramme lassen sich nur unter der Annahme indizieren, dass bei der Synthese ein Gemisch zweier Phasen des H-RUB-18 entsteht. Die erste Phase α -H-RUB-18 hat ihre Hauptreflexlagen bei 11,96, 19,19 und 24,16° 2 Θ . Die Hauptreflexlagen der zweiten Phase β -H-RUB-18 liegen bei 13,39° 2 Θ und 25,87° 2 Θ . Die kristallographische Einordnung der beiden Phasen kann unter der Berücksichtigung systematischer Auslöschungen wie folgt vorgenommen werden:

Material	α -H-RUB-18	β -H-RUB-18
Raumgruppe	<i>I</i> 4 ₁ / <i>amd</i>	—
<i>a</i> , <i>b</i> [Å]	7,383(5)	7,40(5)
<i>c</i> [Å]	29,76(3)	26,0(1)

Tabelle 8.15: Raumgruppe und Gitterkonstanten der α - und β -Phase des H-RUB-18

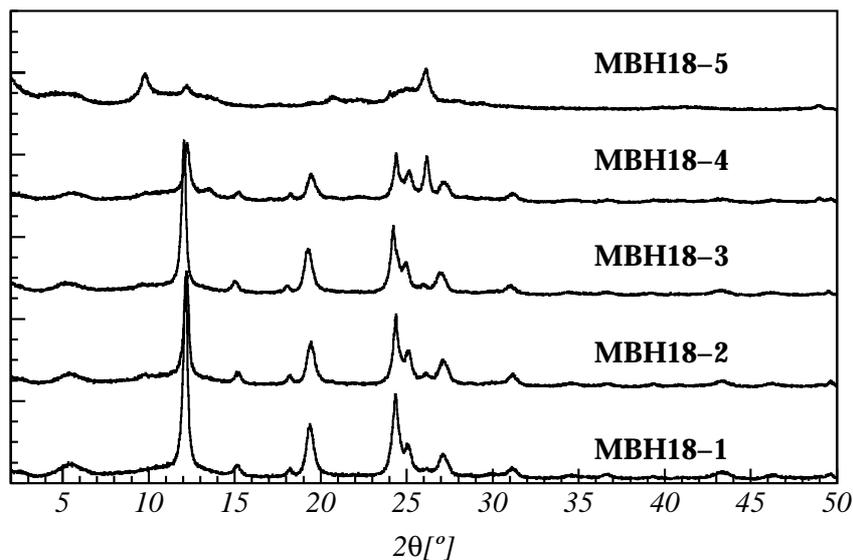


Abbildung 8.17: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Proben des H-RUB-18, die auf unterschiedlichen Synthesewegen erzeugt wurden, gemessen in Bragg-Brentano-Geometrie. H-RUB-18-X bezeichnet eine Probe, die nach der Methode Nr. X synthetisiert wurde. Die meisten Diffraktogramme lassen sich nur unter der Annahme indizieren, dass bei der Synthese ein Gemisch zweier Phasen mit den Hauptreflexlagen bei $11,96^\circ$, $19,19^\circ$ und $24,16^\circ$ 2Θ bzw. $13,39^\circ$ und $25,87^\circ$ 2Θ erzeugt wird. Bei der Probe H-RUB-18-5 ist ein Reflex bei $9,8^\circ$ 2Θ zu erkennen, der auf ein Nebenprodukt hindeutet.

Die β -Phase des H-RUB-18 ließ sich nicht erfolgreich in einer Raumgruppe indizieren. Anhand der gut aufgelösten ($h00$)- und ($00l$)-Reflexe war es jedoch möglich, zumindest die Gitterkonstanten der Phase zu bestimmen.

Bei der Umsetzung des Na-RUB-18 mit Zitronensäure wird nahezu reines α -H-RUB-18 erhalten. Bei der Umsetzung mit den anderen verdünnten Säuren bei Raumtemperatur entsteht ein geringer Anteil β -H-RUB-18 als Nebenprodukt, was am Auftreten der Reflexe bei $13,4^\circ$ 2Θ und $25,9^\circ$ 2Θ zu erkennen ist. Die Art der verwendeten Säure übt dabei keinen nachweisbaren Effekt aus. Die Umsetzung bei 100°C zerstört offensichtlich stark die kristalline Struktur des Materials. Im zugehörigen Diffraktogramm treten nur wenige, großteils extrem breite Reflexe auf. Abgesehen von einem zusätzlichen Reflex bei $9,9^\circ$ 2Θ , der im Diffraktogramm keines anderen Produktes zu erkennen ist, lassen sich die Reflexe des H-RUB-18-5 dem β -H-RUB-18 zuordnen. Der zusätzliche Reflex deutet auf ein Nebenprodukt hin, das bei dieser Art der Umsetzung entsteht. Dieses wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Anhand der unterschiedlich hohen Anteile von α - und β -H-RUB-18, die in den Diffrak-

togrammen zu erkennen sind, ist davon auszugehen, dass die Umsetzungsbedingungen Einfluss auf die entstehende Phasenzusammensetzung haben.

8.4.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen des H-RUB-18

Die H-RUB-18 Produkte, die auf den unterschiedlichen Synthesewegen erhalten werden, wurden durch ^1H und ^{29}Si MAS NMR untersucht.

Die Spektren der Materialien sind in Abbildung 8.18 einander gegenübergestellt. Im ^1H MAS NMR-Spektrum sind breite, einander überlappende Signale bei chemischen Verschiebungen zwischen 3,8 ppm und 9,7 ppm zu erkennen. Die Spektren unterscheiden sich grundsätzlich von denen der zuvor besprochenen RUB-18-Formen. Weder das für die anderen RUB-18-Formen typische Signal im Bereich von ca. 15 ppm, noch das dominierende Signal bei ca. 4 ppm liegen in diesem Spektrum vor. Die Unterschiede lassen sich wie folgt erklären: Durch den Austausch mit Protonen wird die starke Wasserstoffbrücke gelöst, die zu dem Signal bei 16 ppm chemischer Verschiebung führt. In der Struktur des H-RUB-18 befinden sich keine Wassermoleküle oder Kationen in den Zwischenschichtbereichen (s. Kap. 9), insofern fehlt das typische 4 ppm-Signal. Die Signale im ^1H MAS NMR-Spektrum der H-RUB-18 Proben stammen ausschließlich von den Protonen der Silanolgruppen an den Silikatschichten. Anhand der breiten Signale ist auf chemisch uneinheitliche Umgebungen zu schließen.

In Abhängigkeit von der gewählten Synthesemethode treten die Signale in sich ändernden Intensitätsverhältnissen auf. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Diffraktions-

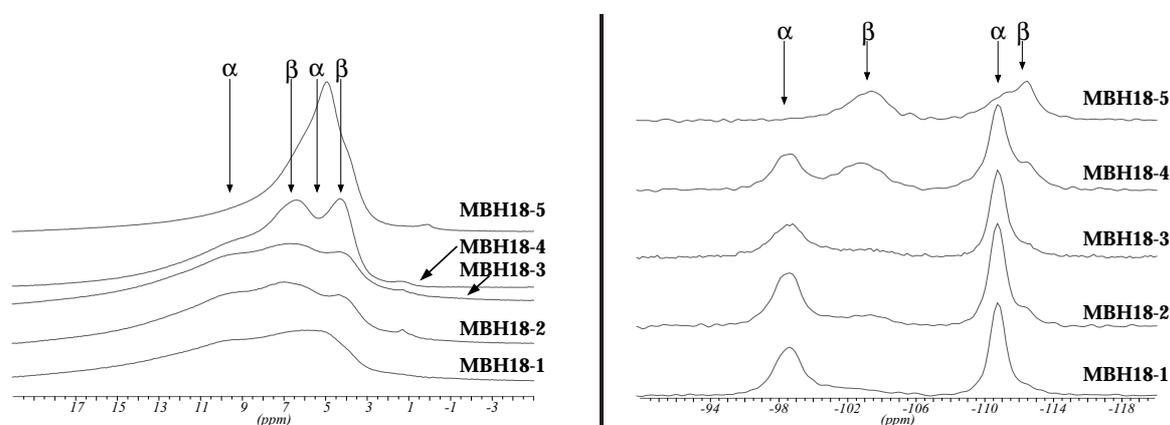


Abbildung 8.18: ^1H (links) und ^{29}Si (rechts) MAS NMR-Spektren der H-RUB-18 Proben, die nach den unterschiedlichen Austauschmethoden erzeugt wurden. In den ^1H MAS NMR-Spektren sind breite, einander stark überlappende Signale zu erkennen. Auffallend ist die im Vergleich geringere Linienbreite der Signale des β -H-RUB-18 in den Proben. In den ^{29}Si MAS NMR-Spektren der Materialien sind insgesamt vier Signale zu erkennen. Die Signale bei -98,6 ppm bzw. -110,7 ppm sind dem α -H-RUB-18, Signale bei -103,4 ppm bzw. -112,5 ppm dem β -H-RUB-18 zuzuordnen.

untersuchungen können die vier Signale folgendermaßen den beiden H-RUB-18-Phasen zugeordnet werden:

Material	α -H-RUB-18	β -H-RUB-18
1. Signal [ppm]	5,4	4,3
2. Signal [ppm]	9,6	6,4

Tabelle 8.16: Chemische Verschiebung der Signale im ^1H MASNMR-Spektrum der α - und β -Phase des H-RUB-18.

Das dominante Signal in der H-RUB-18-5 Probe bei 4,9 ppm tritt bei keiner der anderen Proben auf. Es ist der Nebenphase zuzurechnen, die bereits in den Diffraktionsuntersuchungen entdeckt wurde.

Die chemische Verschiebung der Signale im ^1H MASNMR-Spektrum des α -H-RUB-18 weist auf eine vergleichsweise geringe Abschirmung der Protonen hin, was als Ausbildung starker Wasserstoffbrücken zu werten ist. Die Linienbreite der Signale ist allgemein sehr groß. Dieses lässt auf wenig gut definierte Umgebungen der Protonen im H-RUB-18 schließen.

Die Signale im ^1H MASNMR-Spektrum des β -H-RUB-18 haben eine kleinere chemische Verschiebung als die des α -H-RUB-18, zudem ist die Linienbreite deutlich verringert. Zusammen mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen (s. Abschn. 8.4.5) können diese Beobachtungen dadurch erklärt werden, dass im β -H-RUB-18 zwei chemisch genauer definierte Proton-Positionen an den Silanolgruppen existieren; die Protonen im β -H-RUB-18 bilden nur schwache Wasserstoffbrücken aus.

In den ^{29}Si -Spektren (s. Abb. 8.18/rechts) sind insgesamt vier Signalpositionen zu erkennen. Die Signale zwischen -95 ppm und -106 ppm stammen von den Q^3 Si-Positionen des H-RUB-18, die Signale zwischen -108 ppm und -114 ppm von den Q^4 Si-Positionen. Aus der Intensität der Signale bei den unterschiedlichen Proben kann die folgende Zuordnung zu den beiden Phasen des H-RUB-18 getroffen werden:

Material	Q^3 -Signal [ppm]	Q^4 -Signal [ppm]	$I_{Q^3} : I_{Q^4}$
α -H-RUB-18	-98,6	-110,7	1,01 : 1
β -H-RUB-18	-103,4	-112,5	1 : 1,05

Tabelle 8.17: Chemische Verschiebung der Signale im ^{29}Si MASNMR-Spektrum der α - und β -Phase des H-RUB-18.

Das Intensitätsverhältnis der Signale der Q^3 Si-Atome und der der Q^4 Si-Atome beträgt in beiden Phasen ca. 1 : 1. Der Aufbau der Silikatschichten hat sich somit wahrscheinlich beim Ionenaustausch nicht geändert. Insbesondere ist eine partielle Kondensation der Schichten auszuschließen. In diesem Fall wäre eine deutliche Erhöhung des Q^4 -Signals bei gleichzeitiger Verringerung des Q^3 -Signals zu erwarten.

8.4.3 Weiterführende Untersuchungen am H-RUB-18

Trennung der Phasen des α -H-RUB-18 und β -H-RUB-18 aus einem Gemisch:

Anhand der parallelen Synthese von α - und β -H-RUB-18 bei dem Ionenaustausch des Na-RUB-18 stellt sich die Frage: Werden beide Phasen nebeneinander in einem Kristall gebildet oder existieren nebeneinander Kristalle mit reinem α -H-RUB-18 bzw. β -H-RUB-18?

Um dieses zu klären, wurde versucht, die beiden Phasen des H-RUB-18 aus einem Gemisch zu trennen. Dabei wurde davon ausgegangen, dass aufgrund des geringeren Zellvolumens bei gleicher chemischer Zusammensetzung die Dichte des β -H-RUB-18 um ca. 14 % über der des α -H-RUB-18 liegt. Beide Phasen sollten sich also durch Sedimentation trennen lassen, wenn sie als getrennte Kristalle vorliegen.

Zur Klärung des Sachverhalts wurde ein Gemisch aus α - und β -H-RUB-18 gemörsert; danach wurden mehrfach die folgenden Schritte durchgeführt:

1. Suspension des Feststoffs in Ethanol
2. Sedimentation des Gemisches über 5 min
3. Vorsichtiges Abgießen von 50 % der Flüssigkeit

Die abgegossenen Flüssigkeiten wurden gesammelt. Der suspendierte Feststoffanteil beider Teilproben wurde durch Zentrifugation abgetrennt und bei 40 °C getrocknet. Das Material des Überstandes und das des Bodensatzes wurden durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie in Bragg-Brentano-Geometrie untersucht.

Die Diffraktogramme beider Teilproben sind in Abbildung 8.19 einander gegenübergestellt. Zwischen beiden Diffraktogrammen ist kein Unterschied festzustellen. Daraus kann geschlossen werden, dass die beiden Phasen des H-RUB-18 nicht als getrennte Kristalle vorliegen, sondern innerhalb eines H-RUB-18-Kristalls Kristallite unterschiedlicher Phase gebildet werden.

Dokumentation des Austauschprozesses:

Was passiert bei dem Ionenaustausch von Na-RUB-18 zum β -H-RUB-18? Werden die Silanolgruppen gleichmäßig protoniert? Werden nacheinander einzelne Bereiche in H-RUB-18 umgewandelt, während andere noch als Na-RUB-18 zurückbleiben? Treten bei der Umwandlung Zwischenprodukte auf?

Um diese Fragen zu beantworten und um die Experimente zu bewerten, bei denen NH_4^+ -Ionen zum Ionenaustausch des Na-RUB-18 eingesetzt wurden (s. Abschn. 8.4.4), wurde der Austauschprozess vom Na-RUB-18 zum H-RUB-18 untersucht.

Die Proben für die Untersuchung wurden aus Na-RUB-18 nach der zu Beginn des Kapitels beschriebenen Methode unter Verwendung von 0,038 N bzw. 0,0076 N HCl-Lösung synthetisiert. Nach jedem Austauschschritt wurde eine Teilprobe entnommen. Die Teilproben wurden durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie und ^1H bzw. ^{29}Si MASNMR untersucht.

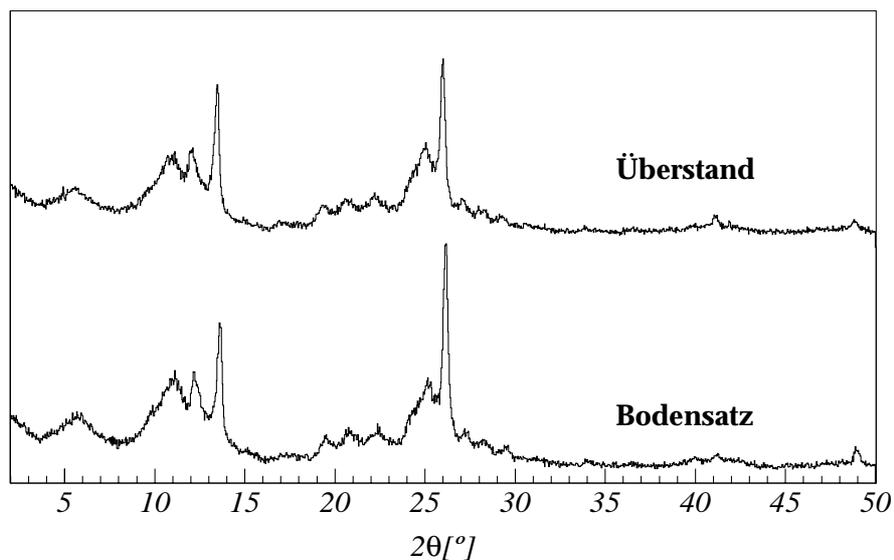


Abbildung 8.19: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der beiden Teilproben, die bei dem Versuch erhalten wurden, die α - und β -Phase des H-RUB-18 durch Sedimentation zu trennen. Das untere Diffraktogramm gehört zur Teilprobe aus dem Bodensatz, das obere Diffraktogramm zu der Teilprobe aus dem Überstand. Es ist kein qualitativer Unterschied zwischen den Diffraktogrammen der beiden Proben zu erkennen.

Der Ionenaustauschgrad wurde anhand der Intensität des Signals im ^{23}Na MASNMR-Spektrum berechnet (s. Anhang C).

Die Diffraktogramme der Proben mit unterschiedlichem Ionenaustauschgrad sind in Abbildung 8.20 einander gegenübergestellt. Bei kleinen Austauschgraden sind keine Reflexe des H-RUB-18 nachzuweisen. Die Gitterparameter des Na-RUB-18 bleiben erhalten, wobei jedoch schon bei einem Austausch von 10 % der Na^+ -Ionen zusätzliche Reflexe im Diffraktogramm der Proben zu erkennen sind. Die zusätzlich erkennbaren Reflexe lassen sich als (005), (009) und (00 15) indizieren. Die Reflexe sind in der Raumgruppe $I4_1/amd$ des Na-RUB-18 durch die Auswahlregel $l = 4n$ für (00 l)-Reflexe verboten. Anscheinend wird bei dem Ionenaustausch zunächst die Symmetrie des Na-RUB-18 unter Beibehaltung der Gitterparameter erniedrigt. Erst wenn mehr als 80 % der Na-Ionen gegen Protonen ausgetauscht wurden, wandelt sich die Struktur in die des H-RUB-18 um. Es ist bislang nicht möglich, die Raumgruppe dieses Zwischenproduktes exakt anzugeben. Anhand der beobachtbaren Reflexe ist die höchstmögliche Symmetrie der Struktur der Zwischenprodukte $P\bar{4}2m$.

Im Diffraktogramm der Probe mit 14 % Na-Gehalt ist der Übergang zur Struktur des α -H-RUB-18 zu erkennen. Offensichtlich ist das Zwischenprodukt des Ionenaustauschprozesses so stabil, dass erst dann, wenn im Mittel nur noch ca. eine Silanolgruppe pro Elementar-

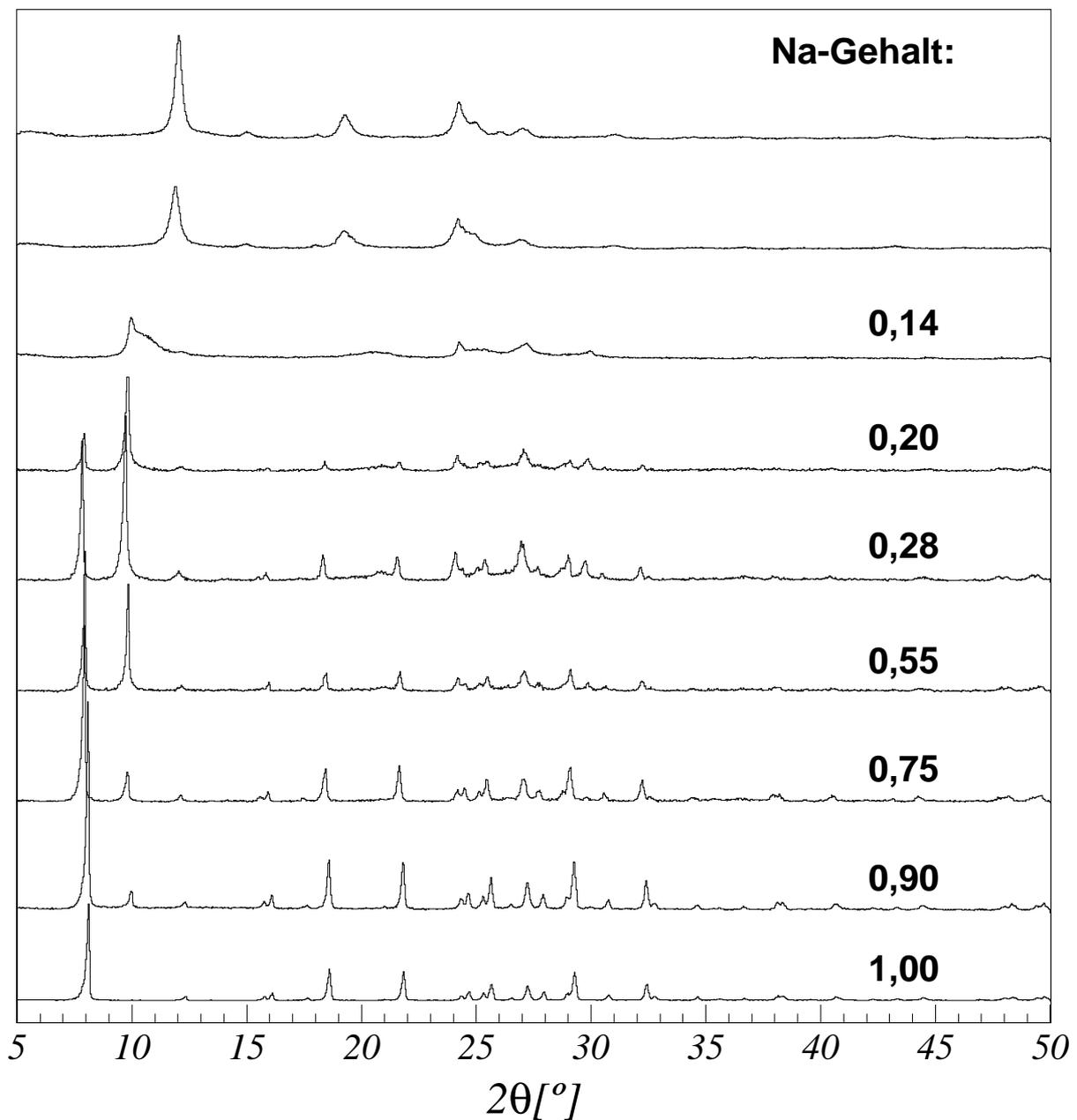


Abbildung 8.20: Gegenüberstellung der Diffraktogramme von Proben des RUB-18, in denen ein unterschiedlicher Anteil der Na^+ -Kationen gegen Protonen ausgetauscht wurden. Bei den beiden Proben mit dem geringsten Na-Gehalt war die exakte Na-Menge nicht mehr zu bestimmen. Es ist zu erkennen, dass die Proben beim Ionenaustausch zunächst einen Zwischenzustand annehmen, bevor bei Austauschgraden oberhalb von 80 % das Diffraktogramm des H-RUB-18 zu erkennen ist.

zelle deprotoniert ist, das molekulare Wasser die Zwischenschichtbereiche verlässt und H-RUB-18 gebildet wird. Da im H-RUB-18 kein Wasser in den Zwischenschichtbereichen ist, kann es vorkommen, dass teilweise isolierte Silanolgruppen vorliegen, die beim Übergang zum H-RUB-18 noch nicht protoniert waren und daher auch im Endprodukt auftreten. Hierdurch erklärt sich der geringe aber dennoch nachweisbare Rest an Na^+ -Ionen in den H-RUB-18-Kristallen.

Die ^1H MASNMR-Spektren der Materialien der Austauschreihe sind in Abbildung 8.21 gegenübergestellt. Bei kleinen Austauschgraden ist keine wesentliche Veränderung der Spektren zu erkennen. Bei weiterem Austausch ist im Unterschied zum ^1H MASNMR-Spektrum des Na-RUB-18 ein zusätzliches Signal bei 9,8 ppm chemischer Verschiebung zu erkennen. Dieses Signal gehört unzweifelhaft zu den Protonen der protonierten Silanolgruppen. Es bleibt mit der chemischen Verschiebung bis zum H-RUB-18 konstant. Die Protonen, die zu diesem Signal gehören, bilden offensichtlich starke Wasserstoffbrücken aus. Anders ist die im Vergleich sehr starke Tieffeld-Verschiebung des Signals nicht zu erklären. In den ^1H MASNMR-Spektren ist ebenso wie in den Diffraktogrammen bei einem Na^+ -Gehalt unterhalb von 20 % der Übergang zum H-RUB-18 zu erkennen.

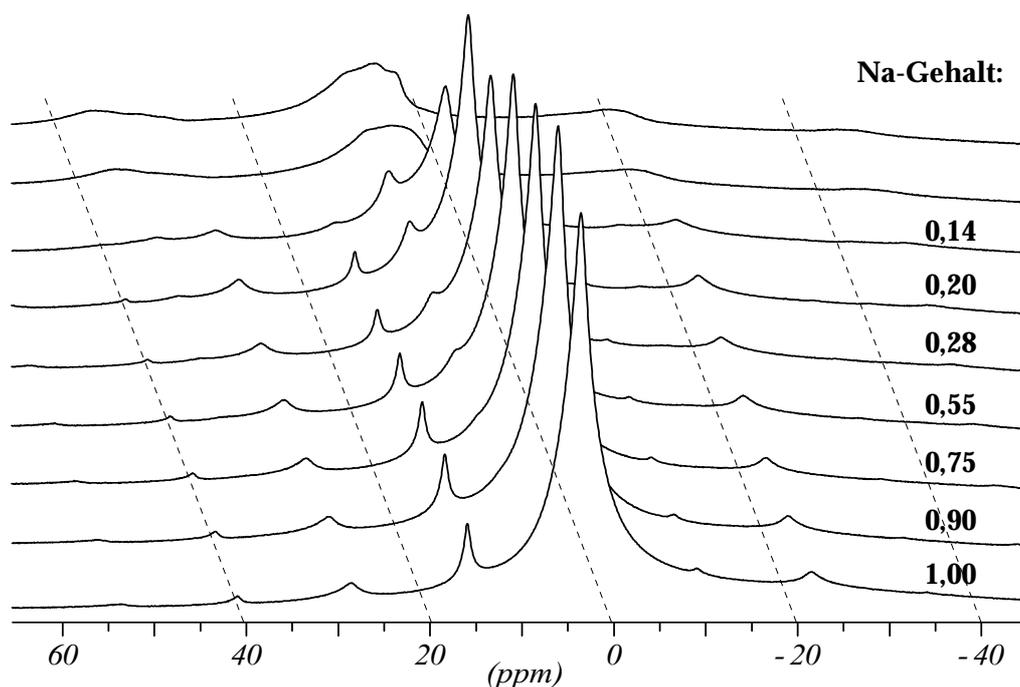


Abbildung 8.21: Gegenüberstellung der ^1H -Spektren von Proben des RUB-18, in denen ein unterschiedlich großer Anteil der Na^+ -Kationen gegen Protonen ausgetauscht wurde. Bei den beiden Proben mit dem geringsten Na-Gehalt war die exakte Na-Menge nicht zu bestimmen.

8.4.4 Austausch des Na-RUB-18 mit Ammonium-Kationen

In der Literatur wird von einem Material NH_4 -RUB-18 berichtet, in dem NH_4^+ -Ionen anstelle des Na^+ zum Ladungsausgleich in der RUB-18-Struktur eingebaut sind [59, 60]. Im Folgenden werden Experimente vorgestellt, die an Proben durchgeführt wurden, bei denen NH_4^+ -Ionen zum Ionenaustausch eingesetzt wurden. Die Experimente weisen darauf hin, dass ein eigenständiges Material „ NH_4 -RUB-18“ nicht existiert. Vielmehr scheint es, als entstünden bei dem Versuch NH_4^+ -Ionen in die RUB-18-Struktur einzubauen Produkte der Ionenaustauschreihe vom Na-RUB-18 zum H-RUB-18.

Es wurde versucht, NH_4^+ -Ionen unter Verwendung von zwei unterschiedlichen Chemikalien gegen Na^+ im Na-RUB-18 einzutauschen:

RUB-18-Form	Kation	Salz	Konz. der Lösung [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
NH_4 -RUB-18(1)	NH_4^+	NH_4Cl	0,15
NH_4 -RUB-18(2)	NH_4^+	NH_4OH	3,1

Der Ionenaustausch wurde wie zu Beginn des Kapitels beschrieben durchgeführt. Die entstehenden Materialien werden als NH_4 -RUB-18(1) und NH_4 -RUB-18(2) bezeichnet. Der Na-Gehalt der Materialien wurde durch quantitative ^{23}Na MAS NMR bestimmt. Der Wassergehalt der Materialien wurde durch quantitative ^1H MAS NMR bestimmt.

NH_4 -RUB-18(1) und NH_4 -RUB-18(2) unterscheiden sich deutlich in ihrem Na-Gehalt:

RUB-18-Form	Na-Gehalt [%]
NH_4 -RUB-18(1)	Spuren
NH_4 -RUB-18(2)	82,6

Tabelle 8.18: Na-Gehalt der mit NH_4^+ -Lösungen ausgetauschten Materialien.

Unter der Annahme, dass es bei dem Ionenaustausch gar nicht zu einem Einbau von NH_4^+ -Ionen kommt, sondern Anteile der Silanolgruppen reprotoniert werden, kann die Beobachtung durch die unterschiedliche Säurestärke der beiden eingesetzten Chemikalien erklärt werden.

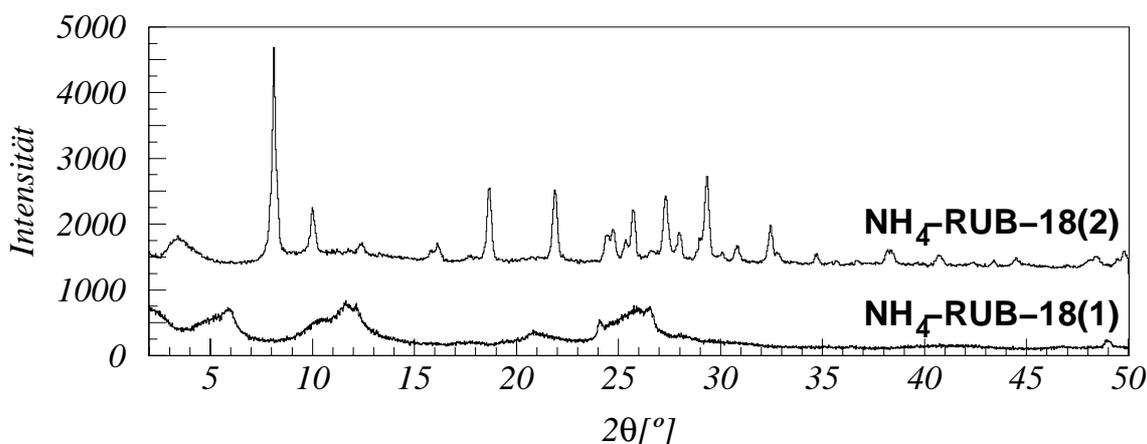
In Tabelle 8.19 ist der Gehalt an molekularem Wasser je Elementarzelle der Materialien angegeben. Der linke der beiden Werte wurde unter der Annahme berechnet, dass bei dem Ionenaustausch NH_4^+ in die Zwischenschichtbereiche eingebaut wird. In diesem Fall trägt jedes eingetauschte NH_4^+ -Ion mit einem Signal von vier Protonen zum gemessenen Gesamtsignal im ^1H MAS NMR-Spektrum bei. Diese zusätzliche Intensität muss bei der Berechnung des Wassergehalts mit berücksichtigt werden. Der zweite Wert wurde unter der Annahme berechnet, dass bei dem Ionenaustausch die Silanolgruppen reprotoniert werden.

Material	Wassermoleküle pro Elementarzelle (mittels ^1H MAS NMR)
$\text{NH}_4\text{-RUB-18(1)}$	$-2,40 \pm 0,2 / 14,9 \pm 0,2$
$\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$	$30,94 \pm 0,4 / 34,2 \pm 0,2$

Tabelle 8.19: Gehalt an molekularem Wasser je Elementarzelle:

linker Wert: Annahme, dass die Na^+ -Kationen gegen NH_4^+ -Ionen ausgetauscht werden.

Rechter Wert: Annahme, dass die Silanolgruppen reprotoniert werden.

Abbildung 8.22: Gegenüberstellung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{NH}_4\text{-RUB-18(1)}$ und $\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$, gemessen in Bragg-Brentano-Geometrie.

Beugungsanalytische Untersuchung des $\text{NH}_4\text{-RUB-18}$

Beide Materialien wurden durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie in Bragg-Brentano-Geometrie untersucht.

In Abbildung 8.22 sind die Diffraktogramme von $\text{NH}_4\text{-RUB-18(1)}$ und $\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$ gegenübergestellt. Im Diffraktogramm des $\text{NH}_4\text{-RUB-18(1)}$ sind nur breite, einander stark überlappende Reflexe zu erkennen. Das Diffraktogramm ist dem von Materialien der Na-RUB-18—H-RUB-18-Austauschreihe ähnlich, die weniger als 14 % Na-Gehalt haben (s. Abb. 8.20). Das Diffraktogramm des $\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$ weist auf ein gut kristallines Material hin. Es ist den Diffraktogrammen der Materialien der Na-RUB-18—H-RUB-18-Austauschreihe ähnlich, die einen Na-Gehalt zwischen 90 % und 75 % haben. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der Messung des Na-Gehalts von 17,4 % im $\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$ (s.o.).

NMR-spektroskopische Untersuchung des NH_4 -RUB-18

Die beiden Materialien wurden durch ^1H und ^{29}Si MASNMR untersucht.

Die ^1H MASNMR-Spektren der Materialien sind in Abbildung 8.23 einander gegenübergestellt. Die Signale treten bei den folgenden chemischen Verschiebungen auf:

Material	$\delta I_{\text{Silanol}_1}$	$\delta I_{\text{Silanol}_2}$	$\delta I_{(\text{H}_2\text{O})_1}$	$\delta I_{(\text{H}_2\text{O})_2}$
NH_4-RUB-18(1)			3,87	6,01
NH_4-RUB-18(2)	10,07	15,94	3,51	

Tabelle 8.20: Chemische Verschiebung der Signale im ^1H MASNMR-Spektrum des NH_4 -RUB-18(1) und NH_4 -RUB-18(2).

Das ^1H MASNMR-Spektrum des NH_4 -RUB-18(1) weist keine Ähnlichkeit mit dem des Na-RUB-18 auf. Insbesondere ist im Bereich, in dem typischerweise das Signal der stark wasserstoffbrückengebundenen Silanol-Protonen (≈ 16 ppm) auftritt, kein Signal zu erkennen. Die Signalform und die chemische Verschiebung der Signale sind jedoch in guter Übereinstimmung mit denen, die für das β -H-RUB-18 gemessen werden (s. Abb. 8.29). Das ^1H MASNMR-Spektrum des NH_4 -RUB-18(1) entspricht qualitativ denjenigen, die zu den über 86 % ionenausgetauschten Materialien der Na-RUB-18—H-RUB-18-Austauschreihe gehören (s. Abb. 8.21).

Das ^1H MASNMR-Spektrum des NH_4 -RUB-18(2) ist, abgesehen von einem schwachen Signal bei 10,07 ppm, identisch mit dem des Na-RUB-18. Das Auftreten dieses zusätzlichen Signals wird auch in den ^1H -Spektren der Na-RUB-18—H-RUB-18-Austauschreihe beobachtet (s. Abb. 8.21).

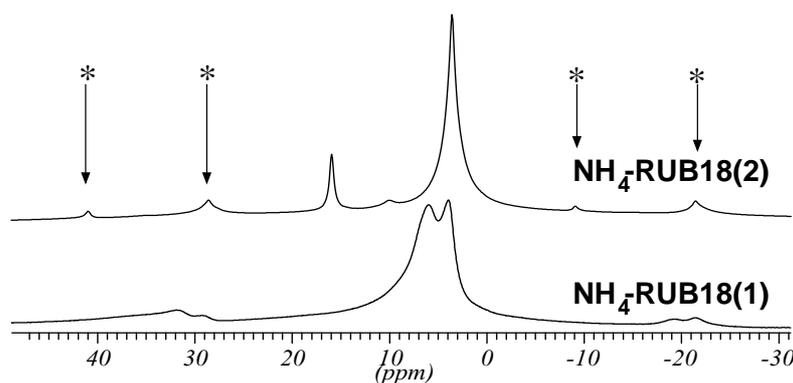


Abbildung 8.23: Gegenüberstellung der ^1H MASNMR-Spektren von NH_4 -RUB-18(1) und NH_4 -RUB-18(2). Neben den Zentralsignalen ist jeweils die erste rechte und linke Seitenbande (*) der Signale dargestellt, die bei ca. 10 kHz ($\hat{=}$ 25 ppm) Probenrotation auftritt.

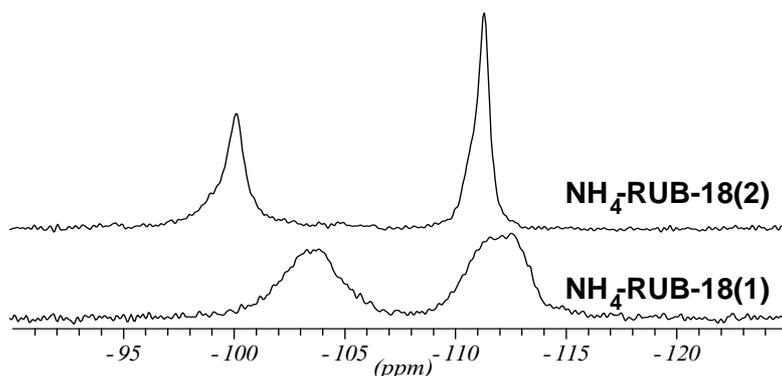


Abbildung 8.24: Gegenüberstellung der ^1H MAS NMR-Spektren von $\text{NH}_4\text{-RUB-18(1)}$ und $\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$.

Die ^{29}Si MAS NMR-Spektren des $\text{NH}_4\text{-RUB-18(1)}$ und des $\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$ sind in Abbildung 8.24 einander gegenübergestellt. Die Signale treten bei den folgenden chemischen Verschiebungen auf:

Material	δI_{Q^3}	δI_{Q^4}	$I_{Q^3} : I_{Q^4}$
NH₄-RUB-18(1)	-103,6	-112,1	1 : 1,07
NH₄-RUB-18 (2)	-100,1	-111,3	1,03 : 1

Tabelle 8.21: Chemische Verschiebung der Signale im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum des $\text{NH}_4\text{-RUB-18(1)}$ und $\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$

Im ^{29}Si -Spektrum des $\text{NH}_4\text{-RUB-18(1)}$ sind zwei sehr breite Signale zu erkennen, die auf eine geringe Nahordnung des Materials schließen lassen. Die Signalform und die chemische Verschiebung stimmt mit der des $\beta\text{-H-RUB-18}$ gut überein (s. Abb. 8.30). Das ^{29}Si -Spektrum des $\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$ unterscheidet sich nur unwesentlich von dem des Na-RUB-18 (s. Abb. 4.4). Die Signale treten beim Na-RUB-18 und $\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$ bei der gleichen chemischen Verschiebung auf; die Linienbreite des Q^4 -Signals ist identisch. Einzig die Breite des Q^3 -Signals ist im $\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$ um ca. 0,2 ppm erhöht. Offensichtlich führt die schwache Reprotonierung der Silanolgruppen im $\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$ zu keiner wesentlichen Beeinflussung der Silikatschichten.

IR-Spektroskopische Untersuchung des $\text{NH}_4\text{-RUB-18}$

Um die Hypothese zu stützen, dass keine NH_4^+ -Kationen beim Ionenaustausch in den RUB-18-Kristall eingebaut werden, wurden $\text{NH}_4\text{-RUB-18(1)}$ und $\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$ IR-spektroskopisch untersucht.

In Abbildung 8.25 sind die Spektren beider Materialien den Spektren des Na-RUB-18 bzw. H-RUB-18 gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass

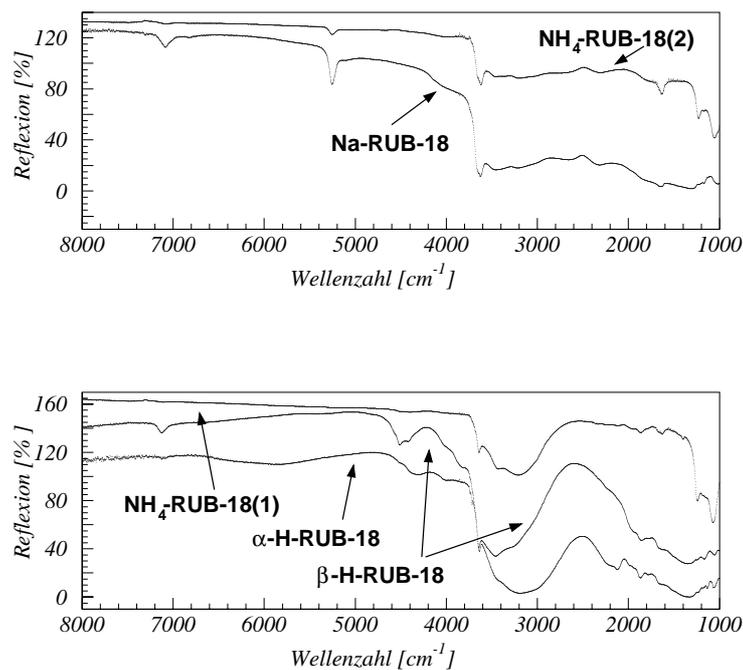


Abbildung 8.25: **Oben:** Gegenüberstellung der IR-Spektren von $\text{NH}_4\text{-RUB-18(2)}$ und Na-RUB-18 ;

Unten: Gegenüberstellung der IR-Spektren von $\text{NH}_4\text{-RUB-18(1)}$ und denen der beiden H-RUB-18-Phasen. Die hohe Übereinstimmung der Spektren der $\text{NH}_4\text{-RUB-18}$ -Produkte und der Vergleichssubstanzen ist offensichtlich.

- kein Signal nachzuweisen ist, dass auf eingebautes NH_4^+ oder NH_3 hinweist. Diese Signale müssten zwischen 1490 cm^{-1} und 1390 cm^{-1} liegen.
- die Übereinstimmung mit dem Spektrum der Vergleichssubstanzen gut ist.

Die durchgeführten Experimente belegen zweifelsfrei, dass entgegen der bisherigen Annahme beim Ionenaustausch von Na-RUB-18 mit Ammoniumsalzen kein NH_4^+ in die Struktur des RUB-18 eingebaut wird. Vielmehr werden in Abhängigkeit von der Säurestärke des verwendeten Salzes unterschiedlich große Anteile der Silanolgruppen reprotoniert. Es resultieren Materialien der $\text{Na-RUB-18-H-RUB-18}$ -Ionenaustauschreihe.

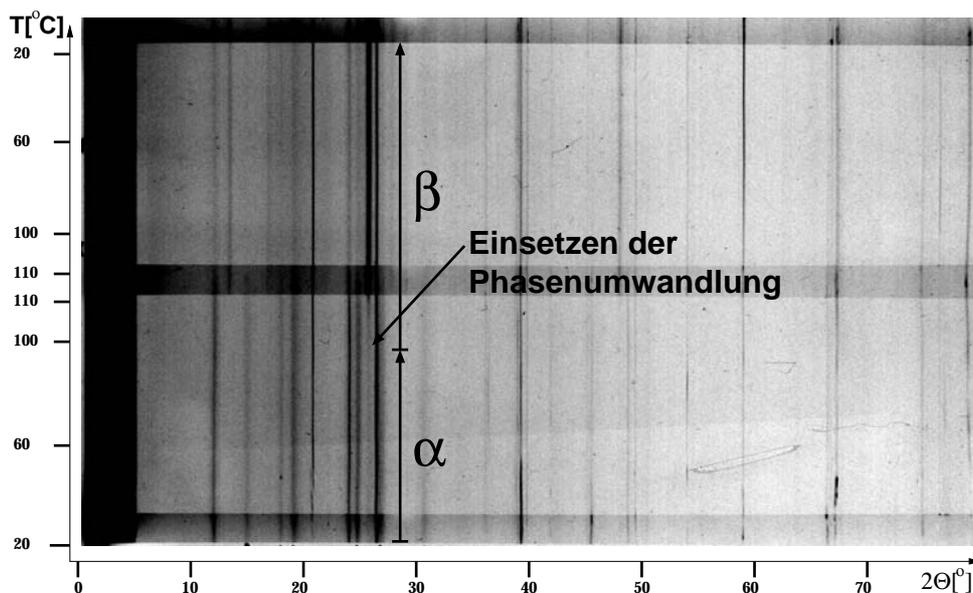


Abbildung 8.26: Heiz-Guinier-Aufnahme des H-RUB-18; Die Probe wurde von 20 °C auf 110 °C aufgeheizt und danach wieder auf 20 °C abgekühlt.

8.4.5 Thermisch induzierte Phasenumwandlungen von H-RUB-18

Das temperaturabhängige Verhalten von H-RUB-18 eröffnet genauere Informationen über die beiden bei der Synthese entstehenden Phasen α -H-RUB-18 und β -H-RUB-18.

Für die Untersuchung wurde vom α -H-RUB-18 ausgegangen, das nach Methode 1 in Abschnitt 8.4 synthetisiert wurde. H-RUB-18 wurde im Temperaturbereich zwischen -125 °C ($\hat{=}$ 118 K) und 125 °C ($\hat{=}$ 398 K) ohne Druckbelastung untersucht. Die verwendeten Untersuchungsmethoden und Messgeräte entsprechen denen, die zu Beginn von Kapitel 5 erläutert wurden.

Mit einer Heiz-Guinier-Kamera wurde H-RUB-18 im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 110 °C untersucht. Nach dem Aufheizen wurde die Probe für 10 Stunden bei 110 °C getempert und danach wieder auf 20 °C abgekühlt.

Die Diffraktogrammserie ist in Abbildung 8.26 dargestellt. Die Phasenumwandlung der Ausgangsphase in eine Hochtemperaturphase bei ca. 93 °C ist an der Intensitätszunahme des Reflexes bei 25,9° 2 Θ zu erkennen. Beim Abkühlen der Probe ist keine Rückumwandlung zum α -H-RUB-18 zu beobachten.

Zur genaueren Charakterisierung wurde die Hochtemperaturphase durch Röntgen-Pulverdiffraktion in Debye-Scherrer-Geometrie bei 112 °C untersucht.

In Abbildung 8.27 ist das bei 112 °C gemessene Diffraktogramm dem Diffraktogramm der Ausgangsphase gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass das Diffraktogramm der Hochtemperaturphase des H-RUB-18 dem Diffraktogramm der β -Phase des H-RUB-18 entspricht, die in der Synthese erhalten wurde. Offensichtlich werden bereits bei der Synthese des H-RUB-18 neben der Tieftemperaturphase, α -H-RUB-18, Anteile der Hochtem-

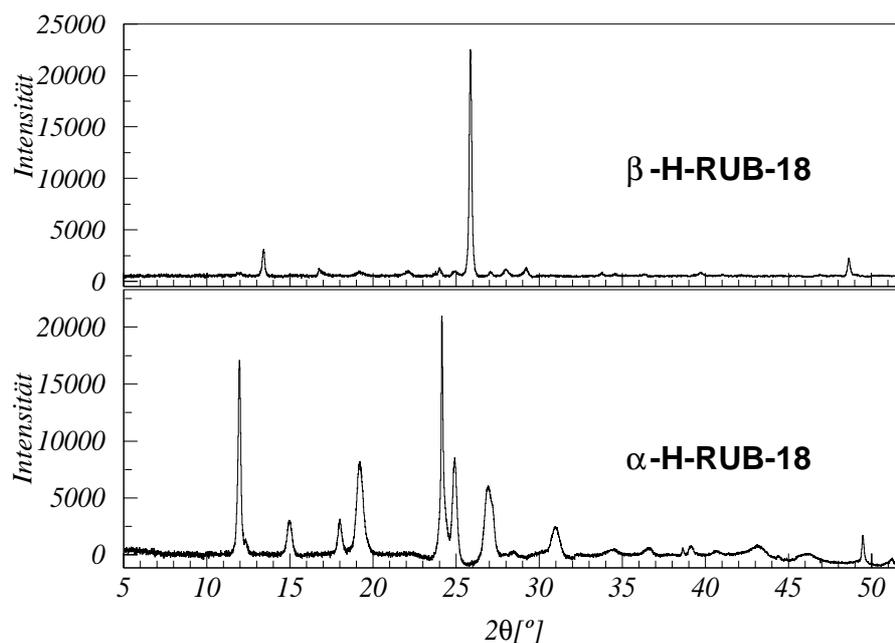


Abbildung 8.27: Gegenüberstellung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme des H-RUB-18, die bei 20 °C (**unten**) und 112 °C (**oben**) Proben­temperatur gemessen wurden.

peraturphase, β -H-RUB-18 erzeugt (s. Abb. 8.17).

Um einen möglichen Massenverlust sowie das enthalpische Verhalten des H-RUB-18 beim Phasenübergang zu bestimmen, wurde eine DTA-/TG-Untersuchung durchgeführt, bei der α -H-RUB-18 von 20 °C auf 1000 °C mit einer Rate von 5 °C/min aufgeheizt wurde.

In Abbildung 8.28 ist das Ergebnis der Messung dargestellt. Die Phasenumwandlung des α -H-RUB-18 in β -H-RUB-18 bei ca. 95 °C ist an dem endothermen Signal zu erkennen. Deutlich ist zu sehen, dass bei der Phasenumwandlung keine Änderung der chemischen Zusammensetzung des Materials stattfindet, wie z.B. ein Verdampfen von interkaliertem Wasser. α -H-RUB-18 und β -H-RUB-18 unterscheiden sich nur in der Kristallstruktur, nicht jedoch in der chemischen Zusammensetzung.

Im folgenden Kapitel wird gezeigt, wie die Kristallstruktur des α -H-RUB-18 bestimmt und ein Vorschlag der Kristallstruktur des β -H-RUB-18 erarbeitet wurde.

NMR-spektroskopische Untersuchung des Phasenübergangs im H-RUB-18

Um die Änderung der Nahordnung beim Phasenübergang zu untersuchen, wurde H-RUB-18 durch temperaturlaufgelöste ^1H und ^{29}Si MASNMR untersucht. Es wurde eine Serie von ^1H MASNMR-Spektren aufgezeichnet, wobei die Probe zunächst von 25 °C auf 125 °C erwärmt und danach bis auf -125 °C abgekühlt wurde.

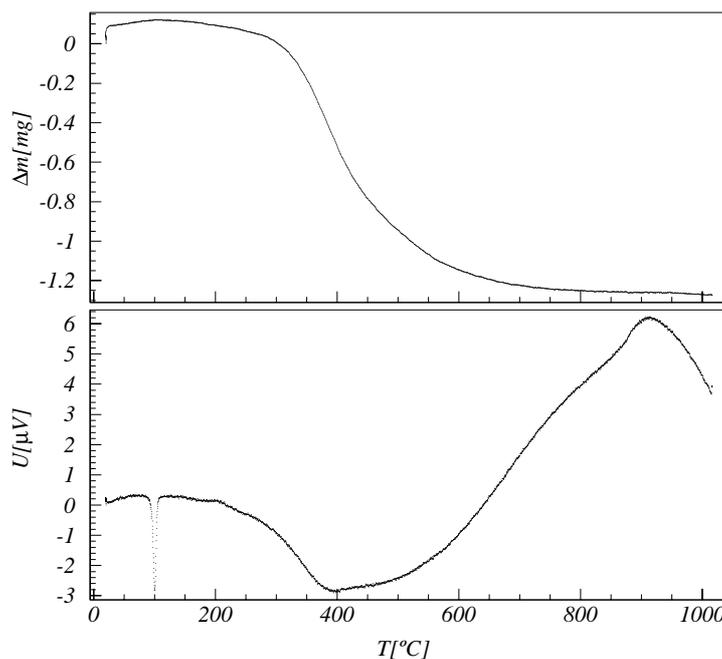


Abbildung 8.28: Ergebnisse der thermischen Analyse des H-RUB-18 bei einer Heizrate von 5 K/min.

Oben: Thermogravimetrische Untersuchung - erst ab ca. 250 °C setzt ein Massenverlust ein.

Unten: Differenzthermoanalyse - bei ca. 95 °C ist die Phasenumwandlung des H-RUB-18 am endothermen Signal zu erkennen.

Die Spektren sind in Abbildung 8.29 einander gegenübergestellt. Neben den Zentralsignalen im Bereich chemischer Verschiebungen zwischen 0 ppm und 20 ppm sind sämtliche Seitenbanden dargestellt, die bei ca. 9 kHz Probenrotation auftreten. Die zu Beginn der Serie bei 298 K und 348 K gemessenen Spektren sind einander sehr ähnlich. Im Spektrum, das bei 398 K gemessen wurde, sind gut die bei der Phasenumwandlung auftretenden beiden scharfen Signale des β -H-RUB-18 bei 4,3 ppm und 6,4 ppm erkennbar. Die Kinetik des Phasenübergangs lässt sich anhand der NMR-Messungen nicht beurteilen, da, wie erwähnt, vor jeder Messung ca. 15 min gewartet wurde, um eine gleichmäßige Proben-temperatur zu gewährleisten. Ebenso wie in der Heiz-Guinier-Aufnahme ist auch in den ^1H MAS NMR-Spektren beim Abkühlen der Probe bis auf Raumtemperatur keine merkliche Veränderung zu erkennen. Erst bei weiterem Abkühlen bis auf -125 °C setzt sichtbar die Rückwandlung in das α -H-RUB-18 ein. Offensichtlich ist die Phasenumwandlung β -H-RUB-18 \Rightarrow α -H-RUB-18 im Gegensatz zu der α -H-RUB-18 \Rightarrow β -H-RUB-18 stark gehemmt.

In Abbildung 8.30 sind die ^{29}Si MAS NMR-Spektren des α -H-RUB-18, des β -H-RUB-18 und das einer bei der Synthese von H-RUB-18 erhaltenen Mischung beider Phasen gegenübergestellt. Im Spektrum des reinen β -H-RUB-18 ist deutlicher als im Spektrum des

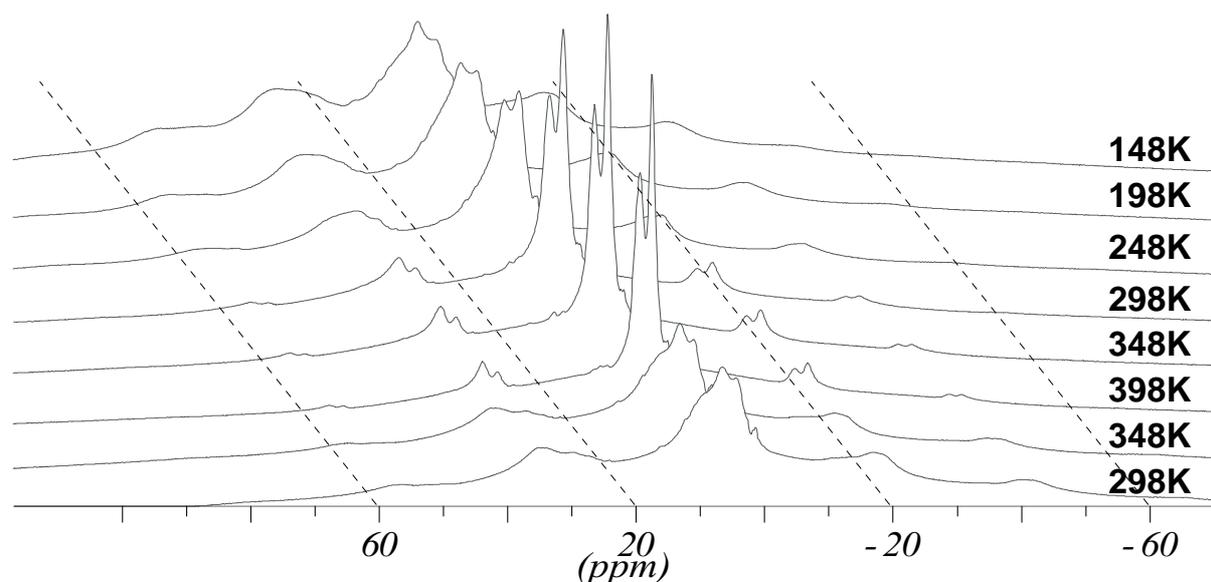


Abbildung 8.29: Serie von ^1H MAS NMR-Spektren des H-RUB-18, die im Temperaturbereich zwischen 148 K und 323 K gemessen wurden. Neben dem Zentralsignal zwischen 0 ppm und 20 ppm sind alle Seitenbanden dargestellt, die bei ca. 9 kHz ($\hat{=}$ 22,5 ppm) Probenrotation auftreten.

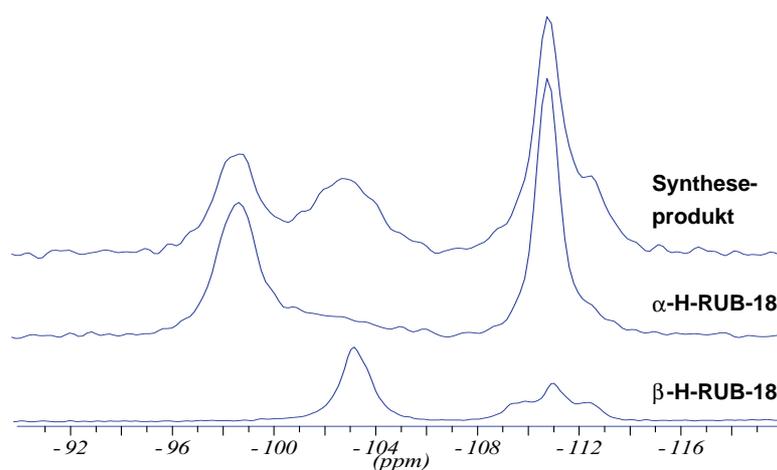


Abbildung 8.30: Gegenüberstellung der ^{29}Si MAS NMR-Spektren der beiden reinen Phasen α -H-RUB-18 und β -H-RUB-18 sowie eines bei der Synthese erhaltenen Gemischs.

bei der Synthese erhaltenen H-RUB-18 die Aufspaltung des Q^4 -Signals in drei Signale zu erkennen:

Material	$\delta I_{Q_1^4}$	$\delta I_{Q_2^4}$	$\delta I_{Q_3^4}$	$I_{Q_1^4}:I_{Q_2^4}:I_{Q_3^4}$
β -H-RUB-18	-109,5	-110,0	-112,3	1 : 1,91 : 0,99

Die Aufspaltung des Q^4 -Signals weist auf eine Symmetrierniedrigung der Struktur beim Übergang zur β -Phase hin; die Besetzung der drei Si-Positionen im β -H-RUB-18 beträgt 1:2:1. Im Q^3 -Bereich ist keine Aufspaltung zu erkennen.

IR-spektroskopische Untersuchung des Phasenübergangs

Als alternative Herangehensweise zur Untersuchung der Änderungen der Nahordnung beim Phasenübergang vom α -H-RUB-18 zum β -H-RUB-18 wurden temperaturlöste IR-Untersuchungen im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 150 °C bei 2 °C/min Heizrate durchgeführt.

In Abbildung 8.31 ist die Serie der IR-Spektren dargestellt. Die Phasenumwandlung vom α -H-RUB-18 zum β -H-RUB-18 ist gut zu erkennen. Der Phasenübergang tritt in einem sehr schmalen Temperaturbereich auf. Berücksichtigt man den Temperaturgradienten von ca. 10 °C über der Probe (s. Abschn. 5.1.1), so ist von einer genau definierten Umwandlungstemperatur auszugehen.

Drei Bereiche in den Spektren wurden genauer analysiert, um Aussagen über Änderung der Nahordnung im H-RUB-18 bei der Phasenumwandlung zu erhalten. Im Bereich von 2600 cm^{-1} bis 3750 cm^{-1} treten die Signale der Valenzgrundschwingungen der OH-Gruppen von Silanolgruppen auf. Im α -H-RUB-18 sind in diesem Spektralbereich Signale starker Wasserstoffbrücken zu erkennen. Beim Übergang zum β -H-RUB-18 werden die Signale zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Offensichtlich nimmt die Stärke der Wasserstoffbrücken beim Phasenübergang deutlich ab.

Der zweite Bereich von Interesse ist der Spektralbereich um 4500 cm^{-1} , in dem die Valenz-Deformations-Schwingungen der OH-Bindungen auftreten. Im α -H-RUB-18 ist in diesem Bereich nur ein unstrukturiertes, breites Signal zu erkennen. Im β -H-RUB-18 sind hingegen deutlich zwei Signale aufzulösen, die auf das Vorhandensein zweier unterscheidbarer Umgebungen der OH-Gruppen in dieser Phase hinweisen. Es ist naheliegend, diese beiden Positionen mit denen zu identifizieren, die im NMR-Spektrum unterscheidbar sind (s. Abb. 8.29).

Als Drittes ist der Spektralbereich der ersten Valenz-Oberschwingung ($\approx 7200 \text{ cm}^{-1}$) von Interesse. Im IR-Spektrum des α -H-RUB-18 ist hier aufgrund der starken Wasserstoffbrücken nur ein schwaches Signal; beim β -H-RUB-18 ist das Signal deutlich stärker. Dieses ist neben den anderen Informationen ein Hinweis auf die deutlich geringere Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen im β -H-RUB-18.

Abbildung 8.32 zeigt das IR-Spektrum einer Probe, die nach der induzierten Phasenumwandlung zum β -H-RUB-18 eine Woche bei Raumtemperatur gelagert wurde. Die teilweise Rückumwandlung des β -H-RUB-18 zu α -H-RUB-18 ist an der Abnahme der Intensität des Signals bei 7200 cm^{-1} und der Verschiebung der Valenzgrundschwingungen hin zu kleineren Wellenzahlen zu erkennen. Der hohe verbliebene Anteil β -H-RUB-18 zeigt jedoch, dass die Rückumwandlung stark gehemmt ist.

Anhand der IR-Messungen ist anzunehmen, dass der Phasenübergang vom α -H-RUB-18 zum β -H-RUB-18 durch ein Aufbrechen der Wasserstoffbrücken zustande kommt, die die α -H-RUB-18-Struktur stabilisieren. Die extrem langsame Rückumwandlung lässt vermuten, dass in der kollabierten Struktur des β -H-RUB-18 ein erneutes Ausbilden der

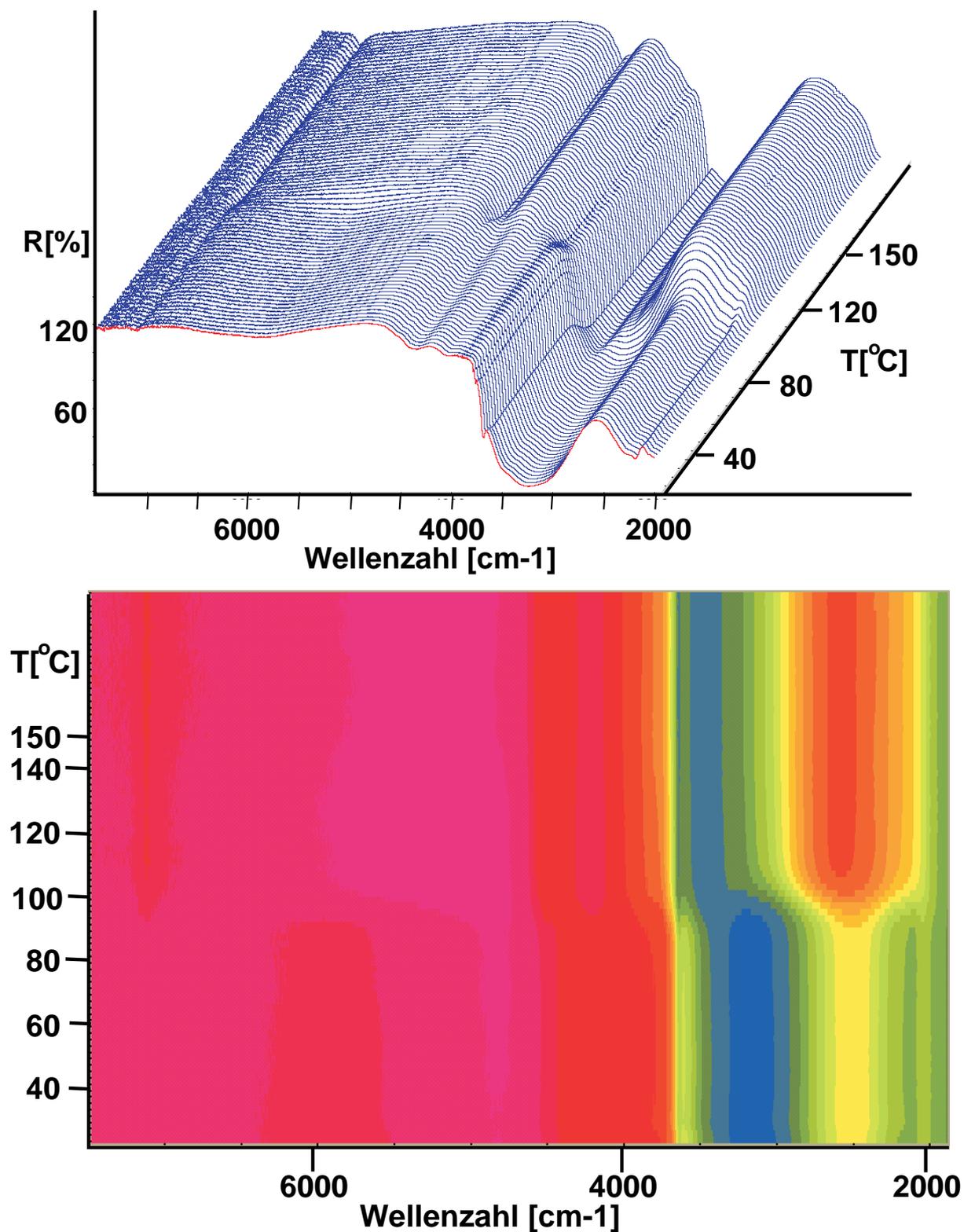


Abbildung 8.31: **Oben:** Serie von IR-Spektren einer Heizmessung des H-RUB-18 von 20°C auf 150°C bei $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Heizrate.

Unten: Farbkodierte Darstellung der obigen Heizmessung.

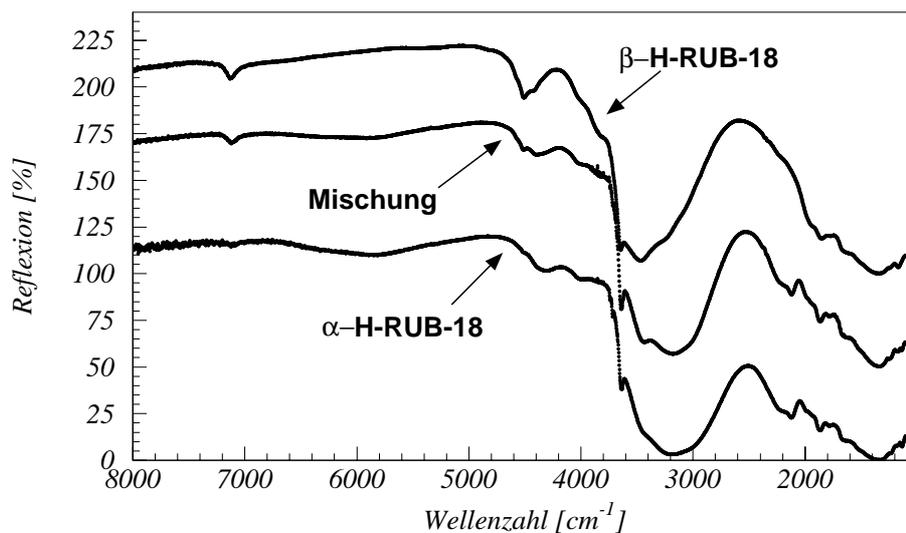


Abbildung 8.32: Gegenüberstellung der IR-Spektren des α -H-RUB-18, des β -H-RUB-18 und einer Probe, die nach der Umwandlung zum β -H-RUB-18 für eine Woche bei Raumtemperatur gelagert wurde.

Wasserstoffbrücken des α -H-RUB-18 stark erschwert ist. Aufgrund der Änderung der c -Gitterkonstanten um $3,8\text{\AA}$ beim Phasenübergang scheint diese Erklärung unmittelbar einleuchtend; sie wird durch die Struktur der beiden Phasen (s. Kap. 9) gestützt.

Einfluss der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit β -H-RUB-18 \rightarrow α -H-RUB-18

Wie in dem vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, ist bei Raumtemperatur die Rückwandlung von β -H-RUB-18 in α -H-RUB-18 stark gehemmt. Bei der NMR-Untersuchung war jedoch zu erkennen, dass durch die Abkühlung der Probe auf -120°C die Rückwandlung stark beschleunigt werden kann. Diese Beobachtung wurde weitergehend untersucht.

Eine Probe, die nach der Umwandlung α -H-RUB-18 \Rightarrow β -H-RUB-18 16 Monate bei Raumtemperatur gelagert wurde, wurde 24 Stunden bei -196°C aufbewahrt. Die Phasenzusammensetzung der Probe wurde zu den drei Zeitpunkten durch Röntgen-Pulverdiffraktion in Bragg-Brentano-Geometrie untersucht.

In Abbildung 8.33 sind die Diffraktogramme der Probe zu den drei Zeitpunkten gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass innerhalb der 16 Monate ein wesentlicher Teil der Probe in der β -Phase verblieben ist. Durch die Lagerung bei -196°C wird die Rückwandlung deutlich beschleunigt, wie gut an der Zunahme der Intensität des Reflexes bei $11,9^\circ 2\Theta$ und der Abnahme der Intensität des Reflexes bei $13,4^\circ 2\Theta$ zu erkennen ist.

Eine unzweifelhafte Erklärung für den Einfluss tiefer Temperaturen auf die Rückwand-

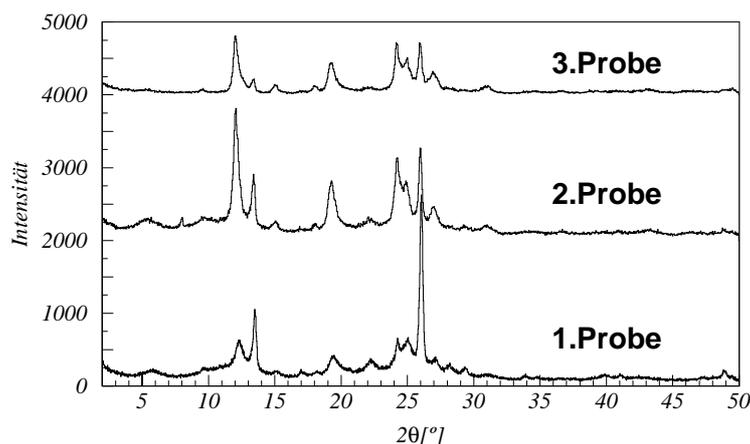


Abbildung 8.33: Gegenüberstellung von Pulverdiffraktogrammen des H-RUB-18:

1.Probe: Kurz nach der Erzeugung des β -H-RUB-18.

2.Probe: Nach 16 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur.

3.Probe: Nach einem weiteren Tag Lagerung bei -196°C .

lungsgeschwindigkeit ist noch nicht bekannt. Es ist jedoch zu erkennen, dass eine sehr ausgeprägte Hysterese für die Phasenumwandlung existiert. Plausibel lässt sich die Beobachtung durch die folgende Überlegung machen: Die Silikatschichten sind im β -H-RUB-18 stark verzerrt. Bei starker Abkühlung treten Spannungen auf. Sind die Spannungen ausreichend groß, so wird die Struktur relaxieren. Dabei ändert sie sich möglicherweise stark genug, dass erneut die Wasserstoffbrücken der α -Phase ausgebildet werden können; so wird die Rückwandlung eingeleitet.

8.4.6 Druckinduzierte Phasenumwandlungen des H-RUB-18

Die Abnahme der c -Gitterkonstanten beim Übergang vom α -H-RUB-18 zum β -H-RUB-18 legt die Vermutung nahe, dass beide Phasen neben der thermischen Umwandlung auch durch Druckeinfluss ineinander überführt werden können. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden ebenso wie für das Na-RUB-18 druckabhängige Diffraktionsexperimente an der *MAX 80*-Apparatur des HASYLAB (DESY, Hamburg, Deutschland) durchgeführt. Der Aufbau der Messapparatur und der Ablauf der Messung erfolgte wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben. In Abbildung 8.34 ist das Diffraktogramm des H-RUB-18, das von der Probe ohne Auflast gemessen wurde, dem bei 0,59 GPa Druck gegenübergestellt. Der Unterschied zwischen den beiden Diffraktogrammen ist offensichtlich. Während das Diffraktogramm der Probe ohne Auflast vom α -H-RUB-18 stammt ($a, b = 7,36 \text{ \AA}$, $c = 29,75 \text{ \AA}$, Symmetrie: tetragonal), ist das Diffraktogramm bei 0,59 GPa Druck dem β -H-RUB-18 zuzuordnen. Dieses bestätigt die Erwartungen. α -H-RUB-18 lässt sich druckabhängig in β -H-RUB-18 überführen, wobei der Phasenübergang bereits bei der kleinsten experimentell verwend-

ten Auflast abgeschlossen war.

Obwohl genauso wie für das Na-RUB-18 für das H-RUB-18 Diffraktogramme bis zu einem Druck von 6 GPa gemessen wurden, wurde auf eine Berechnung der Elastizitätsmodule für das β -H-RUB-18 verzichtet, da die schlecht aufgelösten Diffraktogramme keine ausreichende Indizierung zulassen.

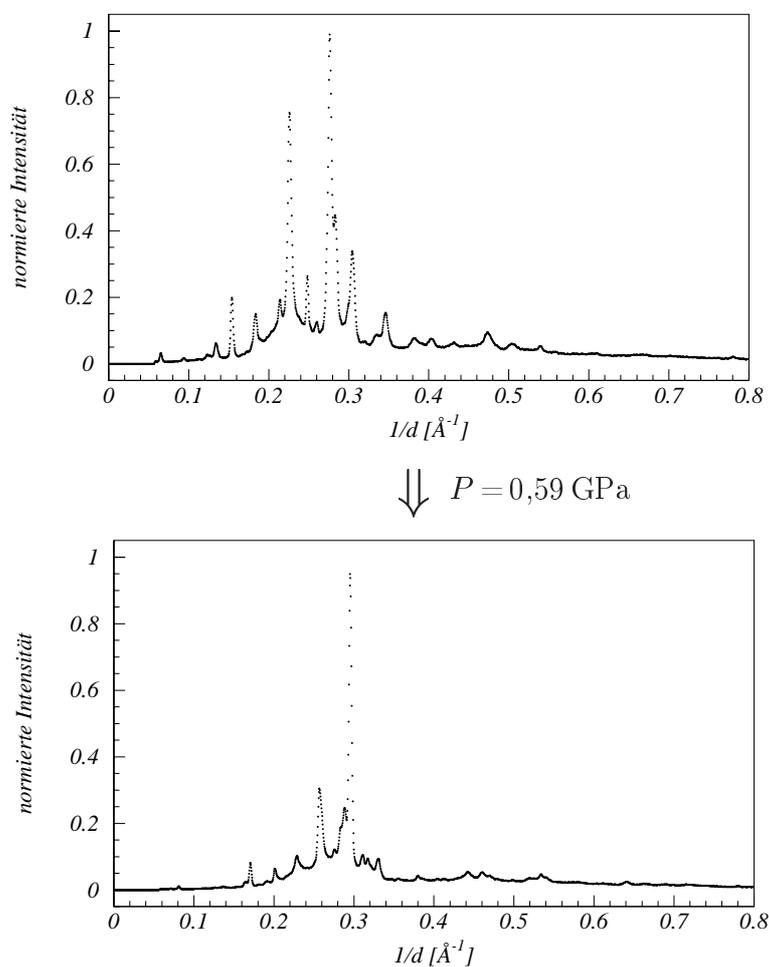


Abbildung 8.34: Gegenüberstellung der Diffraktogramme des H-RUB-18 ohne Auflast (**oben**) und bei 0,59 GPa Druck (**unten**).

Kapitel 9

Bestimmung der Kristallstruktur des stark fehlgeordneten Schichtsilikats H-RUB-18

Wurde erst einmal ein neues Material synthetisiert, so lässt sich sein kristalliner Aufbau meistens durch Routine-Methoden bestimmen, vorausgesetzt die Kristallinität des Materials ist hinreichend und es liegen gut aufgelöste Diffraktogramme vor. Dennoch, auch heute gibt es viele Materialien, deren Kristallstruktur unbekannt ist und bei denen die Kristallstrukturbestimmung weiterhin eine Herausforderung darstellt, da ihre Diffraktogramme aufgrund spezifischer Materialeigenschaften nicht mit Standardmethoden gelöst werden können. Zu diesen Materialien gehören z.B. die mikrokristallinen Pulver, deren geringe Kohärenzlänge zu einer deutlichen Verbreiterung der Reflexhalbwidthen und dadurch zu stärkerer Reflexüberlappung führt. Treten in diesen Materialien Stapelfehlorderungen auf, so wird der Versuch weitgehend aussichtslos, ihre Kristallstruktur allein durch Beugungsanalytik zu bestimmen.

Viele dieser Materialien sind jedoch von technischem Interesse in Bereichen wie Katalyse, Ionenaustausch oder Sorption. Um sie dort ideal einzusetzen, ist eine genaue Kenntnis des atomaren Aufbaus der Materialien oft unerlässlich.

Die Materialien, die durch Ionenaustausch aus dem Na-RUB-18 hervorgehen, gehören zu dieser Gruppe. Durch die vergleichsweise schwachen, nicht kovalenten Wechselwirkungen in den Zwischenschichtbereichen, sind die Materialien oft stark fehlgeordnet, was sich deutlich an den anisotropen, asymmetrischen Reflexprofilen zeigt (s. Abb. 8.1, 8.10, 8.17). Eine Strukturbestimmung allein auf Basis von Diffraktogrammen ist für diese Materialien unmöglich.

In diesem Kapitel wird exemplarisch für das α -H-RUB-18 gezeigt, wie durch die Kombination vieler unabhängiger Methoden, wie z.B. Spektroskopie, Kraftfeld-MD-Simulationen oder Stapelordnungs-Simulationen zusammen mit der Diffraktometrie die Kristallstruktur dennoch bestimmt werden kann. Für das β -H-RUB-18 war eine Strukturbestimmung nicht möglich, da das Diffraktogramm der Phase bislang nicht erfolgreich indiziert werden konnte. Dennoch war es durch die Kombination der anderen Informationen über das Material möglich, einen begründeten Strukturvorschlag zu erarbeiten. Die Herangehensweise

an beide Probleme sollte gut auf andere, ähnlich geartete Probleme übertragbar sein.

Das Modell für den Aufbau des α -H-RUB-18 wurde in vier aufeinander aufbauenden Schritten entwickelt. Als erstes wurde ein Strukturvorschlag für das H-RUB-18 erarbeitet. Dieser Strukturvorschlag wurde nach der Technik der Rietveld-Verfeinerung überprüft. Die aus der Rietveld-Verfeinerung resultierende Struktur wurde als Ausgangspunkt für die Simulation der Stapelfehlordnung verwendet. Abschließend wurde die Nahordnung im α -H-RUB-18 durch DFT Geometrie-Optimierungen simuliert.

9.1 Strukturlösung des H-RUB-18

Um einen Strukturvorschlag zu erarbeiten, wurde zunächst ein einfaches Modell des α -H-RUB-18 anhand der Informationen über die chemische Zusammensetzung und die Nahordnung des H-RUB-18 in Kombination mit diffraktometrischen Informationen konstruiert. Dieses Modell wurde durch Kraftfeld-MD-Simulationen weiter verfeinert.

In den Strukturvorschlag flossen eine Vielzahl experimenteller Ergebnisse ein: Der Na-Gehalt der H-RUB-18-Proben wurde durch chemische Analytik mittels AAS bestimmt. Der Wassergehalt wurde durch Karl-Fischer-Titration und thermogravimetrisch bestimmt. Die Nahordnung wurde durch ^1H und ^{29}Si MAS NMR-Einpuls-Experimente sowie IR-spektroskopisch untersucht. Die H-RUB-18-Proben wurden durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie in Debye-Scherrer-Geometrie im Winkelbereich zwischen $5^\circ 2\Theta$ und $80^\circ 2\Theta$ untersucht.

9.1.1 Chemische Zusammensetzung des H-RUB-18

H-RUB-18 wird durch Ionenaustausch von Na-RUB-18 mit Säuren synthetisiert (s. Abschn. 8.4).

In den H-RUB-18-Proben wurden nur Spuren an Natrium nachgewiesen. Bei der weiteren Bearbeitung wird davon ausgegangen, dass die Na^+ -Kationen beim Ionenaustausch vollständig durch Protonen ersetzt wurden. Die schwache Abweichung wird ignoriert.

Bei der Karl-Fischer-Titration wurde ein Gesamtwasseranteil von 6,5 Gew.% gemessen. In der thermogravimetrischen Untersuchung (s. Abb. 8.28) ist unterhalb von 250°C kein Massenverlust der Probe zu beobachten. Erst bei höheren Temperaturen setzt ein Massenverlust ein; bis zu einer Temperatur von 1000°C verliert die Probe 6,3 Gew.%. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass H-RUB-18 kein molekulares Wasser enthält. Der Massenverlust ist auf die Kondensation der Silanolgruppen im H-RUB-18 zurückzuführen.

Unter der Annahme, dass die Silikatschichten beim Ionenaustausch erhalten bleiben, ergibt sich aus den obigen Messwerten eine hypothetische chemische Zusammensetzung des H-RUB-18 der Form $\text{Si}_{32}\text{O}_{56}(\text{OH})_{16}$. Bei der Kondensation aller Silanolgruppen in einem Material der Zusammensetzung $\text{Si}_{32}\text{O}_{56}(\text{OH})_{16}$, werden 7,0 Gew.% Wasserverlust erwartet. Dieses ist in guter Übereinstimmung mit den Messwerten. Die Abweichung des theoretischen von experimentell ermittelten Wert ist dadurch zu erklären, dass, wie es

Synthese	Ausbeute [Gew%]
1	71,7
2	73,3
3	72,4
4	72,4
5	69,3
6	68,8
Mittelwert	71,3

Tabelle 9.1: Ausbeute an H-RUB-18 in Gew% des eingesetzten Na-RUB-18 in unterschiedlichen Synthesen.

in der Praxis auch zu erwarten ist, nicht sämtliche Silanolgruppen des Materials bei der Karl-Fischer-Titration bzw. der TG kondensieren.

Die maximale Ausbeute bei der Synthese von H-RUB-18 beträgt bei der Annahme einer chemischen Zusammensetzung der Form $\text{Si}_{32}\text{O}_{56}(\text{OH})_{16}$ 73,3 Gew% des eingesetzten Na-RUB-18. In Tabelle 9.1 ist die Ausbeute an H-RUB-18 in Gew% des eingesetzten Na-RUB-18 für unterschiedliche Synthesen aufgelistet. Die jeweils erzielte Ausbeute ist in guter Übereinstimmung mit derjenigen, die für die hypothetische Zusammensetzung $\text{Si}_{32}\text{O}_{56}(\text{OH})_{16}$ erwartet wird. Eine Einlagerung kleiner Moleküle, z.B. Wasser in die Struktur kann an dieser Stelle jedoch noch nicht ausgeschlossen werden. Dieses wäre möglich, wenn angenommen wird, dass bei der Synthese merkliche Verluste an Substanz auftreten.

Anhand der Untersuchungen ist es wahrscheinlich, dass H-RUB-18 die chemische Zusammensetzung $\text{Si}_{32}\text{O}_{56}(\text{OH})_{16}$ hat.

9.1.2 Nahordnung im H-RUB-18

In Abschnitt 8.4 wurde die Nahordnung der beiden Phasen des H-RUB-18 ausführlich besprochen. Deshalb werden an dieser Stelle nur kurz die Resultate der Untersuchungen aufgeführt, soweit sie für die Strukturbestimmung relevant sind.

α -H-RUB-18:

Im ^1H MAS NMR-Spektrum (s. Abb. 8.18) sind zwei breite, einander stark überlappende Signale zu erkennen. Im IR-Spektrum (s. Abb. 8.32) des Materials ist das Signal der Silanolgruppen stark verbreitert und gegenüber dem Signal isolierter OH-Gruppen, um 650 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Das ^{29}Si MAS NMR-Spektrum (s. Abb. 8.30) unterscheidet sich, abgesehen von einer Erhöhung der Halbwertsbreite der Signale, wenig von dem des Na-RUB-18. Speziell beträgt das Intensitätsverhältnis der Signale der Q^3 und Q^4 Si-Atome unverändert 1:1.

Die Messdaten legen es nahe, dass beim Ionenaustausch die Topologie der Silikatschich-

ten unverändert bleibt; die Nahordnung nimmt jedoch ab. Das im Vergleich zum ^1H MASNMR-Spektrum des Na-RUB-18 fehlende Signal bei 16 ppm ist darauf zurückzuführen, dass die Silanolgruppen beim Ionenaustausch reprotoniert werden. Die hohe Linienbreite in den ^1H Spektren deutet auf eine große Bandbreite unterschiedlicher chemischer Umgebungen der Protonen hin. Die Wasserstoffbrücken im Material sind vergleichsweise stark, wie sich aus der Bandenverschiebung im IR-Spektrum ergibt. Die Wasserstoffbrücken sind jedoch nicht statisch sondern auf der Zeitskala von Millisekunden stärker fluktuierend; ansonsten müsste in den ^1H MASNMR-Spektren ein stark Tieffeldverschobenes Signal auftreten, das dem Signal bei ca. 3100 cm^{-1} im IR-Spektrum entspricht.

β -H-RUB-18:

Im ^1H MASNMR-Spektrum des β -H-RUB-18 (s. Abb. 8.29) sind zwei im Vergleich zum α -H-RUB-18 deutlich schmalere Signale zu erkennen. Im IR-Spektrum (s. Abb. 8.32) ist das Signal der OH-Valenzschwingungen der Silanolgruppen weniger stark gegenüber dem isolierter Gruppen verschoben und deutlich schmäler als beim α -H-RUB-18. Zudem ist bei 7080 cm^{-1} das Signal der ersten Valenzoberschwingung gut zu erkennen, das beim α -H-RUB-18 sehr schwach war. Im ^{29}Si Spektrum (s. Abb. 8.30) ist eine Aufspaltung des Q^4 -Signals zu erkennen. Das Intensitätsverhältnis der Q^3 - und Q^4 -Signale beträgt unverändert 1:1.

Anhand der ^1H MASNMR- und der IR-Untersuchungen ist festzustellen, dass im β -H-RUB-18 weniger starke Wasserstoffbrücken geknüpft werden. Zudem bildet ein erheblicher Anteil der Silanolgruppen gar keine Wasserstoffbrücken nennenswerter Stärke mehr aus. Die Signalaufspaltung im ^{29}Si -Spektrum weist auf eine Symmetrierniedrigung beim Phasenübergang vom α -H-RUB-18 zum β -H-RUB-18 hin, die Topologie der Schichten bleibt jedoch unverändert.

9.1.3 Beugungsanalytik des H-RUB-18

Das Diffraktogramm des α -H-RUB-18 (s. Abb. 9.3) lässt sich in der Raumgruppe $I4_1/amd$ mit den Gitterkonstanten $a, b=7,38\text{ \AA}$ und $c=29,76\text{ \AA}$ indizieren. Eine vollständige Indizierung des Diffraktogramms des β -H-RUB-18 war bislang nicht erfolgreich. Anhand der gut identifizierbaren ($h00$)- und ($00l$)-Reflexe konnten jedoch die Gitterkonstanten des β -H-RUB-18 zu $a, b = 7,4\text{ \AA}$ und $c = 26\text{ \AA}$ bestimmt werden.

9.1.4 Ausarbeitung von Struktur-Modellen für α -H-RUB-18 und β -H-RUB-18

Die Informationen über die chemische Zusammensetzung, die Gitterkonstanten und die Konnektivität der Silikatschichten wurden verwendet, um ein einfaches Modell des α -H-RUB-18 zu konstruieren. Ausgehend von der Na-RUB-18-Struktur wurden hierzu die Na^+ -

Kationen und die Wassermoleküle entfernt und aufeinanderfolgende Silikatschichten um $\frac{1}{2}a$ bzw. $\frac{1}{2}b$ gegeneinander verschoben. Ohne diese Verschiebung können die Schichten nicht nahe genug aneinander gebracht werden, um eine Verringerung der c -Gitterkonstanten um ein Drittel im Vergleich zum Na-RUB-18 zu erreichen. Auch aufgrund der geringeren Wechselwirkungsenergie ist es unwahrscheinlich, dass die leeren Kanäle nach dem Entfernen des interkalierten Wassers beibehalten bleiben.

Ausgehend von dem einfachen Startmodell wurden Kraftfeld-MD-Simulationen durchgeführt, um ein möglichst gutes Startmodell für die Rietveld-Verfeinerung des α -H-RUB-18 zu erhalten. Dieses war erforderlich, da die Informationen im Pulverdiffraktogramm des α -H-RUB-18 nicht ausreichend sind, um Strukturvorschläge erfolgreich zu verfeinern, die deutlich von der Endstruktur abweichen.

Methodik der Kraftfeld-MD-Simulationen der H-RUB-18-Struktur:

Die H-RUB-18-Modellstruktur wurde durch Kraftfeld-MD-Simulationen bei 298 K beschrieben. Die Propagation des Systems erfolgte durch den Verlet-Velocity-Algorithmus. Die langreichweitigen Wechselwirkungen wurden durch Ewald-Summation mit einer Rechengenauigkeit von e^{-6} kcal·mol⁻¹ bestimmt. Bei den Kraftfeldparametern wurde von denjenigen ausgegangen, die für das Na-RUB-18 parametrisiert wurden (s. Anhang A). Ergänzend musste für die Simulation des H-RUB-18 der Atomtyp „ho“ eines an eine Silanolgruppe gebundenen Protons festgelegt werden. Die Kraftfeld-Parameter für diesen Atomtyp sind in Anhang A angegeben. Es ist leicht einsichtig, dass sich die Partialladungen der Atome der Silikatschichten durch die Protonierung der Silanolgruppen gegenüber dem Na-RUB-18 ändern. Es wurden bei der Simulation daher Partialladungen für die Atomtypen verwendet, die z.T. von denen bei der Simulation des Na-RUB-18 abweichen. Die verwendeten Partialladungen sind in Anhang A aufgeführt. Die Simulation wurde auf zwei unterschiedliche Methoden durchgeführt:

1. Die Raumgruppe und die Gitterkonstanten des H-RUB-18, die anhand der Diffraktionsdaten bestimmt worden waren, wurden als Zwangsbedingungen vorgegeben.
2. Es wurde einzig die Translationssymmetrie ($P1$) des Kristalls beibehalten. Atome und Gitterparameter konnten im Rahmen des Kraftfelds frei variieren.

In beiden Fällen wurde die Simulation über einen Zeitraum von 20 ps bei 0,1 fs Schrittweite durchgeführt. Alle 50 fs wurden die aktuelle Struktur und die Höhe der Wechselwirkungsenergien gespeichert. Der Verlauf der bindenden und nicht-bindenden Energiebeiträge zeigt, dass die simulierten Strukturen in Abhängigkeit von der gewählten Methode nach 0,5 ps bzw. 4 ps äquilibriert waren. Die Ergebnis-Strukturen wurden durch Mittelung der gespeicherten Momentaufnahmen der Struktur aus dem Intervall nach der Äquilibrierung der Energiebeiträge erhalten.

Ergebnis der Kraftfeld-MD-Simulationen der H-RUB-18-Struktur:

Die durch die Methode 1 simulierte Struktur ist zusammen mit dem zugehörigen Diffraktogramm in Abbildung 9.1 dargestellt. Das Diffraktogramm der berechneten Struktur weicht deutlich von dem Gemessenen (s. Abb. 9.3) ab. In dem noch folgenden Abschnitt, in dem die Simulation der Stapelfehlordnung des α -H-RUB-18 besprochen wird, wird deutlich, dass das Diffraktogramm in Abbildung 9.1 zu einer gemittelten, nicht fehlgeordneten Struktur des α -H-RUB-18 gehört, die bislang nicht bekannt ist und wahrscheinlich in der Natur nicht vorkommt.

Die durch die Methode 2 simulierte Struktur ist in Abbildung 9.2 dargestellt. Zusätzlich sind die Ergebnis-Struktur und das Diffraktogramm einer Simulation nach Methode 2 dargestellt, bei der in z -Richtung sechs Elementarzellen zu dem simulierten System zusammengefasst wurden. Die simulierte Struktur weicht in beiden Fällen deutlich von derjenigen ab, die unter Verwendung der kristallographischen Informationen simuliert wurde. Die Gitterkonstanten betragen für die dargestellten Strukturen $a \approx b = 7,34 \text{ \AA}$ und $c = 26,3 \text{ \AA}$. Offensichtlich besteht bei der Simulation nach Methode 2 die Tendenz,

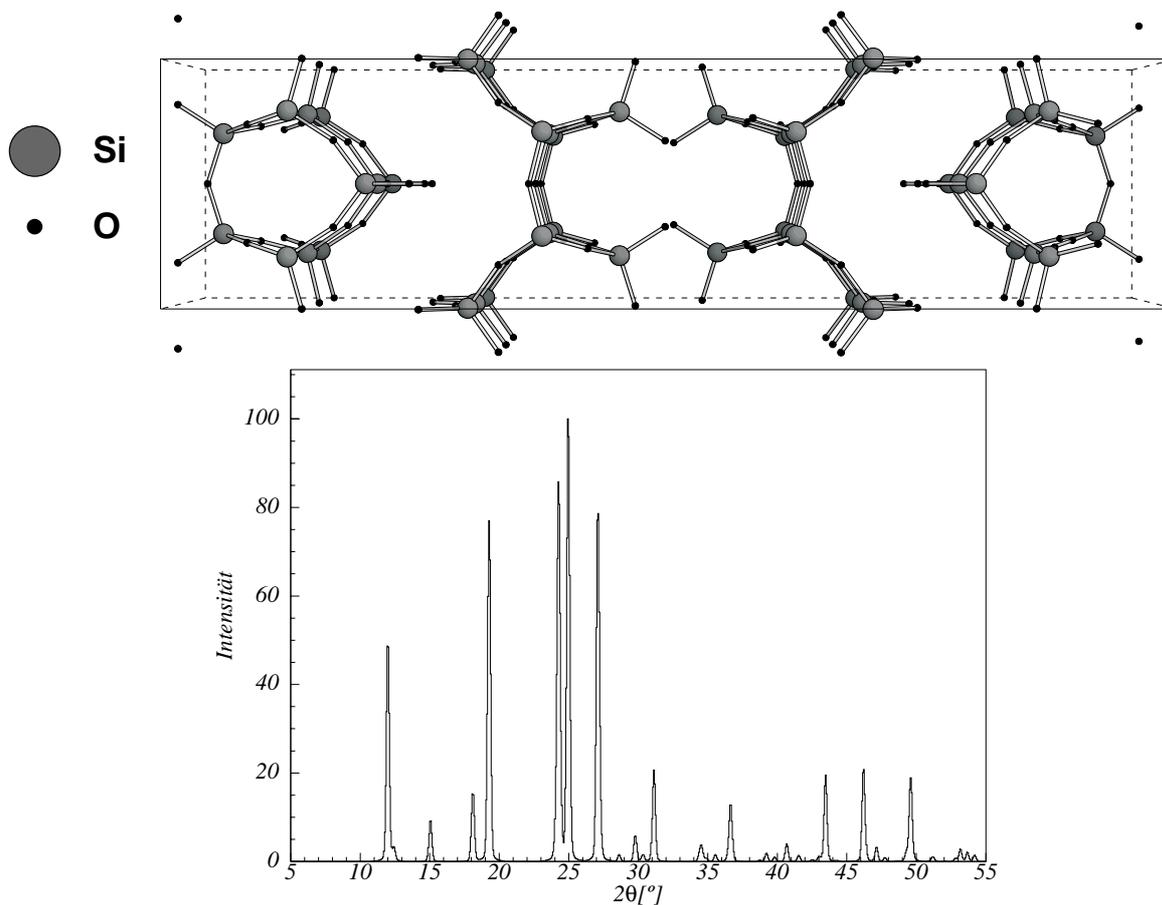


Abbildung 9.1: **Oben:** Durch Kraftfeld-MD-Simulationen erhaltener Strukturvorschlag unter der Vorgabe der Raumgruppe und der Gitterparameter des α -H-RUB-18.

Unten: Das Pulverdiffraktogramm von Kristallen der oben dargestellten Struktur.

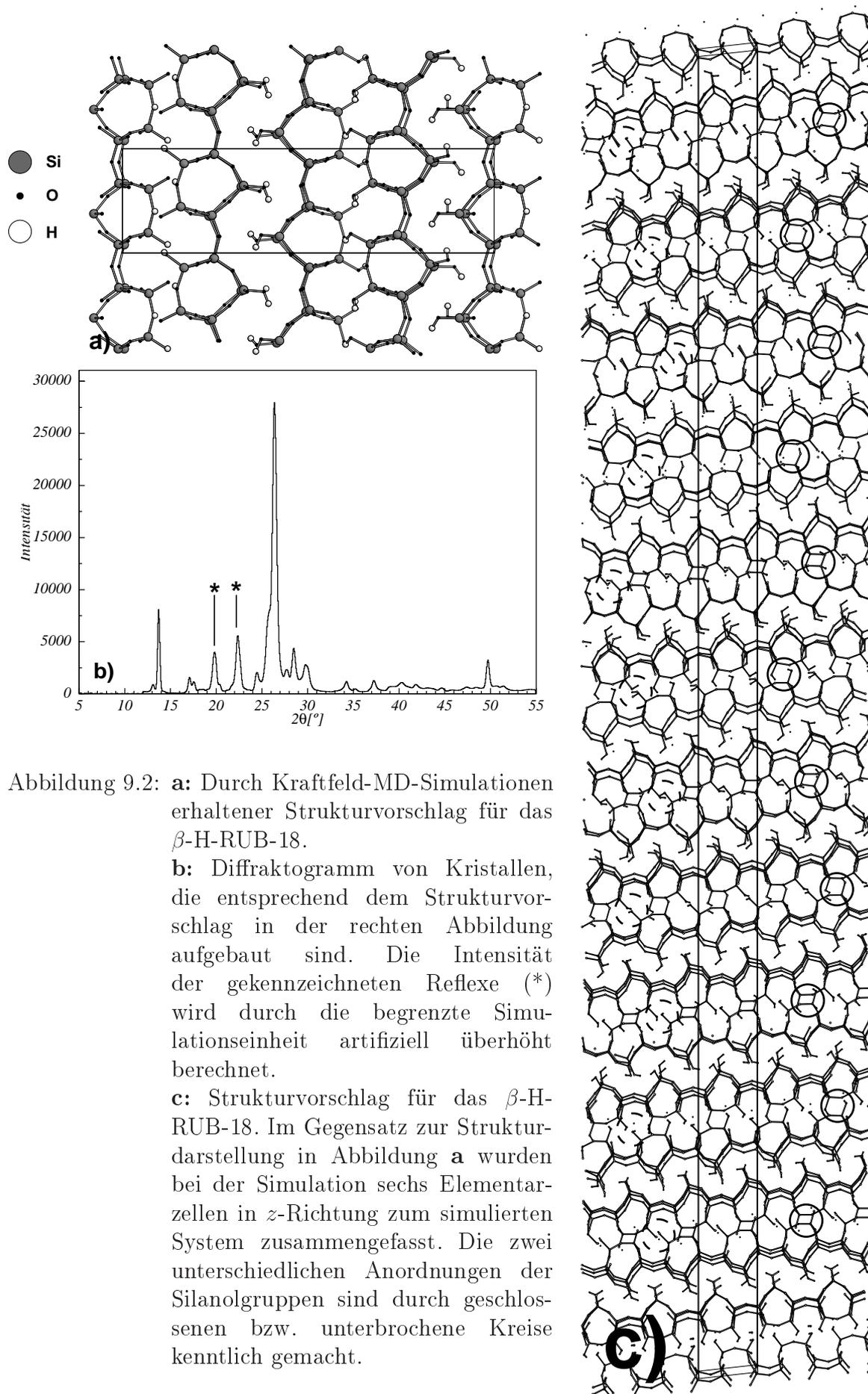


Abbildung 9.2: **a**: Durch Kraftfeld-MD-Simulationen erhaltener Strukturvorschlag für das β -H-RUB-18.

b: Diffraktogramm von Kristallen, die entsprechend dem Strukturvorschlag in der rechten Abbildung aufgebaut sind. Die Intensität der gekennzeichneten Reflexe (*) wird durch die begrenzte Simulationseinheit artifiziell überhöht berechnet.

c: Strukturvorschlag für das β -H-RUB-18. Im Gegensatz zur Strukturdarstellung in Abbildung **a** wurden bei der Simulation sechs Elementarzellen in z -Richtung zum simulierten System zusammengefasst. Die zwei unterschiedlichen Anordnungen der Silanolgruppen sind durch geschlossenen bzw. unterbrochene Kreise kenntlich gemacht.

die Struktur des H-RUB-18 zu kontrahieren. Dabei werden die einzelnen Silikatschichten leicht verformt. Einander gegenüberliegende Silanolgruppen verzahnen in einem Reißverschlussmuster ineinander. In der Struktur, bei der 6 Elementarzellen zum simulierten System zusammengefasst wurden, ist die Verzahnung gut zu erkennen.

Das Diffraktogramm in Abbildung 9.2 wurde durch Summation der Einzeldiffraktogramme aller Strukturen berechnet, aus denen durch Mittelung die Ergebnis-Struktur berechnet wurde. Durch diese Technik kann die Verbreiterung von Reflexen besser wiedergegeben werden, die durch die Dynamik im Kristall erfolgt. Die gekennzeichneten Reflexe (*) werden artifiziell zu intensiv berechnet, was auf die Translationssymmetrie des simulierten Systems zurückzuführen ist. Bei der Berechnung der Diffraktogramme scheint durch die periodische Randbedingung bei der Simulation die Ordnung im Kristall höher, als sie in Wirklichkeit ist. Je mehr Elementarzellen bei den Simulationsrechnungen zum simulierten System zusammengefasst wurden, umso geringer war die artifizielle Intensitätsüberhöhung der Reflexe. Abgesehen von den beiden Artefakten stimmt das berechnete Diffraktogramm gut mit dem des β -H-RUB-18 (s. Abb. 8.27) überein. Es ist naheliegend, dass bei Verwendung der 2. Methode die Struktur des β -H-RUB-18 simuliert wird.

Das Pulverdiffraktogramm des β -H-RUB-18 konnte bislang nicht vollständig indiziert werden. Eine Überprüfung des Strukturvorschlags ist daher nicht direkt durch eine Rietveld-Verfeinerung möglich. Aus den im Folgenden aufgelisteten Gründen ist es jedoch plausibel, dass die berechnete Struktur gut mit der des β -H-RUB-18 übereinstimmt:

- Die Gitterkonstanten der berechneten Struktur stimmen gut mit den experimentell bestimmten überein.
- Das berechnete Diffraktogramm ist eine gute Annäherung an das experimentell gemessene.
- In den ^1H MAS NMR-Spektren des β -H-RUB-18 sind zwei gut aufgelöste Signale zu erkennen. In dem Strukturausschnitt (s. Abb. 9.2/c) sind zwei unterschiedliche Anordnungen der Silanolgruppen zu erkennen. Die unterschiedlichen Anordnungen sind an exemplarischen Stellen durch geschlossene bzw. unterbrochene Kreise verdeutlicht.

9.2 Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur des α -H-RUB-18

Die Kristallstruktur des α -H-RUB-18 wurde ausgehend von den Atomkoordinaten der simulierten Struktur mit dem Programm *TOPAS* [15] nach der Rietveld-Methode [12] verfeinert.

Die Qualität des Pulverdiffraktogramms ist nicht ausreichend, um die Proton-Positionen in der Struktur getrennt zu verfeinern. Ihre Streukraft wurde in der Verfeinerung dadurch berücksichtigt, dass der Besetzungsfaktor der Silanol-Sauerstoffe auf 1,125 erhöht wurde. Die starke Fehlordnung des α -H-RUB-18 führt zu stark anisotropen Halbwertsbreiten der Reflexe sowie zu einer Verschiebung von Reflexpositionen (s. Abb. 9.3). Um

die Rietveld-Verfeinerung sinnvoll durchführen zu können, wurden die Artefakte der Fehlordnung für die einzelnen (hkl)-Serien korrigiert. Die Korrekturen stellen einen starken Eingriff in die Rietveld-Verfeinerung dar; die Berechtigung der Korrektur wird anhand der in Abschnitt 9.3 beschriebenen Simulation der Stapelfehlordnung des Materials deutlich. Um die Verfeinerung zu stabilisieren, wurden Abstandsbeschränkungen (Restraints) der Si–O-Bindungsängen mit einem Nennwert von 1,6 Å verwendet.

Die Verfeinerung konvergierte bei $\chi^2 = 2,7$. Das anhand der verfeinerten Struktur berechnete Diffraktogramm ist in Abbildung 9.3 dem gemessenen Diffraktogramm des α -H-RUB-18 gegenübergestellt. In Tabelle 9.2 sind Parameter und Qualitätsfaktoren der Verfeinerung aufgelistet. In Tabelle 9.3 sind die fraktionellen Koordinaten des α -H-RUB-18 aufgelistet. Die Si–O-Bindungsängen in der verfeinerten Struktur liegen zwischen 1,589 Å und 1,629 Å (s. Tab. 9.2). Sie sind damit in guter Übereinstimmung mit denen des Na-RUB-18.

Röntgen-Diffraktion	
Messgerät	Siemens-D5000
Wellenlänge [Å]	1,54059
verwendeter Winkelbereich [$^{\circ} 2\Theta$]	10–74
Schrittweite [$^{\circ} 2\Theta$]	0,007758
Nullpunkt [$^{\circ} 2\Theta$]	0,086(2)
Raumgruppe	$I4_1/amd$
a [Å]	7,383(2)
c [Å]	29,759(3)
Verfeinerung	
Anzahl an Punkten	8250
Anzahl an Reflexen	130
Profilfunktion	Mischung aus Pseudo-Voigt und Fundamentalparametern
FWHM des (004)-Reflexes [$^{\circ} 2\Theta$]	0,16
Anzahl verfeinerter Koordinaten	13
Anzahl der Abstandsbeschränkungen (Restraints)	5
R_{wp}	0,03482
R_{exp}	0,01313
χ^2	2,653
R_{Bragg}	0,016
Geometrie	
Abstandsbeschränkung: d(Si–O) [Å]	1,6
verfeinerte Abstände: d(Si–O) [Å]	1,589–1,629

Tabelle 9.2: Relevante Parameter und Resultate der Rietveld-Verfeinerung des α -H-RUB-18.

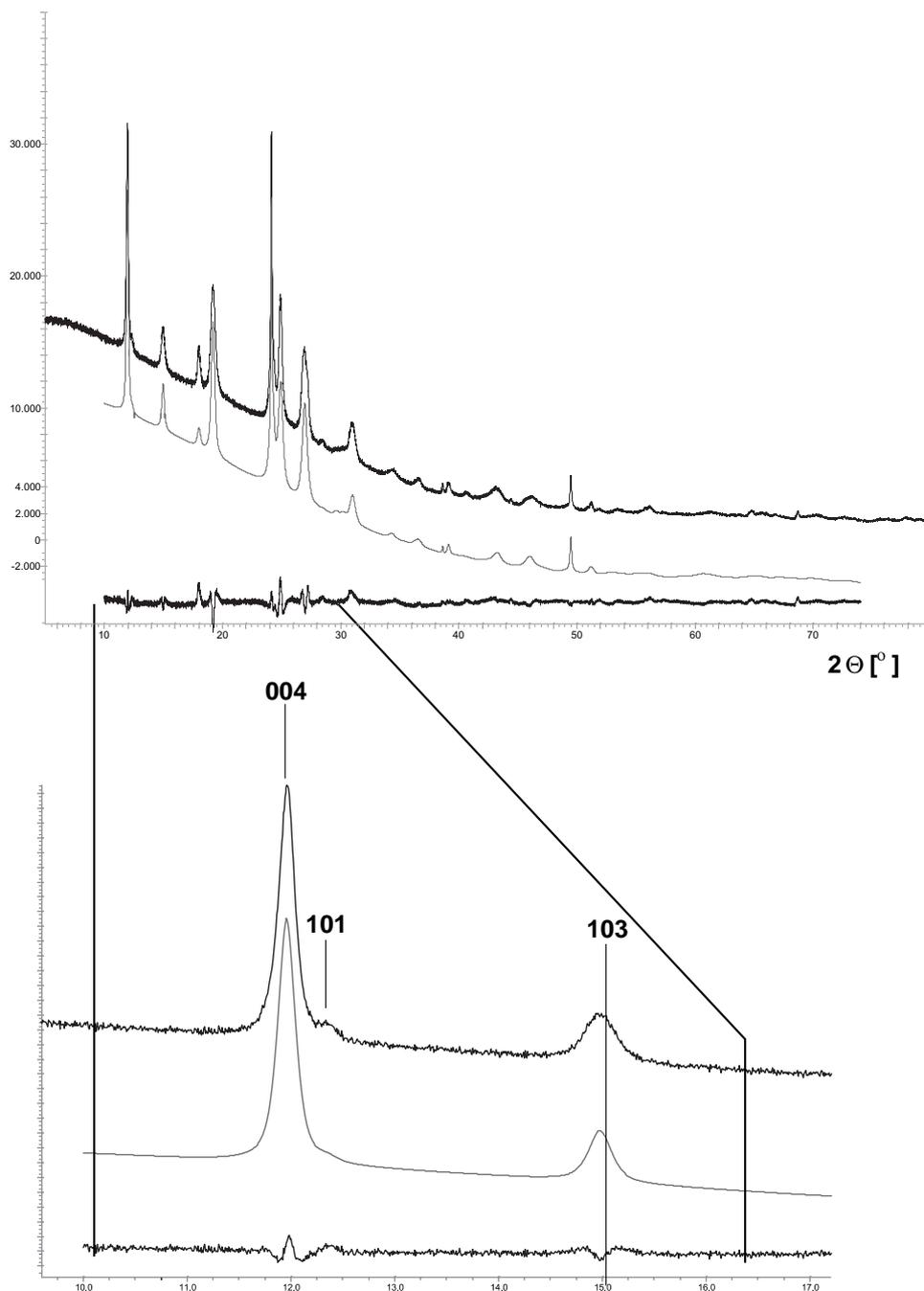


Abbildung 9.3: **Oben:** Gemessenes (obere Kurve) und auf Basis der Rietveld-verfeinerten Struktur berechnetes (mittlere Kurve) Diffraktogramm des α -H-RUB-18, sowie die Differenz beider Kurven (untere Kurve).

Unten: Vergrößerter Ausschnitt der oberen Abbildung; die eingezeichnete senkrechte Linie entspricht der nominellen Position des (103)-Reflexes. Die leichte Verschiebung ist gut zu erkennen.

Atom	x	y	z	$B_{eq} [\text{\AA}^2]$	Besetzungsfaktor
Si1	0,791(2)	0,791(2)	0	2,0(2)	1
Si2	0	0,789(5)	0,427(1)	2,0(2)	1
O1 ¹	0	0,657(5)	0,383(2)	4,3(7)	1,125
O2	0,237(6)	0,672(4)	0,709(1)	1,7(3)	1
O3	0	0	0,588(3)	1,7(3)	1
O4	0	0,757(8)	0,264(2)	1,7(3)	1

Tabelle 9.3: Fraktionelle Koordinaten, Temperaturfaktoren und Besetzungsfaktoren der Kristallstruktur des α -H-RUB-18.

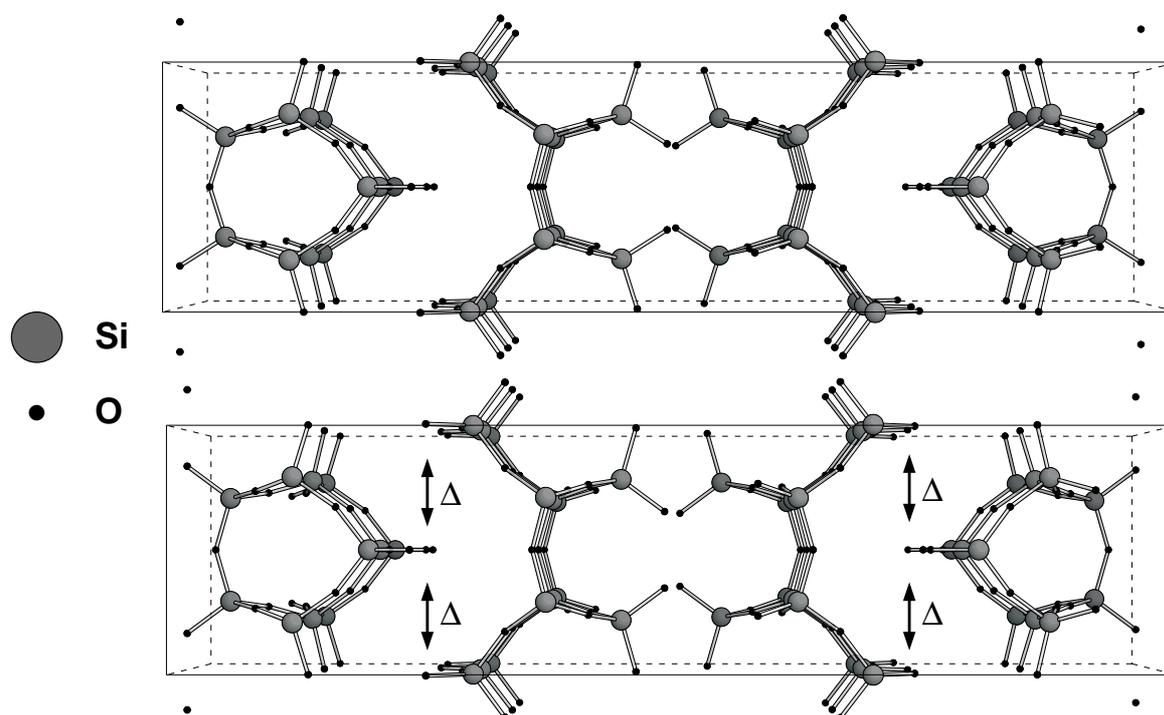


Abbildung 9.4: Gegenüberstellung der Strukturen des α -H-RUB-18, die durch Kraftfeld-MD-Simulationen (**oben**) bzw. am Ende der Rietveld-Verfeinerung (**unten**) erhalten wurden. Die Größe Δ bezeichnet den Abstand der Silanolgruppen einer Schicht zu denen der folgenden Schicht.

In Abbildung 9.4 ist die zu Ende verfeinerte Struktur derjenigen gegenübergestellt, die aus den Kraftfeld-MD-Simulationen erhalten wurde. Beide Strukturen sind nahezu identisch.

Anhand der Rietveld-Analyse lassen sich folgende Aussagen über die Kristallstruktur des α -H-RUB-18 machen:

α -H-RUB-18, $\text{Si}_{32}\text{O}_{56}(\text{OH})_{16}$, wird aus den gleichen Silikatschichten aufgebaut wie Na-RUB-18. Benachbarte Schichten sind im Unterschied zum Na-RUB-18 um $\frac{1}{2}a$ bzw. $\frac{1}{2}b$ gegeneinander verschoben, so dass die Silanolgruppen in den Höhlungen der jeweils be-

nachbarten Schicht zu liegen kommen. Die Aussagekraft der Rietveld-Verfeinerung ist durch die wenigen Reflexe des Diffraktogramms und die starken Eingriffe begrenzt. Dennoch bleibt festzuhalten, dass die Rietveld-Analyse den Strukturvorschlag stützt, der aus der Kraftfeld-Simulation stammt.

Aufgrund der spektroskopischen Untersuchungen ist anzunehmen, dass benachbarte Schichten vornehmlich durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Anhand der Struktur in Abbildung 9.4 lässt sich dieses nicht nachvollziehen. Der O–O-Abstand Δ zwischen zwei Silanolgruppen benachbarter Schichten, zwischen denen sich ggf. am leichtesten Wasserstoffbrücken ausbilden, beträgt 3,72 Å. Er ist somit deutlich zu groß, als dass von stabilisierenden Wasserstoffbrücken ausgegangen werden kann. Zusätzlich zu dieser Unstimmigkeit kann anhand der Struktur nicht nachvollzogen werden, wie die hohe Profilasymmetrie und die Reflexpositionsverschiebungen zustande kommen, die auf Fehlordnungen in den Kristallen hindeuten.

Diese Unstimmigkeiten werden im folgenden Abschnitt aufgelöst.

9.3 Simulation der Stapelfehlordnung im α -H-RUB-18

Bei der Strukturverfeinerung des α -H-RUB-18 anhand der Röntgen-Diffraktionsdaten ergaben sich Fragen, die eine weitergehende Untersuchung erforderlich machten:

1. Die Verschiebung von Reflexlagen und die starke Anisotropie der Halbwertsbreiten im Diffraktogramm des α -H-RUB-18 werden bei der Rietveld-Verfeinerung korrigiert. Die Auffälligkeiten im Diffraktogramm sind Folgen von Struktureigenschaften des α -H-RUB-18 und müssen erklärt werden. Eine Struktureigenschaft, welche die Beobachtungen erklären kann, ist eine starke Stapelfehlordnung in den α -H-RUB-18-Kristallen.
2. Die Kristallstruktur des α -H-RUB-18, die sich aus der Rietveld-Verfeinerung ergibt, kann in der Natur so nicht existieren. Die Struktur ist instabil, da sich keine Wasserstoffbrücken ausbilden können, die die Struktur ausreichend stabilisieren.

Mit Hilfe des Programms *DIFFaX* [63] ist es möglich, die Fragen zu beantworten.

DIFFaX berechnet das Pulverdiffraktogramm von Materialien. Das Diffraktogramm entsteht dabei als Überlagerung der berechneten Diffraktogramme vieler Strukturen. Die Strukturen werden aus den gleichen starren Baueinheiten und zugeordneten Stapeloperatoren aufgebaut. Für das α -H-RUB-18 entsprechen die Baueinheiten den vier Silikatschichten der Elementarzelle. Die Topologie der Schichten wurde aus der Rietveld-verfeinerten α -H-RUB-18-Struktur entnommen (s. Abb. 9.5). Für die Berechnung der Diffraktogramme werden die Baueinheiten von *DIFFaX* in zwei Dimensionen, der Schichtebene, unendlich periodisch wiederholt. Die Abfolge in der dritten Dimension wird durch die Stapeloperatoren vorgegeben. Die Stapeloperatoren enthalten Informationen, um welchen Betrag in x , y und z -Richtung verschoben auf die i -te Schicht, die $(i + 1)$ -te folgt. Zudem ist jeder Stapeloperator mit einer Übergangswahrscheinlichkeit P verbunden. Im speziellen Fall von zwei möglichen Stapeloperatoren für den Übergang zur $(i + 1)$ -ten Schicht wird

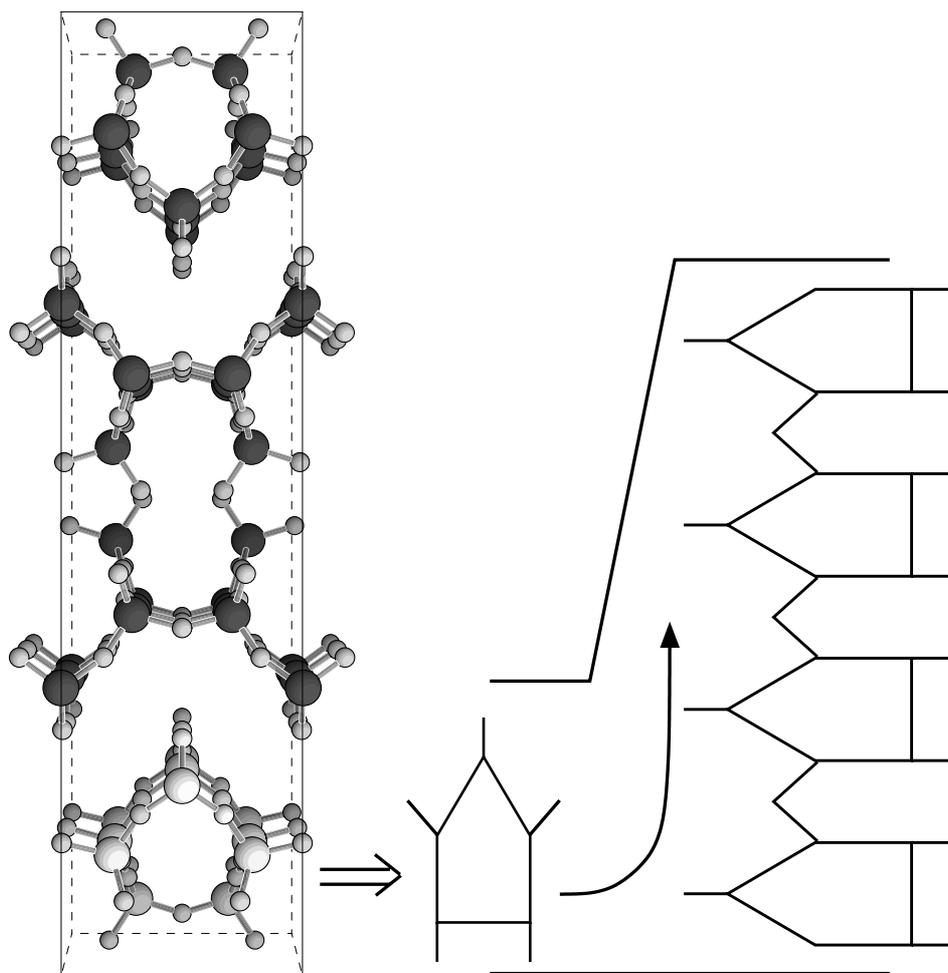


Abbildung 9.5: Schematische Darstellung, wie aus der zu Ende verfeinerten Struktur des α -H-RUB-18, die Baueinheiten für die *DIFFaX*-Simulationen erzeugt wurden.

bei der Simulation der eine Operator mit der Wahrscheinlichkeit P , der andere mit der Wahrscheinlichkeit $1 - P$ angenommen. Somit unterscheiden sich alle simulierten Strukturen, wie es auch in der Natur für ein stapelfehlgeordnetes Material zu erwarten ist. Das berechnete Diffraktogramm entspricht dem eines pulverförmigen, stapelfehlgeordneten Materials.

DIFFaX ist nicht in der Lage Besetzungsfaktoren von Atompositionen zu verarbeiten, die größer als 1 sind. Im Unterschied zur Rietveld-Verfeinerung wurden daher bei den Berechnungen die Protonen der Silanolgruppen eigenständig berücksichtigt. Um den Unterschied zur Rietveld-Verfeinerung jedoch möglichst gering zu halten, wurden die Protonen um nur $0,186 \text{ \AA}$ in z -Richtung von den Sauerstoffen versetzt angeordnet.

Der Abstand zweier Baueinheiten in z -Richtung wurde auf ein Viertel der c -Gitterkonstanten des α -H-RUB-18 festgesetzt. Somit wird der Inhalt der Elementarzelle von vier

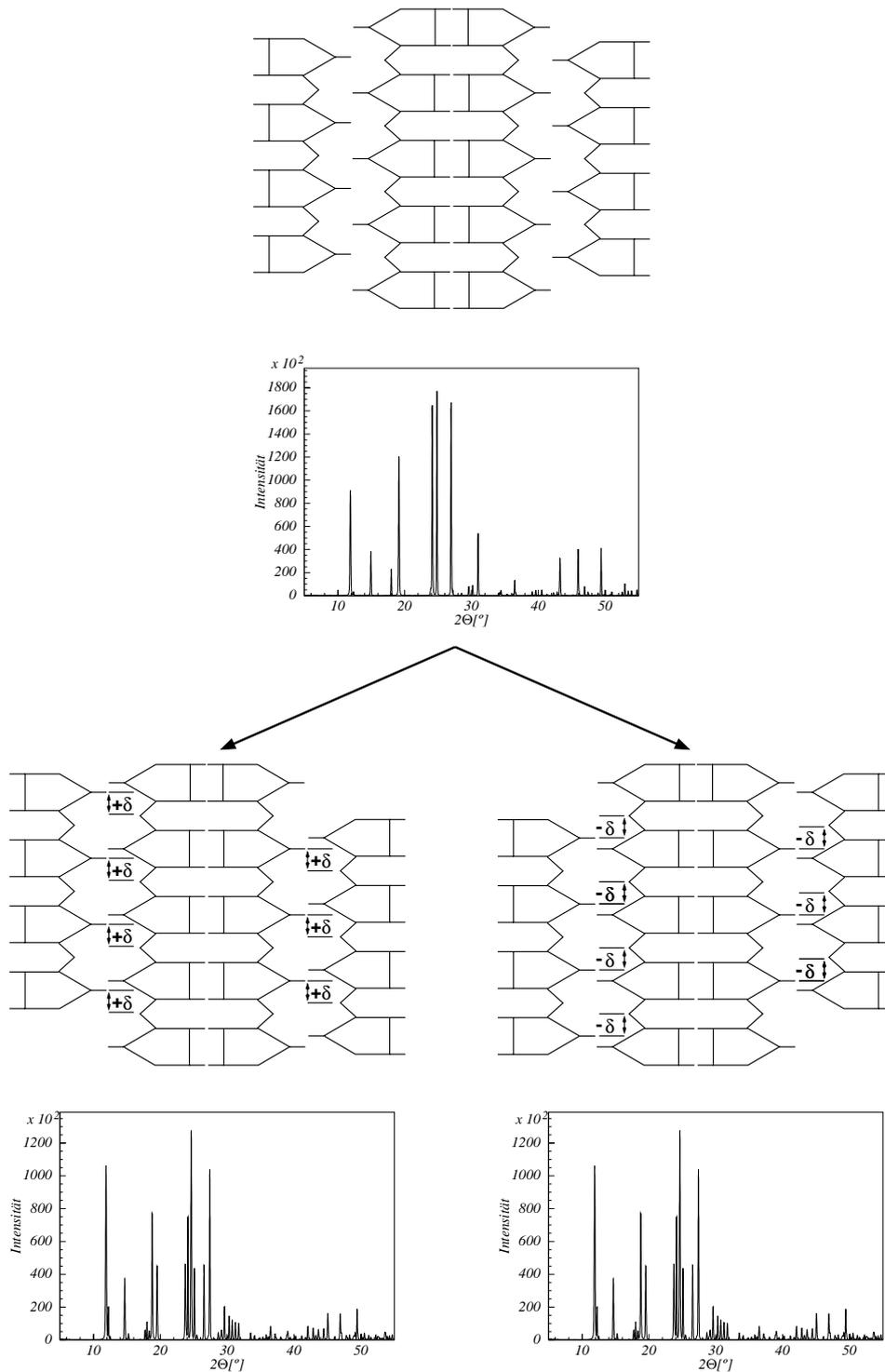


Abbildung 9.6: Schematische Darstellung von unterschiedlichen Stapelabfolgemöglichkeiten in einem hypothetischen α -H-RUB-18-Kristall sowie die dazugehörigen Diffraktogramme, wie sie von *DIFFaX* berechnet werden:

Oben: Schema des Aufbaus der gemittelten α -H-RUB-18-Struktur, die aus der Rietveld-Analyse resultiert.

Unten: Schema des Aufbaus zweier möglicher Strukturen, die sich ergeben, wenn aufeinanderfolgende Lagen im Vergleich zur gemittelten Struktur immer um einen Betrag δ gegeneinander verschoben sind.

Schichten beibehalten.

Im oberen Teil von Abbildung 9.6 ist schematisch einen Ausschnitt aus der α -H-RUB-18-Struktur, die aus der Rietveld-Analyse resultiert, sowie das dazugehörige Diffraktogramm dargestellt. Das Diffraktogramm wurde ohne Korrektur der Linienbreiten bzw. Asymmetrien mit *DIFFaX* berechnet. Der Unterschied zum gemessenen Diffraktogramm in Abbildung 9.3 ist offensichtlich. Das mit *DIFFaX* berechnete Diffraktogramm ist jedoch in guter Übereinstimmung mit dem, welches für die MD-simulierte Struktur berechnet wurde (s. Abb. 9.1).

Es ist naheliegend anzunehmen, dass im α -H-RUB-18 aufeinanderfolgende Schichten nicht wie in dieser instabilen Struktur exakt orthogonal gestapelt sind, sondern dass bei der Stapelung eine leichte Versetzung δ senkrecht zur Stapelrichtung erfolgt, wie sie im unteren Teil von Abbildung 9.6 dargestellt ist. Durch die Versetzung werden die O–O-Abstände zwischen den Silanolgruppen benachbarter Schichten verringert. Die Möglichkeit steigt an, dass sich stabile Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Schichten ausbilden. Die Versetzung der Schichten um δ verletzt die tetragonale Symmetrie, die im Diffraktogramm des α -H-RUB-18 abgebildet wird. Die Verletzung der Symmetrie ist jedoch nur lokal. Die Stabilisierung der Struktur, die Erhöhung der Wechselwirkungsenergie ist bei einer $+\delta$ - oder $-\delta$ -Verschiebung identisch. Im Kristall führt das dazu, dass bei vielen aufeinanderfolgenden Schichten im Mittel gleich viele $+\delta$ - wie $-\delta$ -Verschiebungen auftreten (s. Abb. 9.7). Das Material wird stapelfehlgeordnet. Im Diffraktogramm, in dem nur die über den gesamten Kristall gemittelte Schichtabfolge abgebildet wird, bleibt jedoch die tetragonale Symmetrie erhalten. Die lokale Abweichung von der Symmetrie führt zu den im Diffraktogramm beobachteten Auffälligkeiten wie Profilasymmetrie und Reflexpositionverschiebung.

Im Folgenden wird gezeigt, wie mit *DIFFaX* die Hypothese bestätigt werden kann, die die Stapelfehlordnung und die Stabilität des α -H-RUB-18 erklärt.

9.3.1 Festlegung der Parameter für die *DIFFaX*-Simulation

Die Stapeloperatoren, die aus den Baueinheiten den α -H-RUB-18-Kristall aufbauen, wurden zur Simulation des stapelfehlgeordneten α -H-RUB-18 so festgelegt, dass zusätzlich zu der Verschiebung in z -Richtung jede neue Lage der Struktur um $+\delta$ oder $-\delta$ senkrecht

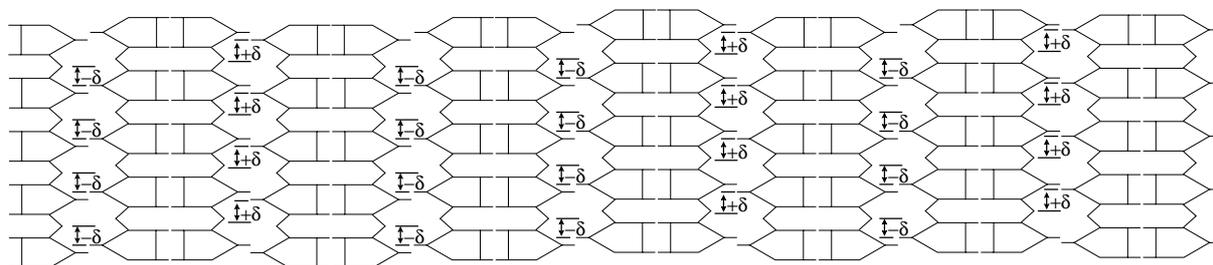


Abbildung 9.7: Schematische Darstellung eines hypothetischen Kristalls, der sich aus der Abfolge vieler Verschiebungen um $+\delta$ und $-\delta$ ergibt.

zu z verschoben wurde. Die 4zählige Symmetrie des α -H-RUB-18 bedingt, dass die Kanäle in den Zwischenschichtbereichen abwechselnd parallel zur x - bzw. y -Achse verlaufen. Daher wurden bei der Simulation aufeinanderfolgende Schichten abwechselnd in x - und y -Richtung um δ gegeneinander verschoben. Die Baueinheiten und die Stapeloperatoren wurden sorgsam auf mögliche Fehler überprüft. Der Test kann in Anhang D nachgelesen werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass nach einer $\pm\delta$ -Verschiebung beim Übergang der i -ten zur $(i+1)$ -ten Lage des Kristalls eine Verschiebung um $\mp\delta$ beim Übergang zur $(i+2)$ -ten Lage kommt, wurde bei der Simulation durch die Übergangswahrscheinlichkeit P beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit für eine Kombination $\pm\delta \pm \delta$ betrug daher $1-P$. Als Wertebereich von P wurde das Intervall zwischen 0 und 0,5 gewählt. Ein Wert von $P > 0,5$ führt zur Simulation eines gespiegelten Kristalls mit der Übergangswahrscheinlichkeit $P' = 1 - P$ (s. Abb. 9.6 und 9.8).

Die Silanolgruppen gegenüberliegender Silikatschichten sind in der Struktur, die sich aus der Rietveld-Analyse ergab, um $3,7\text{\AA}$ ($\cong 0,5a$) gegeneinander verschoben. δ wurde daher zwischen 0 und $3,7\text{\AA}$ variiert.

Die Simulation der Pulverdiffraktogramme durch *DIFFaX* verläuft in zwei Schritten. Zunächst wird das Pulverdiffraktogramm des Materials simuliert, das an einem Diffraktometer mit unendlich hoher Auflösung gemessen würde. Danach faltet *DIFFaX* dieses Diffraktogramm mit einer Geräteauflösungsfunktion. Bei den hier vorgestellten Berechnungen wurde eine Gauss-Funktion zur Faltung des Diffraktogramms verwendet, da andere Funktionen, z.B. Pseudo-Voigt, deutlich längere Rechenzeiten benötigen, ohne das Ergebnis qualitativ zu ändern.

Bei der Simulation von Pulverdiffraktogrammen durch *DIFFaX* kann der Einfluss einer Reihe von Geräte- und Probenparametern auf die Diffraktogramme untersucht werden:

- Geräteauflösungsfunktion G
- Temperaturfaktoren B der Atome
- Stapelunsicherheit U
- Kristallitgröße K
- Übergangswahrscheinlichkeit P
- Verschiebung δ

Der Einfluss der einzelnen Parameter auf das berechnete Diffraktogramm des α -H-RUB-18 wurde untersucht. In diesem Kapitel wird nur der Einfluss der Kristallitgröße, der Übergangswahrscheinlichkeit P und der Verschiebung δ besprochen. Der Einfluss der anderen drei Parameter auf die berechneten Diffraktogramme ist gering; ihr Einfluss ist in Anhang D nachzulesen. Für die vorgestellten Simulationen wurden Werte von $G = 0,1^\circ 2\Theta$, $B = 1\text{\AA}^2$ und $U = 0\text{\AA}^2$ verwendet.

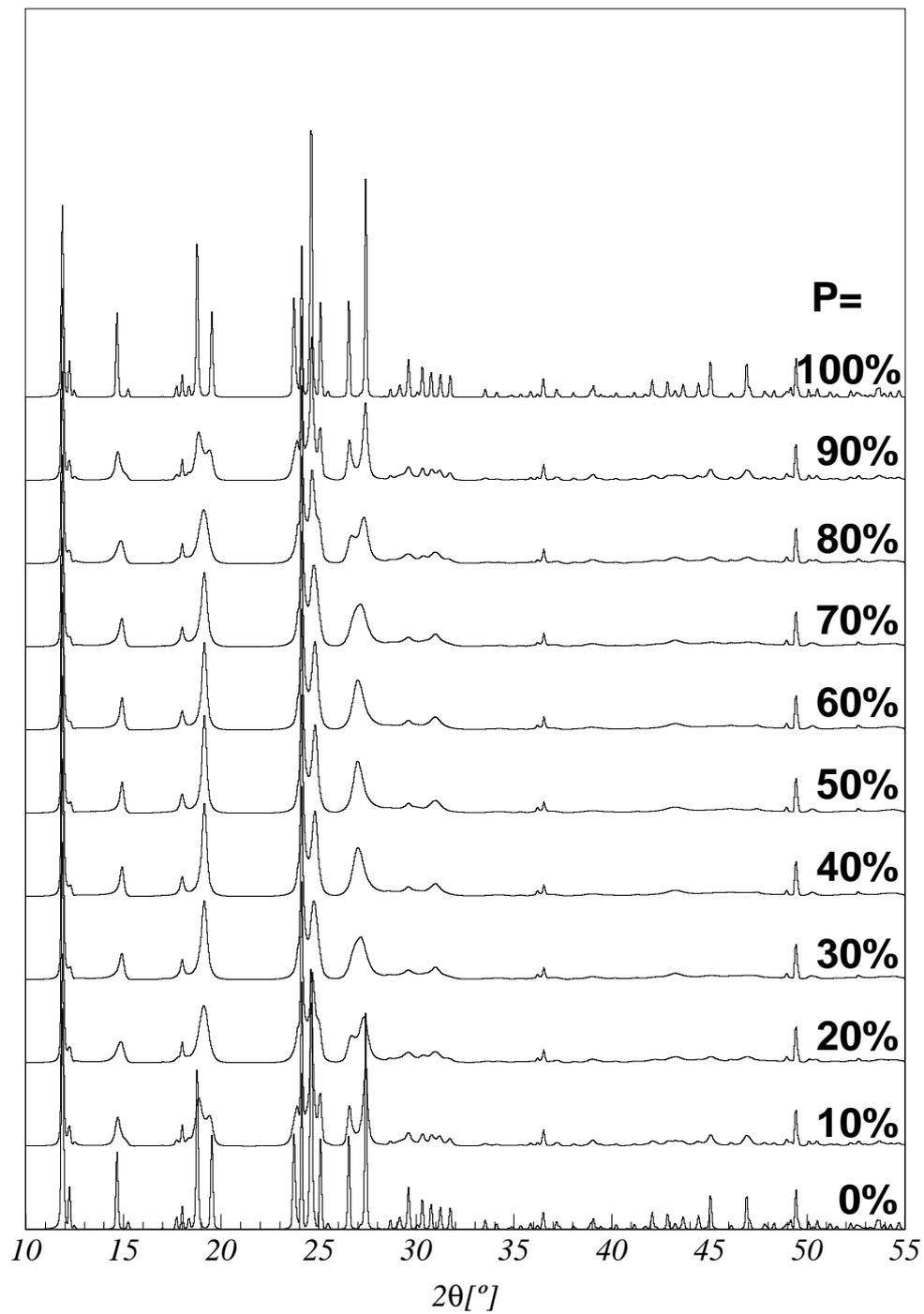


Abbildung 9.8: Diffraktogrammserie, um den Wertebereich von P sinnvoll einzugrenzen;
 $\delta = 0,08 a$.

9.3.2 Einfluss der Kristallitgröße auf das Diffraktogramm des α -H-RUB-18

Kristallitgrößeneffekte tragen bei solch dünnen Kristallen wie denen des H-RUB-18 merklich zu einer Verbreiterung der Reflexprofile bei. Die exakte Größe von H-RUB-18-Kristallen

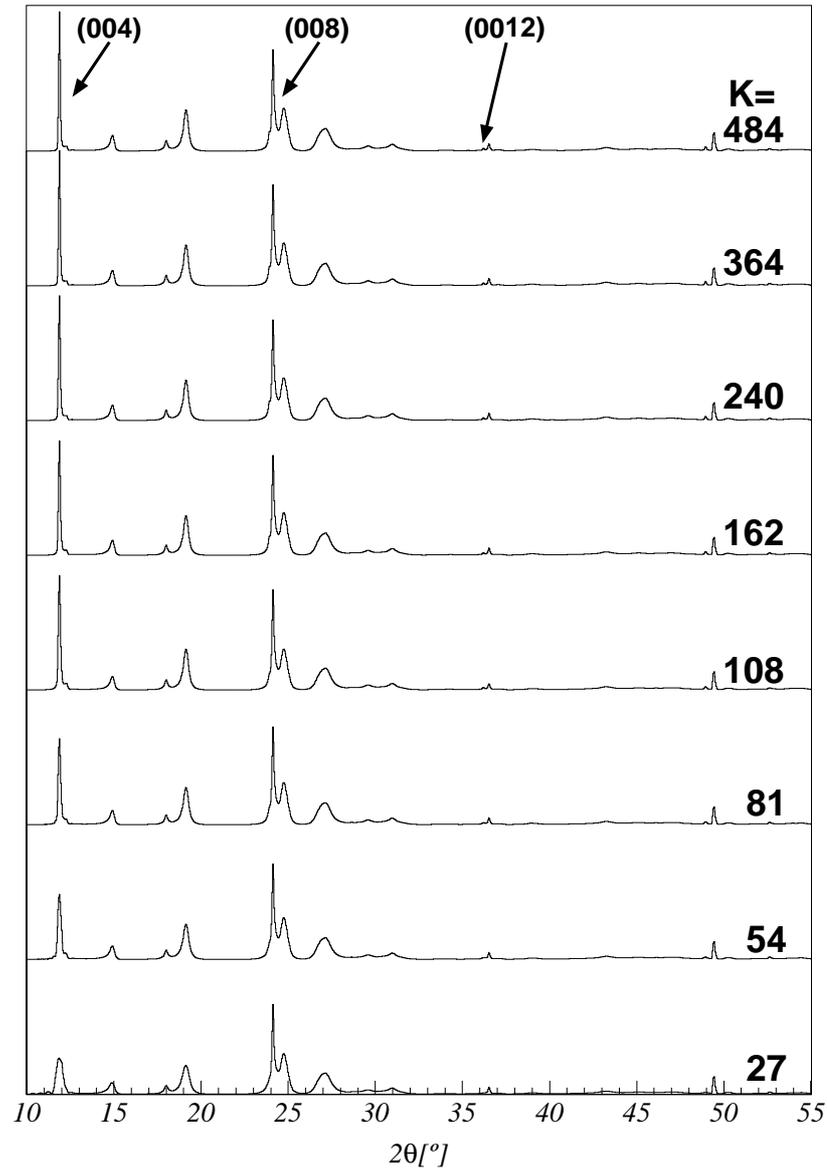


Abbildung 9.9: Gegenüberstellung der Diffraktogramme, die von *DIFFaX* für Kristalle mit unterschiedlich vielen Silikatschichten K berechnet wurden; $P = 0.3$, $\delta = 0,08a$.

ist nicht bekannt. Eine Abschätzung ist jedoch aus der Größe der Na-RUB-18-Kristalle möglich. REM-Aufnahmen ergeben für das Na-RUB-18 eine Ausdehnung in z -Richtung von ca. 100–120 Silikatschichten pro Kristall. Beim Ionenaustausch des Na-RUB-18 zum H-RUB-18 sollte die Anzahl K der Lagen im wesentlichen unverändert bleiben.

Um den Einfluss von K einzugrenzen, wurden Diffraktogramme von Kristallen mit 27–484 Lagen simuliert.

Die Diffraktogramme der Kristalle mit unterschiedlicher Lagenzahl sind in Abbildung 9.9 gegenübergestellt. Bei den Kristallen mit 27 Lagen (≈ 20 nm Dicke) sind die $(00l)$ -Reflexe stark verbreitert. Diese Verbreiterung nimmt mit wachsender Anzahl an Lagen ab, wobei die Abhängigkeit der Diffraktogramme von der Kristalldicke mit zunehmender Dicke immer geringer wird. Im relevanten Bereich der Kristalldicke zwischen 80 Lagen und 160 Lagen ist die Auswirkung auf das Pulverdiffraktogramm nahezu konstant. Die Diffraktogramme, die von unterschiedlich dicken Kristallen in der experimentell untersuchten Probe stammen, sind daher gut durch die Annahme einer mittleren Anzahl von Lagen bei der Simulation zu beschreiben.

Für die Untersuchung der anderen Einflüsse wurde die Anzahl K der Lagen pro Kristall auf 108 festgesetzt.

9.3.3 Auswirkung der Übergangswahrscheinlichkeit und der Verschiebung auf das Diffraktogramm des α -H-RUB-18

Die Auswirkungen der Übergangswahrscheinlichkeit P sind z.T. mit denen der Verschiebung δ der Schichten korreliert. Die Diffraktogramme mit kleinen Werten von P und δ sind denen mit größeren P - und δ -Werten in einem begrenzten Bereich ähnlich. Daher werden die Auswirkungen beider Parameter gemeinsam besprochen.

In Abbildung 9.10 sind Diffraktogrammserien dargestellt, bei denen P bzw. δ variiert wurde. Zum besseren Vergleich mit den experimentellen Daten ist das gemessene Diffraktogramm abgebildet. Nur in einem kleinen Bereich des Parameterraums wird das gemessene Diffraktogramm passabel beschrieben. Bei steigenden Werten von δ werden die berechneten Reflexe schnell sehr breit und in den Reflexwinkeln stark verschoben, wie z.B. an den Reflexen zwischen $17^\circ 2\Theta$ und $20^\circ 2\Theta$ zu erkennen ist. Die Auswirkungen einer Änderung von P sind in einem großen Bereich des Parameterraums nicht so stark; am Rand des Parameterraums ist der Einfluss jedoch zu erkennen. Bei kleinen Werten von P werden deutlich mehr Reflexe als im gemessenen Diffraktogramm berechnet; hier ist der Symmetriebruch durch die Verschiebung δ aufgelöst zu erkennen. Bei $P \approx 0,5$ sind die Reflexpositionen mit dem experimentellen Diffraktogramm in guter Übereinstimmung, die Linienbreite ist jedoch deutlich zu gering. Eine detaillierte Auswertung der berechneten Diffraktogramme, ergab außerhalb des Bereichs $0,25 < P < 0,4$ und $0,05a < \delta < 0,07a$ keine ausreichende Übereinstimmung zwischen den berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm. Die subjektiv beste Übereinstimmung ergibt sich bei dem Parameterpaar $P = 0,32$ und $\delta = 0,06a$. Das zugehörige Diffraktogramm ist in Abbildung 9.11 dargestellt.

Der Wert von $P = 0,32$ gibt an, dass eine schwache Bevorzugung für eine Stapelung entlang einer Richtung $\pm\delta \pm \delta$ vor einem Wechsel der Richtungen $\pm\delta \mp \delta$ existiert. Dieses

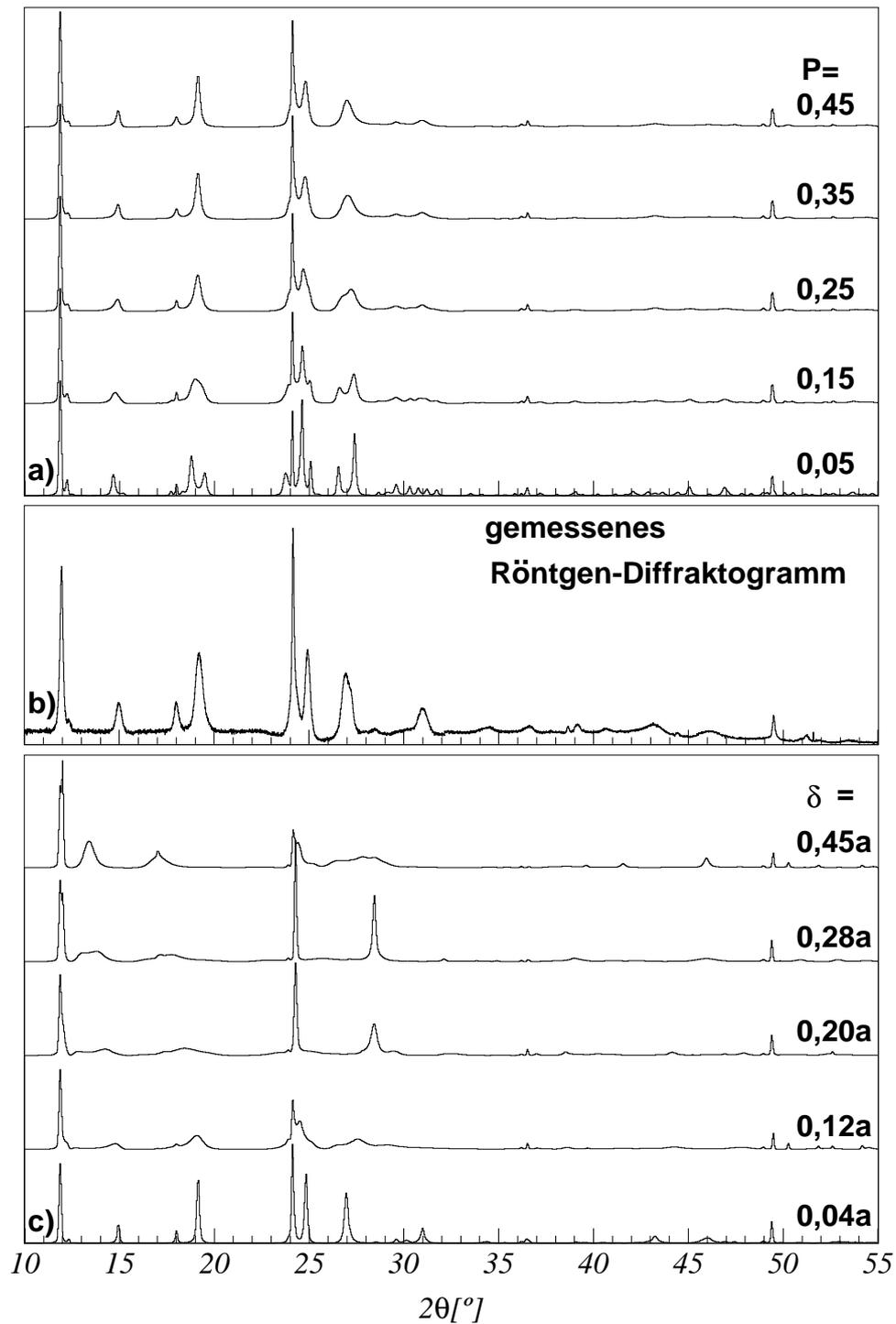


Abbildung 9.10: Serien von Diffraktogrammen, die mit *DIFFaX* berechnet wurden:

a: P wird zwischen 0,05 und 0,45 variiert; $\delta = 0,08a$.

c: δ wird zwischen $0,04a$ und $0,36a$ variiert; $P = 0,3$.

b: gemessenes Röntgen-Pulverdiffraktogramm des α -H-RUB-18.

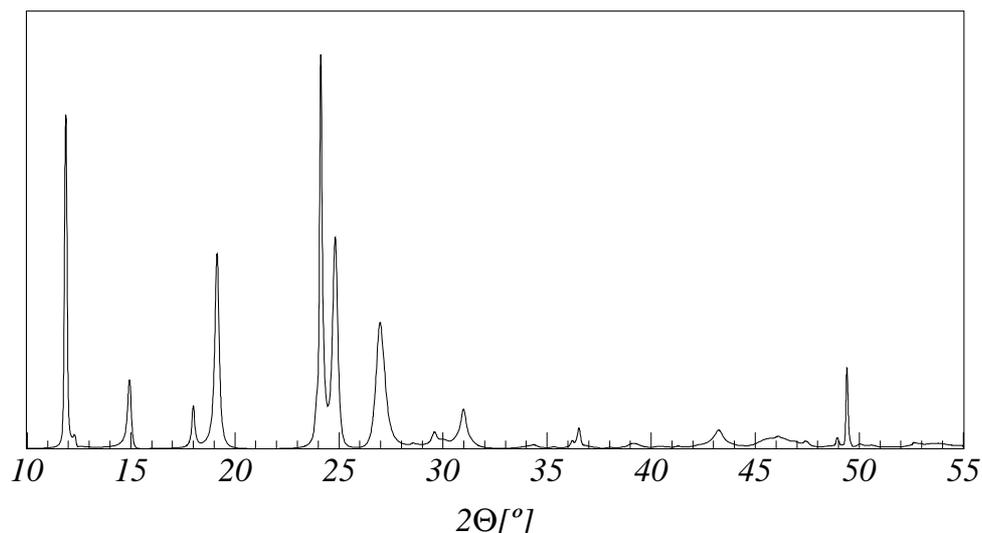


Abbildung 9.11: Berechnetes Diffraktogramm, das subjektiv am besten mit dem Experiment übereinstimmt; $\delta=0,06 a$ - $P = 0,32$

ist anhand der symmetrischen Schichtstruktur, die zur Simulation eingesetzt wurde nicht zu erklären. Hierbei ist jedoch darauf hinzuweisen, dass für die Simulation die gemittelte Struktur eingesetzt wurde, die im Diffraktogramm zu erkennen ist. Es ist anzunehmen, dass durch die Verschiebung der Schichten bei der Stapelung leichte Verzerrungen auftreten, die eine Vorzugsrichtung induzieren. Diese Verzerrungen lassen sich mit *DIFFaX* nicht berechnen, da, wie erwähnt, stets starre Baueinheiten verwendet werden.

Ein Grund für die ausgedehnten Simulationen nach der Bestätigung des Strukturvorschlags für die α -H-RUB-18-Kristallstruktur durch die Rietveld-Verfeinerung war der unglaublich große O–O-Abstand zwischen den Silanolgruppen benachbarter Schichten. Bei einem Wert von $\delta = 0,06a$ beträgt der Abstand $3,25 \text{ \AA}$. Dieses ist eine deutliche Reduzierung im Vergleich zum O–O-Abstand der gemittelten Struktur. Er ist jedoch immer noch groß im Vergleich zum erwarteten Abstand von ca. 3 \AA . Die Abweichung erklärt sich daraus, dass die Verzerrung der Schichten, die bei der Verrückung aus der Mittelposition auftritt, nicht in die Simulation eingeflossen ist. Durch eine solche Verzerrung ist es leicht möglich, dass sich die Sauerstoffe benachbarter Schichten bis auf 3 \AA einander nähern. Der von $0,5$ abweichende Wert von P weist auf solch eine Verzerrung hin.

Um die Annahme zu überprüfen, dass die Silikatschichten so weit verzerrt sind, dass sich Wasserstoffbrücken von ausreichender Stärke zwischen benachbarten Schichten ausbilden, wurden DFT Geometrie-Optimierungsrechnungen der Struktur des α -H-RUB-18 durchgeführt.

9.4 DFT-Simulation der Nahordnung des α -H-RUB-18

Die DFT-Simulation der α -H-RUB-18-Struktur wurde mit dem Programm *SIESTA* [42] als Geometrie-Optimierung durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden auf den Werten festgehalten, die bei der Rietveld-Verfeinerung der Struktur ermittelt wurden. Um bei der Minimierung möglichst nahe am korrekten Minimum zu starten, wurden die Silikatschichten der Startstruktur im Unterschied zur gemittelten Struktur der Rietveld-Verfeinerung um $0,44 \text{ \AA}$ ($\hat{=} 0,06 a$) in x bzw. y gegeneinander verschoben. Dieses entspricht der Verschiebung der Schichten gegeneinander, die auf Basis der *DIFFaX*-Simulation für das α -H-RUB-18 als wahrscheinlich anzunehmen ist. Die Minimierung erfolgte in $P1$ Symmetrie, unter individueller Berücksichtigung aller 120 Atome der Struktur. Die Position der Protonen war anhand der Diffraktionsdaten nicht zu bestimmen. Für die Simulation wurden die Protonen auf zufällige Positionen in 1 \AA Abstand der Silanol-Sauerstoffe gesetzt.

Abbildung 9.12 zeigt eine Gesamtansicht und zwei vergrößerte Ausschnitte der energieminierten Struktur des α -H-RUB-18. Es ist zu erkennen, dass die lokale Struktur der Silikatschichten im energieminierten α -H-RUB-18 von der gemittelten Struktur abweicht, die anhand der Diffraktions-Experimente bestimmt wurde. Dieses ist nicht verwunderlich. Einerseits wird bei der Minimierung eine Struktur bei 0 K berechnet, die von der im Experiment untersuchten um 298 K entfernt ist. Andererseits ist in Abb. 9.12 zu erkennen, dass die größten Abweichungen bei den Positionen der Sauerstoffe auftreten. Hierzu ist zu sagen, dass es bekannt ist, dass die Sauerstoffe in Silikaten nicht fest an einer Position verharren, sondern sich stark um die nominelle Position bewegen. Diese Bewegung ist in der minimierten Struktur an einem Punkt eingefroren.

In der energieminierten Struktur ist zu erkennen, dass die Silanol-Gruppen zwei unterschiedliche Anordnungen annehmen. In einem Fall (s. Abb. 9.12/b) bilden die Silanol-Gruppen einer Schicht im Wechsel eine Wasserstoffbrücke mit einer benachbarten Silanolgruppe derselben Schicht und eine Wasserstoffbrücke mit der gegenüberliegenden Schicht aus. Die Bindung zur gegenüberliegenden Schicht erfolgt über eine Wasserstoffbrücke zu einem Sauerstoff-Atom, das die Q^4 mit den Q^3 Silizium-Positionen verbindet. Diese Beobachtung weicht von der ursprünglichen Erwartung ab, dass die Schichten durch Wasserstoffbrücken zwischen gegenüberliegenden Silanolgruppen zusammengehalten werden. Die $\text{O} \cdots \text{H}$ -Abstände der Wasserstoffbrücken innerhalb einer Schicht liegen zwischen $1,71 \text{ \AA}$ und $1,79 \text{ \AA}$ und sind damit starke Wasserstoffbrücken. Die Länge der Wasserstoffbrücken zur benachbarten Schicht liegt zwischen $1,91 \text{ \AA}$ und $1,98 \text{ \AA}$. In der zweiten Anordnung (s. Abb. 9.12/c) bilden die Silanolgruppen der einen Silikatschicht abwechselnd eine Wasserstoffbrücke innerhalb der gleichen Schicht und eine zur gegenüberliegenden Schicht aus wie in der ersten Anordnung. Die Silanolgruppen der gegenüberliegenden Schicht sind jedoch über zwei Wasserstoffbrücken mit der ersten Schicht verbunden. Die $\text{O} \cdots \text{H}$ -Abstände der Wasserstoffbrücken innerhalb einer Schicht liegen zwischen $1,71 \text{ \AA}$ und $1,77 \text{ \AA}$. Die Länge der Wasserstoffbrücke zur gegenüberliegenden Schicht hat für die kürzere Wasserstoffbrücke in der Anordnung 2 eine Länge zwischen $1,86 \text{ \AA}$ und $1,98 \text{ \AA}$. Die längere Wasserstoffbrücke zur gegenüberliegenden Schicht hat eine Länge von ca. $2,45 \text{ \AA}$.

Die beiden Anordnungen ergeben sich als Folge der Startwerte der Protonen in der Aus-

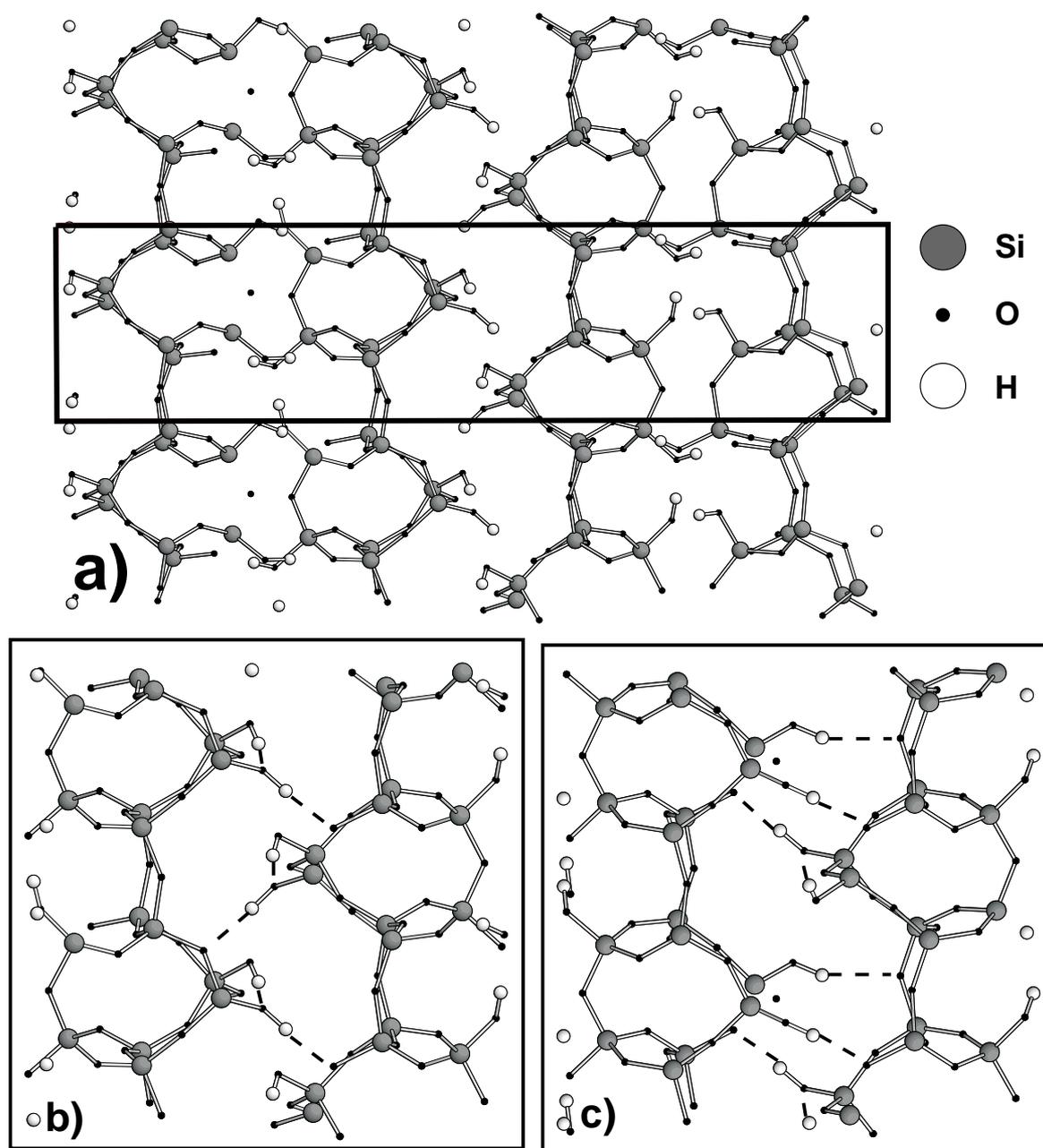


Abbildung 9.12: Struktur des α -H-RUB-18, die aus der DFT Geometrie-Optimierung resultiert:

a: Darstellung einer Elementarzelle der simulierten Struktur.

b-c: Vergrößerte Ausschnitte der Struktur, welche die beiden möglichen Anordnungen der Silanolgruppen in den Zwischenschichtbereichen zeigen. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind in den Abbildungen als gestrichelte Linien gezeichnet.

gangsstruktur der Verfeinerung. Um zu überprüfen, welche der beiden Anordnungen die energetisch günstigere ist, wurde eine Geometrie-Optimierung durchgeführt, bei der die Startposition der Protonen so gewählt war, dass die Silanolgruppen im Energieminimum alle die erste Anordnung annahmen. Die energieminierte Struktur ist in diesem Fall pro Elementarzelle um $269 \text{ meV} \hat{=} 7,65 \text{ ppm}$ energieungünstiger als bei der Mischung beider Anordnungen im Kristall. Es ist daraus schlusszufolgern, dass beide Anordnungen in etwa energetisch gleichwertig sind, wobei die zweite Anordnung der Silanolgruppen etwas energiegunstiger ist. Bei Raumtemperatur ($k \cdot 298 \text{ K} \approx 26 \text{ meV}$) werden aufgrund der thermischen Energie im α -H-RUB-18 beide Anordnungen vorkommen, wenn auch in unterschiedlichen Anteilen.

Werden die gesamten Untersuchungen zur Struktur des α -H-RUB-18 zusammengenommen, so ergibt sich folgendes Bild: α -H-RUB-18 besteht einzig aus den protonierten Silikatschichten des Na-RUB-18. Im Vergleich zum Na-RUB-18 sind aufeinanderfolgende Schichten gegeneinander verschoben, so dass die Silanolgruppen einer Schicht in den Höhlungen liegen, die von der benachbarten Schicht gebildet werden. Dabei liegen die Silanolgruppen nicht exakt mittig in den Höhlungen, sondern sind etwas in Richtung auf eine der Silanolgruppen am Rand der Höhlung verschoben, wobei sich das Gerüst leicht verzerrt. Da es in erster Näherung keine Bevorzugung zur Verschiebung in eine Richtung gibt, ist die Struktur stark fehlgeordnet.

Die Strukturbestimmung des α -H-RUB-18 zeigt, dass es aktuell auch dann möglich ist, die Struktur von Materialien vertrauenswürdig zu bestimmen, wenn die diffraktometrischen Daten dieses aussichtslos erscheinen lassen.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Schichtsilikate sind eine faszinierende und herausfordernde Gattung von Festkörpermaterien.

Allgemein bestehen diese Materialien aus der Abfolge von Silikatschichten und Zwischenschichtbereichen. Die Ionen und Moleküle in den Zwischenschichtbereichen wechselwirken nur über Coulomb- und van-der-Waals-Wechselwirkungen bzw. Wasserstoffbrücken untereinander und mit den angrenzenden Silikatoberflächen. Viele Eigenschaften dieser Materialien sind eng mit der Anordnung der Moleküle und Kationen in den Zwischenschichtbereichen bzw. möglichen Änderungen der Zusammensetzung verbunden.

In der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche der besonderen Eigenschaften von Schichtsilikaten am Beispiel von Materialien der RUB-18-Familie vorgestellt. Die Untersuchungen gingen dabei vom Na-RUB-18 aus. Na-RUB-18 besteht aus einer alternierenden Abfolge von Silikatschichten und Schichten interkalierten Wassers. Die Wassermoleküle koordinieren in den Zwischenschichtbereichen Na^+ -Kationen oktaedrisch, wobei die Koordinationsoktaeder eindimensional unendliche kantenverknüpfte Ketten bilden.

Durch die vergleichsweise schwachen Bindungen in den Zwischenschichtbereichen lässt sich Na-RUB-18 thermisch sehr leicht modifizieren. Beim Erwärmen des Materials bis auf 207°C ($\hat{=}$ 480 K) kann die Umwandlung des Na-RUB-18 (α -Na-RUB-18) in drei neue Materialien beobachtet werden. Das bei der Synthese entstehende α -Na-RUB-18 wandelt sich bei 74°C unter Abgabe von 50 % des molekularen Wassers der Zwischenschichtbereiche in Hemi-Na-RUB-18 um. Es wurde gezeigt, dass α -Na-RUB-18 bei der Umwandlung des Materials nicht kontinuierlich dehydratisiert. Vielmehr wandeln sich nacheinander sprunghaft einzelne Mikrokristallite in Hemi-Na-RUB-18 um, während andere Teile der Probe noch als α -Na-RUB-18 vorliegen. Auch wenn dieses noch nicht durch eine Strukturanalyse des Hemi-Na-RUB-18 bestätigt wurde, so deuten experimentelle Befunde darauf hin, dass bei der Umwandlung zum Hemi-Na-RUB-18 selektiv die Wassermoleküle aus der Struktur herausgelöst werden, die beim Na-RUB-18 apikal die Na^+ -Kationen koordinieren. Die Umwandlung zum Hemi-Na-RUB-18 ist reversibel. Wird das Material weiter erwärmt, so wandelt es sich bei ca. 111°C in D-Na-RUB-18 um. Bei der Umwandlung zum D-Na-RUB-18 wird der Großteil des noch vorhandenen Wassers der Zwischenschichtbereiche abgegeben. Bislang wurde keine Rückwandlung des D-Na-RUB-18 in α -Na-RUB-18

beobachtet; die Untersuchungen weisen auf eine partielle Kondensation der Silikatschichten bei der Umwandlung hin. Wird α -Na-RUB-18 unter Abschluss auf 177 °C erwärmt, so wandelt es sich unter Umgehung der dehydratisierten Materialien Hemi-Na-RUB-18 und D-Na-RUB-18 in C-Na-RUB-18 um. Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass im C-Na-RUB-18 sämtliches molekulare Wasser aus den Zwischenschichtbereichen herausgedrängt wird und so im Material die Silikatschichten direkt aufeinander liegen. Das Wasser sammelt sich in meist sphärischen Hohlräumen von ca. 50 μ m Durchmesser, die in dem ansonst kompakten Material verteilt sind. NMR-Untersuchungen weisen darauf hin, dass das Wasser in den Hohlräumen als Flüssigkeit vorliegt. Offensichtlich treten bei der Umwandlung zum C-Na-RUB-18 auch die Na^+ -Kationen aus den Zwischenschichtbereichen in die Hohlräume über. Bislang wurde keine Rückwandlung des C-Na-RUB-18 in α -Na-RUB-18 beobachtet. Wird Na-RUB-18 auf ca. 160 K abgekühlt, so setzt eine Phasenumwandlung ein; β -Na-RUB-18 entsteht.

Bei einem Druck von 2,2 GPa wandelt sich α -Na-RUB-18 unter partieller Dehydratation in HP-Na-RUB-18 um. Es ist denkbar, dass HP-Na-RUB-18 und Hemi-Na-RUB-18 die gleichen Materialien sind. Eine genaue Überprüfung dieser Vermutung steht jedoch noch aus. Wird α -Na-RUB-18 im Hochvakuum gelagert, so wandelt es sich in Hemi-Na-RUB-18 um.

Die druckabhängigen Untersuchungen erlaubten es, die Elastizitätsmodule des Na-RUB-18 zu bestimmen: $E_{aa} = E_{bb} = 77 \pm 8$ GPa, $E_{cc} = 65 \pm 3$ GPa. Die Elastizitätsmodule haben eine für silikatische Festkörper typische Größe, weisen jedoch auf eine im Vergleich etwas größere Elastizität des Na-RUB-18 hin.

Neben den experimentellen Untersuchungen bieten Simulationsrechnungen die Möglichkeit Informationen über den Aufbau und die Eigenschaften von Materialien zu erhalten. In dieser Arbeit wurden Kraftfeld-Simulationen und DFT-Simulationen verwendet. Um Kraftfeld-Simulationen auf Schichtsilikate anwenden zu können, war es notwendig geeignete Kraftfeld-Parameter zu entwickeln. Mit den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Parametern wurde die Struktur des Na-RUB-18 mit einem Fehler unterhalb von 2,5 % beschrieben. Das Elastizitätsmodul des Na-RUB-18 in a, b -Richtung wurde unter Verwendung der entwickelten Kraftfeld-Parameter mit ca. 23 % Abweichung zum Experiment simuliert. Die Übereinstimmung des simulierten Elastizitätsmoduls in c -Richtung mit dem Experiment ist ideal.

Vor Beginn dieser Arbeit waren aus der Struktur des Na-RUB-18 einzig die Positionen der Schweratome bekannt. Das Verständnis des strukturellen Aufbaus sowie des Dynamikverhaltens von Na-RUB-18 waren durch die Unkenntnis der Proton-Positionen stark eingeschränkt. In dieser Arbeit wurden drei alternative Herangehensweisen zur Bestimmung der Proton-Positionen im Na-RUB-18 vorgestellt: Neutronen-Diffraktion, DFT-Simulationen und Kraftfeld-Simulationen. Die Struktur des Na-RUB-18, die aus Neutronen-Diffraktionsdaten erschlossen werden kann, zeigt, dass die Wasser-Moleküle, die das Na^+ in den Zwischenschichtbereichen äquatorial koordinieren, starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffen der Silanolgruppen beider benachbarter Silikatschichten ausbilden. Diese starken Wasserstoffbrücken können als Grundlage für die hohe Kristallinität des Na-RUB-18 angenommen werden. Die Wassermoleküle, die die Na^+ -Kationen apikal koordinieren sind in keine stabilen Wasserstoffbrücken eingebunden. Im

Neutronen-Diffraktogramm erscheinen diese Moleküle dynamisch fehlgeordnet. Aufgrund NMR-spektroskopischer Untersuchungen war seit längerem angenommen worden, dass die Protonen, welche die Wasserstoffbrücken zwischen je zwei Silanol-Sauerstoffen bilden, zu gleichen Teilen an beide Sauerstoffe gebunden sind. Diese Vermutung konnte anhand der verfeinerten Na-RUB-18-Struktur bestätigt werden.

Der Strukturvorschlag für das Na-RUB-18, der aus der Geometrie-Optimierung unter Verwendung der DFT-Simulation resultiert, ist in guter Übereinstimmung mit der Struktur die anhand der Neutronen-Diffraktion ermittelt wurde. Dieses ist ein gelungener Test für die Anwendbarkeit von DFT-Simulationen zur Vorhersage der Proton-Positionen in Materialien. Die Anwendung bietet sich vor allem aufgrund der deutlich niedrigeren Kosten und dem geringeren Zeitaufwand im Vergleich zur Neutronen-Diffraktion an.

Die Protonen-Positionen, die durch Kraftfeld-Simulationen vorhergesagt wurden, stimmen qualitativ mit den Ergebnis der beiden anderen Methoden überein, im Detail weichen sie jedoch ab. Die Abweichung ist zumindest zum Teil auf unzureichende Kraftfeld-Parameter für die geforderte Präzision der Vorhersage zurückzuführen. Um eine erste Vorstellung von möglichen Arrangements zu erhalten, ist die Kraftfeld-Simulation jedoch vor allem aufgrund der im Vergleich großen Schnelligkeit den beiden anderen Methoden überlegen.

Unter Zuhilfenahme der Information über die Proton-Positionen im Na-RUB-18 war es möglich, die Änderung der Dynamik in den Zwischenschichtbereichen zu verstehen, die NMR-spektroskopisch zu beobachten ist. Es ist möglich zwei Dynamik-Zustände der Protonen in den Zwischenschichtbereichen anzunehmen. Bei tiefen Temperaturen bilden sich lokale Viererringe von Wasserstoffbrücken zwischen den äquatorial das Na^+ koordinierenden Wasser-Molekülen und den Silanol-Sauerstoffen aus. Die einzelnen Viererringe sind getrennt von einander, da die Protonen der Wasserstoffbrücken zwischen je zwei Silanol-Sauerstoffen nicht an der Wechselwirkung teilnehmen. Bei steigender Temperatur brechen vermehrt die Wasserstoffbrücken zwischen den Silanol-Sauerstoffen auf. Die Protonen treten in Wechselwirkung mit den Wassermolekülen und den Zwischenschichtbereichen und werden in eindimensional unendlich ausgedehnte Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke einbezogen.

Die molekulare Ursache für den Übergang zwischen den beiden Zuständen wurde durch Kraftfeld-MD-Simulationen untersucht. Anhand der Simulationen ist davon auszugehen, dass die thermisch aktivierte Schwingung der Atome, die die Wasserstoffbrücken an den Silanolgruppen bilden, dazu führt, dass die lokalen Wasserstoffbrücken aufbrechen. Hierdurch wird der NMR-spektroskopisch beobachtete Übergang zwischen den zwei Dynamik-Zuständen induziert.

Im 8ten Kapitel der Arbeit wurden Experimente vorgestellt, die sich die schwache Bindung der Ionen und Wassermoleküle in den Zwischenschichtbereichen zu Nutze machen. Es wurde die Synthese und Charakterisierung von Materialien vorgestellt, in denen die Na^+ -Kationen gegen andere Alkali- oder Erdalkali-Kationen, Tetramethylammonium oder gegen Protonen ausgetauscht worden waren. Der Austausch des Na^+ gegen die anderen Kationen führt zu einem veränderten Gehalt an molekularem Wasser in den Zwischenschichtbereichen. Allgemein haben die ionenausgetauschten Materialien eine geringere Kristallinität, wobei häufig eine Stapelfehlordnung der Schichten zu beobachten ist. Die sicherlich interessantesten Materialien, die durch Ionenaustausch synthetisiert wurden,

sind Ca-RUB-18, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 und H-RUB-18.

Durch das zweiwertige Ca^{2+} -Kation, das anstelle des einwertigen Na^+ zum Ladungsausgleich eingebaut wurde, wurden die Silanolgruppen vollständig deprotoniert. Diffraktion und ^1H MASNMR deuten auf ein interessantes neues Material hin. Auffallend ist bei diesem Material das ^{29}Si MASNMR-Spektrum, das nur Signale im Bereich chemischer Verschiebungen zwischen -100 ppm und -104 ppm aufweist, obwohl Q^4 Silizium-Positionen in der Struktur vorhanden sind.

Im $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -RUB-18 ordnen sich beim Ionenaustausch abwechselnd Na^+ und $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ an den Kation-Positionen in den Zwischenschichtbereichen. Diese Überstruktur war nicht zu erwarten. Sie ist z.B. aus dem Blickwinkel der Selbstorganisation äußerst interessant. Ein besonderes, von den anderen RUB-18-Formen abweichendes Material entsteht, wenn Na-RUB-18 mit Säuren umgesetzt wird. Das dann entstehende Material, H-RUB-18, besteht einzig aus den protonierten Silikatschichten des Na-RUB-18. Sämtliche Kationen und Wassermoleküle verlassen bei der Synthese die Zwischenschichtbereiche. Bei dem Ionenaustausch mit Säuren werden oftmals zwei Phasen des H-RUB-18 erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass beide Phasen nicht getrennt entstehen, sondern vielmehr in einem Kristall Mikrokristallite α -H-RUB-18 neben anderen mit β -H-RUB-18 vorliegen. Die temperatur- und druckabhängigen Untersuchungen zeigen, dass sich die unter Normalbedingungen stabile Phase α -H-RUB-18 bei 93 °C oder bei erhöhten Drücken von weniger als 0,59 GPa unter 14 % Verringerung der Gitterkonstanten senkrecht zu den Silikatschichten in eine Hochtemperatur-Hochdruck-Phase β -H-RUB-18 umwandelt. Während der Phasenübergang von α -H-RUB-18 zum β -H-RUB-18 rasch abläuft, ist die Rückumwandlung stark gehemmt und mit einer großen Hysterese verbunden.

Es wurden Experimente vorgestellt, in denen der Ionenaustauschprozess vom Na-RUB-18 zum H-RUB-18 schrittweise nachvollzogen wurde. Bei einem 10%igen Austausch des Na^+ gegen Protonen reduziert sich die Raumgruppensymmetrie des Materials. Die Gitterkonstanten bleiben jedoch bis zu einem Ionenaustauschgrad von ca. 80 % unverändert. Erst bei weiterem Ionenaustausch setzt die Verringerung der Gitterkonstanten senkrecht zu den Schichtebenen ein und H-RUB-18 entsteht. Anhand dieser Untersuchung war es möglich nachzuweisen, dass das bislang postulierte Material NH_4 -RUB-18 einzig ein partiell protoniertes Na-RUB-18 ist.

Für die meisten Materialien ist die Bestimmung der Kristallstruktur heutzutage kein Problem mehr. Dennoch gibt es immer noch viele Materialien, bei denen aufgrund spezieller Materialeigenschaften wie Mikrokristallinität oder Fehlordnungen die Bestimmung der Kristallstruktur eine Herausforderung darstellt. In dieser Arbeit wurde exemplarisch am H-RUB-18, als Beispiel für ein stark fehlgeordnetes Material, gezeigt, wie dennoch recht präzise Informationen über den strukturellen Aufbau zu erhalten sind. Um einen Strukturvorschlag zu erarbeiten wurde zunächst ein einfaches Modell des α -H-RUB-18 auf der Basis experimenteller Informationen (chemische Zusammensetzung, Nahordnung, Diffraktometrie) konstruiert. Dieses Modell wurde durch Kraftfeld-MD-Simulationen weiter verfeinert. Ausgehend von dem simulierten Strukturmodell wurde eine Rietveld-Verfeinerung des α -H-RUB-18 durchgeführt. Aus der Verfeinerung resultiert das über mehrere Stapelabfolgemoöglichkeiten gemittelte Modell des α -H-RUB-18. Im Vergleich zum Na-RUB-18 sind benachbarte Schichten in x bzw. y -Richtung um $\frac{1}{2}a$ gegeneinander verschoben, so dass

die Silanolgruppen in den Höhlungen der jeweils benachbarten Schicht zu liegen kommen. Da das aus der Rietveld-Verfeinerung resultierende Modell der H-RUB-18-Kristallstruktur offensichtlich instabil ist und zudem nicht die Effekte der Stapelfehlordnung erklärt, die im Diffraktogramm des α -H-RUB-18 zu beobachten sind, wurde die Stapelfehlordnung des Materials simuliert. Es zeigte sich, dass aufeinanderfolgende Silikatschichten im Vergleich zur gemittelten Struktur um $0,44 \text{ \AA}$ gegeneinander verschoben sind. Die Verschiebung in beide Richtungen ist dabei nahezu gleichberechtigt. Anschließend an die Fehlordnungssimulation wurde ein Vorschlag für die Nahordnung der Zwischenschichtbereiche mittels DFT simuliert. Die Wasserstoffbrücken in der simulierten Struktur sind in einer Größenordnung, dass sie gut als stabilisierende Bindungen der Struktur angesehen werden können.

Da das Diffraktogramm des β -H-RUB-18 bislang nicht indiziert werden konnte, musste der Strukturlösungsprozess beim β -H-RUB-18 auf der Stufe des Strukturvorschlags aus der Kraftfeld-Simulation beendet werden. Detailinformationen des Strukturvorschlags sind jedoch bereits in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten, so dass er zumindest plausibel ist. Im β -H-RUB-18 sind gegenüberliegende Silikatschichten noch weiter ineinander verzahnt als beim α -H-RUB-18. Es ist zu vermuten, dass die Wasserstoffbrücken, die das α -H-RUB-18 stabilisieren, thermisch oder durch Druck aufgebrochen werden und somit der Phasenübergang zum β -H-RUB-18 induziert wird. Im β -H-RUB-18 sind die Silanolgruppen deutlich von den Positionen verschoben, an denen sie im α -H-RUB-18 Wasserstoffbrücken ausbilden. Dieses ist als Grund für die ausgeprägte Hemmung der Rückwandlung des β -H-RUB-18 zum α -H-RUB-18 anzunehmen.

Literaturverzeichnis

- [1] Bergk, K. H.; Schwieger, W.; Porsch, M.: *Aluminiumfreie Schichtsilicathydrate - Synthese und Eigenschafts-Anwendungs-Beziehungen*, Chem. Tech. **11** (1987) 459–504
- [2] Kosuge, K., Singh, P. S.: *Mixed-oxide pillared silicates from H-Ilerite by intercalation*, Chem. Mater. **12** (2000) 421–427
- [3] Wolf, I.; Gies, H.; Fyfe, C.A.: *Ordering of Silicate Layers by Hydrogen-Bond Networks: Solid State NMR Investigation of the Perfect Three-Dimensional Registration in the Layer Silicate RUB-18*, J. Phys. Chem. B **103** (1999) 5933–5938
- [4] Edt. Mackenzie, R.C.: *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, London - New York, 1970
- [5] Welz, B.: *Atomabsorbtionsspektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983
- [6] Montaser, A.; Golightly, D.W.: *Inductively coupled plasma in analytical atomic spectroscopy*, VCH-Verlag, New York, 1992
- [7] Fischer, K.: *Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern*, Angew. Chemie **48** (1935) 394–396
- [8] Kepler, K.: *Persönliche Mitteilung*
- [9] Pfefferkorn, G.: *Das Rasterverfahren in der Elektronenmikroskopie*, Mikroskopie **34** (1978) 80–112
- [10] Allmann, R.: *Röntgen-Pulver-Diffraktion*, Verlag Sven von Loga, Köln, 1994
- [11] Jenkins, R.; Snyder, R.L.: *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*, John Wiley & Sons, New York, 1996
- [12] Rietveld, H. M.: *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, J. Appl. Cryst. **2** (1969) 65–71
- [13] Edt. Young, R.A.: *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford - New York, 1993
- [14] Bacon, G.E.: *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford, 1962
- [15] Bruker AXS: *TOPAS V2.0, User Manual*, Karlsruhe, 2000

- [16] Marquardt, D.W.: *An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters*, J. Soc. Ind. Appl. Math. **11**(2) (1963) 431–441
- [17] Press, W.H.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T.; Flannery, B.P.: *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edn., 1992
- [18] Günzler, H.; Heise, H.M.: *IR-Spektroskopie*, VCH-Verlag, Weinheim, 1996
- [19] Bée, M.: *Quasielastic Neutron Scattering*, Adam Hilger, Bristol - Philadelphia, 1987
- [20] Engelhardt, G.; Michel, D.: *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, New-York, 1987
- [21] Friebolin, H.: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH-Verlag, Weinheim, 1988
- [22] Ernst, R.; Bodenhausen, G.; Wokaun, A.: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford, 1989
- [23] Edt. Catlow, C.R.A.: *Computer Modelling in Inorganic Crystallography*, Academic Press, San Diego - London - Boston, 1996
- [24] Tosi, M.P.: *Cohesion of ionic solids in the Born Model, Appendix A: Evaluation of electrostatic lattice potentials by the Ewald method*, Solid State Phys **16** (1964) 107–112
- [25] BIOSYM / MSI: *Discover 2.98 / 96.0 / 4.00 Forcefield Simulations, User Guide*, San Diego, 1996
- [26] Fletcher, R.: *Practical Methods of Optimization, Vol. 1, Unconstrained Optimization*, John Wiley & Sons, New York, 1980
- [27] Ermer, O.: *Calculation of molecular properties using force fields. Application in organic chemistry*, Structure and Bonding **27** (1976) 161–211
- [28] Verlet, L.: *Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*, Phys. Rev. **159** (1967) 98–103
- [29] Parinello, M.; Rahman, A.: *Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method*, J. Appl Phys. **52** (1981) 7182–7190
- [30] BIOSYM / MSI: *InsightII Molecular Modelling System, User Guide*, San Diego, 1996
- [31] Gale, J.: *General Utility Lattice Program*, Imperial College, London, 1993
- [32] Vortmann, S.; Rius, J.; Siegmann, S.; Gies, H.: *Ab initio structure solution from X-ray powder data at moderate resolution: Crystal structure of a microporous layer silicate*, J. Phys. Chem. B **101** (1997) 1292–1297

- [33] Brenn, U.; Ernst, H.; Freude, D.; Herrmann, R.; Jähnig, R.; Karge, H. G.; Kärger, J.; König, T.; Mädler, B.; Pingel, U.-T.; Prochnow, D.; Schwieger, W.: *Synthesis and characterization of the layered sodium silicate ilerite*, Microporous Mesoporous Mater. **40** (2000) 43–52
- [34] Payne, M.C.; Teter, M.P.; Allan, D.C.; Arias, T.A.; Joannopoulos, J.D.: *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys. **64** (1992) 1045–1097
- [35] Ordejón, P.; Drabold, D.A.; Grumbach, M.P.; Martin, R.M.: *Unconstrained minimization approach for electronic computations that scales linearly with system size*, Phys. Rev. B **48** (1993) 14646–14649
- [36] Ordejón, P.; Drabold, D.A.; Grumbach, M.P.; Martin, R.M.: *Linear system-size scaling methods for electronic-structure calculations*, Phys. Rev. B **51** (1995) 1456–1476
- [37] Winkler, B.: *Proceedings of the 2nd Kiel Workshop on the Application of Computer Simulations to Crystallography*, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, Kiel, 1998
- [38] Hohenberg, P.; Kohn, W.: *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B **136** (1964) 864–871
- [39] Kohn, W.; Sham, L.J.: *Self consistent equations including exchange correlation effects*, Phys. Rev. A **140** (1965) 1133–1138
- [40] Ceperley, D.M.; Alder, B.J.: *Ground state of the electron gas by a stochastic method*, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566–569
- [41] Perdew, J.; Zunger, A.: *Self interaction correction to density functional approximations for many electron systems*, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048–5079
- [42] Artacho, E.; Sánchez-Portal, D.; Ordejón, P.; Garcia, A.; Soler, J. M.: *Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems*, Phys. Stat. Sol. (B) **215** (1999) 809–817
- [43] Perdew, J.P.: in Zeische, P.; Eschrig, H.: *Electronic Structure of Solids '91*, Akademie Verlag, Berlin, 1991
- [44] Kleinsorge, M.: *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2000
- [45] Mammen, H.: *Private Mitteilung*
- [46] Löffler, E.: *Private Mitteilung*
- [47] Kahmer, T. M. et.al.: *Powder Diffraction file, Hanawalt Search manual, Inorganic Phases, Sets 1–47*, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, 1997
- [48] <http://www.gfz-potsdam.de/pb4/welcome.html>

- [49] Peun, T.; Zinn, P.; Lauterjung, J.; Hinze, E.: *Minerals under high pressure: In-situ X-ray diffraction experiments with MAX 80 using synchrotron radiation*, Bochumer geologische und geotechnische Arbeiten **44** (1995) 139–143
- [50] Lauterjung, J.; Will, G.; Hinze, E.: *A fully automatic peak-search program for the evaluation of Gauss-shaped diffraction pattern*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **239** (1985) 281–287
- [51] Burnham, C.W.: *LCLSQ: Lattice parameter refinement using correction terms for systematic errors*, American Mineralogist **76** (1991) 663–664
- [52] Decker, D.L.: *High-pressure equation of state for NaCl, KCl and CsCl*, J. Appl. Phys. **42** (1971) 3239–3244
- [53] Breuer, H.: *dtv-Atlas zur Physik, Band 1*, Deutscher Taschenbuch Verlag, München, 1987
- [54] Berman, R.G.: *Internally-Consistent Thermodynamic Data for Minerals in the System Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂*, Journal of Mineralogy **29.2** (1988) 445–522
- [55] Hazen, R.M.; Finger, L.W.: *The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. II. Phlogopite and chlorite*, Am. Mineral. **63** (1978) 293–296
- [56] <http://www.ill.fr/YellowBook/D2B>
- [57] Rodriguez-Carvajal, J.: *Program FULLPROF*, Laboratoire Léon Brillouin, CEA-Saclay (France), 1999
- [58] Gonzalez-Platas, J.; Rodriguez-Carvajal, J.: *Program Gfourier*, Laboratoire Léon Brillouin, CEA-Saclay (France), 1999
- [59] Krink, K.: *Kristallographische Charakterisierung der ionenausgetauschten Phasen des Na-Schichtsilikates RUB-18 und deren thermisches Verhalten*, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 1997
- [60] Ernst, H.; Freude, D.; Jähnig, J.; Mädler, B.; Pingel, U.; Prochnow, D.: *The layered sodium silicate ilerite, synthesis and characterization*, 11th German Zeolite Meeting, Stuttgart, 1999
- [61] Riedel, E.: *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin - New York, 1990
- [62] Heumann, Fluck: *Periodensystem der Elemente*, WILEY-VCH, 1997
- [63] Treacy, M.M.J.; Newsam, M.J.; Deem, M.W.: *A general recursion method for calculating diffracted intensities from crystals containing planar faults*, Proc. R. Soc. Lond. A **433** (1991) 499–520

Anhang A

Kraftfeldparameter der Atomtypen im Na-RUB-18 und H-RUB-18

Atomtypen:

- sz $\hat{=}$ Q^4 Silizium-Atome
szoh $\hat{=}$ Q^3 Silizium-Atome
oz $\hat{=}$ Sauerstoffe, die Q^3 und Q^3 bzw. Q^4 und Q^4 Silizium-Atome miteinander verbinden
ozc $\hat{=}$ Sauerstoffe, die Q^3 und Q^4 Silizium-Atome miteinander verbinden
ozh $\hat{=}$ Sauerstoffe, die zu Silanolgruppen gehören
o* $\hat{=}$ Sauerstoff der Wasser-Moleküle
ho $\hat{=}$ Wasserstoff an einer Silanolgruppe
hb $\hat{=}$ Wasserstoff in der Mitte der Drei-Zentren-Bindung an den Silanolgruppen des Na-RUB-18
h* $\hat{=}$ Wasserstoff der Wasser-Moleküle
na $\hat{=}$ Na^+ -Kationen

Ladungen (Na-RUB-18 Simulationen):

Atomtyp	Ladung [e]
sz	0,267
szoh	0,236
oz(zwischen zwei Q^3 -Positionen)	-0,28
oz(zwischen zwei Q^4 -Positionen)	-0,16
ozc	-0,24
ozh	-0,445
o*	-0,804
hb	0,4443
h*	0,402
na	1,0

Ladungen (H-RUB-18 Simulationen):

Atomtyp	Ladung [e]
sz	0,268
szoh	0,23
oz(zwischen zwei Q^3 -Positionen)	-0,201
oz(zwischen zwei Q^4 -Positionen)	-0,128
ozc	-0,22
ozh	-0,511
ho	0,682

Im Folgenden sind die Energierme der Kraftfeld-Simulation zusammen mit den in der Simulation verwendeten Parametern aufgelistet:

Atom-Atom-Bindung(Morse-Potential): $E = D * (1 - e^{-\alpha(r-r_0)})^2$

Atom 1	Atom 2	r_0	D	α
sz	oz	1,6025	98,2	2
sz	ozh	1,6025	98,2	2
szoh	oz	1,6025	98,2	2
szoh	ozc	1,6025	98,2	2
szoh	ozh	1,6320	98,2	2
ozh	ho	0,96	104,0	2,28
o*	h*	0,96	104,0	2,28

Winkel-Term: $E = k_2 \cdot (\Theta - \Theta_0)^2$

Atom 1	Atom 2 ¹	Atom 3	Θ_0	k_2
sz	oz	sz	145,0	31,1
szoh	oz	szoh	149,8	31,1
szoh	ozc	sz	149,8	31,1
oz	sz	oz	112,914	100,3
oz	sz	ozh	109,47	100,3
ozh	sz	ozh	109,47	100,3
oz	szoh	ozh	108,616	100,3
oz	szoh	ozc	109,656	100,3
ozh	szoh	ozc	113,006	100,3
ozc	szoh	ozc	101,776	100,3
ozc	sz	ozc	113,797	100,3
sz	ozh	ho	113,4	33,3
h*	o*	h*	104,5	50,0

¹An Atom 2 liegt der Scheitel des Winkels (Atom 1 – Atom 2 – Atom 3)

Torsions-Term: $E = k_\phi \cdot [1 + \cos(n \cdot \Phi - \Phi_0)]$

Atom 1 ²	Atom 2	Atom 3	Atom 4	k_ϕ	n	Φ_0
SZ	OZ	SZ	OZ	0,3	3	0
SZ	OZ	SZ	OZH	0,3	3	0
SZ	OZH	SZ	OZH	0,3	3	0

Der Lennard-Jones-Term: $E = \frac{a_{ij}}{r^{12}} - \frac{b_{ij}}{r^6}$

mit

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j}$$

$$b_{ij} = \sqrt{b_i \cdot b_j}$$

Atomtyp	a_i	b_i
sz	3149175,0	710,0
szoh	3149175,0	710,0
oz	272894,7846	498,8788
ozc	272894,7846	498,8788
ozh	272894,7846	498,8788
o*	629358,0	625,5
hb	0,0	0,0
ho	7108,466	32,87076
h*	7108,466	32,87076
na	14000,0	300,0

²Die Anordnung der Atome als Kette ist: Atom 1 – Atom 2 – Atom 3 – Atom 4

Anhang B

Berechnung des Wassergehalts und der Ionenzusammensetzung für die Materialien der RUB-18-Familie

Verwendete Parameter und Abkürzungen:

m	$\hat{=}$ eingewogene Stoffmasse
$I_{\text{Na}}, I_{\text{Na0}}$	$\hat{=}$ Intensität des Signals im ^{23}Na MASNMR-Spektrum des untersuchten Materials / der Referenzprobe
$I_{\text{H}}, I_{\text{H0}}$	$\hat{=}$ Gesamtintensität der Signale im ^1H MASNMR-Spektrum des untersuchten Materials / der Referenzprobe
$\sigma_{\text{Na}}, \sigma_{\text{H}}$	$\hat{=}$ in den NMR-Spektren gemessene Signal-Intensität pro Mol Na- bzw. H-Atome
n, n_0	$\hat{=}$ Stoffmenge des untersuchten Materials / der Referenzprobe
N_{H}	$\hat{=}$ Gesamtzahl der Protonen je Elementarzelle
$N_{\text{W}}, N_{\text{Sil}}$	$\hat{=}$ Anzahl der Wasser-Moleküle bzw. Silanol-Protonen je Elementarzelle
$N_{\text{Na}}, N_{\text{Kat}}$	$\hat{=}$ Anzahl der Na-Kationen bzw. der anderen ladungskompensierenden Kationen je Elementarzelle
$M_{\text{Si}}, M_{\text{O}}, M_{\text{H}}$	$\hat{=}$ Molmasse der Elemente Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff
$M_{\text{Na}}, M_{\text{Kat}}$	$\hat{=}$ Molmasse des Natriums bzw. des anderen ladungskompensierenden Kations
M_{Lage}	$\hat{=}$ Molmasse der Silikatschichten = $32M_{\text{Si}} + 64M_{\text{O}} + 8M_{\text{O}}$
M_{W}	$\hat{=}$ Molmasse der Wassermoleküle = $M_{\text{O}} + 2 \cdot M_{\text{H}}$
M	$\hat{=}$ Molmasse des Materials
k	$\hat{=}$ Anteil an Silanolgruppen, die für ein eingetaushtes bivalentes Kation deprotoniert werden; $k = 1$ für Mg^{2+} und Ca^{2+} ; $k = 0,7$ für Sr^{2+} ; $k = 0$ für Ba^{2+}
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	$\hat{=}$ Variablen, um die Ausdrücke in der Berechnung zu verkürzen

Für das Na-RUB-18, $\text{Na}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8] \times 32 \text{H}_2\text{O}$, gilt:

$$n_0 = \frac{m}{M} \quad (\text{B.1})$$

$$M = 32M_{\text{Si}} + 64M_{\text{O}} + 8 \cdot (M_{\text{O}} + M_{\text{H}}) + 32 \cdot (M_{\text{O}} + 2M_{\text{H}}) + 8M_{\text{Na}} \quad (\text{B.2})$$

$$\sigma_{\text{H}} = \frac{I_{\text{H}_0}}{n_0 \cdot (2 \cdot 32 + 8)} \quad (\text{B.3})$$

$$\sigma_{\text{Na}} = \frac{I_{\text{Na}_0}}{n_0 \cdot 8} \quad (\text{B.4})$$

Bei den ionenausgetauschten Materialien der RUB-18-Familie ist der Wertebereich einiger Parameter beschränkt:

$$N_{\text{W}} \in [32, 0]$$

$$N_{\text{Na}} \in [8, 0]$$

$$N_{\text{Kat}} = 8 - N_{\text{Na}}$$

$$N_{\text{Sil}} = 8 \text{ beim Austausch des Na}^+ \text{ gegen monovalente Kationen und Ba}^{2+}$$

$$N_{\text{Sil}} = 8 - k \cdot N_{\text{Kat}}$$

$$= 8 - (k \cdot [8 - N_{\text{Na}}])$$

$$= 8 \cdot (1 - k) + kN_{\text{Na}}$$

beim Austausch des Na^+ gegen bivalente Kationen

Für den Austausch des Na^+ gegen andere Kationen gilt allgemein:

(B.5)

$$\begin{aligned} I. \quad M &= 32M_{\text{Si}} + 64M_{\text{O}} + 8M_{\text{O}} + N_{\text{Siil}}M_{\text{H}} + N_{\text{W}} \cdot (M_{\text{O}} + 2M_{\text{H}}) + N_{\text{Na}}M_{\text{Na}} + N_{\text{Kat}}M_{\text{Kat}} \\ &= M_{\text{Lage}} + N_{\text{Siil}}M_{\text{H}} + N_{\text{W}}M_{\text{W}} + N_{\text{Na}} \cdot M_{\text{Na}} + N_{\text{Kat}}M_{\text{Kat}} \end{aligned}$$

(B.6)

$$\begin{aligned} II. \quad N_{\text{H}} &= 2N_{\text{W}} + N_{\text{Siil}} \\ III. \quad I_{\text{H}} &= n\sigma_{\text{H}}N_{\text{H}} \\ &= \frac{m}{M_{\text{Lage}} + N_{\text{Siil}}M_{\text{H}} + N_{\text{W}}M_{\text{W}} + N_{\text{Na}}M_{\text{Na}} + N_{\text{Kat}}M_{\text{Kat}}} \cdot \sigma_{\text{H}} \cdot (2N_{\text{W}} + N_{\text{Siil}}) \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung $N_{\text{Kat}} = 8 - N_{\text{Na}}$ folgt:

(B.7)

$$\begin{aligned} I_{\text{H}} &= \frac{m}{M_{\text{Lage}} + N_{\text{Siil}}M_{\text{H}} + N_{\text{W}}M_{\text{W}} + N_{\text{Na}}M_{\text{Na}} + (8 - N_{\text{Na}}) \cdot M_{\text{Kat}}} \cdot \sigma_{\text{H}} \cdot (2N_{\text{W}} + N_{\text{Siil}}) \\ &= \frac{m}{M_{\text{Lage}} + N_{\text{Siil}}M_{\text{H}} + N_{\text{W}}M_{\text{W}} + N_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}}) + 8M_{\text{Kat}}} \cdot \sigma_{\text{H}} \cdot (2N_{\text{W}} + N_{\text{Siil}}) \end{aligned}$$

(B.7)

$$\begin{aligned} IV. \quad I_{\text{Na}} &= n\sigma_{\text{Na}}N_{\text{Na}} \\ &= \frac{m}{M_{\text{Lage}} + N_{\text{Siil}}M_{\text{H}} + N_{\text{W}}M_{\text{W}} + N_{\text{Na}}M_{\text{Na}} + N_{\text{Kat}}M_{\text{Kat}}} \cdot \sigma_{\text{Na}} \cdot N_{\text{Na}} \\ \Leftrightarrow m\sigma_{\text{Na}}N_{\text{Na}} &= I_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Lage}} + N_{\text{Siil}}M_{\text{H}} + N_{\text{Na}}M_{\text{Na}} + N_{\text{Kat}}M_{\text{Kat}}) + I_{\text{Na}}N_{\text{W}}M_{\text{W}} \\ \Leftrightarrow I_{\text{Na}}N_{\text{W}}M_{\text{W}} &= m\sigma_{\text{Na}}N_{\text{Na}} - I_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Lage}} + N_{\text{Siil}}M_{\text{H}} + N_{\text{Na}}M_{\text{Na}} + N_{\text{Kat}}M_{\text{Kat}}) \\ \Leftrightarrow N_{\text{W}} &= \frac{m\sigma_{\text{Na}}N_{\text{Na}} - I_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Lage}} + N_{\text{Siil}}M_{\text{H}} + N_{\text{Na}}M_{\text{Na}} + N_{\text{Kat}}M_{\text{Kat}})}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung $N_{\text{Kat}} = 8 - N_{\text{Na}}$ folgt:

(B.8)

$$\begin{aligned} N_{\text{W}} &= \frac{m\sigma_{\text{Na}}N_{\text{Na}} - I_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Lage}} + N_{\text{Siil}}M_{\text{H}} + N_{\text{Na}}M_{\text{Na}} + (8 - N_{\text{Na}}) \cdot M_{\text{Kat}})}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} \\ &= \frac{m\sigma_{\text{Na}}N_{\text{Na}} - I_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Lage}} + N_{\text{Siil}}M_{\text{H}} + N_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}}) + 8M_{\text{Kat}})}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} \end{aligned}$$

Für den Fall des Austauschs von Na^+ gegen monovalente Kationen und Ba^{2+} gilt:

(B.9)

$$N_{\text{Siil}} = 8$$

Die Gleichungen B.7 und B.8 vereinfachen sich dadurch zu

(B.10)

$$I_{\text{H}} = \frac{m}{M_{\text{Lage}} + 8M_{\text{H}} + N_{\text{W}}M_{\text{W}} + N_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}}) + 8M_{\text{Kat}}} \cdot \sigma_{\text{H}} \cdot (2N_{\text{W}} + 8)$$

sowie

$$N_W = \frac{m\sigma_{N_a}N_{N_a} - I_{N_a} \cdot (M_{Lage} + 8M_H + N_{N_a} \cdot [M_{N_a} - M_{Kat}] + 8M_{Kat})}{I_{N_a}M_W} \quad (\text{B.11})$$

Wird Gleichung B.11 in Gleichung B.10 eingesetzt, so folgt:

$$I_H = \sigma_H \cdot \frac{m \cdot \left(2 \cdot \frac{m\sigma_{N_a}N_{N_a} - I_{N_a} \cdot (M_{Lage} + 8M_H + N_{N_a} \cdot [M_{N_a} - M_{Kat}] + 8M_{Kat})}{I_{N_a}M_W} + 8 \right)}{M_{Lage} + 8M_H + \frac{m\sigma_{N_a}N_{N_a} - I_{N_a} \cdot (M_{Lage} + 8M_H + N_{N_a} \cdot [M_{N_a} - M_{Kat}] + 8M_{Kat})}{I_{N_a}M_W}} \cdot M_W + N_{N_a} \cdot (M_{N_a} - M_{Kat}) + 8M_{Kat} \quad (\text{B.12})$$

Von der Gleichung, die sich ergibt, wenn Gleichung B.12 mit dem Divisor der rechten Seite multipliziert wird, werden im Folgenden die linke (LS) und rechte (RS) Seite getrennt weiter umgeformt:

$$\begin{aligned} LS &= I_H \cdot \left(M_{Lage} + 8M_H + \frac{m\sigma_{N_a}N_{N_a} - I_{N_a} \cdot (M_{Lage} + 8M_H + N_{N_a} \cdot [M_{N_a} - M_{Kat}] + 8M_{Kat})}{I_{N_a}M_W} \cdot M_W + N_{N_a} \cdot (M_{N_a} - M_{Kat}) + 8M_{Kat} \right) \\ &= I_H \cdot \left(M_{Lage} + 8M_H + \frac{-I_{N_a} \cdot (M_{Lage} + 8M_H + 8M_{Kat})}{I_{N_a}M_W} \cdot M_W + 8M_{Kat} \right) + I_H \cdot \left(\frac{m\sigma_{N_a}N_{N_a} - I_{N_a}N_{N_a} \cdot (M_{N_a} - M_{Kat})}{I_{N_a}M_W} \cdot M_W + N_{N_a} \cdot (M_{N_a} - M_{Kat}) \right) \\ &= I_H \cdot \left(M_{Lage} + 8M_H + \frac{-I_{N_a} \cdot (M_{Lage} + 8M_H + 8M_{Kat})}{I_{N_a}M_W} \cdot M_W + 8M_{Kat} \right) + N_{N_a}I_H \cdot \left(\frac{m\sigma_{N_a} - I_{N_a} \cdot (M_{N_a} - M_{Kat})}{I_{N_a}M_W} \cdot M_W + M_{N_a} - M_{Kat} \right) \\ &= \alpha + \beta N_{N_a} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

$$\begin{aligned} RS &= m\sigma_H \cdot \left(2 \cdot \frac{\sigma_{N_a}mN_{N_a} - I_{N_a} \cdot (M_{Lage} + 8M_H + N_{N_a} \cdot [M_{N_a} - M_{Kat}] + 8M_{Kat})}{I_{N_a}M_W} + 8 \right) \\ &= m\sigma_H \cdot \left(2 \cdot \frac{-I_{N_a} \cdot (M_{Lage} + 8M_H + 8M_{Kat})}{I_{N_a}M_W} + 8 \right) + m\sigma_H \cdot 2 \cdot \frac{m\sigma_{N_a}N_{N_a} - I_{N_a}N_{N_a} \cdot (M_{N_a} - M_{Kat})}{I_{N_a}M_W} \\ &= m\sigma_H \cdot \left(2 \cdot \frac{-I_{N_a} \cdot (M_{Lage} + 8M_H + 8M_{Kat})}{I_{N_a}M_W} + 8 \right) + N_{N_a}m\sigma_H \cdot 2 \cdot \frac{m\sigma_{N_a} - I_{N_a} \cdot (M_{N_a} - M_{Kat})}{I_{N_a}M_W} \\ &= \gamma + \delta N_{N_a} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} LS &= RS \\ \alpha + \beta N_{N_a} &= \gamma + \delta N_{N_a} \\ N_{N_a} &= \frac{\gamma - \alpha}{\beta - \delta} \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

N_W berechnet sich durch einsetzen des Wertes von N_{N_a} in Gleichung B.11.

Für den Fall des Austauschs von Na^+ gegen Mg^{2+} , Ca^{2+} sowie Sr^{2+} gilt:

$$N_{\text{Sil}} = 8 \cdot (1 - k) + kN_{\text{Na}} \quad (\text{B.16})$$

Die Gleichungen B.7 und B.8 vereinfachen sich dadurch zu

$$I_{\text{H}} = \frac{m}{M_{\text{Lage}} + (8 \cdot [1 - k] + kN_{\text{Na}}) \cdot M_{\text{H}} + N_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}}) + 8M_{\text{Kat}}} \cdot \sigma_{\text{H}} \cdot \{2N_{\text{W}} + (8 \cdot [1 - k] + kN_{\text{Na}})\} \quad (\text{B.17})$$

sowie

$$N_{\text{W}} = \frac{m\sigma_{\text{Na}}N_{\text{Na}} - I_{\text{Na}} \cdot \{M_{\text{Lage}} + (8 \cdot [1 - k] + kN_{\text{Na}}) \cdot M_{\text{H}} + N_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}}) + 8M_{\text{Kat}}\}}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} \quad (\text{B.18})$$

Wird Gleichung B.18 in Gleichung B.17 eingesetzt, so folgt:

$$I_{\text{H}} = \frac{m \cdot \left(2 \cdot \frac{m\sigma_{\text{Na}}N_{\text{Na}} - I_{\text{Na}} \cdot \{M_{\text{Lage}} + (8 \cdot [1 - k] + kN_{\text{Na}}) \cdot M_{\text{H}} + N_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}}) + 8M_{\text{Kat}}\}}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} + 8 \cdot [1 - k] + kN_{\text{Na}} \right) \cdot \sigma_{\text{H}}}{M_{\text{Lage}} + (8 \cdot [1 - k] + kN_{\text{Na}}) \cdot M_{\text{H}} + \frac{m\sigma_{\text{Na}}N_{\text{Na}} - I_{\text{Na}} \cdot \{M_{\text{Lage}} + (8 \cdot [1 - k] + kN_{\text{Na}}) \cdot M_{\text{H}} + N_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}}) + 8M_{\text{Kat}}\}}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}}} \cdot M_{\text{W}} + N_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}}) + 8M_{\text{Kat}}} \quad (\text{B.19})$$

Von der Gleichung, die sich ergibt, wenn Gleichung B.19 mit dem Divisor der rechten Seite multipliziert wird, werden im Folgenden die linke (LS) und rechte (RS) Seite getrennt weiter umgeformt.

$$\begin{aligned} LS &= I_{\text{H}} \cdot \left(M_{\text{Lage}} + (8 \cdot [1 - k] + kN_{\text{Na}}) \cdot M_{\text{H}} + \frac{m\sigma_{\text{Na}}N_{\text{Na}} - I_{\text{Na}} \cdot \{M_{\text{Lage}} + (8 \cdot [1 - k] + kN_{\text{Na}}) \cdot M_{\text{H}} + N_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}}) + 8M_{\text{Kat}}\}}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} \cdot M_{\text{W}} + N_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}}) + 8M_{\text{Kat}} \right) \\ &= I_{\text{H}} \cdot \left(M_{\text{Lage}} + 8 \cdot [1 - k] \cdot M_{\text{H}} + \frac{-I_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Lage}} + 8 \cdot [1 - k] \cdot M_{\text{H}} + 8M_{\text{Kat}})}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} \cdot M_{\text{W}} + 8M_{\text{Kat}} \right) + I_{\text{H}} \cdot \left(kN_{\text{Na}}M_{\text{H}} + \frac{m\sigma_{\text{Na}}N_{\text{Na}} - I_{\text{Na}} \cdot (kN_{\text{Na}}M_{\text{H}} + N_{\text{Na}} \cdot [M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}}])}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} \right) \\ &= I_{\text{H}} \cdot \left(M_{\text{Lage}} + 8 \cdot [1 - k] \cdot M_{\text{H}} + \frac{-I_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Lage}} + 8 \cdot [1 - k] \cdot M_{\text{H}} + 8M_{\text{Kat}})}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} \cdot M_{\text{W}} + 8M_{\text{Kat}} \right) + N_{\text{Na}}I_{\text{H}} \cdot \left(kM_{\text{H}} + \frac{m\sigma_{\text{Na}} - I_{\text{Na}} \cdot (kM_{\text{H}} + M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}})}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} \right) \\ &= \alpha + \beta N_{\text{Na}} \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

$$\begin{aligned} RS &= m\sigma_{\text{H}} \cdot \left(2 \cdot \frac{m\sigma_{\text{Na}}N_{\text{Na}} - I_{\text{Na}} \cdot \{M_{\text{Lage}} + (8 \cdot [1 - k] + kN_{\text{Na}}) \cdot M_{\text{H}} + N_{\text{Na}} \cdot (M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}}) + 8M_{\text{Kat}}\}}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} + 8 \cdot (1 - k) + kN_{\text{Na}} \right) \\ &= m\sigma_{\text{H}} \cdot \left(2 \cdot \frac{-I_{\text{Na}}(M_{\text{Lage}} + 8 \cdot [1 - k] \cdot M_{\text{H}} + 8M_{\text{Kat}})}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} + 8 \cdot (1 - k) \right) + m\sigma_{\text{H}} \cdot \left(2 \cdot \frac{m\sigma_{\text{Na}}N_{\text{Na}} - I_{\text{Na}} \cdot (kN_{\text{Na}}M_{\text{H}} + N_{\text{Na}} \cdot [M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}}])}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} + kN_{\text{Na}} \right) \\ &= m\sigma_{\text{H}} \cdot \left(2 \cdot \frac{-I_{\text{Na}}(M_{\text{Lage}} + 8 \cdot [1 - k] \cdot M_{\text{H}} + 8M_{\text{Kat}})}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} + 8 \cdot (1 - k) \right) + mN_{\text{Na}}\sigma_{\text{H}} \cdot \left(2 \cdot \frac{m\sigma_{\text{Na}} - I_{\text{Na}} \cdot (kM_{\text{H}} + M_{\text{Na}} - M_{\text{Kat}})}{I_{\text{Na}}M_{\text{W}}} + k \right) \\ &= \gamma + \delta N_{\text{Na}} \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} LS &= RS \\ \alpha + \beta N_{Na} &= \gamma + \delta N_{Na} \\ N_{Na} &= \frac{\gamma - \alpha}{\beta - \delta} \end{aligned} \tag{B.22}$$

N_w berechnet sich durch einsetzen des Wertes von N_{Na} in Gleichung B.18.

Anhang C

Zusammenfassung der Rietveld-Verfeinerung der Neutronen-Diffraktionsdaten des Na-RUB-18 in der Raumgruppe $P4_122$

Abstands-Beschränkungen (Restraints) bei der Rietveld-Verfeinerung:

Atom 1	Atom 2	Soll-Abstand [Å]	erlaubte Standardabweichung [Å]
Si*	Oz*	1,60	0,01
Sz*	Osi*	1,62	0,01
Na	Ow1*	2,57	0,02
Na	Ow2/3	2,3	0,02
Osi1/2	Dsi2/1	1,02/1,04	0,02/0,02
Ow1*	Dw1*	1,05	0,02
Ow2/3	Dw2/3*	1,0	0,03
Dw21	Dw22	} 1, 12	0,05
Dw22	Dw23		
Dw23	Dw24		
Dw24	Dw21		

Tabelle C.1: Restraints bei der Verfeinerung der Na-RUB-18-Struktur. Die Ergänzung * bei einer Atombezeichnung bedeutet, dass sie sich auf alle Atome der entsprechenden Gruppe bezieht, auch wenn diese auf kristallographisch unterschiedlichen Positionen sitzen, z.B. bezeichnet Osi* Osi1 und Osi2 (s. Tab. C.4).

Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung:

Neutronen-Diffraktion	
Messgerät	<i>D2B</i> (ILL, Frankreich)
Wellenlänge [Å]	2,389662
Winkelbereich [° 2 Θ]	10–150
Schrittweite [° 2 Θ]	0,05
Nullpunkt [° 2 Θ]	-0.014(3)
Raumgruppe	$P4_122$
a_0 [Å]	7,2905(4)
c_0 [Å]	44,160(3)
Verfeinerung	
Anzahl an Punkten	2800
Anzahl an Reflexen	464
Profilfunktion	Thompson-Cox-Hastings
FWHM (45° 2 Θ) [° 2 Θ]	0,42
U, V, W	0.130 / -0,193 / 0,167
Texturierter Anteil	1,2 %
Berechnete Breite des Linienprofils	3,5 Halbwertsbreiten
Anzahl verfeinerter Strukturparameter	101
Anzahl von Abstandsbeschränkungen (Restraints)	49
R_{exp}	0,365
R_{wp}	0,275
χ^2	0,566
R_{bragg}	0,165

Tabelle C.2: Zusammenfassende Auflistung von Ergebnissen der Neutronen-Diffraktionsuntersuchung

Abstände in der verfeinerten Struktur:

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Bindungslängen		
Si*	Oz*	1,59–1,61
Sz*	Osi*	1,61
Osi*	Dsi*/Hsi*	1,01–1,02
Ow1*	Dw1*/Hw1*	1,06–1,08
Ow2/3	Dw2*/3* (Hw2*/3*)	0,96–1,09
Na	Ow1	2,54–2,61
Na	Ow2	2,36
Na	Ow3	2,31
mittlerer Bindungswinkel		
Si–Oz–Si [°]		143,7
Oz–Si–Oz [°]		108,1
Oz–Si–Osi [°]		110,5
Dw1–Ow1–Dw1 [°]		134,4
mögliche Wasserstoffbrücken		
Osi*	Dw1*/Hw1*	1,69–1,70 & 1,93–1,95
Ow1*	Dw2*/3* (Hw2*/3*)	>2,74
Ow2/3	Dw3*/2* (Dw3*/2*)	2,36–2,51
Oz*	Dw2*/3* (Hw2*/3*)	2,4–2,9

Tabelle C.3: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in der RUB-18-Struktur, die anhand von Neutronen-Diffraktionsdaten ermittelt wurde.

Aufstellung der fraktionellen Koordinaten der Struktur:

Atombezeichnung	x	y	z	B_{eq} [Å ²]	Besetzungsfaktor
Si1	0,536(1)	0,031(1)	0,1259(2)	1,5	1
Si2	0,950(1)	0,950(1)	0,375	1,5	1
Si3	0,556(1)	0,556(1)	0,375	1,5	1
Si4	0,241(1)	0,042(1)	0,3233(2)	1,5	1
Si5	0,738(1)	0,547(1)	0,8272(2)	1,5	1
Oz1	0,449(2)	0,488(7)	0,3453(5)	3,1	1
Oz2	0,920(4)	1,005(7)	0,8463(7)	3,1	1
Oz3	0,089(4)	0,556(4)	0,1507(8)	3,1	1
Oz4	0,589(4)	0,020(7)	0,6544(7)	3,1	1
Oz5	0,256(1)	0,985(6)	0,6357(6)	3,1	1
Oz6	0,761(1)	0,497(6)	0,1343(7)	3,1	1
Oz7	0,25(1)	0,748(1)	0,1875(3)	3,1	1
Osi1	0,272(6)	0,578(2)	0,2971(3)	2	1
Osi2	0,761(7)	0,098(2)	0,7951(3)	2	1
Hsi1/Dsi1	0,23(1)	0,289(2)	0,204(3)	1,5	0,18/0,32
Hsi2/Dsi2	0,27(2)	0,769(3)	0,300(2)	1,5	0,18/0,32
Na	0,250	0,750	0,7535(3)	1	1
Ow11	0,000	0,492(2)	0,000	6	1
Ow12	0,500	0,005(3)	0,000	6	1
Ow13	0,000	-0,005(2)	0,000	6	1
Ow14	0,500	0,506(3)	0,000	6	1
Hw11/Dw11	0,52(1)	0,94(1)	0,022(1)	2	0,29/0,71
Hw12/Dw12	0,52(1)	0,56(1)	0,0220(9)	2	0,29/0,71
Hw13/Dw13	0,97(1)	0,879(5)	0,014(1)	2	0,29/0,71
Hw14/Dw14	0,97(1)	0,54(1)	0,0220(9)	2	0,29/0,71
Ow2	0,271(3)	0,740(2)	0,4432(3)	4	1
Hw21/Dw21	0,305(8)	0,263(6)	0,0787(9)	2	0,04/0,19
Hw22/Dw22	0,243(7)	0,379(3)	0,066(1)	2	0,09/0,44
Hw23/Dw23	0,130(3)	0,721(3)	0,441(1)	2	0,07/0,35
Hw24/Dw24	0,225(6)	0,847(3)	0,4327(9)	2	0,13/0,64
Ow3	0,237(3)	0,805(2)	0,7019(4)	4	1
Hw31/Dw31	0,719(7)	0,303(6)	0,191(1)	2	0,11/0,53
Hw32/Dw32	0,70(5)	0,05(2)	0,197(6)	2	0,03/0,14
Hw33/Dw33	0,091(3)	0,797(7)	0,700(1)	2	0,12/0,60
Hw34/Dw34	0,27(2)	0,93(1)	0,691(2)	2	0,08/0,39

Tabelle C.4: Fraktionelle Koordinaten, Temperaturfaktoren und Besetzungszahlen der Atome des Na-RUB-18. Die Si*- und Oz*-Atome bilden die Silikatgerüstsichten. Die Osi*- und Dsi*/Hsi*-Atome bilden die Silanolgruppen. Die Atome Ow1* und Dw1*/Hw1* bilden die Wassermoleküle, die die Na⁺-Kationen äquatorial koordinieren. Die Atome Ow2/3 und Dw2*/3* (Hw2*/3*) bilden die Wassermoleküle, die die Na⁺-Kationen apikal koordinieren.

Gegenüberstellung von gemessenem und berechnetem Pulverdiffraktogramm:

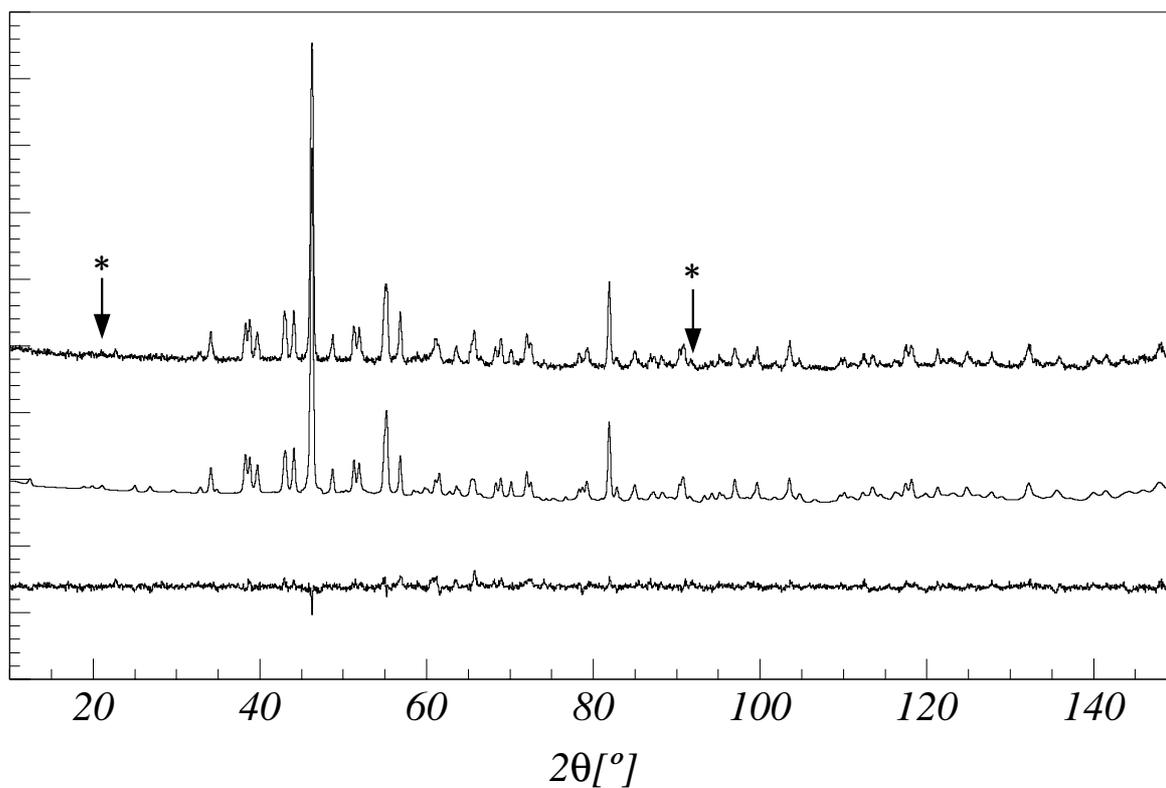


Abbildung C.1: Gemessenes (**oben**) und bei der Verfeinerung in der Raumgruppe $P4_122$ als Endresultat berechnetes (**Mitte**) Neutronen-Pulverdiffraktogramm des Na-RUB-18 sowie das zugehörige Differenzprofil (**unten**); Die gekennzeichneten Reflexe (*) sind in der Raumgruppe $I4_1/amd$ durch Auswahlregeln verboten. ($\lambda = 2,3897 \text{ \AA}$)

Ausschnitte aus der Differenzstredichte-Karte:

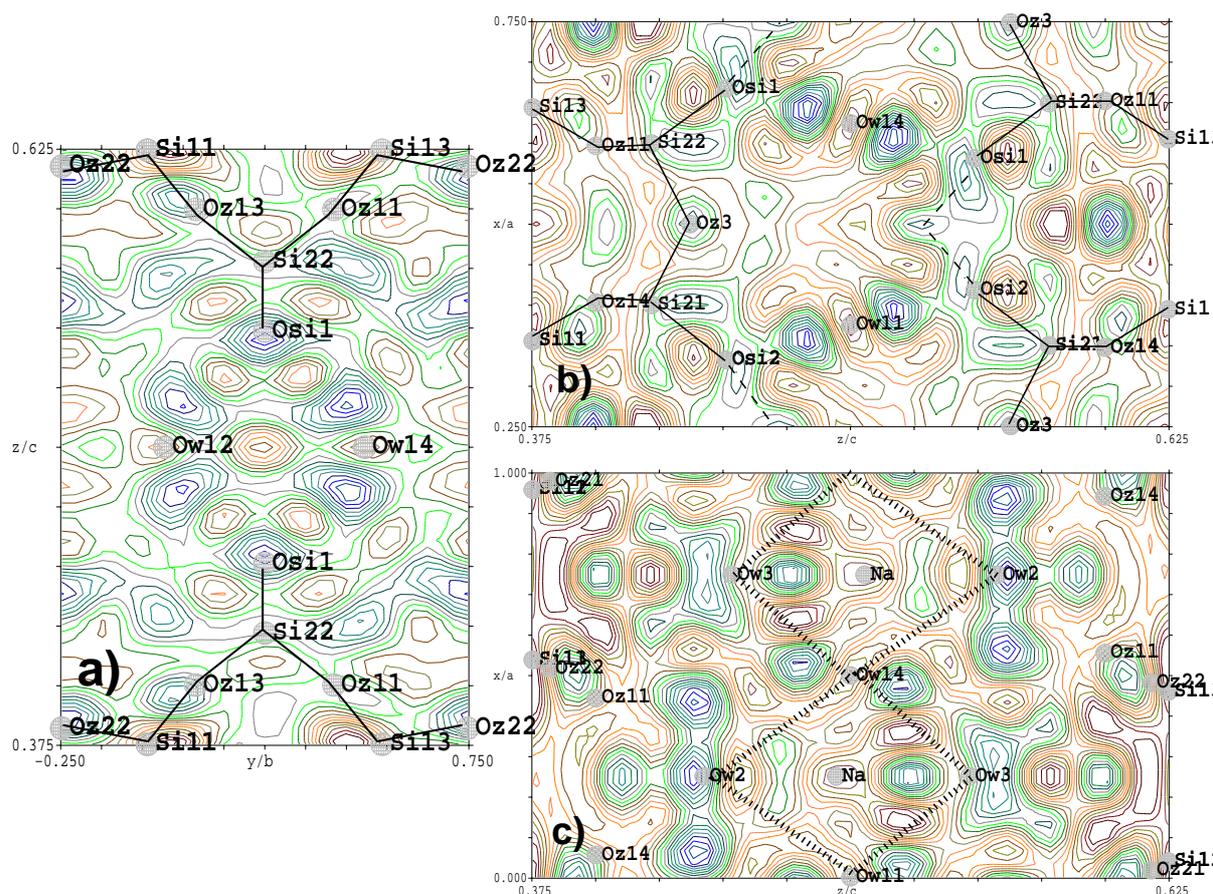


Abbildung C.2: Ausschnitte aus der Karte der Differenzstredichte ($S(\vec{H})$) zwischen dem Neutronen-Diffraktogramm und der Struktur des Na-RUB-18 [32], berechnet nach Formel 6.2 bei der Annahme der Raumgruppe $P4_122$. Die durchgezogenen Linien in den Abbildungen geben schematisch die Bindungen in den Silikatschichten wieder. Die unterbrochenen Linien in Abbildung **b** illustrieren die Bindungssituation an den Silanolgruppen. Die gepunktete Linie in Abbildung **c** weist schematisch auf die Koordinationsoktaeder der Na^+ -Kationen hin.

a: Projektion entlang der x -Achse im Bereich $0,4a < x < 0,633a$.

b: Projektion entlang der y -Achse im Bereich $0,4b < y < 0,8b$.

c: Projektion entlang der y -Achse im Bereich $0,1b < y < 0,66b$.

Kristallstruktur des Na-RUB-18, bei der Verfeinerung
in der Raumgruppe $P4_122$:

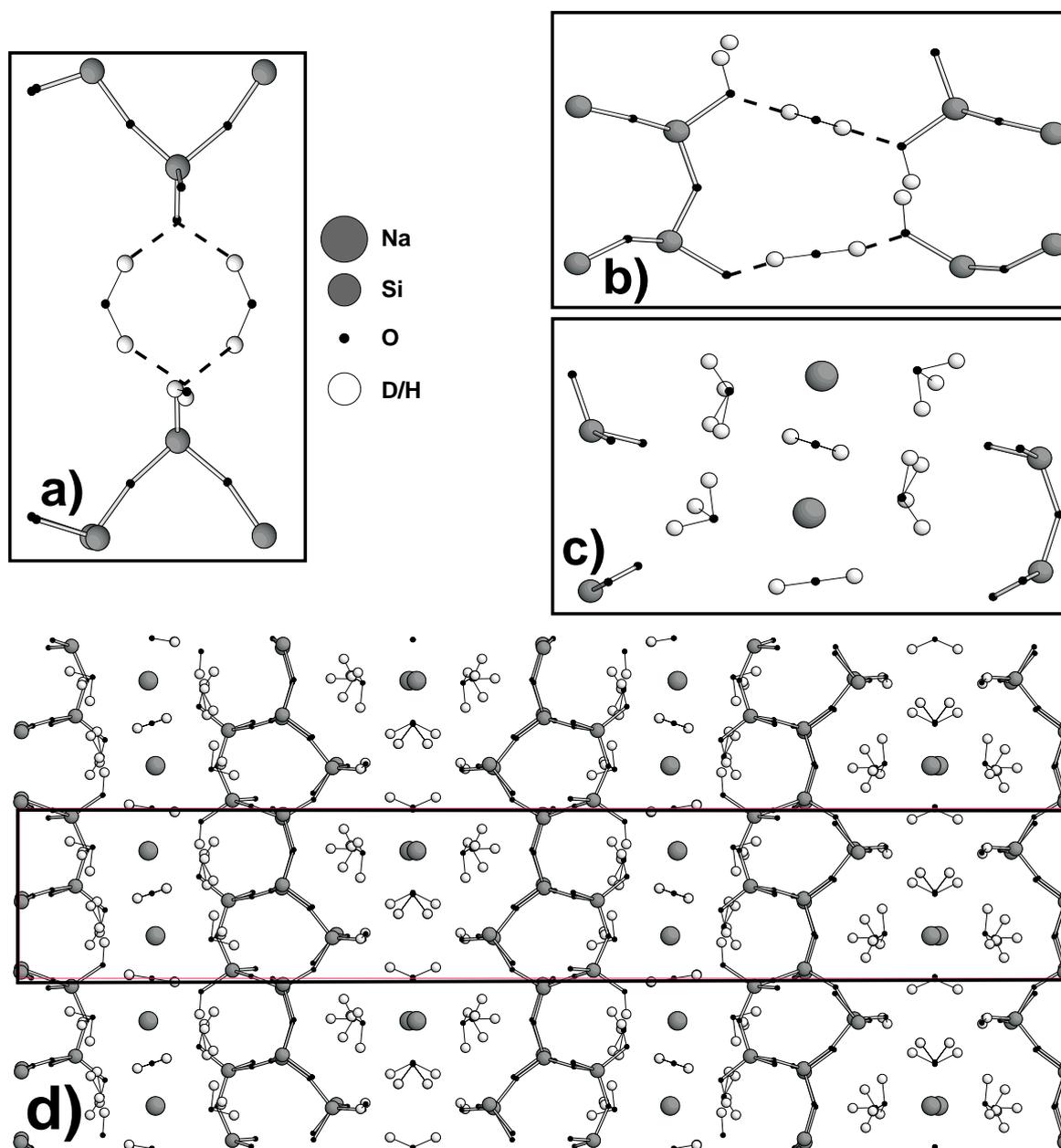


Abbildung C.3: Struktur des Na-RUB-18, wie sie anhand des Neutronen-Diffraktogramms verfeinert wird.

a-c: Ausschnitte aus der Struktur des Na-RUB-18. Die Ausschnitte sind die gleichen, die in Abbildung C.2/a-c dargestellt sind;

d: Gesamtansicht der Struktur.

Anhang D

Zusatzinformationen zu der Stapelfehlordnungssimulation der α -H-RUB-18-Struktur

In diesem Anhang werden zusätzliche Untersuchungen vorgestellt, die für die *DIFFaX* Simulationen notwendig waren.

Es ist nicht möglich zu kontrollieren, ob *DIFFaX* die Diffraktogramme der stapelfehlgeordneten Strukturen ($P \neq 0$) korrekt berechnet. Daher ist es wichtig die Berechnung der beiden Grenzfälle ohne Stapelfehlordnung zu überprüfen, was Parametern von $P = 0$ bzw. $P = 1$ entspricht. Die Diffraktogramme der triklinen Strukturen wurden mittels *DIFFaX* berechnet und mit Diffraktogrammen der entsprechenden Strukturen verglichen, die von Hand konstruiert und mit dem Programm *InsightII* berechnet worden waren (s. Abb. D.1).

Die Diffraktogramme entsprechen einander. Die Unterschiede in den Linienbreiten sind durch leicht unterschiedliche Geräteauflösungsfunktionen bedingt, mit denen die Diffraktogramme gefaltet wurden.

Im Folgenden wird der Einfluss der Geräteauflösungsfunktion, der Atom-Temperaturfaktoren und der Stapelunsicherheit auf die berechneten Diffraktogramme besprochen:

Einfluss der Geräteauflösungsfunktion:

Das Profil der Reflexe in Diffraktogrammen hängt von Geräteparametern und Probeneffekten ab. Die Faltung des Diffraktogramms mit einer Geräteauflösungsfunktion verändert weder die Beugungswinkel noch die relativen Intensitäten. Eine falsch gewählte Auflösungsfunktion kann die Linienbreite der Reflexe jedoch so verändern, dass beim visuellen Vergleich mit dem Experiment falsche Schlussfolgerungen gezogen werden.

Um den Einfluss der Breite G der Gauss-Funktion festzustellen, mit der das Diffraktogramm gefaltet wird, wurde G zwischen $0,06^\circ 2\Theta$ und $0,14^\circ 2\Theta$ variiert. Zusätzlich wurde ein Diffraktogramm berechnet, bei dem G als Null angenommen wurde. Die untere Grenze

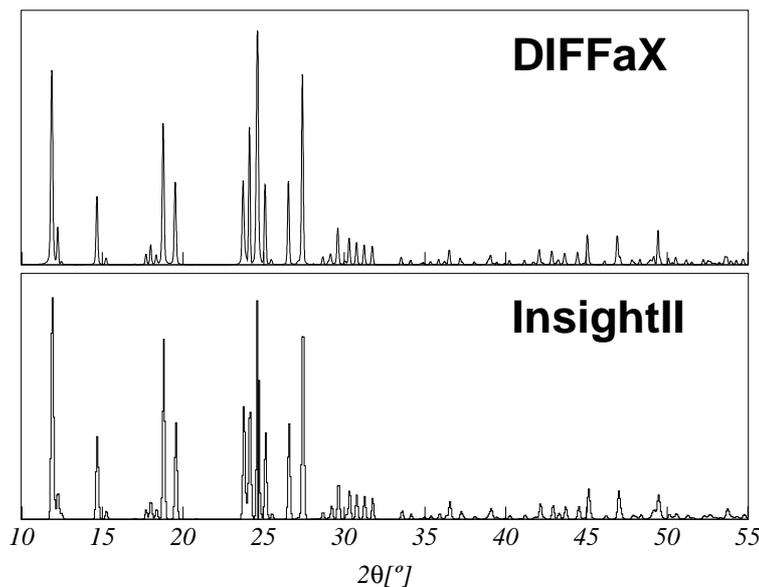


Abbildung D.1: Gegenüberstellung der Diffraktogramme, die von *DIFFaX* (**oben**) bzw. *InsightII* (**unten**) für die triklinen Ausgangsstrukturen berechnet werden.

($0,06^\circ 2\Theta$) des untersuchten Bereichs ergibt sich aus der Auflösungsfunktion des verwendeten Pulverdiffraktometers, an dem die experimentellen Daten gemessen wurden; die obere Grenze ist willkürlich.

In Abbildung (s. Abb. D.2) sind die Diffraktogramme dargestellt, die mit unterschiedlichem G berechnet wurden. Es ist zu erkennen, dass bei größerem G schwache Reflexe vergleichsweise stärker betont werden. Oberhalb von $G = 0,09^\circ 2\Theta$ sind die Unterschiede nur noch marginal.

Im Vergleich zu anderen Effekten trägt die Geräteauflösung im relevanten Parameterbereich nur untergeordnet zur Profilform bei. Bei der Untersuchung der anderen Effekte wurde die Halbwertsbreite auf $0,1^\circ 2\Theta$ festgesetzt.

Einfluss der Atom-Temperaturfaktoren:

Eine hohe Dynamik der Atome in Kristallen, ausgedrückt durch hohe Temperaturfaktoren, wirkt sich auf die Intensität und das Profil von Reflexen aus.

Um den Einfluss dieses Parameters zu untersuchen, wurden Diffraktogramme berechnet, bei denen die Atom-Temperaturfaktoren zwischen einem Wert von 1 \AA^2 für alle Atome und den Werten variiert wurden, die in der Rietveld-Verfeinerung (s. Tab. 9.3) für die einzelnen Atompositionen bestimmt wurden.

Die Unterschiede zwischen den Diffraktogrammen sind visuell kaum zu erkennen; der Einfluss der Atom-Temperaturfaktoren auf die Diffraktogramme ist vernachlässigbar.

Bei der Untersuchung der anderen Einflüsse wurden daher Temperaturfaktoren von 1 \AA^2 für alle Atome verwendet.

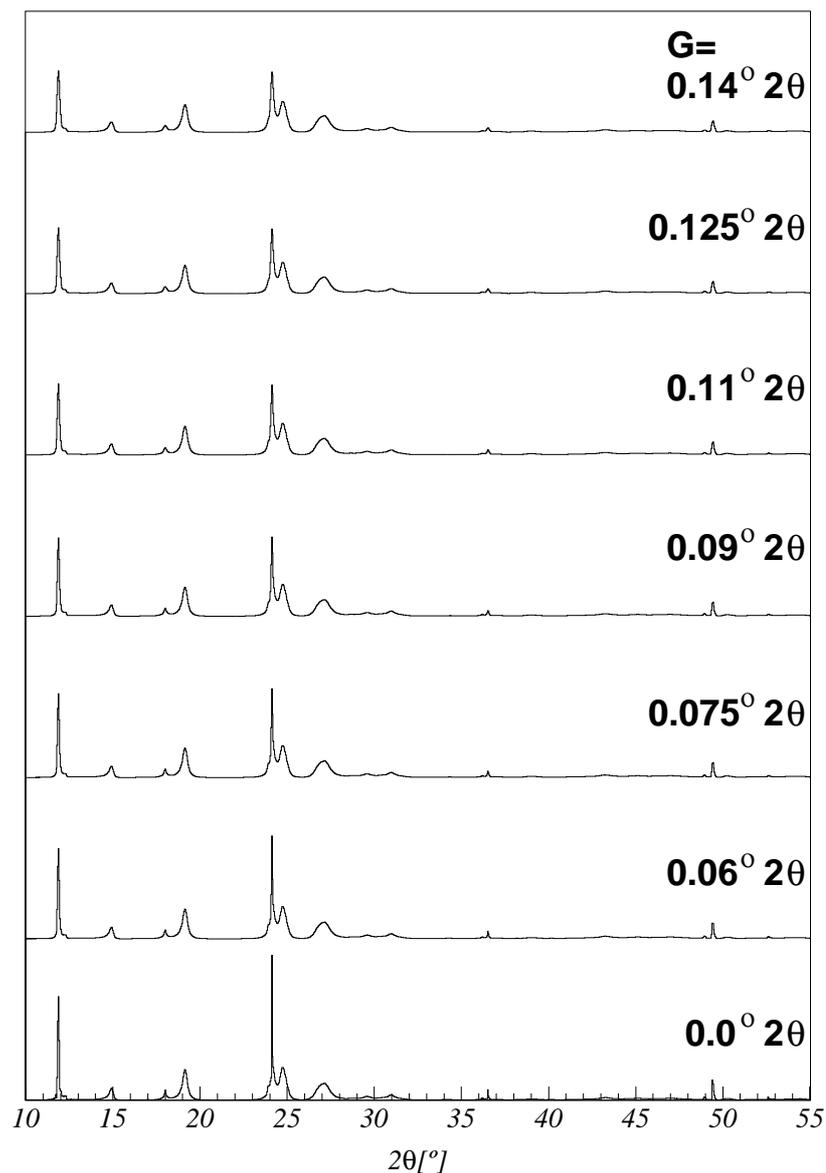


Abbildung D.2: Gegenüberstellung der Diffraktogramme, die von *DIFFaX* bei der Faltung mit Gausskurven unterschiedlicher Breite G berechnet wurden; $P = 0.3$, $\delta = 0.08a$.

Einfluss der Stapelunsicherheit:

Bei Werten von $\delta \neq 0$ und $P \neq 0$ werden stapelfehlgeordnete Strukturen berechnet. Es wird bei der Berechnung der Diffraktogramme jedoch davon ausgegangen, dass die Stapelvektoren stets die zu Beginn der Simulation vorgegebenen Werte haben, z.B. $(0, \delta, \frac{1}{4}c)$.

DIFFaX bietet die Möglichkeit für Stapelvektoren Schwingungstensoren zu definieren. In der Realität entspricht ein Schwingungstensor der Unsicherheit, mit der die Stapelung abläuft. Aufgrund der breiten Signale in den NMR-Spektren des α -H-RUB-18 ist anzunehmen, dass die Stapelungen nicht exakt sind.

Um den Einfluss von U einzugrenzen wurden daher Diffraktogramme berechnet, bei denen sämtliche U_{ii} zwischen 0 \AA^2 und $0,8 \text{ \AA}^2$ variiert wurden.

Der Einfluss von U auf das Profil der Reflexe ist kaum nachzuweisen. Es ist auf Basis der *DIFFaX*-Simulationen daher nicht möglich eine Aussage über eine mögliche Ungenauigkeit bei der Stapelung im α -H-RUB-18 zu treffen.

Für die Untersuchung der anderen Einflüsse wurden alle U_{ii} auf 0 gesetzt.

Epilog

Und so neigt sich nun diese Arbeit ihrem Ende entgegen. Einige neue, interessante Informationen wurden dem Leser dargestellt. Vielfach ergaben sich aus den neu gewonnen Erkenntnissen aber direkt neue offene Fragen, die eine weitere Untersuchung wert sind. Es bleibt noch genug zu tun, um eine oder sogar mehrere Doktorarbeiten damit zu füllen.

Im Rückblick auf drei anstrengende, aber auch immer wieder sehr schöne Jahre, bleibt nun am Ende dieser Arbeit noch vielen Leuten Dank zu sagen; Dank für all ihre Unterstützung in den vergangenen Jahren. Ohne diese Personen wäre Vieles nicht möglich gewesen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Gies für sein Verständnis und seine Unterstützung in der gesamten Zeit. Auch für die vielen eröffneten Möglichkeiten und sein dauerhaftes Interesse an der Arbeit und ihrem Fortgang: Vielen Dank!

Auch Herr Prof. Dr. A. Geiger war stets interessiert an der Entwicklung der Arbeit. Durch Gespräche mit ihm und Anregungen von ihm wurde die Arbeit um einige Aspekte bereichert. Gedankt sei ihm auch für die Übernahme der Rolle des Erstgutachters dieser Arbeit.

Bernd Marler hatte immer ein offenes Ohr, wenn Fragen aller Art auftraten. Ebenso möchte ich Dank sagen für die gute Zusammenarbeit, auch über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, seine Ideen, Ratschläge sowie die leidvolle Aufgabe große Teile des Manuskripts Korrektur zu lesen.

Sandra Grabowski war stets bei allen Problemen und Erfordernissen rund ums Labor eine große Hilfe. Ebenso vielen Dank für die TG / DTA-Messungen sowie die gute Zusammenarbeit am NMR.

Bei Ingo Wolf möchte ich mich bedanken für seine Unterstützung bei meiner ersten Begegnung mit der NMR sowie für den stets guten Zustand des NMR-Gerätes in der ganzen Zeit, die er es betreute.

Die Zusammenarbeit mit Dr. J. Gale, besonders seine Einführung in die Technik der DFT-Simulationen ermöglichte erst den Einsatz bei Untersuchungen, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden. Vielen Dank dafür, dass er seine ohnehin knappe Zeit so bereitwillig für unsere Zusammenarbeit zur Verfügung stellte.

Kirsten Kepler habe ich so manches mal mit immer neuen Proben zur Wasserbestimmung bzw. AAS / ICP-Untersuchungen überhäuft. Vielen Dank für alle Messungen!

W. Schrimpf war immer dann, wenn es mal wieder etwas am NMR-Gerät zu reparieren gab, schnell und unkompliziert zur Hilfe bereit. Durch die gute Zusammenarbeit wurden viele kleine Defekte nicht zu großen Problemen. Vielen Dank!

An dieser Stelle bleibt mir noch, mich beim ILL für die Messzeit und besonders bei Dr. M. R. Johnson für seine Unterstützung bei den Experimenten zu bedanken.

Dr. R. Neuser ermöglichte mir die REM-Untersuchung der Materialien.

Dr. E. Löffler war immer wieder gerne bereit, die Materialien mittels IR-Spektroskopie zu untersuchen.

Ein besonderer Dank gilt noch meiner Freundin Jutta für ihre Unterstützung während der drei Jahre und ihre Geduld, auch dann, wenn sie mich so manches mal kaum zu Gesicht bekam.

Vielen Dank möchte ich auch meinen Eltern sagen, für ihre Unterstützung in der gesamten Zeit meiner Ausbildung, die es erst ermöglichte diese Arbeit zu beginnen und durchzuführen.

Abschließend möchte ich mich bei all den vielen anderen bedanken, die nicht namentlich erwähnt sind, all den Mitgliedern der beiden Lehrstühle, den Kollegen und Kolleginnen des GK sowie allen anderen, die zum Erfolg der Arbeit beigetragen haben.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln des GK „Struktur-Dynamik-Beziehungen in mikrostrukturierten Systemen“ gefördert.

Vielen Dank!

Lebenslauf

Persönliche Daten: Name: Markus Borowski
Geburtsdatum: 08.09.1972
Geburtsort: Wattenscheid
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung: 8/1978–6/1991 Märkisches Gymnasium (Bochum)
Abschluss: Abitur

Zivildienst: 8/1991–10/1992 im Ausländer- und Flüchtlingsbüro
des Kirchenkreises Gelsenkirchen

Universitätsausbildung: 10/1992–3/1995 Studium der Physik an der Universität Dortmund
dabei 10/1993–3/1995 Mitglied im Fachschaftsrat der
Physik-Fachschaft der Universität Dortmund
12/1993–3/1995 Mitglied im Fachbereichsrat des
Fachbereichs Physik der Universität Dortmund
4/1995–3/1996 Studium der Physik an der Universität Regensburg mit
Ablegung der beiden Diplom-Nebenfachprüfungen
4/1996–9/1998 Studium der Physik an der Universität Dortmund mit
Ablegung der beiden Diplom-Hauptfachprüfungen

Diplomarbeit: „Untersuchungen zum Verhalten der
Ausleseelektronik des H1-Flüssigargon-Kalorimeters“
Abschluss: Diplom

10/1998– Promotion in Zusammenarbeit des Fachbereichs
Chemie (Universität Dortmund) und des Instituts
für Geologie Mineralogie und Geophysik
(Ruhr-Universität Bochum)
als Stipendiat des Graduiertenkollegs „Struktur-
Dynamik-Beziehungen in mikrostrukturierten Systemen“

darin 6/1999–12/2000 ARC-Gemeinschaftsprojekt mit dem
Imperial College (London/GB)