Temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie an kationenausgetauschten Y-Zeolithen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem., Dipl.-Wirt.Chem. Thomas Sprang

aus Dortmund

Oktober 2000

Die vorliegende Arbeit wurde unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. B. Boddenberg in der Zeit von Oktober 1994 bis Juli 2000 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Dortmund angefertigt.

Gutachter der Dissertation

1. Prof. Dr. B. Boddenberg
2. Prof. Dr. A. Geiger

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Oktober 2000

Herrn Prof. Dr. B. Boddenberg danke ich für die interessante Aufgabenstellung, seine großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für viele wertvolle Anregungen und fruchtbare Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. A. Geiger danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. R. Große danke ich für seine wichtige Unterstützung bei den apparativen Arbeiten sowie für viele interessante Diskussionen.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls PC II gilt mein Dank für ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft sowohl bei technischen als auch bei wissenschaftlichen Fragen. Ihnen danke ich auch für das angenehme Arbeitsklima.

Ebenso danke ich den Mitarbeitern der Mechanischen Werkstatt und der Glasbläserei für die zuverlässige Bearbeitung meiner zahlreichen Aufträge. Frau Ch. Zweig und den Herren T. Vogt, S. Kister und M. Borowski danke ich für die Durchführung wichtiger Untersuchungen sowie meinen Wahlpraktikanten für ihre engagierte Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Teil I

Einleitung

Zeolithe sind seit vielen Jahren ein Gegenstand des wissenschaftlichen Interesses. Das liegt zum Einen an den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, z.B. als Molekularsiebe, Ionentauscher oder Katalysatoren [*Puppe, 1986*], [*Weitkamp, 1986*]. Anderseits aber auch an ihren faszienierenden Strukturen, die immer wieder den Ausgangspunkt bilden, um über neue Einsatzmöglichkeiten nachzudenken bzw. diese zu entwickeln [*Schüth, 1995*].
Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die bekannte Eigenschaft der Zeolithe, die zur Neutralisierung des Gerüstaluminiums vorhandenen Alkali- und Erdalkalikationen gegen andere Kationen, z.B. von Übergangsmetallen, einzutauschen. Durch diesen Ionenaustausch werden die Eigenschaften der Zeolithe auf bemerkenswerte Art und Weise modifiziert. Eine besonders wichtige Rolle spielt diese Tatsache im Hinblick auf die Anwendungen als Katalysatoren. In diesem Zusammenhang werden die neuen Eigenschaften auf die Wechselwirkungen der Edukte und Produkte mit den eingetauschten Kationen zurückgeführt. Da im Falle des hier untersuchten Zeolith Y nahezu alle Atome und Moleküle aus sterischen Gründen ausschließlich in den großen Hohlräumen, den sogenannten Superkäfigen, adsorbiert werden, sind auch nur die Kationen, die sich ebenfalls dort befinden von Interesse.
Seit Beginn der 80er Jahre [*Ito, 1980*] hat sich als Methode zur Untersuchung genau dieser Kationen die Messung der ^{129}Xe-NMR von im Superkäfig adsorbierten Xenonatomen etabliert. Vielfach wurden die Ergebnisse aber lediglich auf einem qualitativen Niveau diskutiert, so dass auf dem Feld einer quantitativen ^{129}Xe-NMR noch einige Arbeit zu leisten ist. Als erfolgreich hat sich diese Methode vor allem erwiesen, wenn sie mit zusätzlichen Adsorptionsuntersuchungen verknüpft wurde (s. Abschnitt 4.3). Hier ist als Adsorptiv natürlich das Atom Xenon selbst zu nennen, sowie das Molekül Kohlenstoffmonoxid, das sich bezüglich seiner Adsorptionseigenschaften oftmals als wesentlich empfindlicher herausstellte. Nach dieser Methode untersucht wurden bereits Systeme mit den eingetauschten Kationen Ag^{+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} und Cd^{2+}.
Wichtige Informationen über die Natur der Adsorptionszentren erhält man, wenn die ergänzenden Adsorptionsmessungen bei einer Reihe von Temperaturen durchgeführt werden; denn die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskostanten gestattet die Ermittlung von Desorptionsenergien an den betreffenden Zentren. Im Rahmen der Kombination von ^{129}Xe-NMR und Adsorptionsmessungen ist es naheliegend, nicht nur die Adsorptionsuntersuchungen sondern auch die NMR-Messungen temperaturabhängig durchzuführen. Es ist zu erwarten, dass diese Art von Untersuchungen über die Natur der lokalen chemischen Verschiebungen von Xe an den Adsorptionszentren Aufschluss geben. Die Methode der quantitativen ^{129}Xe-NMR wird durch diese Erweiterung vervollständigt und in ihrer Aussagekraft gestärkt.

Arbeiten auf dem Gebiet der temperaturabhängigen ^{129}Xe-NMR fanden bislang vor allem an dem System NaY statt. Als wichtigstes Ergebnis zeigte sich, dass die chemische Verschiebung extrapoliert auf die Belegung $N = 0$ mit fallender Temperatur ansteigt. Dieses Verhalten wurde mit Hilfe unterschiedlicher Modellvorstellungen erklärt, welche aber in ihrem Kern auf das Gleiche hinauslaufen (s. Abschnitt 4.4). Die anhand von NMR-Messungen bei einer einzigen Temperatur als lokale chemische Verschiebungen identifizierten Werte sind demnach Mittelwerte zwischen der tatsächlichen lokalen chemischen Verschiebung und der chemischen Verschiebung im Gasraum der Pore.
Die vorliegende Arbeit hat als Hauptziel die Einführung der temperaturabhängigen ^{129}Xe-NMR in das in Abschnitt 4.3 beschriebene Konzept der kombinierten quantitativen Auswertung von NMR- und Adsorptionsmessungen. Dieses Konzept gestattete es in vielen Fällen, die chemische Verschiebung an Zeolithproben mit verschiedenen Adsorptionszentren in Abhängigkeit von der Belegung mit Xenon zu berechnen. Die bisherigen Untersuchungen zur temperaturabhängigen ^{129}Xe-NMR beschränkten sich im Gegensatz dazu auf Proben mit nur einer Sorte von Adsorptionszentren (NaY) sowie auf die Beschreibung der chemischen Verschiebung bei $N = 0$.
Um die erforderlichen Messungen durchführen zu können waren zunächst einige Vorarbeiten erforderlich, die in Kapitel 6 ausführlich beschrieben werden. Die Messungen wurden an drei ausgewählten Systemen durchgeführt.
Kapitel 8 behandelt kobaltausgetauschte Zeolithe Y. Die über wässrigen Ionenaustausch hergestellten Zeolithe CoYAQ sind, was ihre Eigenschaften bzgl. der Xe-Adsorption/ ^{129}Xe-NMR betrifft, aus der Literatur bekannt. Es zeigt sich aber, dass die extremen Eigenschaften der paramagnetischen Zentren eine Auswertung nach dem Konzept der quantitativen ^{129}Xe-NMR erheblich erschwert (s. Abschnitt 8.1). Die Auswertung wird auf Proben CoYSE ausgeweitet, die mittels Festkörperaustausch hergestellt wurden. Dies hat zwei Gründe. Zum Einen hat sich die quantitative ^{129}Xe-NMR in der Vergangenheit oftmals als gut geeignetes Mittel herausgestellt, um die verschiedenen möglichen Austauschprozeduren zu analysieren. Zum Anderen war die ursprüngliche Absicht, mittels Festkörperaustausch geringere Konzentrationen paramagnetischer Zentren im Superkäfig zu erzeugen.
Thema des Kapitels 9 sind bariumausgetauschte Y-Zeolithe. Besonderes Interesse erwecken diese Proben aufgrund ihres ungewöhnlichen Verhaltens. Es werden stark gekrümmte Adsorptionsisothermen beobachtet, während der Verlauf der chemischen Verschiebung linear ist [*Liu, 1994*]. Diese Verhalten wird sonst bei keinem Typ von ionenausgetauschten Y-Zeolithen beobachtet. Im Falle der Ausgangssubstanz NaY sind so-

wohl die Adsorptionsisothermen als auch die Funktionen der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von der Belegung linear. Das gleiche gilt für CuY [*Hartmann, 1994*], wobei allerdings die Steigungen der Isothermen und die Achsenabschnitte der Kurven (chemische Verschiebung gegen Belegung) mit dem Austauschgrad variieren. Für AgY [*Große, 1992*] sind sowohl Adsorptionsisothermen als auch die Verläufe der chemischen Verschiebung gekrümmt und ansteigend. Ähnliches wird beobachtet, wenn im Superkäfig des CuY Cu^{2+} zu Cu^{+} reduziert wurde. Im Falle der Zeolithe ZnY [*Boddenberg, 1994*] und CdY [*Boddenberg, 1995*] weisen die Verläufe der chemischen Verschiebungen ein Minimum auf, während die Adsorptionsisothermen im Niedrigdruckbereich stark gekrümmt sind und anschließend linear verlaufen. Alle diese unterschiedlichen Beobachtungen können mit Hilfe der quantitativen ^{129}Xe-NMR auf physikalisch sinnvolle Art und Weise gedeutet werden, wobei als wichtiges Ergebnis die Positonen der eingetauschten Kationen im Superkäfig erhalten werden. Interessant ist, ob auch das Verhalten der Proben BaY mit Hilfe des Konzepts der quantitativen ^{129}Xe-NMR erklärt werden kann.
In Kapitel 10 werden silberausgetauschte Proben betrachtet. An Proben dieser Art wurden bereits intensive Untersuchungen im Rahmen der quantitativen ^{129}Xe-NMR vorgenommen. Aufbauend auf diese Ergebnisse soll die Analyse um temperaturabhängige NMR-Messungen erweitert werden.
Die Ergebnisse zur temperaturabhängigen ^{129}Xe-NMR an den Proben CoYSE, AgY und BaY werden im Rahmen des Konzepts der quantitativen ^{129}Xe-NMR ausgewertet, welches zu diesem Zwecke um einige Aspekte erweitert werden muss.

Teil II

Grundlagen

Kapitel 1

Zeolithe

Der Begriff Zeolith stammt von dem schwedischen Mineralogen Cronstedt, der ihn 1756 einführte, um eine weitverbreitete Gruppe von wasserhaltigen Alkali-bzw. Erdalkali-Aluminosilikaten zu bezeichnen. Namensgebend für diese Substanzgruppe war ihre Eigenschaft, beim Erhitzen ohne Änderung der Kristallstruktur Wasser abzugeben (griech.: zein=sieden; lithos=Stein).
Am anschaulichsten und für unsere Zwecke am brauchbarsten ist die klassische Definition [*Breck, 1984*], nach der Zeolithe kristalline, hydratisierte Alumosilikate mit Gerüststruktur sind, die Alkali- bzw. Erdalkalikationen enthalten. Zeolithe können synthetisiert sein oder natürlich vorkommen. Man kann sie mit einer empirischen Formel kennzeichnen, z.B. den in dieser Arbeit behandelten Zeolith Y mit

$$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 250H_2O$$

Die Zeolithe bauen sich aus SiO_4- und AlO_4-Tetraedern auf, die über Sauerstoffbrücken verknüpft sind, und somit eine räumliche Anordnung gleichgebauter Hohlräume, die über Fenster bzw. Kanäle verbunden sind, bilden. In den Zeolithen vom Typ Faujasit, zu denen auch die Y-Zeolithe gehören, sind die Tetraeder so miteinander verknüpft, dass sie Kuboktaeder bilden, in deren Ecken sich die Si- und Al-Atome befinden. Der Raum im Innern eines Kuboktaeders wird als Sodalith-Käfig bezeichnet. Jedes dieser Kuboktaeder ist über die Sechsringe mit vier anderen verbunden. Durch diese Anordnung entstehen große Hohlräume von ca. 1,3 nm Durchmesser, die über Fenster mit ca. 0,75 nm Durchmesser miteinander verbunden sind. Diese großen Hohlräume werden Superkäfige genannt, und sie alleine sind für die meisten Adsorptive, wie z.B. Xenon und CO (kinetischer Durchmesser ca. 0,4 nm) frei zugänglich. Ausführliche Informationen zur Struktur von Zeolithen

entnehme man z.B. [*Breck, 1984*], [*Dyer, 1988*].
Die Elementarzelle (uc) eines Faujasiten enthält 192 Si- bzw. Al-Atome, was auch in der obigen empirischen Formel zum Ausdruck kommt. Pro Al-Atome entsteht im Zeolithgerüst eine überschüssige negative Ladung, die durch Kationen ausgeglichen werden kann. Diese Kationen befinden sich im Zeolithgerüst an bestimmten kristallographischen Positionen, die in Abb. 1.1 gezeigt werden.

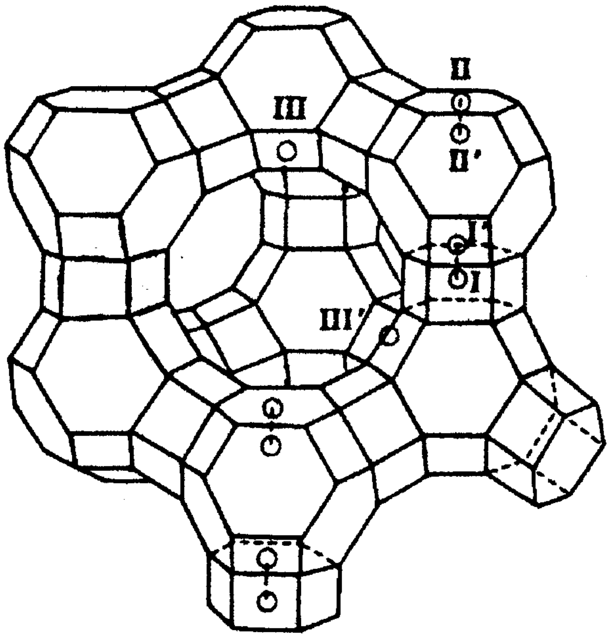


Abb. 1.1: Die Gerüststruktur des Faujasiten [*Yeom, 1997*].
Die Si- und Al-Atome liegen auf den Ecken, die O-Atome nahe der Kantenmitten.
Die römischen Ziffern bezeichnen Kationenpositionen.

S I liegt im Zentrum eines hexagonalen Prismas. S I' befindet sich im Sodalith-Käfig gegenüber von S I. Der Platz S II liegt im Superkäfig benachbart zum Sechsring. Auf der anderen Seite des Sechsrings im Sodalithkäfig befindet sich die Position S II'. Im Superkäfig gegenüber einem Vierring, der zwischen zwei Prismen liegt, ist der Platz S III zu finden. Der Platz S III' liegt bei S III, aber nicht auf der Symmetrieachse.

Kapitel 2

Adsorption

Unter Adsorption versteht man die An- bzw. Abreicherung einer Komponente in einer Grenzflächenschicht [*IUPAC, 1972*]. Im Folgenden wird mit Adsorption immer ein Vorgang an der Grenzfläche zwischen einem Feststoff (Adsorbens) und einem Gas (Adsorptiv) bezeichnet. In diesem Fall tritt nur die Variante der Anreicherung auf. Der angereicherte Teil des Adsorptivs wird Adsorbat genannt.

Exakt beschrieben wird das Phänomen Adsorption in der Regel mit Hilfe einer Adsorptionsisothermen [*Gregg, 1967*]. Hierzu wird die Stoffmenge n eines Adsorbats, das von einer bestimmten Masse m eines Adsorbens bei einer festgelegten Temperatur T adsorbiert wird, in Abhängigkeit vom Druck p des Adsorptivs gemessen. Man erhält eine Funktion

$$n = f(p)_{T,m} \tag{2.1}$$

Die adsorbierte Stoffmenge n ist der Masse m proportional, so dass sie direkt auf diese bezogen werden kann. Im Falle der Adsorption an Zeolithe wird die adsorbierte Stoffmenge oft auf die Stoffmenge an Elementarzellen des Zeolithen n_{Zeolith} bezogen, so dass man die Belegung $N = \frac{n}{n_{\mathrm{Zeolith}}}$ als Funktion des Drucks aufträgt. Die Dimension dieser Belegung ist dann uc^{-1} (uc: Elementarzelle).

Adsorptionsisothermen können unterschiedliche Verläufe aufweisen. In Abb. 2.1 sind die fünf Typen von Isothermen aufgetragen, die von Brunauer, Deming, Deming und Teller (BDDT) klassifiziert wurden [*Brunauer, 1940*].

Typ I-Isothermen treten auf, wenn die Adsorption begrenzt ist. Dies ist bei mikroporösen Adsorbenzien der Fall, deren Poren nur wenige Teilchen an Adsorbat aufnehmen können. Ein anderer Grund für begrenzte Adsorption liegt vor, wenn die Kräfte zwischen Adsorbat und Adsorbens mehr chemischer als physikalischer Natur sind. Dann ist die begrenzte Anzahl spezifischer Oberflächenplätze ein Grund für die Ausbildung eines

Sättigungsbereichs.

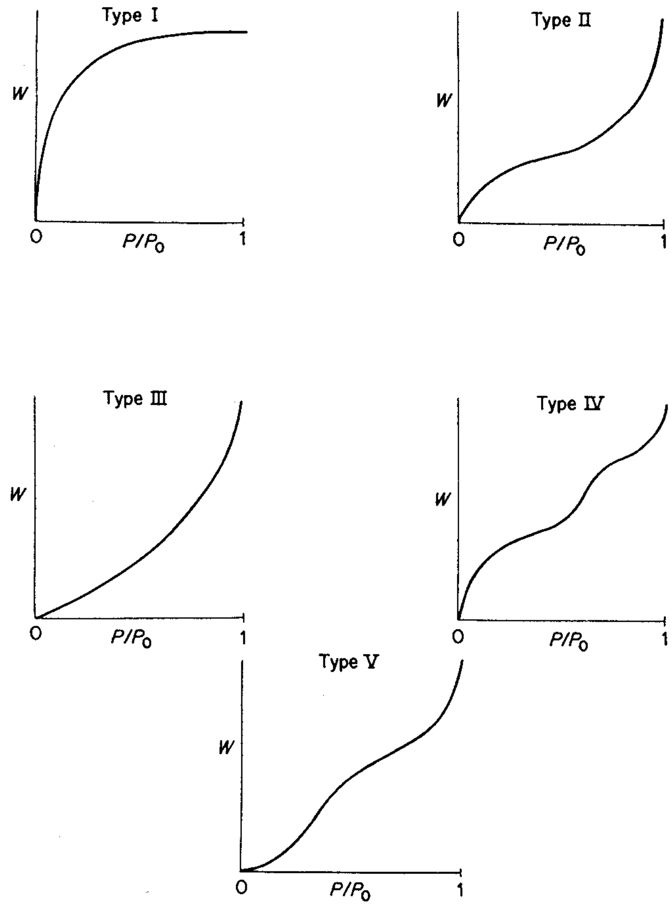


Abb. 2.1: Die fünf Typen der Adsorptionsisothermen nach BDDT [*Lowell, 1991*]

Typ II-Isothermen treten auf, wenn die Adsorption an nicht-porösen Feststoffen stattfindet oder an Adsorbenzien mit Poren, die groß genug sind, um mehrere Adsorbatlagen aufzunehmen.
Typ III-Isothermen treten auf, wenn die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Adsorptiov und Adsorbens mit zunehmender Belegung stärker werden.
Typ IV- und Typ V-Isothermen treten an Adsorbenzien auf, deren Poren verschiedene Durchmesser aufweisen.
Die BDDT-Klassifikation kann noch um eine stufenförmige Typ VI-Isotherme (s. Abb. 2.2) erweitert werden [*Lowell, 1991*].

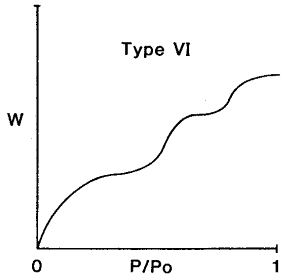


Abb. 2.2: Die Typ VI-Isotherme [*Lowell, 1991*]

Zur mathemtischen Beschreibung dieser unterschiedlichen Isothermen-Formen sind verschiedene Modelle entwickelt worden. In diesem Kapitel werden nun die Modellisothermen kurz vorgestellt, die in der Arbeit eine Rolle spielen.
Isothermen des Typs I können mit Hilfe der Vorstellungen von Langmuir erklärt werden. Sein Modell basiert auf der Annahme, dass die Oberfläche aus einer bestimmten Anzahl von Plätzen besteht, auf denen jeweils nur ein Teilchen des Gases adsorbieren kann. Für Zeolithe ist dies wegen des begrenzten Platzes in den Poren eine sinnvolle Annahme. Es handelt sich um eine Form der lokalisierten Adsorption. Zwischen den Adsorbatteilchen bestehen keine lateralen Wechselwirkungen. Die Langmuir-Isotherme kann sowohl kinetisch [*Langmuir, 1916*] als auch statistisch thermodynamisch [*Fowler, 1965*] hergeleitet werden. Sie lautet

$$\Theta = \frac{kp}{1+kp} \tag{2.2}$$

Unter dem Bedeckungsgrad Θ wird der Quotient zwischen der Anzahl der adsorbierten Teilchen und der Anzahl der Adsorptionsplätze verstanden. Eine äquivalente Formulierung für die Adsorption an Plätzen i in einem Zeolithen ist

$$\Theta_i = \frac{N_i}{n_i} = \frac{k_i p}{1+k_i p} \Leftrightarrow N_i = \frac{n_i k_i p}{1+k_i p} \tag{2.3}$$

N_i ist die Belegung (s.o.) und n_i die Konzentration dieser Plätze (Dimension: uc^{-1}). Wichtig ist noch die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskonstanten nach

$$k = k_0 \exp(q/RT),$$

wobei die Desorptionsenergie q die Energie ist, die benötigt wird, um ein adsorbiertes Molekül vom tiefsten Punkt der Potentialmulde in die Gasphase zu überführen.

In manchen Fällen kann auf die Berücksichtigung lateraler Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatteilchen nicht verzichtet werden. Deshalb haben Fowler und Guggenheim eine Erweiterung des Langmuir-Modells vorgenommen [*Fowler, 1965*], die diesen Effekt berücksichtigt. Unter der Annahme, dass die Verteilung der adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche rein zufällig erfolgt, konnten sie dann folgende Gleichung herleiten

$$\Theta = \frac{k'p}{1+k'p}, \qquad k' = k\exp(\frac{-2w\Theta}{RT}) \tag{2.4}$$

Der Energieterm w bezeichnet die Summe der Wechselwirkungen eines Adsorbatmoleküls mit der maximal möglichen Anzahl, der in nächster Nachbarschaft adsorbierten Moleküle. Der Term w ist nur auf ein Molekül bezogen, so dass die gesamte Wechselwirkungsenergie, die bei einem Paar von Adsorbatmolekülen auftritt $E_w = 2w/z$ beträgt (z ist die maximal mögliche Anzahl nächster Nachbarn). Ist $\omega < 0$, so handelt es sich um eine attraktive Wechselwirkung. Mit dieser Gleichung können (teilweise) konvex gekrümmte Isothermen (Typ III und V) beschrieben werden. Im Gegensatz zur Langmuir-Isotherme kann die Fowler-Guggenheim-Isotherme nur iterativ berechnet werden.
Die lateralen Wechselwirkungen können auch mittels eines empirischen Ansatzes nach Kiselev [*Kiselev, 1957*] berücksichtigt werden. Dieser lautet

$$\Theta = \frac{k'p}{1+k'p}, \qquad k' = K(1+K'\Theta) \tag{2.5}$$

Hier wird die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung unter Verwendung der Adsorptionskonstante K' ausgedrückt. Ist sie gleich null, so geht die Kiselev- in eine Langmuir-Isotherme mit Adsorptionskonstante $k' = K$ über.
In Zeolithen mit eingetauschten Kationen ist die Oberfläche häufig nicht homogen, d.h. es liegen Adsorptionsplätze mit unterschiedlichen Desorptionsenergien q vor. Die Adsorption an einer solchen energetisch heterogenen Oberfläche wird allgemein durch Integration nach

$$\Theta = \int_0^\infty \rho_q \Theta_q dq$$

bestimmt. Hier sind Θ_q die Isotherme an Plätzen mit der Desorptionsenergie q und $\rho_q = \frac{dN}{N dq}$ die Energiedichtefunktion der Oberfläche. Im Folgenden wird als Energiedichtefunktion die Summe der Dirac-Funktionen $\sum \delta(q - q_i)$ verwendet (q_i ist die Desorptionsenergie am Platz i), so dass

$$\Theta = \sum \Theta_i \tag{2.6}$$

gilt, d.h. die Gesamt-Isotherme wird einfach als Summe der einzelnen Isothermen gebildet.

Kapitel 3

NMR-Spektroskopie

In diesem Kapitel sollen einige Grundlagen behandelt werden, die dem Verständnis der für diese Arbeit wichtigen Puls-FT-NMR-Spektroskopie dienen. Darstellungen zur NMR-Spektroskopie bieten z.B. [*Farrar, 1971*], [*Slichter, 1978*] und [*Hennel, 1993*].

3.1 Kernspin, magnetisches Dipolmoment und Magnetisierung

Atomkerne besitzen eine Eigenschaft, die Kernspin $\vec{I}$ genannt wird. Dieser Kernspin ist derart gequantelt, dass sein Betrag mit Hilfe der Quantenzahl I beschrieben werden kann:

$$|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}. \tag{3.1}$$

I kann ganzzahlige und halbzahlige Werte sowie den Wert Null annehmen.
Die Komponente I_z des Kernspins in eine ausgezeichnete Richtung z ist ebenfalls gequantelt. Sie ist durch

$$I_z = m_I \hbar \tag{3.2}$$

gegeben. Die Quantenzahl m_I kann die Werte

$$m_I = -I, -I+1, ...I-1, I$$

annehmen.
Der Kernspin eines Atomkerns ist die Ursache für die Bildung eines magnetischen Dipolmoments

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}. \tag{3.3}$$

Wichtig für die NMR-Spektroskopie ist der Fall, dass ein Atomkern mit einem magnetischen Dipolmoment $\vec{\mu}$ in ein konstantes äußeres Magnetfeld mit der Feldstärke $\vec{B}_0$ gebracht wird. Die magnetische Energie

$$E_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0, \tag{3.4}$$

die die Wechselwirkung zwischen Magnetfeld und magnetischem Dipolmoment des Kerns beschreibt, wird Zeeman-Energie genannt. Wird die z-Koordinate so gelegt, dass sie mit der Richtung des Magnetfeldes übereinstimmt, so wird aus (3.4)

$$E_Z = -B_0 \mu_z = -B_0 \gamma I_z = -B_0 \gamma \hbar m_I. \tag{3.5}$$

Die Zeeman-Energie ist also mit m_I gequantelt. Da sich in der Reihe der Quantenzahlen m_I die Werte um jeweils 1 unterscheiden, ist der Unterschied zwischen zwei benachbarten Energiezuständen immer gleich, nämlich

$$\Delta E_Z = E_Z(m_I) - E_Z(m_I - 1) = -B_0 \gamma \hbar.$$

In einer makroskopischen Probe, die aus N Atomkernen mit der Quantenzahl I besteht, kann ein bestimmter Atomkern jeden der $2I + 1$ möglichen Energiezustände einnehmen. Die Verteilung der Atomkerne auf die unterschiedlichen Energieniveaus ist durch die Boltzmann-Statistik gegeben. Für die Anzahl $N(m_I)$ der Kerne, die sich im Energiezustand $E_Z(m_I)$ befinden gilt:

$$N(m_I) = \frac{N}{2I+1} \exp(\frac{-E_Z(m_I)}{kT}). \tag{3.6}$$

Unter der Magnetisierung $\vec{M}$ einer Probe versteht man das magnetische Moment (die Summe der magnetischen Dipolmomente aller Kerne) pro Volumeneinheit. Für den Fall einer makroskopischen Probe aus N Atomkernen mit der Quantenzahl I im Magnetfeld $\vec{B}_0 \parallel z$ gilt für die Magnetisierungskomponente

$$M_z = \frac{1}{V}\sum \mu_z = \frac{1}{V}\sum m_I N(m_I)\mu_z(m_I).$$

M_x und M_y sind gleich Null, da die magnetischen Dipolmomente in der xy-Ebene gleichmäßig verteilt sind.
Unter Verwendung der Hochtemperaturnäherung $\exp(\frac{-E_Z(m_I)}{kT}) = 1 - \frac{E_Z(m_I)}{kT}$ erhält man für die Magnetisierung im thermodynamischen Gleichgewicht $\vec{M}_\infty$ die Langevin-Curie-Formel

$$|\vec{M}_\infty| = \frac{\gamma^2\hbar^2 B_0 N}{3kTV} I(I+1). \tag{3.7}$$

Auf den Magnetisierungsvektor $\vec{M}$ einer makroskopischen Probe in einem Magnetfeld $\vec{B}_0$ wirkt ein Drehmoment

$$\tau = \vec{M} \times \vec{B}_0.$$

Gilt wie im Falle des thermodynamischen Gleichgewichts $\vec{M}_\infty \parallel \vec{B}_0$, so tritt kein Drehmoment auf. Wird $\vec{M}$ durch äußeren Einfluss allerdings so aus der Gleichgewichtsposition gedreht, dass $\vec{M}$ und $\vec{B}_0$ nicht mehr parallel zueinander liegen, so bewirkt das Drehmoment eine zeitliche Änderung des Drehimpulses $\vec{L}$

$$\frac{d}{dt}\vec{L} = \tau.$$

Da Drehimpuls und Magnetisierung über $\vec{M} = \gamma\vec{L}$ miteinander verknüpft sind, führt dies zu einer Änderung des Magnetisierungsvektors nach

$$\frac{d}{dt}\vec{M} = \gamma\vec{M} \times \vec{B}_0. \tag{3.8}$$

Gleichung (3.8) beschreibt eine Präzession des Magnetisierungsvektors $\vec{M}$ um das Feld $\vec{B}_0$ mit der Geschwindigkeit $\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0$. Die Geschwindigkeit $\vec{\omega}_0$ wird Larmor-Frequenz genannt.

3.2 Spinoperatoren und Dichtematrix

In der NMR-Spektroskopie ist es oft von Vorteil, Spinzustände mit Hilfe von Wellenfunktionen ψ zu beschreiben, die Linearkombinationen der linear unabhängigen Funktionen ϕ_n sind. Diese Funktionen ϕ_n bilden eine Orthonormalbasis und sind Eigenfunktionen der Spinoperatoren $\hat{I}^2$ und $\hat{I}_z$ mit den Eigenwerten $I(I+1)$ bzw. m_I:

$$\hat{I}^2\phi_n = I(I+1)\phi_n \tag{3.9}$$

$$\hat{I}_z\phi_n = m_I\phi_n \tag{3.10}$$

Für die Spinoperatoren $\hat{I}_x$, $\hat{I}_y$ und $\hat{I}_z$, die die Komponenten des Kernspins in den drei Raumrichtungen beschreiben, wurden folgende Kommutatorgeigenschaften postuliert:

$$[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hat{I}_z; \quad [\hat{I}_y, \hat{I}_z] = i\hat{I}_x; \quad [\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i\hat{I}_y. \tag{3.11}$$

sowie

$$[\hat{I}_x, \hat{I}^2] = [\hat{I}_y, \hat{I}^2] = [\hat{I}_z, \hat{I}^2] = 0$$

Es können also gleichzeitig für ein Spinsystem nur der Betrag des Kernspins und die Größe einer seiner Komponenten bestimmt werden.
Außerdem werden noch die Operatoren $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ und $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$ eingeführt. Für sie gilt:

$$\hat{I}_\pm\phi_n = \begin{cases} \sqrt{(I \mp m_I)(I \pm m_I + 1)}\phi_{n\pm1} & \text{für } |m_I \pm 1| \leq I \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{3.12}$$

Diese beiden Spinoperatoren kommutieren jeweils mit $\hat{I}^2$, nicht aber mit $\hat{I}_x, \hat{I}_x$und$\hat{I}_z$:

$$[\hat{I}_x, \hat{I}_\pm] = \mp\hat{I}_z; \quad [\hat{I}_y, \hat{I}_\pm] = -i\hat{I}_z; \quad [\hat{I}_z, \hat{I}_\pm] = \pm\hat{I}_\pm. \tag{3.13}$$

Die oben eingeführten Spinoperatoren können zur Definition von Hamilton-Operatoren verwendet werden, deren Eigenwerte mögliche Werte für die Zeeman-Energien sind. Allgemein kann der Hamilton-Operator der Zeeman-Wechselwirkung folgendermaßen definiert werden:

$$\hat{H}_Z = -\gamma\hbar\vec{B} \cdot \hat{I} \tag{3.14}$$

Mit $\hat{I}$ wird hier ein Vektor bezeichnet, dessen Komponenten die Operatoren $\hat{I}_x$, $\hat{I}_x$und$\hat{I}_z$ sind.

In der NMR-Spektroskopie werden vor allem zwei Fälle von Magnetfeldern betrachtet:

1. Ein äußeres statisches Magnetfeld $\vec{B}_0$, welches parallel zur z-Achse orientiert ist. Für den Hamilton-Operator gilt dann

$$\hat{H}_Z = -\gamma\hbar B_0\hat{I}_z = -\hbar\omega_0\hat{I}_z. \tag{3.15}$$

2. Ein in der xy-Ebene linear polarisiertes Hochfrequenzfeld $\vec{B}_{\mathrm{rf}}$, welches in zwei zirkular polarisierte Felder zerlegt werden kann:

$$\vec{B}_{\mathrm{rf}} = 2B_1 \begin{pmatrix} \cos(\omega_{\mathrm{rf}})\cos\phi \\ \cos(\omega_{\mathrm{rf}})\sin\phi \\ 0 \end{pmatrix} = B_1 \begin{pmatrix} \cos(\omega_{\mathrm{rf}} + \phi) \\ \sin(\omega_{\mathrm{rf}} + \phi) \\ 0 \end{pmatrix} + B_1 \begin{pmatrix} \cos(-\omega_{\mathrm{rf}} + \phi) \\ \sin(-\omega_{\mathrm{rf}} + \phi) \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.16}$$

Liegt ω_{rf} in der Größenordnung der Larmorfrequenz ω_0, so ist das Feld mit der gegensinnig rotierenden Feldstärke nicht wirksam. Der Hamilton-Operator kann dann mit Hilfe der Spinoperatoren gemäß

$$\hat{H}_{\mathrm{rf}} = \frac{1}{2}\hbar\omega_1(\hat{I}_+ e^{-i(\omega_{\mathrm{rf}}t+\phi)} + \hat{I}_- e^{+i(\omega_{\mathrm{rf}}t+\phi)}) \tag{3.17}$$

formuliert werden.

Wird ein Hamilton-Operator auf eine der Wellenfunktionen ϕ_n der Orthonormalbasis angewendet, so erhält man einen der möglichen Werte für die Wechselwirkungsenergie.

Den Mittelwert einer großen Anzahl identischer Messungen erhält man, indem man den Erwartungswert

$$\langle H \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi dV = \langle \psi | \hat{H} \psi \rangle \tag{3.18}$$

des Hamilton-Operators berechnet. Die Wellenfunktion ψ, die den Zustand des beobachteten Kerns beschreibt, ist eine Linearkombination der L linear unabhängigen Eigenfunktionen ϕ_n der Orthonarmalbasis. Die Entwicklungskoeffizienten a_n in $\psi = \sum_n a_n \phi_n$ sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit $P_n = a_n^* a_n$, das System im Zustand ψ_n anzutreffen.
Die zeitabhängige Form der Schrödinger-Gleichung lautet

$$\hat{H} \psi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t). \tag{3.19}$$

Um sie zu lösen, bedarf es zeitabhängiger Wellenfunktionen $\psi(t)$. Nach Schrödinger können diese formuliert werden, indem man zeitabhängige Entwicklungskoeffizienten

$$a_n(t) = a_n(0) e^{-i\hbar E_n t} \tag{3.20}$$

einführt.
Der Erwartungswert ist zeitabhängig und kann nach

$$\langle H \rangle = \langle \psi(t) | \hat{H} \psi(t) \rangle = \sum_m \sum_n a_n^*(t) a_m(t) H_{nm} \tag{3.21}$$

berechnet werden.
Betrachtet man eine makroskopische Probe, so besteht die Aufgabe darin, den mittleren Erwartungswert $\overline{\langle O \rangle}$ einer Größe O zu bestimmen. Hierzu muß zunächst die Dichtematrix $\{\rho\}$ des Systems mit den Matrixelementen

$$\rho_{ij}(t) = \overline{a_i^*(t) a_j(t)} \tag{3.22}$$

bekannt sein. Die Indices laufen von $i, j = 1, 2, ...L$, wobei $L = (2I+1)^N$ die Anzahl der linear unabhängigen Eigenfunktionen des Operators $\hat{H}$ ist, die für die Beschreibung eines

Systems aus N Spins mit der Spinquantenzahl I nötig sind.
Der mittlere Erwartungswert kann jetzt nach

$$\overline{\langle O\rangle} = \sum_m \sum_n \rho_{mn}(t) O_{nm} = \sum_m \{\rho O\}_{mn} = Sp\{\rho O\} \tag{3.23}$$

berechnet werden kann. Die Elemente der Dichtematrix sind zeitabhängig. Dies sieht man, wenn man in die Definitionsgleichung (3.22) die zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten (3.20) einsetzt:

$$\rho_{mn}(t) = \overline{a_m^*(0) a_n(0)} \exp(\frac{-i(E_m - E_n)t}{\hbar}) = \rho_{mn}(0) \exp(\frac{-i(E_m - E_n)t}{\hbar}) \tag{3.24}$$

Die zeitunabhängigen Matrixelemente $\rho_{mn}(0)$ werden als p-Quantenkohärenzen bezeichnet, da sie jeweils dem Übergang zwischen zwei Quantenzuständen mit dem Abstand $p = |m - n|$ zugehörig sind. Die Zeitabhängigkeit des gesamten Dichteoperators $\hat{\rho}$ wird durch die Liouville-von -Neumann-Gleichung beschrieben:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \tag{3.25}$$

Befindet sich die Probe im thermodynamischen Gleichgewicht, so sind alle Meßgrößen $\overline{\langle O\rangle}$ zeitlich konstant. Dieser Fall kann nur eintreten, wenn die Matrixelemente $\rho_{mn}(t)$ zeitunabhängig sind. Sind p-Quantenkohärenzen mit $p \neq 0$ erlaubt, so kann diese Bedingung nicht erfüllt werden. Folglich darf die Dichtematrix im thermodynamischen Gleichgewicht nur die Null-Quantenkohärenzen $\rho_{nn} = a_n^* a_n$ beinhalten, die den Wahrscheinlichkeiten p_n entsprechen, das System im Zustand n vorzufinden. Aus der Boltzmann-Statistik folgt:

$$\rho_{nn} = a_n^* a_n = \frac{1}{(2I+1)^N}(1 - \frac{-E_n}{kT}) \tag{3.26}$$

und somit

$$\hat{\rho}(0) = \frac{1}{(2I+1)^N}(\hat{1} - \frac{\hat{H}}{kT}) \tag{3.27}$$

3.3 Übergang zum rotierenden Koordinatensystem

Zwecks einfacherer mathematischer Behandlung ist es oftmals sinnvoll, ein physikalisches Problem in einem anderen Koordinatensystem als dem Laborsystem zu betrachten. Für einen Vektor $\vec{a}$ bedeutet das, dass er in einen anderen Vektor $\vec{a}'$ transformiert wird, der zwar andere Koordinaten aufweist, aber die gleiche physikalische Realität beschreibt. Die Transformation erfolgt mit Hilfe einer Transformationsmatrix $\{T\}$.
Für die NMR-Spektroskopie ist die Transformation in das rotiernde Koordinatensystem besonders wichtig. Hierunter versteht man ein Koordinatensystem X'Y'Z', in welchem die Z'-Achse mit der Z-Achse des Laborsystems übereinstimmt, die X'- und die Y'-Achse aber mit der X-Achse bzw. Y-Achse den Winkel ωt bilden. Der Transformationsoperator lautet

$$\hat{T} = \exp(i\omega t\hat{I}_z). \tag{3.28}$$

Auch im rotierenden Koordinatensystem muss weiterhin die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung gelten. Diese ist erfüllt, wenn der Hamiltonoperator im rotierenden Koordinatensystem die Form

$$\hat{H}' = \exp(i\omega t\hat{I}_z)\hat{H}\exp(-i\omega t\hat{I}_z) - \omega\hat{I}_z \tag{3.29}$$

annimmt.
Auch die Liouville-von Neumann-Gleichung muss im rotierenden Koordinatensystem gelten. Dies ist der Fall, wenn die Dichtematrix die Form

$$\hat{\rho}' = \exp(i\omega t\hat{I}_z)\hat{\rho}\exp(-i\omega t\hat{I}_z) \tag{3.30}$$

annimmt.

3.4 Das Puls-Experiment

Im Folgenden betrachten wir eine Probe von Kernspins, die gleichzeitig zwei Arten der Wechselwirkung unterliegt. Erstens mit einem starken äußeren Magnetfeld $\vec{B}_0 \parallel z$ (Zeeman-Wechselwirkung) und zweitens mit einem Hochfrequenzfeld in x-Richtung, das über eine Spule, in welcher die Probe positioniert ist, eingebracht wird.

Der gemeinsame Hamiltonoperator setzt sich dann additiv aus den Hamiltonoperatoren der beiden Wechselwirkungen ((3.15), (3.17)) zusammen:

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{\mathrm{rf}} = \hbar\omega_0 \hat{I}_z + \frac{1}{2}\hbar\omega_1(\hat{I}_+ \exp(-i\omega_{\mathrm{rf}}t) + \hat{I}_- \exp(+i\omega_{\mathrm{rf}}t) \tag{3.31}$$

Die Magnetfeldstärken $\omega_0 = -\gamma B_0$ und $\omega_1 = -\gamma B_1$ werden als Larmorfrequenz bzw. Nutationsfrequenz bezeichnet.
Wird dieser Hamiltonoperator nun in ein Koordinatensystem transformiert, welches mit der Frequenz $\omega = \omega_{\mathrm{rf}}$ um die z-Achse des Laborsystems rotiert, so erhält man

$$\hat{H}' = \hbar\omega_1 \hat{I}_x + \hbar(\omega_0 - \omega_{\mathrm{rf}})\hat{I}_z. \tag{3.32}$$

Ist die Bedingung $\omega_0 = \omega_{\mathrm{rf}}$ erfüllt, so hat das äußere Feld B_0 im rotierenden Koordinatensystem keinen Einfluß. Entscheidend ist dann die Wechselwirkung mit dem Hochfrequenzfeld $\hat{H}' = \hbar\omega_1 \hat{I}_x$. Ausgangssituation für das Puls-Experiment ist die Gleichgewichtssituation (3.27) mit $\hat{H} = \hat{H}_Z$. Die Transformation hat keine Auswirkung auf die resultierende Dichtematrix, so dass $\hat{\rho}'(0) = \hat{\rho}(0)$. Wird nun das senkrechte Hochfrequenzfeld zugeschaltet, so ändert sie sich gemäß (3.25) mit $\hat{H} = \hat{H}'$ nach

$$\hat{\rho}'(t) = \exp(-i\omega_1 t \hat{I}_x)\hat{\rho}'(0)\exp(+i\omega_1 t \hat{I}_x) \tag{3.33}$$

Dauert der Puls genau $\tau = \mp\frac{\pi}{2\omega_1}$ (für $\gamma \gtrless 0$), so spricht man von einem $\frac{\pi}{2}$-Puls. Nach seiner Beendigung gilt:

$$\hat{\rho}'(\tau) = \frac{1}{L}\hat{1} + \frac{\gamma\hbar B_0}{kTL}\exp(\pm i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x)\hat{I}_z\exp(\mp i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x) = \frac{1}{L}\hat{1} \pm \frac{\gamma\hbar B_0}{kTL}\hat{I}_y \tag{3.34}$$

Besonders wichtig für die eigentliche Messung sind die Komponenten der Magnetisierung nach Beendigung des Pulses. Sie können mit Hilfe der Dichtematrix $\{\rho'(\tau)\}$ und der Magnetisierungsmatrix $\{M'_k\} = N\gamma\hbar\{I'_k\}$ gemäß (3.23) berechnet werden:

$$\overline{\langle M'_k\rangle} = Sp\{\rho'(\tau)M'_k\} = \pm\frac{\gamma\hbar B_0}{kTL}Sp\{I'_y I'_k\}$$

Das Ergebnis ist dann

$$
\begin{aligned}
Sp\{I'_y I'_x\} = 0 \Rightarrow M'_x = 0 \\
Sp\{I'_y I'_y\} = \pm\frac{1}{3}I(I+1)L \Rightarrow M'_y = \pm\frac{\gamma^2\hbar^2 B_0 N}{3kT} = \pm M_\infty \\
Sp\{I'_y I'_z\} = 0 \Rightarrow M'_z = 0
\end{aligned}
\tag{3.35}
$$

Durch den $\frac{\pi}{2}$-Puls wird also die Gleichgewichtsmagnetisierung der Probe in die Y'-Richtung des rotierenden Koordinatensystems gelenkt.
Nach Beendigung des $\frac{\pi}{2}$-Puls, d.h. nach Abschalten des Hochfrequenzfeldes, kehrt die Magnetisierung $\vec{M}$ wieder in ihre Gleichgewichtslage zurück. Diese ist gekennzeichnet durch die Länge $|\vec{M}| = M_\infty$ und die Richtung $\vec{M} \parallel \vec{B}_0$. Die Rückführung geschieht über einen Mechanismus, der als Relaxation bezeichnet wird.
Die Änderungen der Magnetisierungskomponenten (parallel bzw. senkrecht zum äußeren Feld) werden nach Bloch durch die beiden Gleichungen

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{dt}M_z &= -\frac{M_z - M_\infty}{T_1} \\
\frac{d}{dt}M_\perp &= -\frac{|M_\perp|}{T_2}
\end{aligned}
\tag{3.36}
$$

beschrieben. T_1 und T_2 werden als longitudinale bzw. transversale Relaxationszeit bezeichnet. Sie sind zeitunabhängige Konstanten.
Die Änderung der z-Komponenten der Magnetisierung kann nur durch einen Energieübertrag zwischen Kernspins und Umgebung erfolgen, da damit eine Änderung der Besetzungen der Energieniveaus verbunden ist. Aus diesem Grunde wird die longitudinale Relaxation auch als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet.
Im Gegensatz dazu ist die Größe $M_\perp$ nicht abhängig vom Energiezustand des Kernspinsystems. Man spricht hier von Spin-Spin-Relaxation, da lediglich die Wechselwirkung der Spins untereinander dafür sorgt, dass sich die Kernspins wieder völlig gleichmäßig verteilen.

3.5 Das FID-Signal

Schreibt man die transversale Komponente der Magnetisierung, bezogen auf das rotierende Koordinatensystem in komplexer Form als $M'_\perp = M'_x + iM'_y$, so ist für einen Kernspin mit $\gamma > 0$ direkt nach dem $\frac{\pi}{2}$-Puls wie oben beschrieben $M'_\perp = iM_\infty$. Die Umrechnung in das Laborsystem erfolgt über $M_\perp = M'_\perp \exp[i(\omega_{\mathrm{rf}} t + \alpha)]$. Wobei α der Winkel zwischen der x- und der x'-Achse zur Zeit t=0 ist. Die Zeit t=0 ist hier der Zeitpunkt direkt nach dem $\frac{\pi}{2}$-Puls. In diesem Moment setzen zwei Bewegungen ein. Erstens die Lamorpräzession der Magnetisierung um das äußere Magnetfeld mit ω_0 und zweitens die transversale Relaxation nach der Formel (3.36) von Bloch. Zusammengefasst bedeutet das für die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung

$$M_\perp(t) = iM_\infty \exp(-t/T_2) \exp[i(\omega_0 t + \alpha)], \tag{3.37}$$

bzw. im rotierenden Koordinatensystem

$$M'_\perp(t) = iM_\infty \exp(-t/T_2) \exp[i(\omega_0 - \omega_{\mathrm{rf}})t]. \tag{3.38}$$

Nach dem Faraday-Henryschen Gesetz wird in die Spule eine EMK induziert, die der zeitlichen Änderung der Magnetisierung proportional ist. Da die Spule in x-Richtung orientiert ist, darf aber nur die x-Komponente der Magnetisierung

$$M_x = -M_\infty \exp(-t/T_2) \sin(\omega_0 t + \alpha)$$

berücksichtigt werden. Es resultiert

$$EMK = C\mu_0 M_\infty \exp(-t/T_2)[T_2{}^{-1} \sin(\omega_0 t + \alpha) + \omega_0 \cos(\omega_0 t + \alpha)];$$

μ_0 ist die Permeabilität im Vakuum und C eine von der Spulengeometrie abhängige Gerätekonstante.
Da im allgemeinen $T_2{}^{-1} \ll \omega_0$ gilt, ist in guter Näherung

$$EMK = C\mu_0 M_\infty \exp(-t/T_2)\omega_0 \cos(\omega_0 t + \alpha). \tag{3.39}$$

Das Signal tritt nach Verstärkung in den Quadraturdetektor ein. Dieser besteht aus zwei Kanälen A und B. In Kanal A wird die induzierte Spannung mit der Referenzspannung

$\cos(\omega_{\mathrm{rf}}t)$ und in Kanal B mit der um $\pi/2$ phasenverschobenen Spannung $\cos(\omega_{\mathrm{rf}}t + \pi/2)$ multipliziert. In Kanal A resultiert eine Spannung

$$U_A(t) = \frac{1}{2}C' \exp(-t/T_2)[\cos((\omega_0 + \omega_{\mathrm{rf}})t + \alpha) + \cos((\omega_0 - \omega_{\mathrm{rf}})t + \alpha)].$$

Ein angeschlossener Niederfrequenzfilter sorgt dafür, dass nur der zweite Term

$$U_A(t) = C'' \exp(-t/T_2) \cos((\omega_0 - \omega_{\mathrm{rf}})t + \alpha)$$

passiert. Entsprechend erhält man für den B-Kanal

$$U_B(t) = -C'' \exp(-t/T_2) \sin((\omega_0 - \omega_{\mathrm{rf}})t + \alpha).$$

Kombiniert ergibt sich die komplexe Funktion

$$U(t) = U_A(t) - iU_B(t) = C''' \exp(-t/T_2) \exp(i(\omega_0 - \omega_{\mathrm{rf}})) \exp(i\alpha).$$

Durch Multiplikation mit $\exp(-i\alpha)$ kann die Phasenverschiebung zwischen rotierendem und statischem Koordinatensystem eliminiert werden (Phasenkorrektur). Man erhält dann:

$$U(t) = C''' \exp(-t/T_2) \exp(i(\omega_0 - \omega_{\mathrm{rf}})) \tag{3.40}$$

Ein Vergleich mit der Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem $M'_\perp(t)$ in (3.38) zeigt, dass diese proportional zu $U(t)$ verläuft. Die Beschäftigung mit dem rotierenden Koordinatensystem ist also auch deshalb sinnvoll, weil das, nach Quadraturdetektion und Phasenkorrektur erhaltene, Signal der Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem entspricht.

3.6 Fourier-Transformation

Auf der Grundlage eines von Fourier gefundenen Theorems kann eine zeitabhängige Funktion $f(t)$ in eine frequenzabhängige Funktion $F(\omega)$ transformiert werden. Diese mathematische Operation wird als Fourier-Transformation (FT) bezeichnet:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt. \tag{3.41}$$

Für die NMR-Spektroskopie ist die Fourier-Transformation vor allem aus zwei Gründen von Bedeutung. Erstens kann man mit ihrer Hilfe zeigen, dass der auf die Probe gegebene kurze Puls der Länge τ mit der definierten Frequenz ω_{rf} einem ganzen Frequenzspektrum entspricht, welches auch die zunächst noch unbekannte Resonanzfrequenz ω_0 enthält. Zweitens kann durch sie das nach Quadraturdetektion und Phasenkorrektur erhaltene FID-Signal $U(t)$ in das NMR-Spekrum $U(\omega)$ umgewandelt werden.

3.6.1 Das Frequenzspektrum des Puls

Der Hochfrequenz-Puls kann im Zeitintervall $-\frac{\tau}{2} \leqslant t \leqslant +\frac{\tau}{2}$ als zeitabhängige Funktion $f(t) = A\cos(\omega_{\mathrm{rf}} t)$ ausgedrückt werden. Eine Fourier-Transformation führt zu der frequenzabhängigen Funktion

$$F(\omega) = \frac{A\tau}{4\pi} \mathrm{sinc}[\frac{(\omega_{\mathrm{rf}} - \omega)\tau}{2}] + \frac{A\tau}{4\pi} \mathrm{sinc}[\frac{(-\omega_{\mathrm{rf}} - \omega)\tau}{2}].$$

Die symmetrische sinc(x)-Funktion hat ein Maximum bei $x = 0$, also im Falle des Pulses bei $\omega = \omega_{\mathrm{rf}}$ und $\omega = -\omega_{\mathrm{rf}}$. Dieses zweite Maximum ist, da es zu weit von der Resonanzfrequenz liegt ohne Auswirkung. Wenn man von den kleineren Seitenbanden der sinc(x)-Funktion absieht, dann enthält das Pulsspektrum nur Frequenzen im Bereich $-\pi < x < +\pi$. Da für die in der Pulsspektroskopie verwandten Pulse im allgemeinen $|\omega_{\mathrm{rf}} - \omega_0| \ll |\gamma B_1| = \frac{2\pi}{\tau}$ gilt, liegt die Resonanzfrequenz ω_0 sehr nah am Maximum und wird somit durch den Puls voll angeregt.

3.6.2 Das FT-Spektrum des Signals

Die Fourier-Transformation des FIDs (3.40) führt zu einem Frequenzspektrum bestehend aus einem Realteil und einem Imaginärteil.
Der Realteil ist eine Lorentzfunktion

$$U_R(\omega) = \frac{C'''T_2}{2\pi} \frac{1}{1 + {T_2}^2((\omega_0 - \omega_{\mathrm{rf}}) - \omega)} \tag{3.42}$$

mit einem Maximum bei $\omega = \omega_0 - \omega_{\mathrm{rf}}$ und der Halbwertsbreite $\Delta R = \frac{2}{T}$.
Der Imaginärteil ist eine Dispersionsfunktion

$$U_I(\omega) = i\frac{C'''T_2}{2\pi}\frac{T_2((\omega_0 - \omega_{\mathrm{rf}}) - \omega)}{1 + {T_2}^2((\omega_0 - \omega_{\mathrm{rf}}) - \omega)} \tag{3.43}$$

mit einer Nullstelle bei $\omega = \omega_0 - \omega_{\mathrm{rf}}$.
Grundsätzlich können also beide Teile zur Bestimmung von ω_0 (bei bekanntem ω_{rf}) herangezogen werden. In aller Regel wird aber die Lorentzkurve $R(\omega)$ verwendet, da sie enger ist, und somit vor allem für Spektren mit mehreren Signalen von Vorteil.

3.7 Die chemische Verschiebung

Die Resonanzfrequenz eines Atomkerns wird beeinflusst, durch seine chemische Umgebung. Dieser Effekt wird als chemische Verschiebung bezeichnet. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, dass das äussere Magnetfeld mit den Elektronen in der Umgebung wechselwirkt und somit wieder magnetische Felder induziert, die dem ursprünglichen Feld entgegen wirken. Man sagt dann, der Kern wird abgeschirmt.
Diesem Effekt wird durch eine Modifizierung des ursprünglichen Hamilton-Operators zu

$$\hat{H}_Z = -\gamma\hbar\hat{I}\cdot(\tilde{1} - \tilde{\sigma})\cdot\vec{B} \tag{3.44}$$

Rechnung getragen. Die Formulierung mit dem Abschirmungstensor $\tilde{\sigma}$ ist notwendig, da die chemische Verschiebung im allgemeinen anisotrop ist.
Verwendet man ein statisches Magnetfeld $\vec{B}_0$ parallel zur z-Achse, so erhält man

$$\hat{H}_Z = -\gamma\hbar B_0[-\sigma_{xz}\hat{I}_x - \sigma_{yz}\hat{I}_y + (1 - \sigma_{zz})\hat{I}_z].$$

Werden die Terme mit den nichtdiagonalen Komponenten σ_{xz} und σ_{yz} vernachlässigt, so resultiert

$$\hat{H}_Z = -\gamma\hbar B_0(1 - \sigma_{zz})\hat{I}_z. \tag{3.45}$$

In starken Magnetfeldern existiert immer ein Koordinatensystem mit einem Abschirmungstensor, der nur die diagonalen Komponenten $\sigma_{ii}(i = 1, 2, 3)$ enthält. Dieses Koordinatensystem ist das sogenannte Hauptachsensystem. Sind die Winkel θ_i die Winkel zwischen der z-Achse und der Hauptachse i, so ist

$$\sigma_{zz} = \sum_{i=1}^{3} \sigma_{ii} \cos^2\theta_i = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{3} (3\cos^2\theta_i - 1).$$

Befinden sich die Moleküle in schneller thermischer Bewegung, so ist der Mittelwert $\overline{3\cos^2 - 1} = 0$ und für die entscheidende Abschirmungskomponente gilt

$$\sigma = \sigma_{zz} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3}. \tag{3.46}$$

Dies ist zum Beispiel die Situation für Xenon in Zeolithen.
Gemessen wird die chemische Verschiebung δ durch Vergleich der Resonanzfrequenz ω der interessierenden Probe mit der Resonanzfrequenz ω_{ref} einer Referenzprobe. Die Definition lautet dann

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{\mathrm{ref}}}{\omega_{\mathrm{ref}}} \cdot 10^6 = \frac{\sigma_{\mathrm{ref}} - \sigma}{\sigma_{\mathrm{ref}}} \cdot 10^6. \tag{3.47}$$

Kapitel 4

^{129}Xe NMR

4.1 Einführung

Über die für die NMR wichtigen Eigenschaften des Kerns ^{129}Xe gibt Tabelle 4.1 einen Überblick.

Tabelle 4.1: Parameter für ^{129}Xe-NMR [*Emsley, 1991*]

Parameter	^{129}Xe
Isotopenhäufigkeit	26,4 %
Spinquantenzahl	1/2
Quadrupolmoment	0
γ	$-7,4003 \cdot 10^7$ T^{-1} s^{-1}
$\nu(B = 2,349\mathrm{T})$	27,66 MHz
rel. Sensitivität (^{1}H = 1)	2,12 %

Die Verwendung des Kerns ^{129}Xe in der NMR-Spektroskopie kann vor allem mit der hohen Polarisierbarkeit sowie mit der chemischen Inertheit begründet werden. Aus der hohen Polarisierbarkeit resultieren chemische Verschiebungen von bis zu 7500 ppm in chemischen Verbindungen ($XeO_6{}^{4-}$; XeF_6); und selbst im elementaren Zustand können chemische Verschiebungen von mehreren 100 ppm beobachtet werden [*Raftery,1994*]. Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung von negativen chemischen Verschiebungen bei Xenon in AgX [*Gedeon,1991*] und AgY [*Große,1992*].

Während sich das Interesse der Forschung zunächst auf elementares Xenon in reiner Phase, auf Gasmischungen und auf chemische Verbindungen mit Xenon konzentrierte, wird es seit Anfang der 80er Jahre hauptsächlich in seiner Eigenschaft als Sondenatom verwendet. Elementares Xenon wird in andere Substanzen (Polymere, Flüssigkeiten, Klathrate und poröse Materialien) eingebracht, um deren Eigenschaften zu untersuchen. Aufgrund der Inertheit des Edelgases können Reaktionen mit der zu untersuchenden Substanz nahezu ausgeschlossen werden. Zur Erforschung von Zeolithen wird Xenon seit 1980 eingesetzt [*Ito, 1980*]. Wegen ihrer großen inneren Oberfläche ist diese Stoffklasse besonders gut geeignet, um mit Hilfe der ^{129}Xe-NMR untersucht zu werden. Seit einigen Jahren wird auch hyperpolarisiertes Xenon verwendet, um weniger stark adsorbierende Materialien zu untersuchen. Dies eröffnet neue Anwendungsmöglichkeiten, auch in der Medizin.
Über die vielfältigen Anwendungen der ^{129}Xe-NMR informieren eine Reihe von Übersichtsartikeln [*Raftery,1994*] [*Ratcliffe,1998*] [*Bonardet,1999*]. Andere Artikel geben vor allem einen Überblick über die Anwendungen in Zeolithen [*Fraissard,1988*] [*Dybowski,1991*] [*Barrie,1992*].

4.2 Chemische Verschiebung der ^{129}Xe-NMR in Xenongas

In Folge der ersten ^{129}Xe-NMR-Detektion an Xenongas [*Proctor,1950*] wurden eine Reihe von dichteabhängigen Messungen der chemischen Verschiebung durchgeführt. Etabliert ist die empirische Formulierung

$$\delta(T,\rho) = \delta_0 + \delta_1(T)\rho + \delta_2(T)\rho^2 + \delta_3(T)\rho^3 \tag{4.1}$$

mit den Parametern [*Jameson, 1970*] $\delta_1(298,15\text{K}) = 0,548\text{amagat}^{-1}$, $\delta_2(298,15\text{K}) = 0,169 \cdot 10^{-3}\text{amagat}^{-1}$ und $\delta_3(298,15\text{K}) = -0,163 \cdot 10^{-5}\text{amagat}^{-1}$ (Unter 1 amagat versteht man die Dichte eines idealen Gases bei 273,15 K und 101325 Pa) Der Wert $\delta = \delta_0$ entspricht der chemischen Verschiebung eines isolierten Atoms. Er bildet die Referenz für die chemische Verschiebung der ^{129}Xe-NMR. Hinter der obigen Gleichung steht die Vorstellung, dass $\delta_1\rho$ aus binären, $\delta_2\rho^2$ aus ternären Kollisionen usw. resultieren. Normalerweise brauchen für Dichten bis $\rho = 100$ amagat nur die ersten beiden Terme berücksichtigt werden.

4.3 Chemische Verschiebung der ^{129}Xe-NMR in Zeolithen

In der vorliegenden Arbeit wird eine Konzeption verfolgt, die darauf beruht, dass die Wechselwirkung von Xenon mit einem bestimmten Platz j im Superkäfig (z.B. Kation auf einem der kreistallographischen Plätze) mit Hilfe einer lokalen chemischen Verschiebung δ_j beschrieben werden kann. Liegen im Superkäfig eines Zeolithen mehrere dieser Plätze j vor, so kann die chemische Verschiebung δ als zeitliches Mittel dieser lokalen chemischen Verschiebungen angesehen werden.

$$\delta = \frac{\sum_j t_\mathrm{j} \delta_\mathrm{j}}{\sum_j t_\mathrm{j}} \tag{4.2}$$

Nach dem ersten Postulat der statistischen Thermodynamik entspricht dem zeitlichen Mittel im thermodynamischen Gleichgewicht ein Ensemblemittel, so dass stattdessen auch

$$\delta = \frac{\sum_j N_\mathrm{j} \delta_\mathrm{j}}{\sum_j N_\mathrm{j}} \tag{4.3}$$

geschrieben werden kann. Dies hat den Vorteil, dass die an einem bestimmten Platz j adsorbierte Menge N_j, über die Messung von Adsorptionsisothermen zugänglich ist. Der Verknüpfung von Adsorptions- mit NMR-Messungen nimmt also im Rahmen dieses Konzepts eine Schlüsselstellung ein.
Für die Wechselwirkungen der adsorbierten Xenonatome untereinander wird in Analogie zu der Formulierung von Jameson für jeden Platz j ein dichte- bzw. belegungsabhängiger Term FN_j angesetzt. Insgesamt erhält man dann für die chemische Verschiebung:

$$\delta = \frac{\sum_j N_\mathrm{j} \delta_\mathrm{j}}{\sum_j N_\mathrm{j}} + F \sum_j N_\mathrm{j} \tag{4.4}$$

Erfolgreich angewendet werden konnte dieses Modell bereits an Faujasiten mit den eingetauschten Kationen Ag^+ [*Große, 1992*], [*Watermann, 1993*], Cu^{2+}[*Hartmann, 1994*], Zn^{2+} [*Boddenberg, 1994*], [*Seidel, 1996*] und Cd^{2+} [*Boddenberg, 1995*], [*Sprang, 1995*]. In diesen Fällen konnten die entsprechenden Kationen im Superkäfig mit Hilfe der ^{129}Xe-NMR detektiert werden. Die Stärke dieser Analysemethode besteht darin, dass sie quantitative

Aussagen zu Platzkonzentrationen, lokalen chemischen Verschiebungen und Adsorptionskonstanten macht. Darüberhinaus konnten die Größen der Linienbreiten für zink- und cadmiumausgetauschte Faujasite als Resultat der inhomogenen räumlichen Verteilung der Kationen interpretiert werden [*Rittner, 1996*].
In der Praxis gestaltet sich die Auswertung nach dem Konzept der quantitativen ^{129}Xe-NMR so, dass die Parameter (Adsorptionskonstanten, lokale chemische Verschiebungen, Platzkonzentrationen) gesucht werden, die zu einer bestmöglichen Übereinstimmung von Messdaten mit den anzuwendenden Formeln (Adsorption: Gl. (3.6); NMR: Gl. (4.4)) führen. Diese Anpassungsrechnungen resultieren in einem least-square-fit unter den jeweiligen einschränkenden physikalisch-chemischen Bedingungen (z.B: gleiche Anzahl von Adsorptionszentren für eine Probe bei allen Temperaturen). Zur Unterstützung der Anpassungsrechnungen wurde das Programm EXCEL von Microsoft verwendet.

4.4 Die Temperaturabhängigkeit der ^{129}Xe-NMR

4.4.1 Temperaturabhängigkeit in Xenongas

Messungen der ^{129}Xe-NMR in Xenongas bei Temperaturen zwischen 293 K und 353 K [*Kanegsberg, 1969*] zeigten einen Rückgang des Faktors $F = (\frac{\partial\delta}{\partial\rho})_T$ mit steigender Temperatur. Adrian konnte diesen Verlauf unter Verwendung theoretischer Berechnungen wiedergeben [*Adrian, 1970*]. Grundsätzlich resultieren aus der Temperaturerhöhung zwei gegensätzliche Effekte. Zum Einen wird die Anzahl der Kollisionen zwischen Xenonatomen erhöht, zum Anderen wird die Bindungstendenz zwischen ihnen herabgesetzt. In Adrians Ansatz überwiegt bei Temperaturen bis 600 K der zweite Effekt.
Jameson et al führten temperaturabhängige Messungen der chemischen Verschiebung über einen weiteren Temperaturbereich von 240 bis 440 K durch [*Jameson, 1970*],[*Jameson, 1973*]. Ihre Ergebnisse bezüglich der Dichteabhängigkeit stimmen mit denen von Kanegsberg gut überein. Dybowski schlug vor, sie mit Hilfe der rein empirischen Funktion

$$F(T) = 0,467\frac{\text{ppm}}{\text{amagat}} + 19,29\frac{\text{ppm}}{\text{amagat}}exp(-0,0187T/\text{K}) \tag{4.5}$$

zu beschreiben [*Dybowski, 1991*]. Die chemische Verschiebung δ_0 für die Dichte $\rho \to 0$ ist temperaturunabhängig.

4.4.2 Temperaturabhängigkeit in Feststoffen

Im Gegensatz zum Fall des Xenongases wird in mikroporösen Feststoffen, wie z. B. NaY [*Chen, 1992*] ein Anstieg der chemischen Verschiebung δ_0 mit fallender Temperatur beobachtet. Chen interpretiert die Temperaturabhängigkeit von δ_0 im Zeolithen folgendermaßen. Es existieren zwei lokale chemische Verschiebungen δ_v und δ_a für Xenon im freien Raum bzw. auf der Oberfläche. Die gemessene chemische Verschiebung δ ist dann das zeitliche Mittel der beiden lokalen chemischen Verschiebungen. Alternativ kann das Ensemblemittel

$$\delta = \frac{N_\mathrm{v}\delta_\mathrm{v} + N_\mathrm{a}\delta_\mathrm{a}}{N_\mathrm{v} + N_\mathrm{a}} \tag{4.6}$$

berechnet werden. Unter der Verwendung einer Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{V}{dA}\frac{\delta_0 - \delta_\mathrm{v}}{\delta_\mathrm{a} - \delta_0}$$

(d: Durchmesser eines Xenonatoms, A: Oberfläche, V: freies Volumen, $\delta_\mathrm{v} = 0$ und $\delta_\mathrm{a} = 90$) wird aus deren Temperaturabhängigkeit die Energiedifferenz $\Delta E = E_a - E_g$ =5,5 kJmol^{-1} ermittelt. In dem Modell ist ΔE nicht die Desorptionsenergie, sondern der Unterschied zwischen zwischen den Desorptionsenergien von Adsorbat direkt auf der Oberfläche und Adsorbat im Porenvolumen. Offensichtlich wird dies auch beim Betrachten des gefundenen Werts von ΔE. Für die Desorptionsenergie wird nämlich ein Wert in der Größe von 20 kJmol^{-1} erwartet, der neben van-der-Waals-Wechselwirkungen auch die elektrostatischen Wechselwirkungen berücksichtigt [*Ruthven, 1984*]. Für das System Xe/NaY wurden in der Tat auch isostere Adsorptionsenthalpien dieser Größe gemessen [*Watermann, 1993*]. Nach Ansicht von Cheung ist in Zeolithen, deren Poren wesentlich größer sind als das Xenonatom (z. B. Faujasite), der Platz im Zentrum der Pore energetisch ungünstig im Vergleich zu den Plätzen am Rand [*Cheung, 1995*]. Auch die chemische Verschiebung ist eine Funktion der Position des Xenonatoms in der Pore, und zwar so, dass die chemische Verschiebung in Richtung zur Oberfläche des Zeolithen zunimmt. Mit zunehmender Temperatur halten sich nun die Xenonatome vermehrt im Zentrum auf, so dass die chemische Verschiebung (wegen der geringeren chemischen Verschiebung im Zentrum) zurückgeht. Cheung entwickelt in seiner theoretischen Arbeit eine Modellvorstellung, die auf der Berechnung der chemischen Verschiebung als kanonischem Ensemblemittel beruht:

$$\delta_0(T) = \frac{\int^V \delta(r)\exp(-U(r)/RT)dr}{\int^V \exp(-U(r)/RT)dr} \tag{4.7}$$

Die Wechselwirkung zwischen Xenon und der Oberfläche wird als Potential $U(r)$ beschrieben, welches von der Position r des Xenonatoms in der Pore abhängig ist. Diese Position bestimmt auch die chemische Verschiebung $\delta(r)$.
Cheung stellt verschiedene Varianten seines Modells vor. Die einfachste nutzt er schließlich zur Anpassung von Messergebnissen. Im Rahmen dieser Vorstellung erfährt ein Xenonatom ein konstantes Potential $U(r) = -\epsilon$ solange sich sein Mittelpunkt innerhalb eines Abstandes l von der Oberfläche befindet. Jenseits dieses Abstandes beträgt das Potential Null. Eine weitere Annahme ist die der Proportionalität zwischen Potential und chemischer Verschiebung. Diese Überlegungen führen zu der Gleichung:

$$\delta_0(T) = \frac{c\epsilon \exp(\epsilon/RT)}{\exp(\epsilon/RT) + F} \tag{4.8}$$

wobei c der Proportionalitätsfaktor zwischen erfahrenem Potential und chemischen Shift ist. Der Faktor F enthält räumliche Informationen.

$$F = \frac{L - 2a_{\mathrm{Xe}}}{6l} - 1 \tag{4.9}$$

Hier sind $L = R - a_{\mathrm{S}}$ der freie Porenradius, R der Porenradius und a_{Xe} sowie a_{S} die van-der-Waals-Radien des Xenon- bzw. des Oberflächenatoms. Die Anpassung an die experimentellen Werte erfolgt mit den Parametern $l = 0,022$ nm und $\epsilon = 2,4$ kJmol^{-1}.
Zu ähnlichen Ergebnissen führt auch eine Untersuchung von Spin-polarisiertem Xenon an einer Polyacrylsäureobberfläche [*Raftery, 1993*]. Die ^{129}Xe-NMR wird in einem Temperaturbereich von 230 bis 298 K untersucht. Die chemischen Verschiebungen δ_0 steigen auch in diesem Fall mit abnehmender Temperatur. Erklärt wird diese Beobachtung mit einem schnellen Austausch zwischen Gasphase mit $\delta_0 = 0$ und Oberfläche mit $\delta_0 = \delta_s$. Die Wahrscheinlichkeit P, ein Xenonatom auf der Oberfläche zu finden, beträgt demnach

$$P = \frac{\tau_s}{\tau_s + \tau_\nu} \tag{4.10}$$

Hier ist τ_s die Verweilzeit auf der Oberfläche und τ_ν das Reziproke der Kollisionsrate. Da die Verweilzeit τ_s temperaturabhängig ist, und zwar nach $\tau_s = \tau_0 \exp(\Delta H/RT)$, ergibt sich für den Wert der chemischen Verschiebung extrapoliert auf $p \to 0$ folgender Zusammenhang

$$\delta_0(T) = \frac{\delta_s \tau_0 \exp(\Delta H/RT)}{\tau_0 \exp(\Delta H/RT) + \tau_\nu} \tag{4.11}$$

Für ΔH wurde der Wert der gemessenen Desorptionsenergie eingesetzt, der ungefähr 17 kJmol^{-1} beträgt. Eine Anpassung an die Messwerte erfolgte mit den Parametern $\tau_0 = 10^{-12}$ s, $\tau_\nu = 3 \cdot 10^{-8}$ s und $\delta_s = 95$.
Auffallend ist, dass sich die Ansätze von Cheung und von Raftery sehr ähnlich sind. Setzt man $\delta_s = c \cdot \epsilon$ und $\epsilon = \Delta H$, was sich aus dem Vergleich der beiden Modelle unmittelbar ergibt, so bleibt noch zu prüfen, ob auch $F = \frac{\tau_\nu}{\tau_0}$ gilt. Der Faktor F ist das Verhältnis von Gasvolumen zu Adsorptionsvolumen, während $\frac{\tau_\nu}{\tau_0}$ dem Verhältnis der Verweilzeit im Gasvolumen zur Verweilzeit im Adsorptionsvolumen bei $T \to \infty$ entspricht. Für diese Bedingung ist der Effekt der Desorptionsenergie gleich Null, d.h. es ist tatsächlich sinnvoll anzunehmen, dass das Verhältnis der Verweilzeiten auch dem Verhältnis der Volumina entspricht. Offensichtlich führen die beiden Ansätze im Kern zu der gleichen Modellvorstellung. Fest zu halten bleibt, dass Raftery et al im Gegensatz zu Cheung die Anpassung unter Verwendung der gemessenen Desorptionsenergie durchführt. Dies ist insofern einsichtig, als es im Falle der Polyacrylsäureoberfläche kein Porenvolumen existiert. Im Gegensatz zum Zeolithen, wo nach Chen drei Xenonphasen nebeneinander existieren (Gas / Pore / Oberfläche) gibt es hier nur Gas und Oberfläche.
Die Modellvorstellung von Raftery wird in einer Untersuchung an mesoporösem MCM-41 [*Jong, 1998*] aufgegriffen. In dieser Arbeit wird die chemische Verschiebung in einem Polynomialansatz entwickelt.

$$\delta(N,T) = P_\mathrm{a}\delta_\mathrm{a}(N_\mathrm{a},T) + P_\mathrm{g}\delta_\mathrm{g}(N_\mathrm{g},T) = \delta_0 + F_1(T)N + F_2(T)N^2 + \ldots \tag{4.12}$$

Hier sind $P_\mathrm{a} + P_\mathrm{g} = 1$ die Wahrscheinlichkeiten ein Xenonatom an der Oberfläche bzw. im freien Raum zu finden.Unter Verwendung der Gleichung (4.11) erhielt man Werte für δ_a und ΔH, wobei letzterer in der Größenordnung der experimentell bestimmten Desorptionsenergie liegt. Es geht aber nicht eindeutig hervor, ob a und g zwei Adsorptionsplätze (im Sinne von Cheung) oder einen Adsorptionsplatz und die Gasphase (im Sinne von Raftery) bezeichnen.
An NaY und NaY mit Rh-Clustern wurden temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR-Messungen über einen Temperaturbereich von 110-300 K durchgeführt [*Labouriau, 1999*] und die Ergebnisse sowohl nach dem Modell von Cheung, wie auch nach dem von Raftery gemäß der

Gleichung (4.9) und (4.11) angepasst. Als Energiedifferenz zwischen den beiden Plätzen wurden $\epsilon = 3{,}3$ bzw. $\Delta H = 4,1$ kJmol^{-1} erhalten.

Teil III

Experimentelles

Kapitel 5

Proben und Untersuchungsmethoden

5.1 Verwendete Substanzen

Als Ausgangsmaterial für die Ionenaustauschprozeduren wurden die kommerziell erhältlichen, synthetischen Faujasite NaY (Union Carbide, LZ-Y 52; Si/Al=2,4), Na-Y (Degussa; Si/Al=2,85) sowie NH_4NaY (UOP, LZ-Y 64; Si/Al=2,4) verwendet. Die Summenformeln der Zeolithe lauten $Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 250H_2O$, $Na_{50}[(AlO_2)_{50}(SiO_2)_{142}] \cdot 250H_2O$ und $Na_{20}(NH_4)_{36}(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 250H_2O$.
Die folgende Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die im Rahmen der Präparationen und Adsorptionsuntersuchungen eingesetzten Substanzen.

Tabelle 5.1: Verwendete Substanzen

Substanz	**Hersteller**	**Reinheit**
NaCl	Fluka, Buchs (CH)	$> 99,5\%$
NH_4Cl	Merck, Darmstadt	$> 99,8\%$
$AgNO_3$	Fluka, Buchs (CH)	$> 99,8\%$
$BaCl_2 * 2H_2O$	Merck, Darmstadt	$> 99\%$
$CoNO_3 * 6H_2O$	Merck, Darmstadt	$> 99,99\%$
$CoCl_2 * 6H_2O$	Alfa, Karlsruhe	$> 98\%$
O_2	Messer-Griesheim, Frankfurt	$> 99,99\%$
Xe	Messer-Griesheim, Frankfurt	$99,99\%$
CO	Messer-Griesheim, Frankfurt	$98,3\%$
N_2	Messer-Griesheim, Frankfurt	$> 99,996\%$

5.2 Ionenaustausch

5.2.1 Ionenaustausch aus der wässrigen Phase

Der Ionenaustausch aus der wässrigen Phase wurde in folgender Art und Weise vorgenommen. Eine Menge m(Zeolith) der Ausgangssubstanz wurde in einem Volumen V der Lösung des entsprechenden Salzes in bidestilliertem Wasser mit der Konzentration c(Salz) für mehrere Stunden gerührt, abfiltriert und mit bidestilliertem Wasser gewaschen. Während des Austauschvorgangs wurde der pH-Wert der Austauschlösung mit Hilfe des pH-Meters GPHR 1400 A (Greisinger Electronic) überprüft, um im Falle von Metallen, die schwerlösliche Hydroxide bilden, deren Bildung zu verhindern bzw. um einen pH-Wert unter 5,5 auszuschließen, der zu einem Eintausch von Protonen führen kann. Das Filtrat wurde dann im Trockenschrank bei ca. 80 °C getrocknet und gemörsert. Anschließend wurde der Zeolith im Exsikkator über gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung aufbewahrt. Vor den Adsorptionsmessungen musste Massenkonstanz als Zeichen für die Gleichgewichtseinstellung Zeolith/Wasser eingetreten sein.
Zum Zwecke der Reinigung wurden die kommerziellen Zeolithe NaY vor der eigentlichen Austauschprozeduren in der oben beschriebenene Weise mit 0,1 m NaCl-Lösung behandelt.
Der Tabelle 5.2 können die verwendeten Ansätze entnommen werden.

Tabelle 5.2: Ansätze für die nasschemische Präparationen

Probe	Zeolith	m/g	Salz	V/ml	c/mol l^{-1}	Bemerkungen
AgY(75)[a]	NaY(UC)[b]	9,984	$AgNO_3$	0,30	0,11	unter Lichtausschl.
AgY(100)	AgY(75)	0,90	$AgNO_3$	60	0,11	unter Lichtausschl.
BaY(70)	NaY(UC)	2,32	$BaCl_2 * 2H_2O$	500	0,05	pH: 5,5-6,2
BaY(75)	BaY(70)	2,35	$BaCl_2 * 2H_2O$	250	0,05	pH: 5,5-6,2
BaY(23)	BaY(75)	2,00	NaCl	200	0,50	pH: 5,5-6,2
CoYAQ(07)	NaY(D)	2,51	$CoNO_3 * 6H_2O$	100	0,029	pH: 6,1-6,4
CoYAQ(10)	NaY(D)	3,70	$CoNO_3 * 6H_2O$	500	0,026	pH: 5,5-6,0

[a]Die Zahlen in Klammern bezeichnen den erreichten Austauschgrad.
[b]Mit UC und D werden die Zeolithe NaY von Union Carbide bzw. von Degussa unterschieden.

Während die Zeolithe CoYAQ(x) im hydratisierten Zustand farblos/blassrosa sind, ändert sich im Laufe der Ausheizprozedur (Abschnitt 5.3) ihre Farbe nach blau. Die Zeolithe

BaY sind in beiden Zuständen farblos, die farblosen Zeolithe AgY hingegen sind nach der Ausheizprozedur leicht grau.

5.2.2 Festkörperionenaustausch

Ausgangssubstanz für den Festkörperaustausch ist der Zeolith NH_4NaY (LZ-Y 64), der durch wiederholte Behandlung mit 1 molarer wässriger NH_4Cl-Lösung zum Zeolithen NH_4Y [*Seidel, 1996*] wird, der kein Na^+ mehr enthält. Von diesem Zeolithen wurde eine bestimmte Menge m_Z mit einer bestimmten Menge m_S des Metallsalzes $CoCl_2 * 6H_2O$ sorgfältig vermengt und gemörsert. Anschließend wurde das Gemisch Zeolith/Salz im Hochvakuum einem in 5.3 beschriebenen Ausheizprogramm unterworfen. Während dieser Austauschprozedur findet der Austausch

$$2\ NH_4^+(\text{Zeolith}) + CoCl_2 \rightarrow 2\ NH_4Cl \uparrow + Co^{2+}(\text{Zeolith})$$

statt, wofür die Beobachtung eines NH_4Cl-Niderschlags am oberen Teil des Probenrohrs spricht.
Die mittels dieser Methode präparierten Zeolithe CoYSE(x) veränderten wie die Proben CoYAQ(x) im Verlaufe der Ausheizprozedur ihre Farbe von farblos/blassrosa im hydratisierten zu blau im dehydratisierten Zustand.
Der Tabelle 5.3 sind die Ansätze für die Proben CoYSE(x) zu entnehmen.

Tabelle 5.3: Ansätze für den Festkörperionenaustausch

Probe	m_Z/g	m_S/g	Austauschgrad [a]
CoYSE(05)	0,96865	0,01926	5,07 %
CoYSE(14)	0,3448	0,01828	13,5 %
CoYSE(31)	0,41326	0,05074	31,3 %
CoYSE(50)	0,3513	0,0184	49,5 %

[a] hypothetischer Austauschgrad für den Fall eines vollständigen Austausches Co^{2+} gegen 2 NH_4^+

5.3 Ausheizprogramm

Zur Durchführung der Adsorptions- und ^{129}Xe-NMR-Messungen wurde eine abgewogene Menge der Zeolithprobe in ein Probenrohr (s. Abb. 6.6) gefüllt, an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossen und anschließend evakuiert. Die Evakuierung erfolgte in zwei

Schritten. Im ersten Schritt wurde die Probe mittels einer Ölrotationspumpe auf einen Druck von ca. 1 hPa gebracht. Im zweiten Schritt erfolgte die Reduzierung des Drucks auf unter 10^{-3} hPa mittels einer Turbomolekularpumpe. Beide Schritte wurden langsam durchgeführt und dauerten ca. 1 h.
Um die Dehydratisierung der Proben zu beschleunigen, wurden sie anschließend unter Verwendung eines programmierbaren Temperaturreglers (Eurotherm, Deutschland) und eines NiCr-Ni-Thermoelements in einem Keramikofen ausgeheizt. Das Temperaturprofil des verwendeten Ausheizprogramms wird in Abb. 5.1 gezeigt. Im Falle des AgY folgte noch eine Sauerstoff-Behandlung bei 400 °C und $p(O_2)$=400 hPa, die durch das Anhängen des Buchstaben O an den Probennamen kenntlich gemacht wird. Diese Prozedur soll evtl. eingetretene Autoreduktion des Ag^+ zu Ag^0 rückgängig machen. Erkennbar wird das am Rückgang der grauen Färbung
Nach Abkühlen der Probe herrschte ein Druck von ca. 10^{-5} hPa.

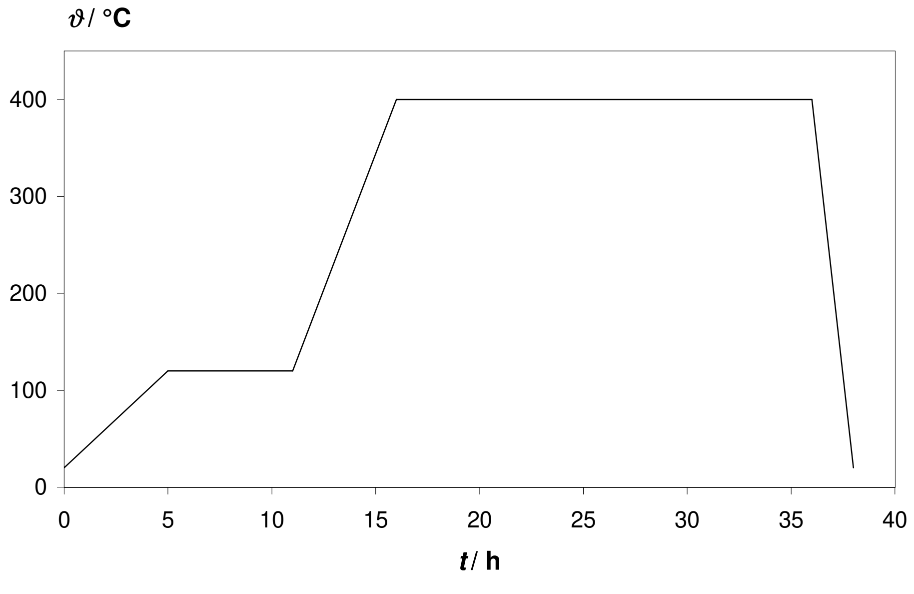


Abb. 5.1: Temperaturprofil des verwendeten Ausheizprogramms

5.4 Probenanalyse

Die Bestimmung der Konzentration der eingetauschten Kationen wurde im Fall der Proben CoAQ mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) im Falle der Proben BaY und AgY mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfloureszensspektroskopie (EDX) durchgeführt. Für die Proben CoYSE ergibt sich die Kationenkonzentration direkt aus der Einwaagekonzentration. Mit EDX konnten aber nicht unbedeutende Konzentrationen von Cl in den Proben (nach der Ausheizprozedur) festgestellt werden, was bedeutet, dass der Austausch nicht vollständig gewesen ist. Unter Verwendung eines Zeolith/$CoCl_2$-Gemisches als Kalibrierstandard wurden die Umsätze bestimmt. Den ersten beiden Spalten der Tabelle 5.4 können die so erhaltenen Konzentrationen der Elemente Co und Cl im Zeolithen entnommen werden. Zur Erklärung des nur unvollständigen Austauschs werden zwei Fälle unterschieden. Im ersten Fall wird ein Teil des vorhandenen $CoCl_2$ überhaupt nicht umgesetzt, im zweiten Fall gibt ein Teil des $CoCl_2$ nur ein Cl^- an NH_4^+ ab. Die für diese Fälle berechneten Konzentrationen von Co^{2+}, $(CoCl)^+$ und $CoCl_2$ sind ebenfalls in Tabelle 5.4 angegeben.

Tabelle 5.4: Analyse der Zeolithe CoYSE(x)

			1. Fall		2. Fall	
x	n(Co)uc	n(Cl)uc	$n(Co^{2+})$uc	$n(CoCl_2)$uc	$n(Co^{2+})$uc	$n((CoCl)^+)$uc
5	1,4	1,5	0,65	0,75	-0,1	1,5
14	3,78	2,8	2,38	1,4	0,98	2,8
31	8,76	6,5	5,51	3,25	2,26	6,5
50	13,86	1,32	13,2	0,66	12,54	1,32

Der Hydratwasser-Gehalt der nasschemisch präparierten Zeolithe wurde aus dem Massenverlust der Proben beim Ausheizen brechnet. Er betrug in allen Fällen 250 ± 10 H_2O pro uc.

5.5 Beschreibung der Untersuchungsmethoden

5.5.1 Adsorptionsuntersuchungen

Die Adsorptionsisothermen von CO, N_2 und Xe wurden volumetrisch gemessen. Die Vorgehensweise und der prinzipielle Aufbau der verwendeten Hochvakuum-Apparaturen wurden

schon an anderer Stelle, z.B. [*Sprang, 1995*] beschrieben. Die Kalibrierung der Probenvolumina wurde unter Verwendung des Edelgases Helium durchgeführt. Helium bietet sich zu diesem Zwecke an, da es in Faujasiten nicht adsorbiert wird.
Proben die bei verschiedenen Temperaturen vermessen wurden, wurden zwischen jeder Einzelmessung mindestens 12 h bei $p = 10^{-5}$ hPa und Raumtemperatur evakuiert. Stichprobenartig wurden einige Messungen wiederholt, um die Reversibilität zu prüfen . Da sich in allen Fällen die ursprünglichen Adsorptionsisothermen im Rahmen der Messgenauigkeit reproduzieren ließen, ist generell von einer Reversibilität der CO- und Xe-Adsorption auszugehen. Die Adsorptionsmessungen mit dem agressiveren Adsorptiv CO wurden aber trotzdem vorsichtshalber erst nach den Untersuchungen mit Xe durchgeführt.
Die Probentemperierung im Temperaturbereich zwischen 243 K und 323 K erfolgte mit Hilfe von Thermostaten, wie z.B. dem FP 40-HD (Julabo, Seelbach), mit denen eine Temperaturkonstanz von ± 0,1 K erreicht wird. Die Temperaturen 77 K und 195 K konnten bei einer Temperaturkonstanz von ± 0,5 K mittels Bädern flüssigen Stickstoffs bzw. einer Trockeneis/ Ethanol-Mischung erreicht werden. Andere Temperaturen unterhalb von 243 K wurden mit dem System zur Temperierung der NMR-Proben (Abb. 6.8) bei einer Temperaturkonstanz von ± 1 K eingestellt. Dazu wurde der Stickstoffstrom durch eine Glaswendel geleitet, die an den Heber angeschlossen wurde. Die Glaswendel, in deren Mitte die Probe positioniert wurde, befand sich in einem Ethanolbad.

5.5.2 ^{27}Al-MAS-NMR

Die ^{27}Al-MAS-NMR-Spektren wurden am Impuls-NMR-Spektrometer MSL 400 (Bruker, Karlsruhe) aufgenommen. Hierzu wurde Probensubstanz in ZrO_2-Rotoren (d = 4 mm) gefüllt und bei einer konstanten Frequenz im Bereich zwischen 8 und 11 kHz um eine Achse rotiert, die im Winkel von 54,7° zum äußeren Magnetfeld steht. Das zur Spektrometersoftware gehörende SOLIDPAP.PC wurde als Pulsprogramm verwendet. Die Pulsdauer betrug 0,8 μs und die Repititionszeit 1s. Es wurden 1000 bis 2000 FIDs aufgenommen, die anschließend einer Fourier-Transformation unterworfen wurden. Als Referenz diente 0,1 molare $AlCl_3$-Lösung.

5.5.3 Weitere Untersuchungsmethoden

Für die XRD-Messungen wurde monochromatische CuK_α-Strahlung (λ=0,154178 nm) an Zeolith-Pulverschüttungen gestreut. Die Untersuchungen wurden an Röntgen-Diffraktometern in den Instituten für Chemie der Universität Dortmund und der Ruhru-

niversität Bochum von Herrn St. Kister bzw. Herrn M. Borowski durchgeführt.
Für die EDX-Messungen wurden Elektronen der Energie 20 keV als Erregerstrahlung verwendet. Die Untersuchungen wurden am Rasterelektronenmikroskop Stereoscan 360 mit EDX-Einrichtung (Cambridge) des Instituts für Chemie von Frau Ch. Zweig durchgeführt.
Für die Flammen-AAS-Messungen wurde Licht der Frequenz λ=324,5 nm verwendet. Die Untersuchungen wurden von Herrn Th. Vogt am AAS-Spektrometer Perkin-Elmer 1100 B im Institut für Chemie der Universität Dortmund durchgeführt.

Kapitel 6

^{129}Xe-NMR-Messungen

6.1 Der Kryomagnet

Die Durchführung von ^{129}Xe-NMR-Messungen in einem stärkeren Magnetfeld als dem des Eisenmagneten (1,872 T), der bisher verwendet wurde, hat als hauptsächlichen Vorteil die größere Empfindlichkeit. Dies resultiert daher, dass nach Gleichung (3.7) die Magnetisierung der Probe dem äußeren Magnetfeld direkt proportional ist.
Für die Messungen steht ein Kryomagnet der Fa. Oxford Instruments (Oxford, GB) mit einem Magnetfeld von $B_0 = 8,1$ T zur Verfügung. Das entspricht einer Resonanzfrequenz für Xenon von $\nu_0 = 95,0$ MHz.

6.2 Die Sendespule

Für die ^{129}Xe-NMR-Messungen im Kryomagneten wurde der Probenkopf Z32 v HP der Fa. Bruker (Karlsruhe) umgebaut. Hierbei handelt es sich um einen Breitlinienkopf, der für Deuterium-Messungen (Festfrequenz) in einem MSL 300 verwendet wurde. Eine Solenoidspule diente zugleich als Sende- und Empfängerspule.
Um eine einfachere Durchführung der ^{129}Xe-NMR-Messungen zu ermöglichen, wird die Spulengeometrie modifiziert. Die Verwendung einer Helmholtz-Spule hat den Vorteil, dass nun die Probe von oben zugeführt werden kann. Mit einer Solenoidspule ist dies nicht möglich, sondern es müsste für jede Messung der Probenkopf zunächst aus dem Magneten entnommen, dann die Probe eingeführt und schließlich der Probenkopf wieder eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil der Helmholtz-Spule besteht darin, dass bei dieser Lösung das selbe Probengefäß sowohl für die NMR-Messung als auch für die ergänzenden Adsorptionsmessungen verwendet werden kann. Diese Verfahrensweise ist mit einer

Solenoidspule nicht praktikabel. Aufgrund des engeren Spulenraumes müsste mit abgeschmolzenen Proben gearbeitet werden.
Eine Helmholtzspule [*v. Angerer, 1966; Zinke, 1982*] besteht aus zwei koaxialen Ringspulen, die gleichsinnig mit einem elektrischen Strom I beschickt werden und deren Abstand a voneinander gleich dem Radius r der Spule ist. Mit Hilfe der Gesetzmäßigkeit für das magnetische Feld eines stromdurchflossenen Leiters kann das magnetische Feld H für einen Punkt auf der Achse zwischen den beiden Ringspulen und im Abstand x von einer der beiden Spulen nach

$$H(x) = \frac{Inr^2}{2}[(r^2 + x^2)^{-3/2} + (r^2 + (a - x)^2)^{-3/2}] \tag{6.1}$$

berechnet werden. Die Zahl n gibt die Anzahl der Windungen wieder.

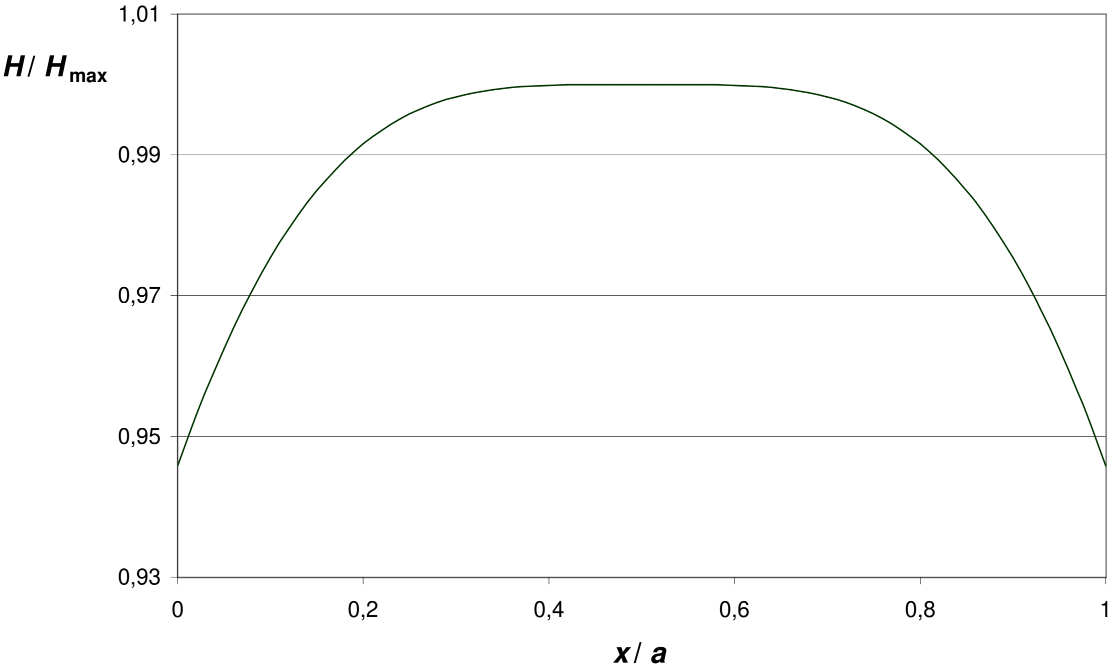
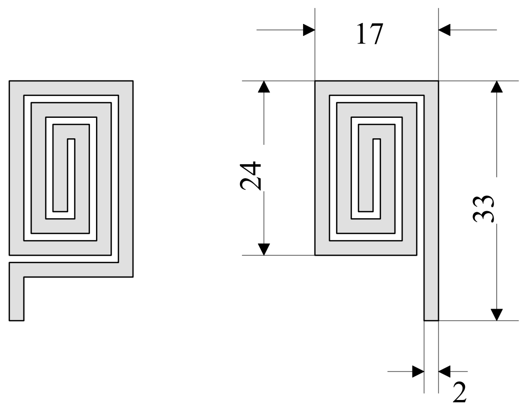


Abb. 6.1: Verlauf der Magnetfeldstärke entlang der Achse einer Helmholtzspule

In Abb. 6.1 ist der Verlauf der Stärke des Magnetfelds entlang der Achse aufgetragen. Die maximale Feldstärke $H_{\max}$ tritt genau in der Mitte auf. Zwischen $0,2a < x < 0,8a$ ist sie

annähernd konstant. Diese große Homogenität ist ein weiterer Vorteil der Helmholtzspule. Ein Nachteil dieses Spulentyps ist allerdings die geringe Effektivität, die daher rührt, dass ein erheblicher Teil des Magnetfelds ($x < 0$ und $x > a$) nicht genutzt wird.
Die verwendeten Teilspulen mit jeweils zwei Windungen werden gemäß Abb. 6.2 aus einer selbstklebenden Kupferfolie der Dicke $d = 0,035$ mm mit Hilfe eines Skalpells ausgeschnitten. Diese Kupferfolie ist einseitig mit einem Klebemittel aus Kunstharz beschichtet, mit dessen Hilfe sie auf einem Glasröhrchen der Höhe $h = 36$ mm fixiert wird. Der Innendurchmesser dieses Glasröhrchens beträgt $d_\mathrm{i} = 11$ mm und der Aussendurchmesser $d_\mathrm{a} = 12$ mm. Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Grundmodell ist die so angefertigte Spule zylindrisch gekrümmt, was die Homogenität des Magnetfeldes zusätzlich verbessert. Der Abstand der beiden Spulen entspricht dem Außendurchmesser des Spulenträgers.



(Abmessungen in mm)

Abb. 6.2: Die beiden Teilspulen der verwendeten Helmholtzspule in planarer Form

6.3 Einsatzstück für den Probenkopf

Die veränderte Spulengeometrie macht ein neues Einsatzstück für den Probenkopf erforderlich. Bei der Konstruktion wird berücksichtigt, dass nun die Probe von oben eingeführt,

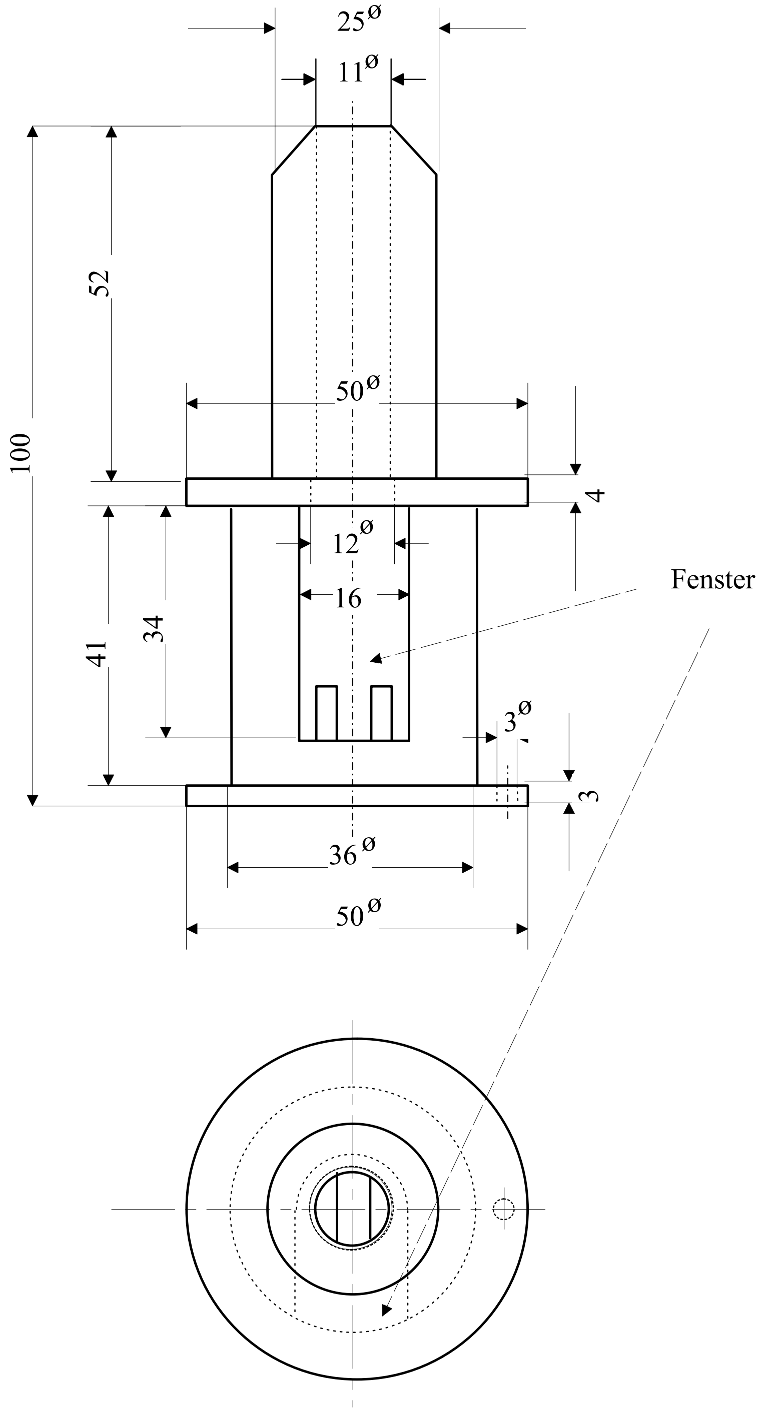
und die Spule leicht ein- und auch wieder ausgebaut werden soll. Damit eine Temperierung der Probe möglich wird, ist darauf zu achten, dass sie gut mit einem von unten kommenden Gasstrom in Kontakt treten kann. In Abb. 6.3a sind die Vorderansicht mit der Draufsicht und in Abb. 6.3b der Querschnitt dieses aus Teflon in der mechanischen Werkstatt des Instituts angefertigten Einsatzstückes zu sehen.
Bereits vorhanden ist eine Leitung, die einen kalten Gasstrom zur Temperierung von unten durch den Probenkopf bis zu der Stelle, an der das Einsatzstück aufgesetzt wird, führt. Durch ein Loch (d=3 mm) im Boden des Einsatzstückes kann dieser Gasstrom zu dem Einsatzstück gelangen, in dessen zylindrisch augehöhltem (d=16 mm) Inneren, sich die Spule befindet.
Das Glasrohr, auf dem die Spule aufgeklebt ist, wird auf einen Teflonsockel (d=11 mm, h=10 mm) aufgesteckt. Der Sockel kann über ein äußeres Gewinde in das Kernstück eingeschraubt werden. Dieses kleinere Teilstück (s. Teilzeichnungen in Abb. 6.3b) ist nötig, um die Spule problemlos ein- und ausbauen zu können. Aus dem kleineren Zylinder ist längs ein 5 mm breites Stück ausgeschnitten, das mit entsprechenden Ausschnitten aus dem Glasrohr zur Deckung gebracht wird. Der von außen kommende Gasstrom kann durch diese Öffnungen in den Spulenraum (das Innere des Glasrohrs) gelangen und die sich dort befindende Probe umspülen.

6.4 Installation der Spule

Die Spule steht, wenn sie an den Stromkreis des Probenkopfs angeschlossen ist in Verbindung zu einem in Reihe geschalteten variablen Kondensator. Unter Verwendung des Spectrum Analyzers HM 5006 der Fa. HAMEG Instruments kann der variable Kondensator so eingestellt werden, dass die Bedingung für den aus der Spule mit Induktivität L und dem Kondensator mit Kapazität C bestehenden Schwingkreis

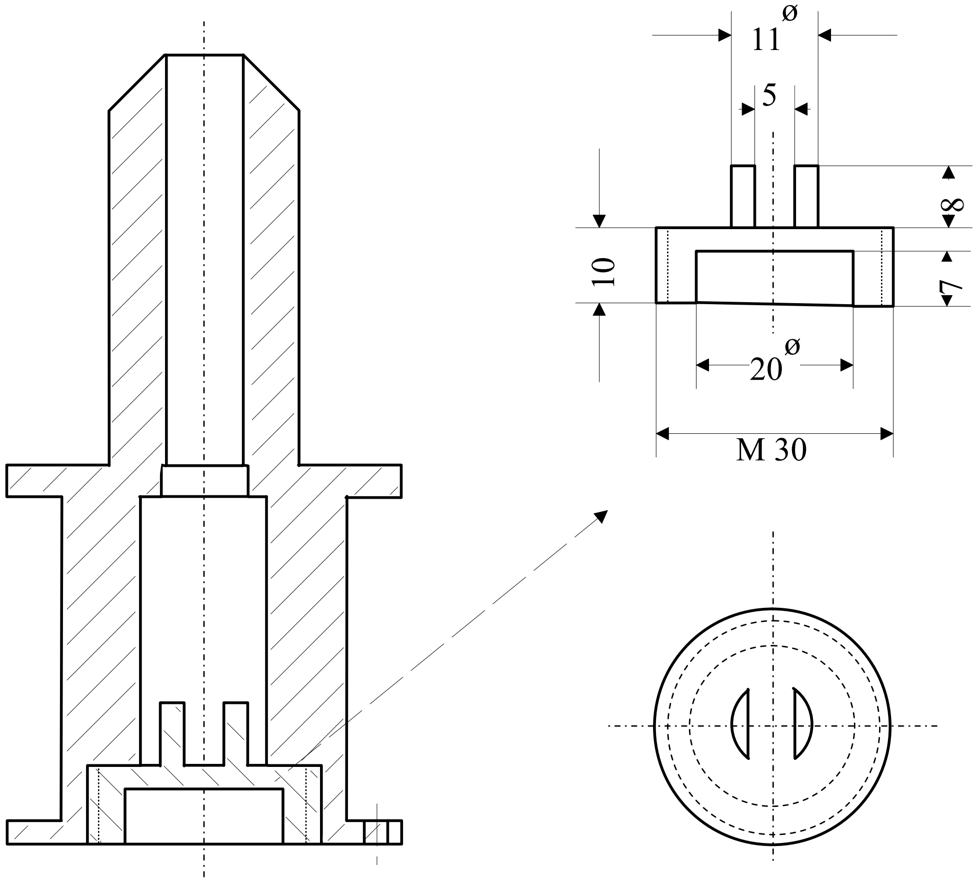
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{LC}} \tag{6.2}$$

die gewünschte Sendefrequenz $\nu_0 = 95$ MHz ergibt. Dieser Vorgang wird als Tuning bezeichnet. Wichtig ist außerdem, dass der Schwingkreis noch an die Impedanz $Z = 50\ \Omega$ angepasst wird. Dies ist nämlich die Impedanz, der in der Messtechnik verwendeten Geräte (insbesondere Kabel). Diese Anpassung, die Matching genannt wird, geschieht normalerweise mittels einer Spule variabler Induktivität.



(Abmessungen in mm)

Abb. 6.3a: Vorder- und Draufsicht des Einsatzstücks



(Abmessungen in mm)

Abb. 6.3b: Querschnitt und Teilezeichnung des Einsatzstücks

Da der umgestaltete Probenkopf nur auf eine Sendefrequenz abgestimmt werden muss, reicht eine Spule mit fester Induktivität L_{M}. Für die Matchingspule wurden verschiedene Formen aus versilbertem Kupferdraht (d=3 mm) erprobt. Das gewünschte Ergebnis liefert schließlich ein gerades Drahtstück.
Anschließend wurden die elektrischen Eigenschaften der Spule mit Hilfe des Impedance Analyzers 4191 A der Fa. Hewlett Packard untersucht. Das Ergebnis ist in der Abb. 6.4 zu sehen. Teil a der Abbildung zeigt den Verlauf der Impedanz in Abhängigkeit von der Frequenz ν. Wie man sieht, hat die Impedanz ein Maximum bei der gewünschten Sendefrequenz $\nu_0 = 95$ MHz. Die Güte des Schwingkreises ist gemäß [*Meinke, 1968*]

$$Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu} \tag{6.3}$$

definiert, wobei die Bandbreite $\Delta\nu$ aus Teil b abgelesen werden kann. Hier ist der Verlustwinkel α gegen die Frequenz aufgetragen. Bei der Sendefrequenz $\nu_0 = 95$ MHz ist der Nulldurchgang, d.h. an dieser Stelle ist die Impedanz gleich dem Ohmschen Widerstand. Der Wert für $\Delta\nu$ ist zwischen den Werten für $\alpha = \pm 45°$ abzutragen. Aus Abb. 6.4 wird die Güte zu $Q = 100,6$ bestimmt.

6.5 Aufsatzstück für den Probenkopf

Der verwendete Probenkopf befindet sich während der Messung in der Shimeinheit, an der er auch befestigt werden kann. Der Probenkopf füllt die Shimeinheit nicht komplett aus, so dass im oberen Teil noch ein Platz von 106 mm frei ist, welcher für ein Aufsatzstück zur Verfügung steht. Dieses Aufsatzstück hat zwei wichtige Funktionen zu erfüllen. Erstens soll es gewährleisten, dass die Probe bei einer Eingabe von oben auch tatsächlich in den Spulenraum gelangt, und nicht beim Herablassen auf dem Probenkopf zum Stehen kommt. Zweitens ist dafür zu sorgen, dass der Temperierungsstrom möglichst von der oberen Öffnung des Einsatzstückes weggeblasen werden kann. Denn es ist zu verhindern, dass sich der kalte Gasstrom oberhalb des Probenkopfs staut, und auf der langen Strecke zwischen Probenkopf und oberer Öffnung des Kryo-Magneten für Auskondensation der Luftfeuchtigkeit sorgt.

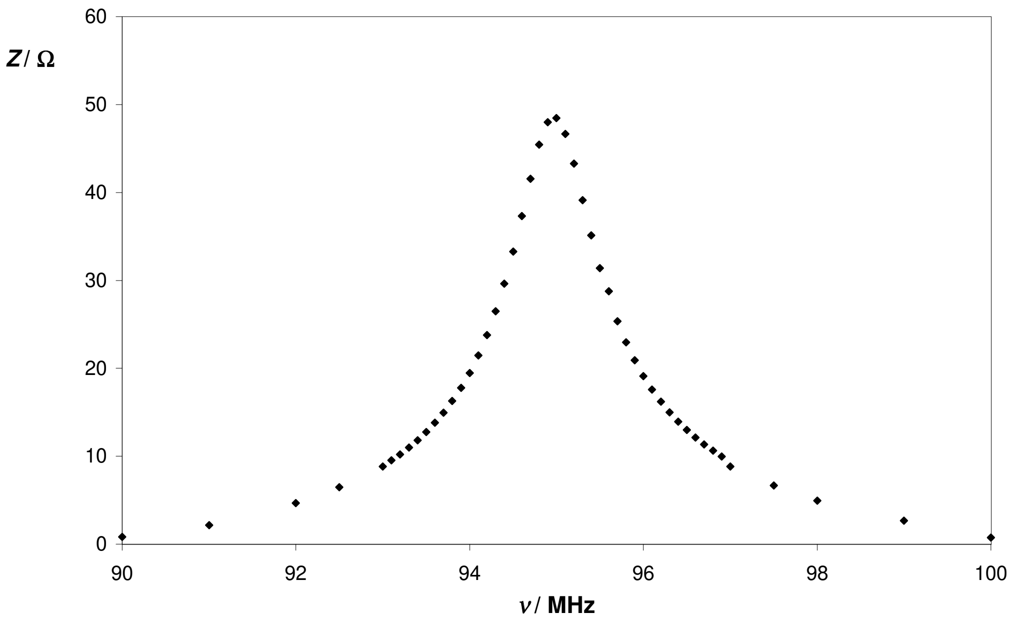


Abb. 6.4a: Impedanz in Abhängigkeit von der Frequenz

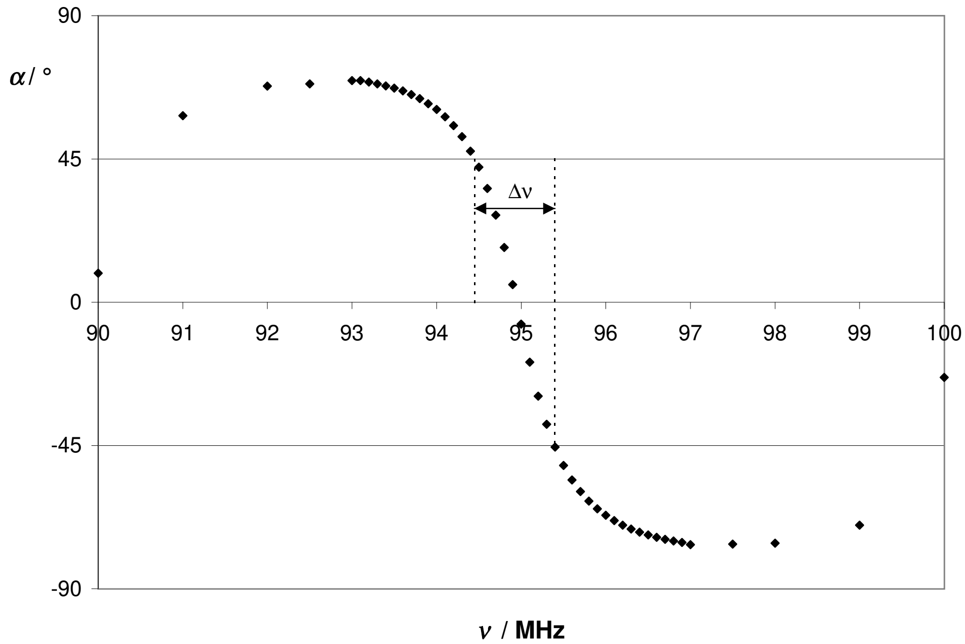


Abb. 6.4b: Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Frequenz

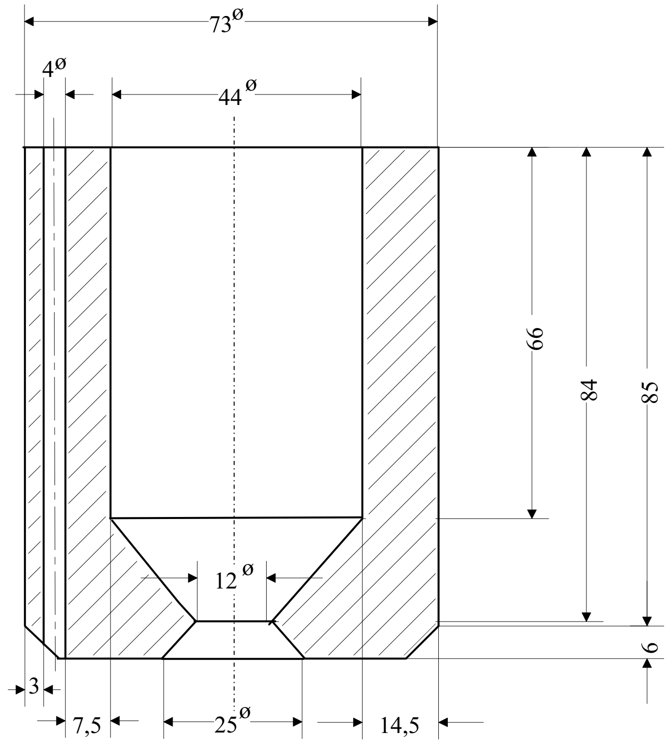


Abb. 6.5a: Das obere Teilstück

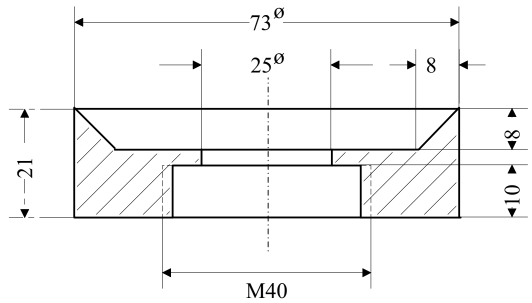


Abb. 6.5b: Das untere Teilstück

Das aus PVC in der mechanischen Werkstatt gefertigte Aufsatzstück besteht aus zwei Teilen. Das untere Teilstück (s. Abb. 6.5b) hat ein inneres Gewinde mit dem es auf den Teil der Messingverschraubung des Glasdewars aufgeschraubt werden kann, der oben aus dem Probenkopf herausragt. In diesen Glasdewar wird das Einsatzstück zwecks Isolierung eingesteckt. Der obere Teil des Aufsatzstücks (s. Abb. 6.5a) kann an dem bereits vorhandenen Aufsatzrohr für die Shimeinheit mittels Messingschrauben festgeschraubt werden. Wichtig ist hier vor allem die in das Teilstück eingebohrte Leitung ($d = 4$ mm), die die Fortsetzung der Druckluftleitung ist, die in dem Aufsatzrohr schon vorhanden ist.

6.6 Das Probengefäß

Um an der selben Probe sowohl Adsorptions- als auch NMR-Untersuchungen durchführen zu können, muss die bisherige Form der Probenrohre leicht modifiziert werden. Die gefundene Lösung wird in Abb. 6.6 gezeigt.
Bei der Konstruktion dieses Probenrohrs muss vor allem darauf geachtet werden, dass der Umfang von 44 mm (Innendurchmesser des Aufsatzrohres) nicht übertroffen wird, wenn der untere Probenteil genau mittig (in der Spule) platziert wird. Bei der Herstellung dient die Zeichung in der Weise als Orientierung, dass der Mittelpunkt der oberen Young-Kugelhülse und der Mittelpunkt der unteren Verdickung auf der Mittelachse eines 44 mm breiten Streifens liegen, und gleichzeitig das Rohr nicht über die Begrenzung ragen darf.
Die Verdickung am unteren Teil ($h = 25$ mm) wird mit der Probensubstanz gefüllt. Steckt nun das Probenrohr in der Spule, so stimmen Mittelpunkt der Spule und Mittelpunkt der Probe überein. Dieser Zustand ist für die homogene Anregung der Probe gewünscht. Der Aussendurchmesser des Probenrohrs ist mit 9 mm geringer als der Innendurchmesser des Glasträgers. Dies hat den Grund, dass nun genug Platz für einen kalten Gasstrom bleibt, der zwischen Probengefäß und Glasträger nach oben strömen, und somit für eine optimale Temperierung der Probensubstanz sorgen kann. Mit der Wahl des Innendurchmessers von 7 mm wird erreicht, dass sich die Probe in dem Teil des Spulenraums von $x = 0,21a$ bis $0,79a$ befindet ($a = 12$ mm ist der Abstand der beiden Teilspulen), der die höchste Homogenität aufweist (s. Abb. 6.1).
Einen Gesamtüberblick über den Aufbau während der Messung gibt die Abb. 6.7.

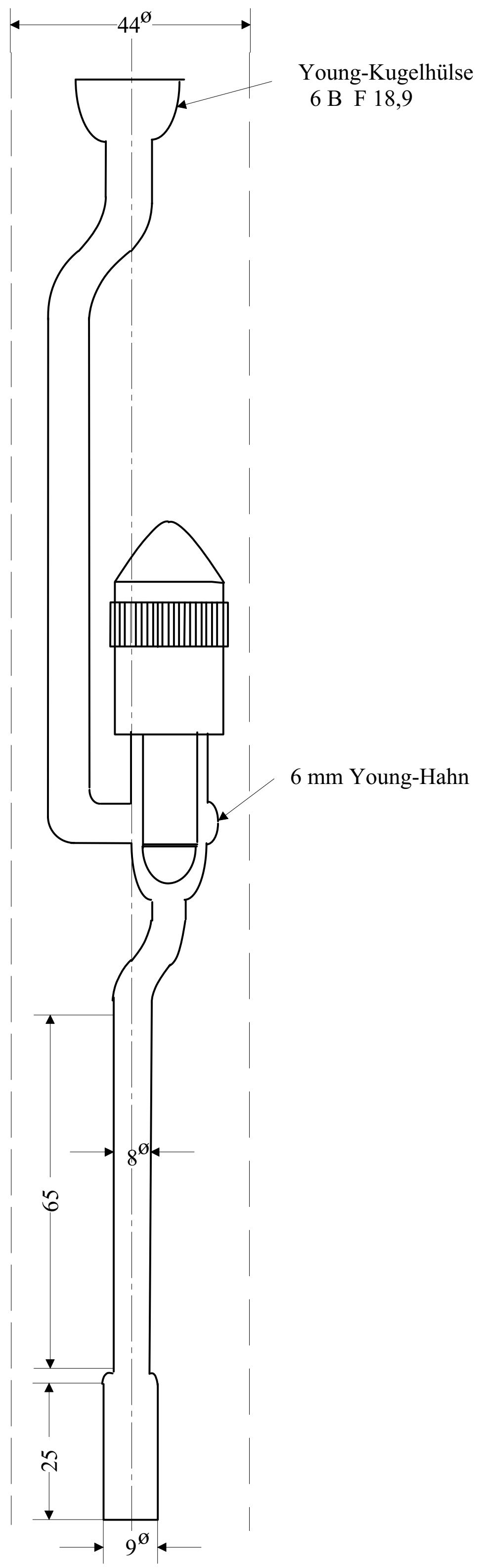


Abb. 6.6: Probenrohr

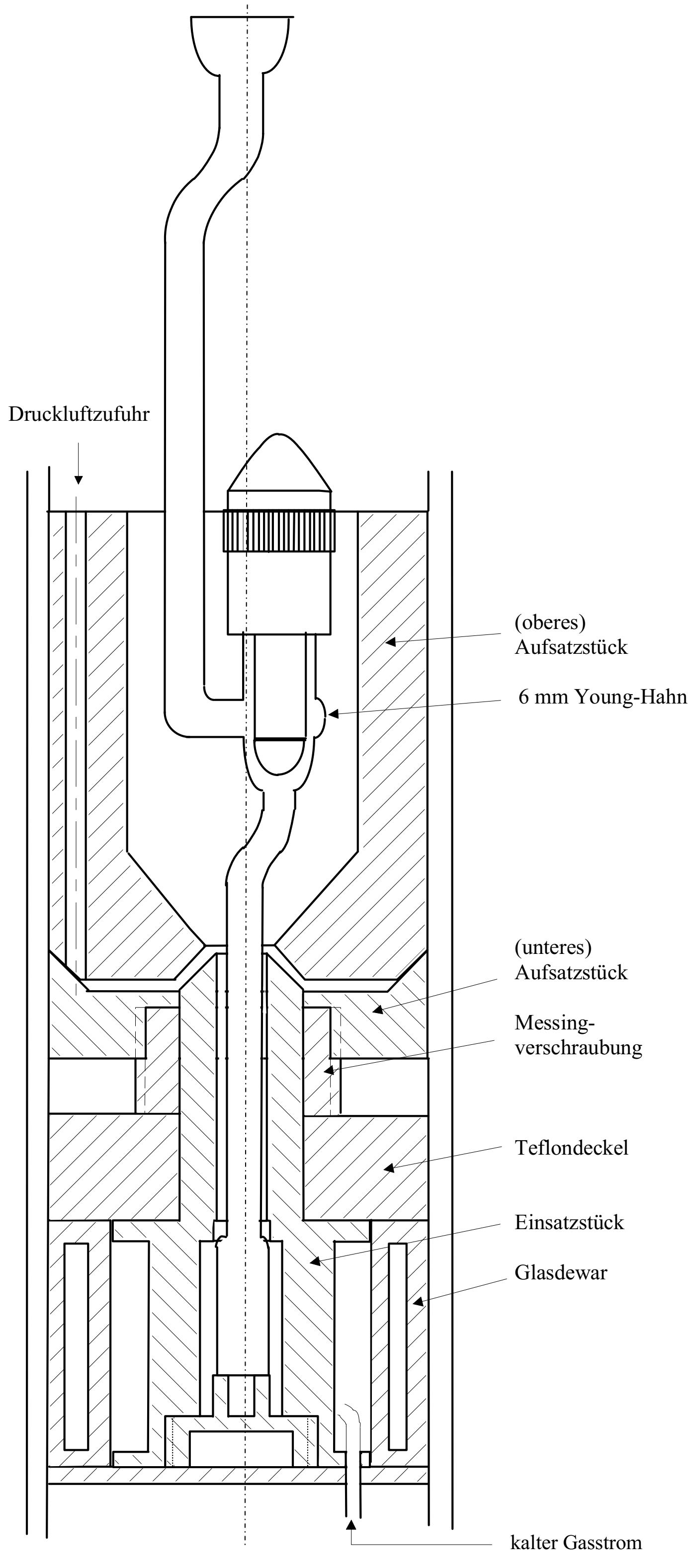


Abb. 6.7: Gesamtüberblick

6.7 Gasflusssystem zur Probentemperierung

Die Temperierung der Proben geschieht mittels eines Gasflusssystems. Bei diesem System wird flüssiger Stickstoff, der sich in einem geeigneten Behälter befindet, verdampft und durch einen Heber zu dem NMR-Probenkopf geleitet (Abb. 6.8). Der kalte Gasstrom zieht durch den Probenkopf und wird durch die seitlich einströmende Druckluft aus dem Magneten geblasen.
Der zur Temperierung dienende flüssige Stickstoff wird in einem thermisch-isolierten Transportbehälter (50 l) des Typs TS 50 der Siegtal Cryotherm GmbH aufbewahrt. Der Behälter hat oben eine Öffnung mit einem Kleinflansch DN 50. Für diesen Behälter wurde in der mechanischen Werkstatt ein Aufsatzstück angefertigt, dass aus einem Messingrohr besteht, in welches ein evakuierter Heber aus Edelstahl eingeführt werden kann. Die Fixierung und Abdichtung geschieht mittels einer Schraubverbindung. Von diesem Aufsatzstück geht senkrecht ein weiteres Rohr aus Messing ab, an dem ein Überdruckventil (1,5 bar) der Fa. Messer-Griesheim und ein Manometer (0-3bar) der Fa. Wika angebracht sind. Dieses Rohr wird während der Messung mit einem Kugelhahn aus Edelstahl abgesperrt. Nur bei Gefahr einer Überdruckbildung sollte er geöffnet werden. In dem Aufsatzstück sind zwei Öffnungen für die elektrischen Zuleitungen des Verdampfers. Für die Verdampfung wird die Heizspirale eines alten Föns ($R = 18\ \Omega$) verwendet. Die Fixierung an dem Aufsatzstück und die Abdichtung erfolgte mittels Silikonkleber. Die Heizspirale wird über einen Feststelltrafo mit elektrischen Strom beschickt.
Die Strecke im Probenkopf bis unterhalb des Einsatzstücks wird das kalte Gas durch einen thermisch isolierten Glasmantel geleitet, in dessen Kern sich eine Gegenheizung befindet. Diese Gegenheizung wird unter Verwendung des Temperaturreglers Oxford ITC 502 der Fa. Oxford Instruments betrieben, so dass sich in der Probe die gewünschte Temperatur einstellt.

6.8 Regulierung der Probentemperatur

Um eine exakte Temperierung zu gewährleisten, ist es erforderlich, die tatsächlich an der Probe herrschende Temperatur messen zu können. In dem ursprünglichen Probenkopf ist eine Leitung ($d_i = 0,3$ mm) vorhanden, durch die ein Thermodraht bis an die Stelle unterhalb des Bodens des Einsatzstücks geführt werden kann.

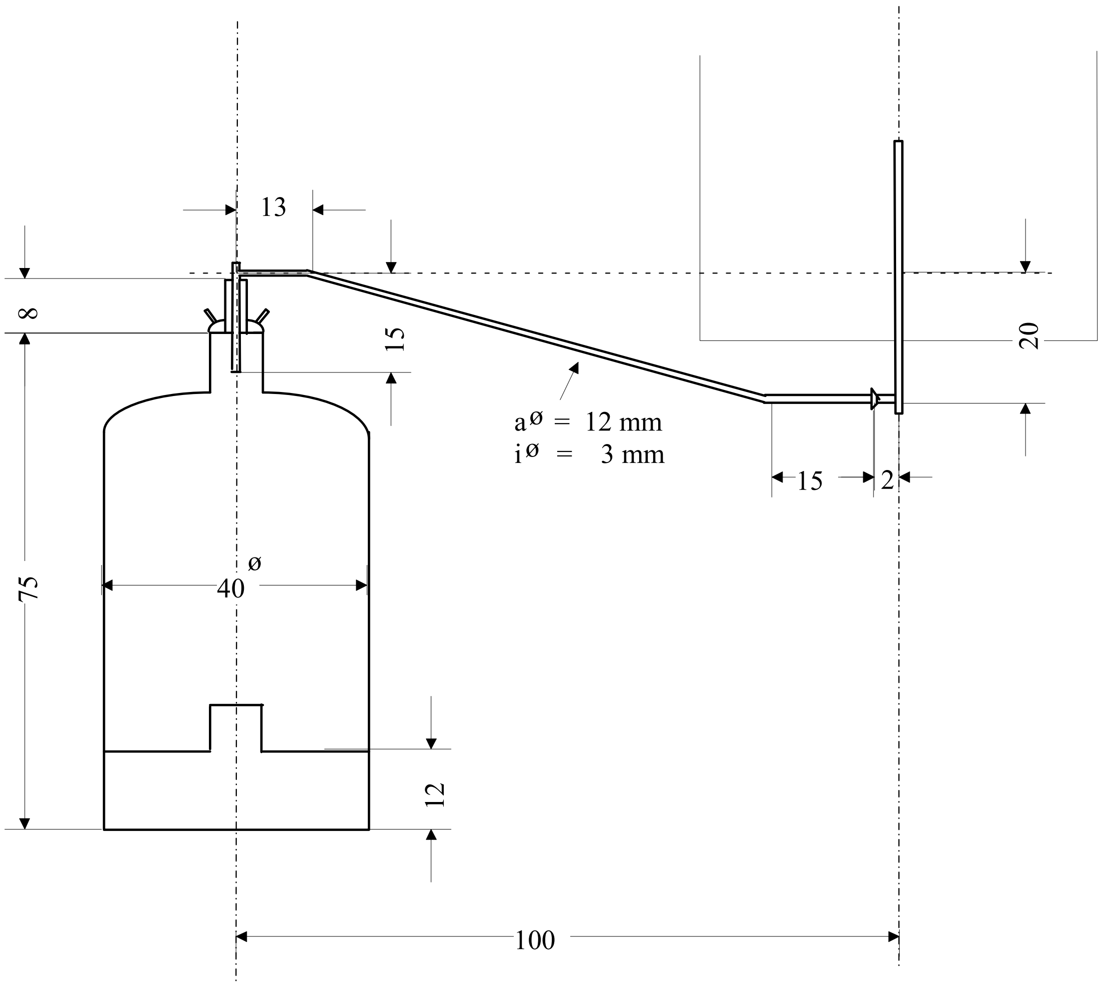


Abb. 6.8: Gasflusssystem zur Probentemperierung

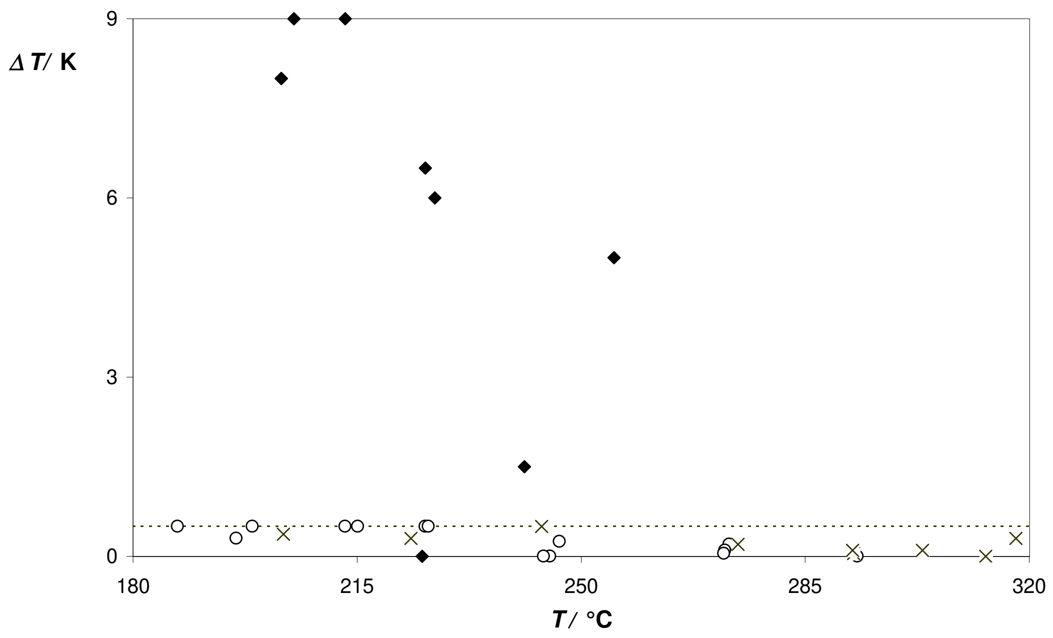


Abb. 6.9: Auftragung der Temperaturdifferenz ΔT gegen T
♦: erste Position; ∘: zweite Position; ×: Temperaturregler

Wird ein NiCr-Ni-Thermodraht ($d = 0,25$ mm) an dieser Stelle durch ein Loch im Boden des Einsatzstücks auf die Höhe der Spule gebracht, so steht die Lötstelle des Thermoelements direkt in dem kalten Stickstoffstrom. Eine bessere Lösung besteht darin, den Thermodraht von dem Glasrohr weg zu biegen, so dass die Lötstelle vor dem Fenster in der Höhe der Mitte der Probe positioniert ist. Dass diese Stelle sinnvoller ist, zeigt die Abb. 6.9. Hier ist die Differenz ΔT zwischen der tatsächlichen Probentemperatur (Thermoelement in dem leeren Probenrohr in der Spule) und der am Thermodraht im Probenkopf gemessenen Temperatur aufgetragen. Man erkennt aus der Auftragung, dass die zweite Position sehr viel genauere Werte liefert. Die Abweichung beträgt nie mehr als 0,5 K.
Eine weitere Ungenauigkeit bei der Temperaturregelung kann noch durch die Temperaturmessung des Reglers auftreten. Unter Verwendung des Präzisions-Spannungsgebers der Fa. Knick (Berlin) wird eine Kalibrierung gefunden, die in dem interessierenden Tempe-

raturbereich von 200 K $< T <$ 320 K die Temperatur möglichst exakt wiedergibt. In Abb. 6.9 ist ebenfalls die Differenz zwischen der tatsächlichen Probentemperatur und der mit dem ITC 502 gemessenen Temperatur gegen erstere aufgetragen. Wie man sieht, ist die Messung der Probentemperatur mit dem Temperaturregler ziemlich exakt möglich. Die angezeigte Temperatur ist im Temperaturberich nie mehr als 0,5 K niedriger als die tatsächliche Probentemperatur. Verwendet wird die Eichung mit den beiden Eichpunkten: ZERO: 00,00 mV gesetzt auf 76,0 K und SPAN: 13,83 mV gesetzt auf 473,1 K. Bei dem verwendeten Temperaturregler handelt es sich um einen PDI-Regler. Unter Verwendung der Temperaturkoeffizienten $k_{\mathrm{Proportional}} = 2,0\ \mathrm{mVK}^{-1}$, $k_{\mathrm{Differentiell}} = 2,0\ \mathrm{mVK}^{-1}$ und $k_{\mathrm{Integral}} = 0,0\ \mathrm{mVK}^{-1}$ kann die gewünschte Temperatur in ca. 60-90 min erreicht und dann auch konstant gehalten werden.

6.9 Probenbelegung

Die Belegung der ^{129}Xe-NMR-Proben kann dergestalt erfolgen, dass zunächst der gewünschte Druck im Probenrohr an der Adsorptionsapparatur eingestellt wird, das Probenrohr über den Young-Hahn abgesperrt und dann schließlich an einem Bindfaden in den Magneten herabgelassen wird.
Eine komfortablere Methode besteht darin, die Proben zu belegen, während sie sich bereits in der Messvorrichtung befindet. Zur Umsetzung dieser Methode wurde ein Pumpstand aus ISO-KF Kleinflanschbauteilen aufgebaut, der in Abb. 6.10 skizziert ist. Aus dem zylinderförmigen Vorratsbehälter (V=2,5 l), der mit einem Kühlfinger versehen ist, kann Xenon über das Regulierventil EVR 116 (Balzers, Liechtenstein) in den Probenbereich eingelassen werden. Das Regulierventil wird mit einem von Herrn A. Wronski gebauten Spannungsgeber betrieben und gestattet eine dosierte Zuführung. Sind alle Ventile mit Ausnahme des linken Federbalg-Eckventils (Jakob, Kleinwallstadt) verschlossen, so besteht die Verbindung zur Probe, die an einem Tecalan-Schlauch DIN 73378 (Siebe Fluid System) in den Magneten hinabgelassen werden kann. An dem einen Ende des Schlauchs ist ein Kleinflansch, an dem anderen das Gegenstück zur Kugelhülse aus Messing; so dass das Probenrohr über den Schlauch mit dem Pumpstand verbunden werden kann. Der Druck kann mit dem Druckaufnehmer MKS Baratron 122 B (MKS, USA) in Verbindung mit dem Betriebsgerät PR 4000 (MKS) beobachtet werden. Über die anderen in der Skizze dargestellten Ventile können die Verbindungen zu den Pumpen bzw. zu Kleinflanschen, über die Xenon eingefüllt werden kann, hergestellt werden.

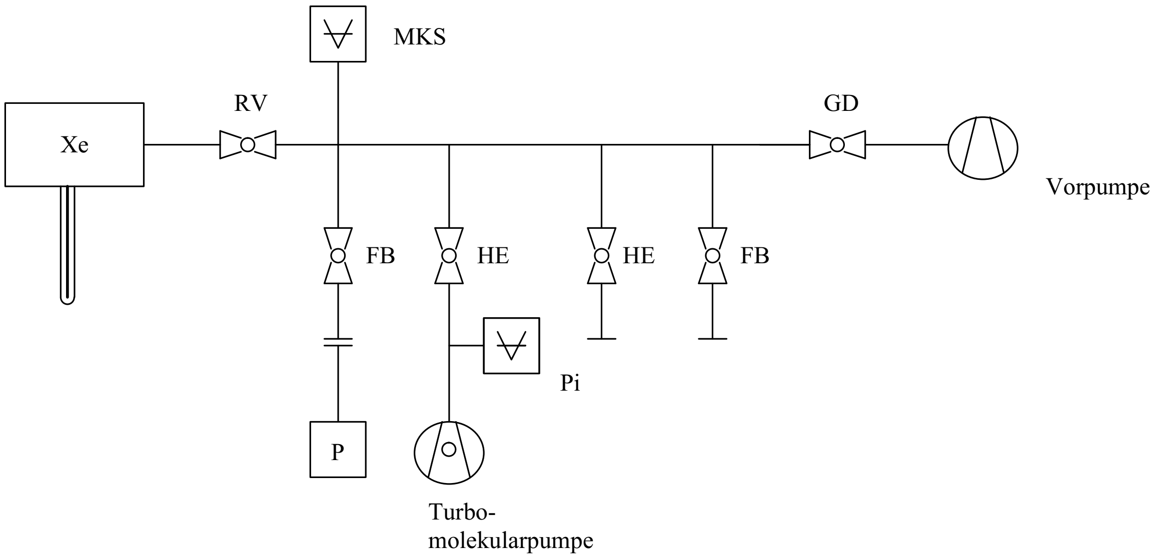


Abb. 6.10: Skizze des Pumpstands zur Probenbelegung
Xe: Xenon-Vorratsbehälter; RV: Regulierventil EVR 116; FB: Federbalg-Eckventil; MKS: Baratron 122 B; HE: balggedichtetes Hochvakuum-Eckventil (Balzers); GD: Grob-Gasdosierventil (Balzers); Pi: Pirani Kalt-Kathoden Gauge PKG 020; P: Probenrohr.

Folgendes Vorgehen hat sich als vorteilhaft erwiesen. Die Evakuierung der Probe geschieht weiterhin an der Adsorptionsapparatur, da sich die Evakuierung über den dünnen Schlauch (d_a=6 mm, d_a=3 mm) sehr langwierig gestaltet. An den Schlauch wird dann unter Stickstoff-Spülung das abgesperrte und evakuierte Probenrohr angeschlossen. Der Pumpstand wird vollständig evakuiert und mit Xenon befüllt. Wenn sich der am PR 4000 abgelesenen Druck nicht mehr ändert, kann die NMR-Messung gestartet werden. Sind genug FIDs aufgenommen, so kann der nächst niedrigere Druck durch leichtes Öffnen des EVR 116 eingestellt werden. Die Erniedrigung des Xenon-Drucks erfolgt durch Kondensieren von Xenon in die Kühlfalle.

Für die temperaturabhängigen Messungen wird die Probe zunächst in der oben beschriebenen Weise belegt, das Probenrohr wird verschlossen und abgekühlt. Ist eine angepeilte Temperatur erreicht, so wird die Messung gestartet. Die exakte Belegung N_{Xe} auf der Probe kann nur ermittelt werden, wenn das Adsorptionsmodell über den gesamten Temperaturbereich bekannt ist. Bei $T = 298$ K wird jeweils eine Belegung $N = N_{\mathrm{Xe}}$ eingestellt, die zu einer Gesamtstoffmenge $n = N \cdot n_{\mathrm{Zeolith}} + n_{\mathrm{Raum}}$ führt. Weil das Probenrohr während des Durchlaufens des Temperaturbereichs verschlossen ist, ist diese Stoffmenge konstant. Die Stoffmenge n_{Raum} kann bei Kenntnis des Totvolumens mit Hilfe des idealen Gasgesetzes bestimmt werden (Der Fehler, der darin besteht, dass das Xenon in dem Probenrohr nicht gleichmäßig die Messtemperatur T annimmt, ist dabei auch im ungünstigsten Fall nicht höher als 1 %). Die Belegung steigt mit abnehmender Temperatur je nach Fall um 1 bis 10 % . Der Grund für diesen Anstieg liegt in der zunehmenden Kondensation auf der Probe.

6.10 ^{129}Xe-NMR-Messungen

Die ^{129}Xe-NMR-Messungen wurden an einem Impuls-NMR-Spektrometer CXP 100 (Bruker, Karlsruhe) durchgeführt. Mit $\pi/2$-Pulsen (Pulsdauer: 6 μs; Repetitionszeit: 1 s) wurden die Xe-Spins angeregt. Je nach Probe und Belegung wurden 20 bis 100000 FIDs aufgenommen. Zur Bestimmung der chemischen Verschiebung gegen Xenon-Gas bei $p \to 0$ wurde eine NaY/Xe-Probe mit $\delta = 117,3$ als Sekundärstandard verwendet. Die Shimspulen wurden unter Verwendung einer wässrigen 1m $NaNO_3$-Lösung eingestellt. Die minimale Halbwertsbreite des Signals betrug für diese Probe ca. 0,2 ppm (Eisenmagnet: 4,5 ppm).

Teil IV

Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 7

Untersuchungen des Zeolithgerüsts

In der vorliegenden Arbeit werden kommerzielle Zeolithe diversen Ionenaustauschprozeduren unterworfen. Unter den hier angewendeten Bedingungen bzgl. der Temperatur und des pH-Werts bleibt das Zeolithgerüst normalerweise unbeschadet, so dass im Allgemeinen von einer Erhaltung des ursprünglichen Gerüsts ausgegangen werden kann. Dies sollte aber trotzdem im Einzelfall überprüft werden.
Eine wichtige Untersuchungsmethode ist in diesem Zusammenhang die ^{27}Al-NMR. Die isotropen chemischen Verschiebungen der ^{27}Al-NMR in Zeolithen sind in erster Linie durch die Koordinationszahl der Aluminiumatome bestimmt. Für tetraedrisch koordiniertes Aluminium AlO_4 werden chemische Verschiebungen im Bereich zwischen 50 und 80 erwartet, für das oktraedrisch koordinierte AlO_6 hingegen zwischen -10 und 20 [*Engelhardt, 1987*]. Für NaY liegt die isotrope chemische Verschiebung des Gerüstaluminiums bei $\delta = 62,8$ [*Lipmaa, 1986*], [*Petch, 1962*]. Ein Signal bei $\delta \approx 0$ hingegen weist immer auf eine Zerstörung des Zeolithgerüsts hin.
Um zu überprüfen, dass das ursprüngliche Zeolithgerüst intakt bleibt, werden alle Proben mit ^{27}Al-NMR untersucht. In den Abb. 7.1 und 7.2 sind zum Beispiel die Spektren von rehydratisiertem BaY(70) bzw. AgY(75)O angeführt. Die beobachteten chemischen Verschiebungen liegen bei $\delta = 59,7$ im ersten und bei $\delta = 60,2$ im zweiten Fall. Das Zeolithgerüst ist offensichtlich in beiden Fällen intakt geblieben.
Einzige Ausnahme bilden die festkörperausgetauschten Proben CoYSE(x). In ihren Spektren erscheint neben dem Signal bei $\delta = 60$ für tetraedrisches Gerüstaluminium auch ein Signal bei $\delta = 0$, welches oktaedrischem Aluminium zugeordnet wird. Dies kann nur bei einer Zerstörung des Gerüsts entstanden sein. Das Signalverhältnis von tetraedrischem zu oktaedrischem Aluminium beträgt in allen Fällen etwa 3:1, was einer Zerstörung von 25 % entspricht. Als Beispiel ist in Abb. 7.3 das Spektrum des CoYSE(14) dargestellt.

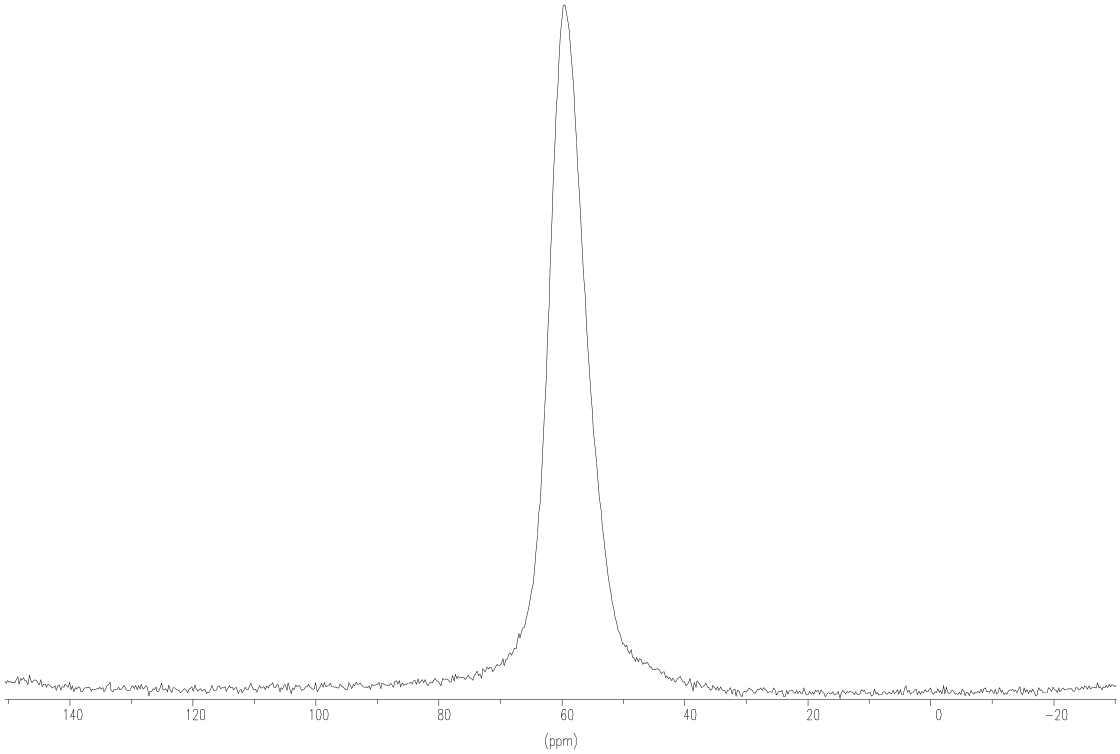


Abb. 7.1: ^{27}Al-NMR-Spektrum von BaY(70)

Diese Beobachtung ist nicht überraschend, da es sich bei den Proben CoYSE(x) um teilweise ionenausgetauschte HY-Zeolithe handelt [1]. Wie sich im Rahmen anderer Untersuchungen gezeigt hat, verhält sich die Ausgangssubstanz HY gegen eine Rehydratisierung instabil [*Fyfe, 1983*]. Im Falle der hier durchgeführten ^{27}Al-NMR-NMR-Untersuchungen wurden rehydratisierte Proben vermessen, da Proben im dehydratisierten Zustand wegen der zu großen Linienbreite der Signale nicht vernünftig untersucht werden können. Entscheidend für die weiteren Ausführungen sind aber nicht die Proben im rehydratisierten, sondern die im dehydratisierten Zustand. Denn alle Untersuchungen (Adsorptions- und NMR-Messungen) finden in diesem Zustand statt.

[1]Bei T=673 K hat sich im Zeolithen NH_4^+ vollständig zu H^+ umgesetzt.

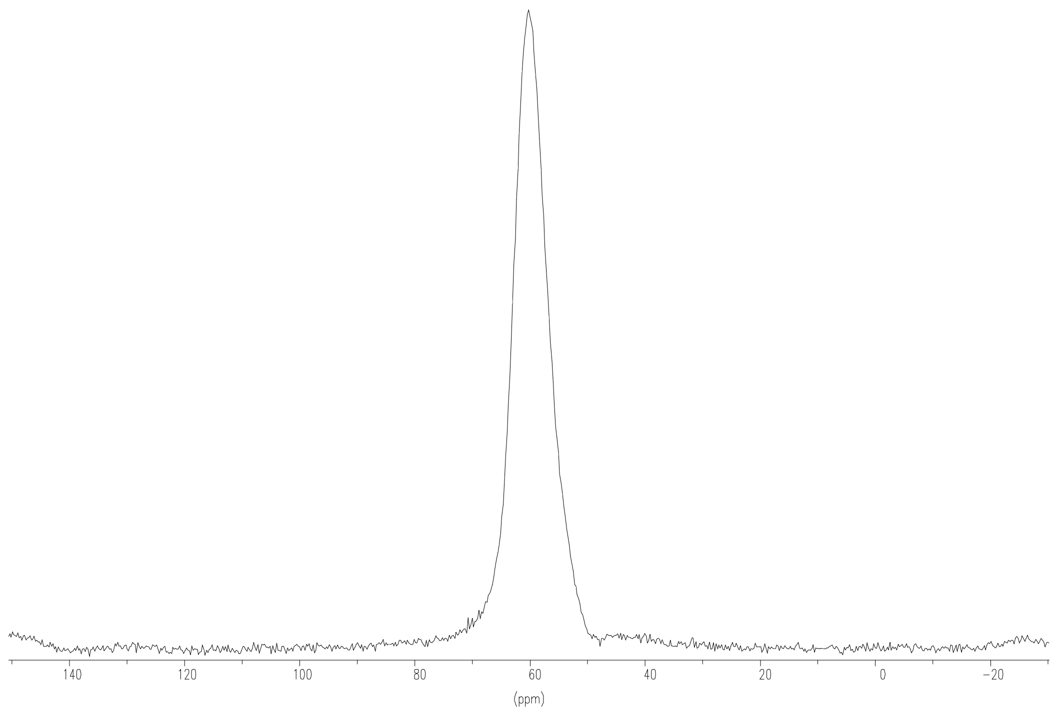


Abb. 7.2: ^{27}Al-NMR-Spektrum von AgY(75)

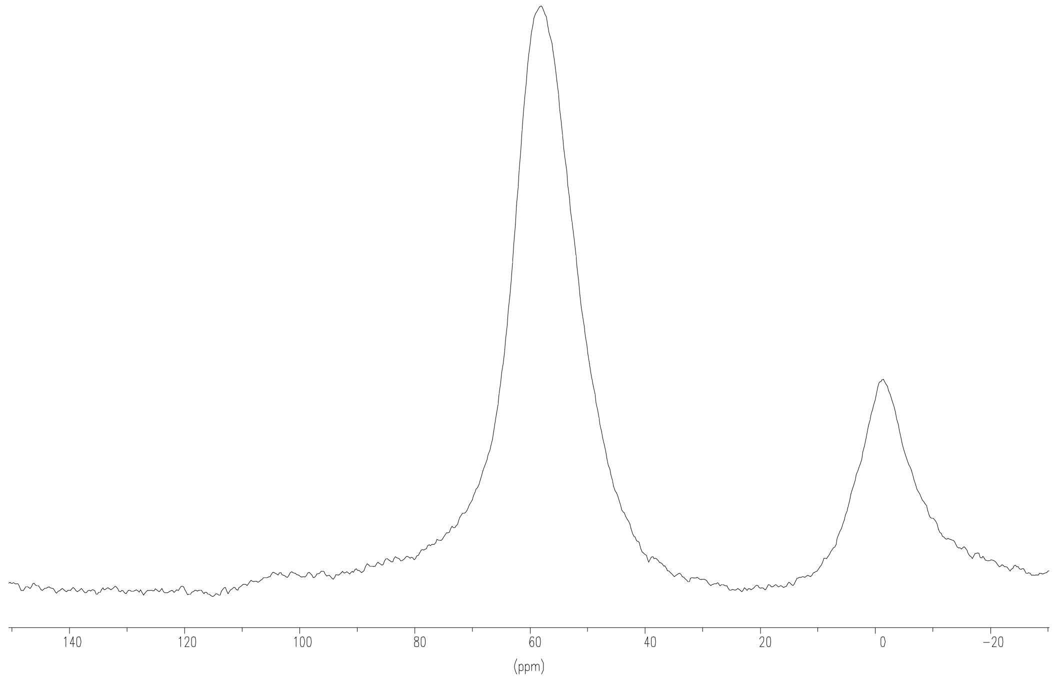


Abb. 7.3: ^{27}Al-NMR-Spektrum von CoYSE(14)

Um die Frage zu klären, ob die Zerstörungen schon bei der Dehydratisierung oder erst bei der Rehydratisierung auftreten, wird für die verschiedenen CoYSE(x)-Proben das Porenvolumen bestimmt. Dieses erhält man durch Messung der Adsorptionsisothermen von N_2 bei T =77,4 K. Nach der Gurvitch-Regel gilt für das Porenvolumen

$$V_\mathrm{P} = \frac{n^\mathrm{sat} M}{\rho_l}$$

wobei n^sat die adsorbierte Stoffmenge in der Sättigung, M die molare Masse des Adsorptivs und ρ_l die Dichte des Adsorptivs im flüssigen Aggregatzustand ist. Die Adsorptionsisothermen sind in der Abb. 7.4 aufgetragen. Die spezifischen Porenvolumina (bezogen auf die Masse des dehydratisierten Zeolithen) der verschiedenen Proben CoYSE(x) liegen alle bei ca. 0,37 cm^3g^{-1} (HY: 0,38 cm^3g^{-1}). Zerstörungen des Zeolithgerüsts hingegen sind mit starken Rückgängen des Porenvolumens verbunden [*Seidel,1998*].

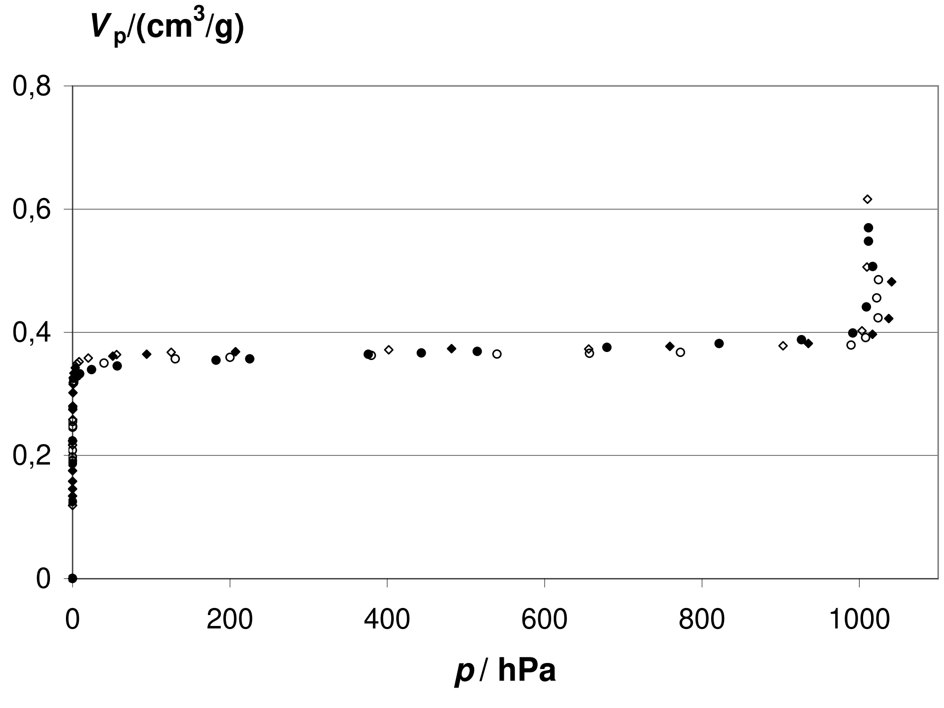


Abb. 7.4: N_2-Adsorptionsisotherme bei 77,4 an CoYSE(x)
♦: x=5; ◊: x=14; •: x=31; ○: x=50.

Um die These zu prüfen, dass die im ^{27}Al-Spektrum beobachtete Zerstörung auf die anschließende Rehydratisierung zurück geführt werden kann, wird am Zeolithen CoYSE(30) eine Belegung mit H_2O durchgeführt. Die nach anschließender Dehydratisierung gemessene Adsorptionsisotherme ist in Abb. 7.5 aufgetragen. Man erkennt einen deutlichen Rückgang des Porenvolumens auf ca. 80 % des ursprünglichen. Hieraus kann man den Schluss ziehen, dass die Adsorptions- und NMR-Messungen an intakten Proben durchgeführt wurden. Die beobachteten Zerstörungen sind erst bei der anschließenden Rehydratisierung aufgetreten.

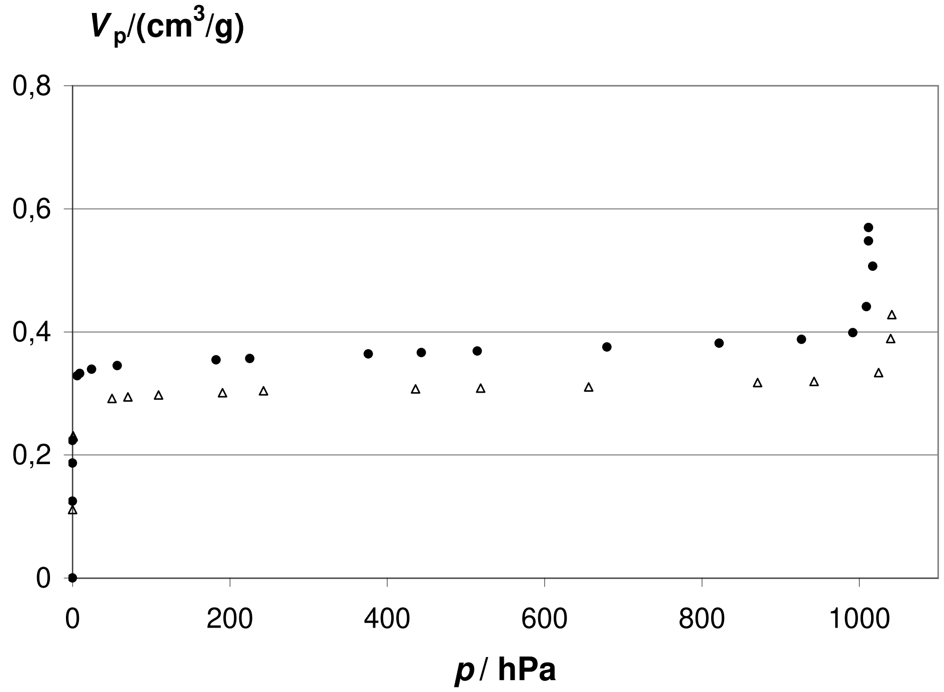


Abb. 7.5: N_2-Adsorptionsisotherme bei 77,4 an CoYSE(x) •: x=31, △: x=31 nach Hydratisierung

Eine Möglichkeit der Überprüfung der Kristallinität besteht in der Messung der Röntgenstreuung (XRD). Abb. 7.6 zeigt die XRD-Spektren einiger ausgewählter Proben. In keinem Fall werden signifikante Kristallinitätsverluste beobachtet. Die beobachteten scharfen Reflexe entsprechen den für natürlichen Faujasität bekannten [*Baur, 1964*], wobei allerdings die Reihenfolge in der Intensität nicht für alle Proben gleich ist. Da der Festkörperaustausch zu CoYSE nicht vollständig verlief (s. Abschnitt 5.4) ist die Beobachtung wichtig, dass im Fall des CoYSE(31) keine Fremdphasen detektiert werden. Für $CoCl_2$ charakteristische Reflexe [*Post,1978*] werden nicht beobachtet, was bedeutet, dass ausserhalb des Zeolithgerüsts kein unreagiertes Salz vorliegt.

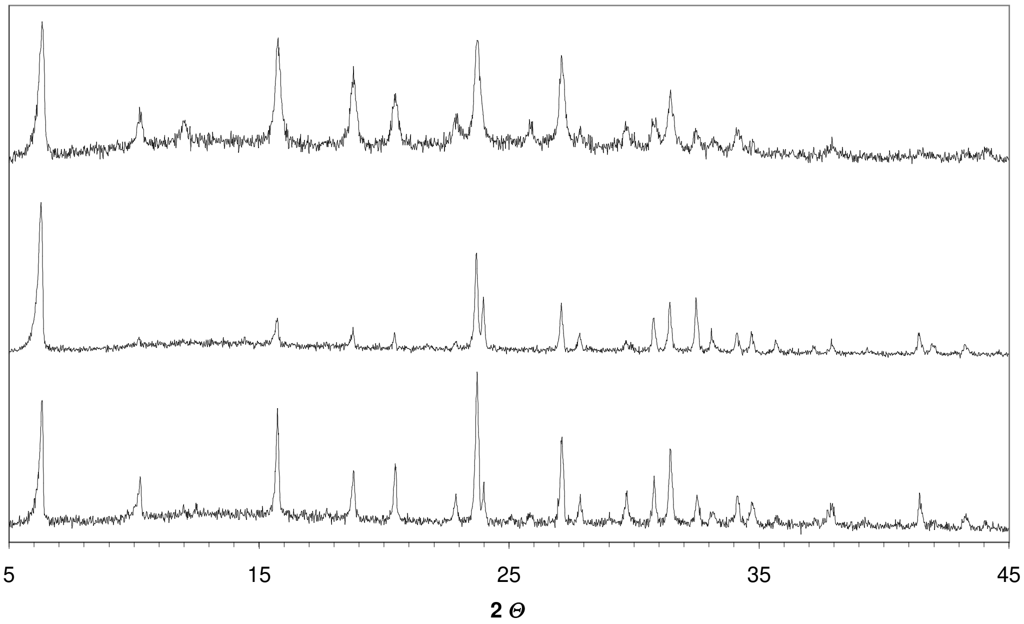


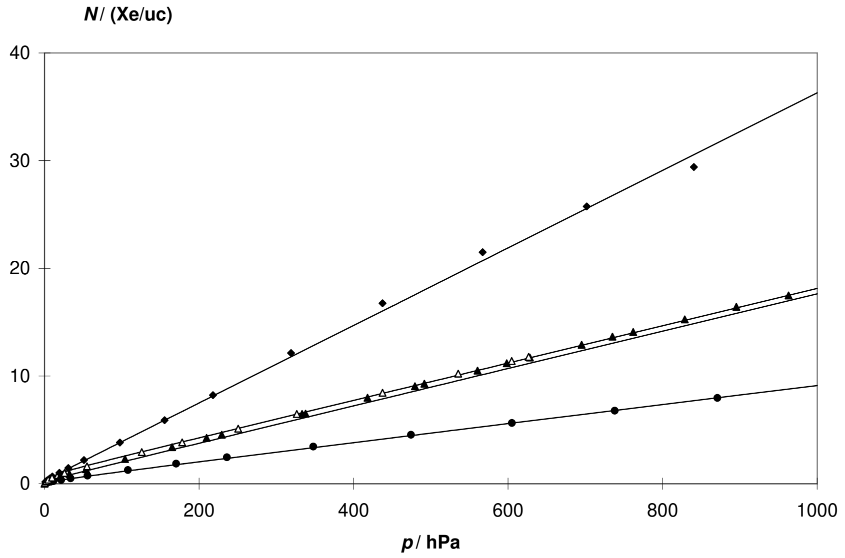
Abb. 7.6: XRD-Spektren von BaY(70) (unten), AgY(75) (Mitte) und CoYSE(31) (oben)

Kapitel 8

Untersuchungen an Zeolithen CoY

8.1 Untersuchungen an CoYAQ

Abb. 8.1 zeigt die Xenon-Adsorptionsisothermen der beiden Proben CoYAQ(07) und CoYAQ(10), die durch konventionellen Flüssigaustausch hergestellt wurden. Diejenige mit niedrigerem Austauschgrad wurde bei 273, 298 und 325 K gemessen, die mit höherem Austauschgrad nur bei 298 K. Die Isothermen erscheinen auf den ersten Blick (oberer Teil von Abb. 8.1) linear. Wie erwartet, nimmt die Xenon-Konzentration in CoYAQ(07) bei jedem beliebigen Druck mit abnehmender Temperatur zu. Bei T =298 K liegt die Isotherme von CoYAQ(10) ein wenig über der von CoYAQ(07).
Bei Betrachtung des Ausschnitts bis p=120 hPa (unterer Teil von Abb. 8.1) fällt auf, dass die Isothermen nicht, wie in der Literatur [*Liu, 1994*] [*Bonardet, 1995*] berichtet, rein linear sind, sondern im Niedrigdruckbereich eine konkave Krümmung aufweisen. Die Krümmung ist dabei für die höher ausgetauschte Probe stärker ausgeprägt. Diese Beobachtung führt zu der Annahme, dass die Krümmung auf stärker adsorbierende Co^{2+}-Kationen im Superkäfig zurückgeführt werden kann. Da der Effekt nicht sehr groß ist, nimmt es nicht Wunder, dass er bisher übersehen wurde (s. oberer Teil der Abb. 8.1). Mit dem Ziel, einen größeren Effekt des Austauschgrads zu beobachten, werden auch die CO-Isothermen an CoYAQ(x) gemessen. Die Ergebnisse sind in der Abb. 8.2 aufgetragen. Die Abbildung zeigt die CO-Adsorptionsisotherme von CoYAQ(10) bei 298 K und die CO-Adsorptionsisothermen von CoYAQ(07) bei 273, 298 und 325 K. Man beobachtet im Prinzip das gleiche Verhalten wie bei der Adsorption mit Xenon,



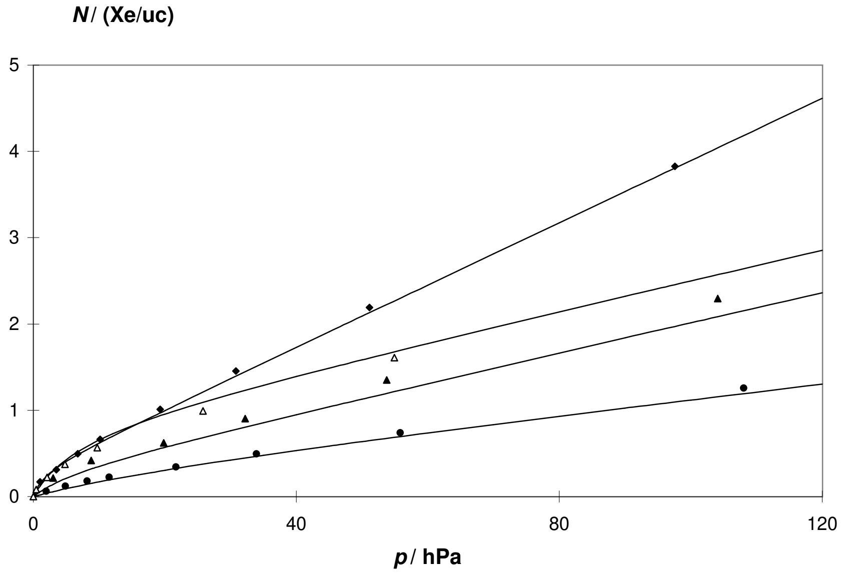


Abb. 8.1: Xenon-Adsorption an CoYAQ(x) bei verschiedenen Temperaturen.
Unten: Ausschnitt bis 120 hPa. x=07: ⧫(273 K), ▲(298 K), •(325 K). x=10: △(298 K).
Die durchgezogenene Linien sind Anpassungskurven gem. Gl. (8.1).

nämlich starke Adsorption im Anfangsbereich, die dann übergeht in einen linearen Bereich der schwächeren Adsorption. Nur ist in diesem Fall die spezifische Adsorption im Anfangsbereich viel stärker ausgeprägt, was man daran sieht, dass bei 298 K die CO-Isotherme von CoYAQ(10) deutlich über der von CoYAQ(07) liegt. Wie erwartet, nimmt für CoYAQ(07) die CO-Konzentration bei jedem Druck mit abnehmender Temperatur zu.

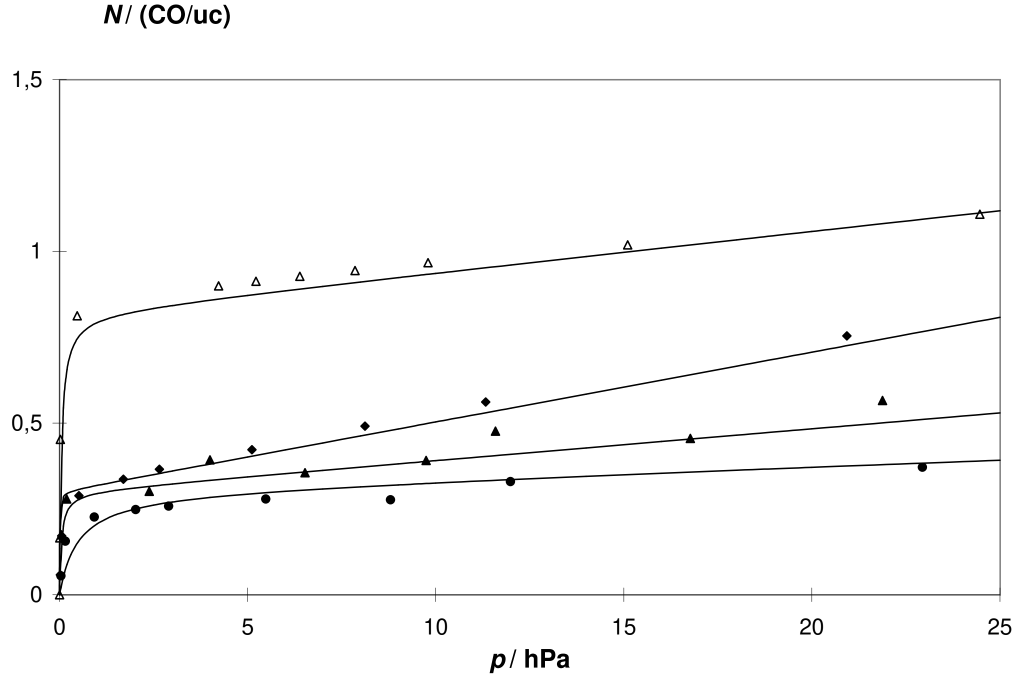


Abb. 8.2: CO-Adsorption an CoYAQ(x) bei verschiedenen Temperaturen. x=07: ⧫(273 K), ▲(298 K), •(325 K). x=10: △(298 K). Die durchgezogenene Linien sind Anpassungskurven gem. Gl. (8.1).

Der steile Anstieg im Niedrigdruckbereich der CO-Isothermen wurde schon von [*Egerton, 1973*] beobachtet und auf Adsorption an Co^{2+}-Plätzen im Superkäfig zurückgeführt.
Zum Zwecke der weitergehenden Analyse wird angenommen, dass diese spezifische Adsorption sowohl durch Xenon als auch durch CO mit Hilfe eines Langmuir-Ansatzes beschrieben werden kann. Die Anzahl n_1 der Zentren muss dabei bei gleichem Austauschgrad für beide Adsorptive gleich sein. Die unspezifische Adsorption auf die Wandregion des Zeolithen wird jeweils mit einem Henry-Ansatz wiedergegeben. Diese Art der Formulie-

rung entspricht der Vorgehensweise bei Zeolithen vom Typ ZnY [*Boddenberg, 1994*] und CdY [*Boddenberg, 1995*]. Der Henry-Ansatz kann als Beschreibung einer nichtlokalisierten Adsorption wie auch als Anfangsbereich einer lokalisierten Adsorption (z.B. Langmuir, Fowler-Guggenheim) interpretiert werden. Da das Augenmerk hier aber auf der spezifischen Adsorption an Co^{2+}-Plätzen liegt, braucht an dieser Stelle auf diese Problematik nicht näher eingegangen zu werden. Man erhält somit

$$N = N_1 + N_2 = \frac{n_1 k_1 p}{1 + k_1 p} + K_2 p \tag{8.1}$$

Die durchgezogenen Linien in den Abb. 8.1 bis 8.2 sind Anpassungskurven, die mit Hilfe dieses Modells erhalten wurden. Es wurden die in Tabelle 8.1 aufgelisteten platzspezifischen Parameter verwendet.

Tabelle 8.1: Platzspezifische Parameter für die Adsorption von Xe und CO in CoYAQ

Parameter	Xe	CO
k_{01}/hPa^{-1}	$1,41 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
q_1/kJmol^{-1}	40,0	57,0
$K_{02}/\text{hPa}^{-1}\text{uc}^{-1}$	$5,10 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$
Q_2/kJmol^{-1}	20,2	21,9

Als Platzkonzentrationen für Co^{2+} im Superkäfig wurden erhalten $n_1 = 0,3\ \text{uc}^{-1}$ für CoYAQ(7) und $n_1 = 0,82\ \text{uc}^{-1}$ für CoYAQ(10), was überraschend viel ist, wenn man bedenkt, dass z.B. in CoYAQ(80) mittels der CO-Adsorption auch nur ca. 1,1 Plätze pro Elementarzelle gefunden wurden [*Egerton, 1973*]. Doch wo befinden sich diese Plätze? Aus einer XRD-Untersuchung an dehydratisiertem CoY [*Gallezot, 1974*] sind als Plätze für Co^{2+} die kristallographischen Positionen S I (11,3 uc^{-1}) und S I' (2,3 uc^{-1}) identifiziert worden. Beides sind Plätze, die sich nicht im Superkäfig befinden, und somit keine Auswirkungen auf die Adsorptionseigenschaften haben sollten. In teilweise hydratisierten CoX-Zeolithen [*Bae, 1999*] hingegen konnten als Plätze für Co^{2+} S I', S II und S III' (ein Platz in der Nähe von S III im Superkäfig) bestimmt werden, wobei S II die bevorzugte Position ist. Daraus wird der Schluss gezogen, dass sich während der Dehydratisierungs-Prozedur Kationen von den Plätzen S II auf die Plätze S I bewegen. Eine Interpretation, die auch durch Beobachtungen mit Hilfe spektroskopischer Messungen [*Verberckmoes,1998*] bestätigt wird. Möglicherweise ist dieser Prozess nicht ganz vollständig, und

auch im dehydratisierten Zustand liegen noch Plätze im Superkäfig (wahrscheinlich auf S II) vor. Dies würde jedenfalls die Beobachtungen aus den Adsorptionsuntersuchungen erklären. Denn auf Grund der niedrigen Konzentration der betreffenden Kationen ist nicht auszuschließen, dass sie bei der XRD-Untersuchung [*Gallezot, 1974*] übersehen wurden. So wurden im Rahmen einer DRS-Untersuchung an dehydratisiertem CoY auch Co^{2+}-Kationen auf S II gefunden, während IR-Untersuchungen an dehydratisierten CoY [*Baker, 1985*][*Ozin, 1985*] unter der Annahme von Co^{2+}-Kationen auf S III' interpretiert wurden.
Für beide Adsorptive sind, wie erwartet, die Desorptionsenergien an den spezifischen Plätzen (q_1) größer als an den unspezifischen Plätzen (Q_2). Für CO liegt die Desorptionsenergie q_1 im Bereich der Chemisorption (> 50 kJmol^{-1}), was mit der hohen Affinität des CO zu dem Übergangsmetallkation Co^{2+} begründet werden kann. Die Werte von Q_2 liegen für beide Adsorptive bei ca. 20 kJmol^{-1} , was auch den Erfahrungen mit diesem Adsorptionstyp entspricht (vgl. [*Watermann, 1993*] [*Boddenberg, 1994*]).
Beide Proben wurden auch bezüglich der ^{129}Xe-NMR untersucht. Für die Probe mit dem höheren Austauschgrad CoYAQ(10) konnten keine sinnvollen Ergebnisse erhalten werden. Der Grund liegt in dem massiven Anstieg der Halbwertsbreiten mit zunehmender Anzahl paramagnetischer Kationen im Kontakt zu Xenon. So konnte auch von [*Bonardet, 1995*] nur die Probe CoYAQ(15) und nicht mehr die Probe CoYAQ(35) vermessen werden. Bemerkenswert ist allerdings, dass von [*Liu, 1994*] Spektren für Proben bis CoYAQ(57) gemessen wurden. In Abb. 8.3 ist das Ergebnis für CoYAQ(07) im Vergleich zur Ausgangssubstanz NaY dargestellt. Der Verlauf der chemischen Verschiebung ist konvex gekrümmt und nimmt mit zunehmender Belegung ab. Da die Halbwertsbreiten im Bereich niedriger Belegungen gewaltig zunehmen, ist es sehr schwierig dort zu messen. Von [*Bonardet, 1995*] wird noch bei Halbwertsbreiten bis zu 70 ppm gemessen. Im Fall der Probe CoYAQ(07) wurde das letzte Signal bei einer Halbwertsbreite von 50 ppm aufgenommen.
Nimmt man das Adsorptionsmodell für Xe an CoYAQ(07) als Grundlage, so erhält man die Anpassungskurven in Abb. 8.3 mit dem Ansatz

$$\delta = \frac{1}{N}(N_1\delta_1 + N_2\delta_2) + FN \tag{8.2}$$

Dieser Ansatz entspricht der Gl. (4.4) und wurde in Abschnitt 4.3 ausführlich erläutert. Grundgedanke ist, dass die gemessene chemisch Verschiebung δ das gewichtete Mittel der lokalen chemischen Verschiebungen δ_1 und δ_2 ist. Die Wichtungsfaktoren $\frac{N_1}{N}$ und $\frac{N_2}{N}$ werden mittels Gleichung (8.1) unter Verwendung der Parameter aus Tabelle 8.1 erhalten.

Die lokale chemische Verschiebung $\delta_2 = 58$ für unspezifische Adsorption und der Wechselwirkungsfaktor $F = 1,84$ uc im Y-Zeolith sind bekannt [*Boddenberg, 1994*]. Für Co^{2+} im Superkäfig wird als lokale chemische Verschiebung $\delta_1 = 6400$ gefunden. Die durchgezogene Kurve in Abb. 8.3 wurde unter Verwendung dieser Werte berechnet.

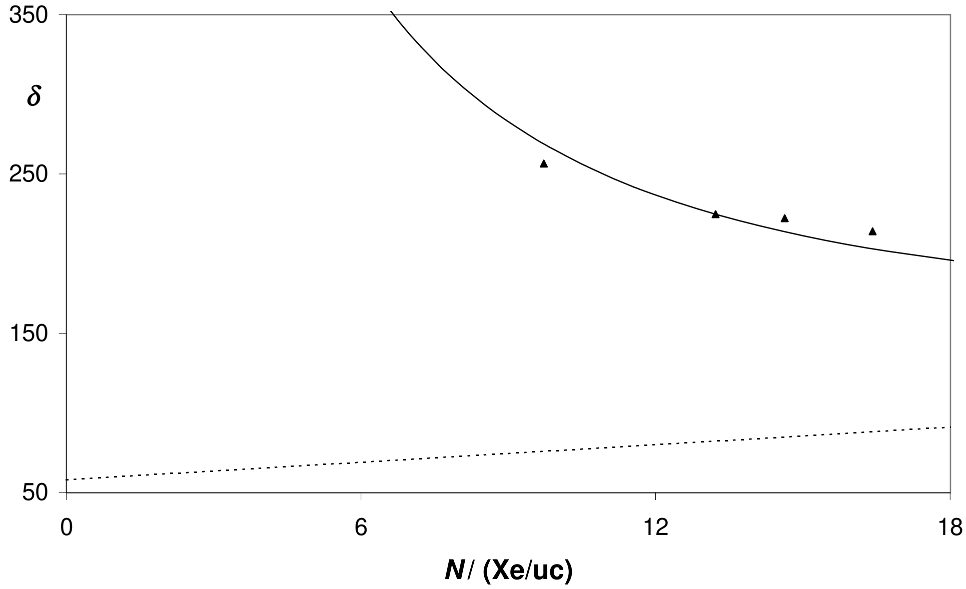


Abb. 8.3: ^{129}Xe-NMR in CoYAQ(07) bei T=298 K.
Die durchgezogene Linie ist eine Anpassungskurve gem. Gl. (8.2).
Zum Vergleich: NaY $(\cdots)$

Da es schon bei sehr geringen Co^{2+}-Konzentrationen zu einer erheblichen Linienverbreitungen kommt, und der eigentlich interessante Bereich bei niedrigen Belegungen experimentell äußerst schwierig zugänglich ist, scheint die Methode der ^{129}Xe-NMR aber wenig geeignet zur Bestimmung der Co^{2+}-Konzentrationen. Offenbar ist es sinnvoller, sich für diese Fragestellung auf Adsorptionsmessungen zu beschränken. Der extrem hohe Wert δ_1 für die lokale chemische Verschiebung von Xenon im Kontakt zu einem paramagnetischen Zentrum scheint plausibel, dennoch kann er wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten nur als Schätzung angesehen werden. Da die Konzentrationen von Co^{2+}-Kationen im Superkäfig die extremen Linienbreiten verursachen, ist der Versuch unternommen worden, diese Zentren im Rahmen eines Koadsorptionsexperimentes zu blockieren. Die

Koadsorptions-Problematik wird bei [*Sprang, 1995*] am Beispiel des CdY ausführlich erörtert. Im Gegensatz zu dem dort diskutierten Fall liegen hier die Adsorptionskonstanten von CO und Xe um zwei statt nur um eine Größenordnung auseinander. Die Situation hier entspricht eher der für ZnY [*Boddenberg, 1994*], d.h. bei einer ausreichenden Belegung mit CO sind die spezifischen Zentren für Xenon blockiert. Die Probe CoYAQ(10) wird im Koadsorptions-Experiment zunächst bei p_{CO}=3,6 hPa mit CO belegt. Die entsprechende Belegung beträgt $N_{CO} = 0,82$ uc^{-1} (aus Gl. (8.1) berechnet), so dass alle Co^{2+}-Zentren im Superkäfig für Xenon blockiert sind.

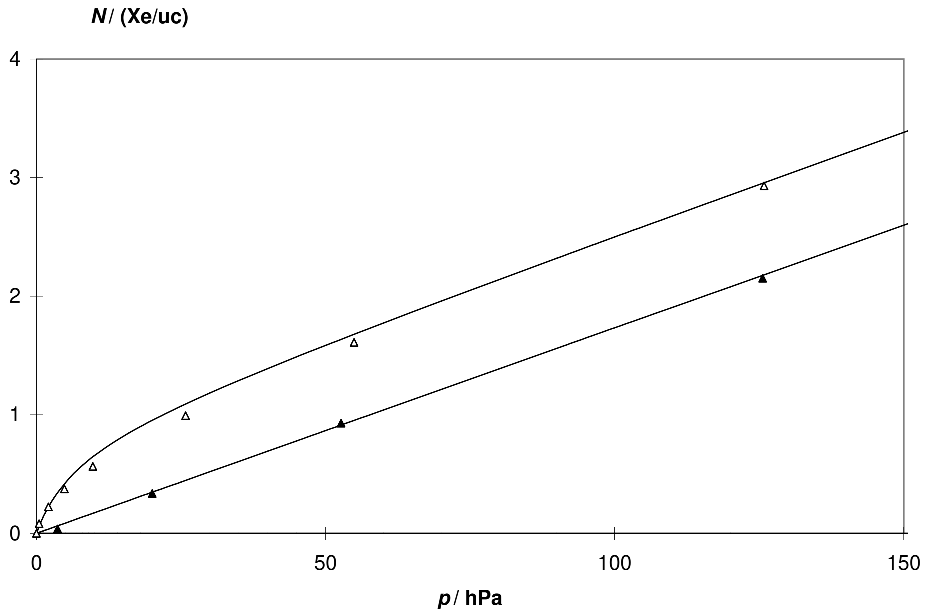


Abb. 8.4: Xenon-Adsorption an CoYAQ(10) bei T=298 K
▲: mit Vorbelegung CO (p_{CO}=3,6 hPa); △: ohne Vorbelegung. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven gem. Gl. (8.1)

In Abb. 8.4 sind die Adsorption-Isothermen von Xenon in CoYAQ(10) sowohl mit als auch ohne Vorbelegung aufgetragen. Im Gegensatz zu der Probe ohne Vorbelegung weist die Probe mit Vorbelegung bzgl. ihrer Xenon-Adsorptionstherme keine Krümmung im Anfangsbereich mehr auf. Die gewünschte Blockade der Co^{2+}-Zentren ist offensichtlich erreicht worden. In Abb. 8.5 ist die chemische Verschiebung der Probe CoYAQ(10) mit

Vorbelegung bei $T = 298$ K in Abhängigkeit von der Belegung aufgetragen.

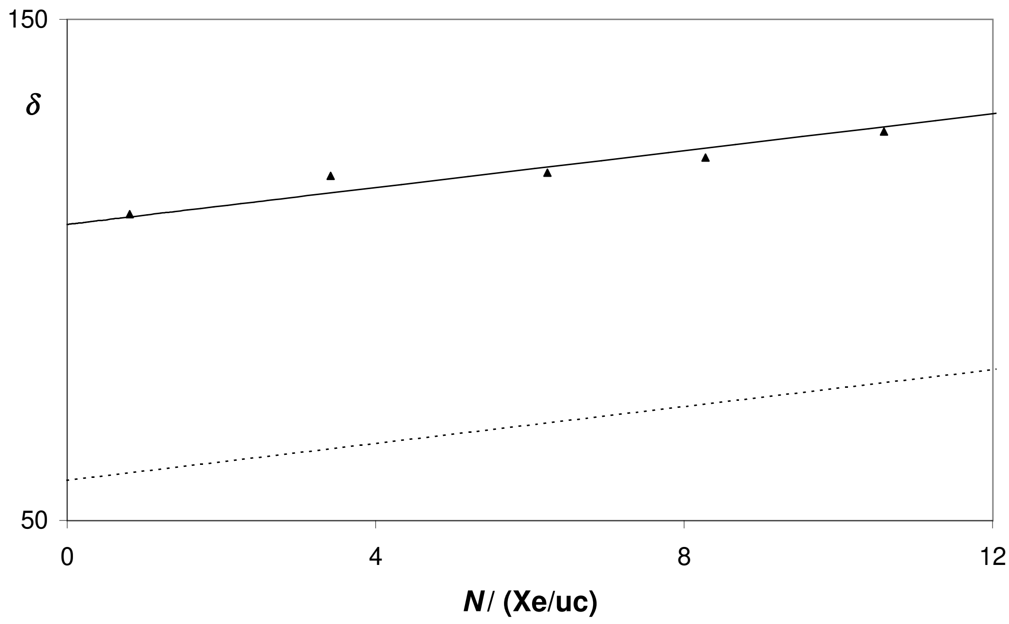


Abb. 8.5: ^{129}Xe-NMR in CoYAQ(10) mit Vorbelegung bei T=298 K.
Die durchgezogene Linie ist eine Anpassungskurve gem. Gl. (8.2).
Zum Vergleich: NaY $(\cdots)$

Der Abfall der chemischen Verschiebung bei niedriger Belegung (s. Abb. 8.3) ist nicht mehr zu beobachten, der Verlauf ist nun linear. Die Halbwertsbreiten sind zwar immer noch relativ hoch (20 ppm) aber über den gesamten Bereich nahezu konstant. Interessant ist auch, dass die Steigung der Geraden dem Wert von $F = 1,84$ uc entspricht, der Achsenabschnitt aber wesentlich über dem von NaY liegt. Beachtet man, dass die Xe-CO-Wechselwirkung für einen solchen Effekt nicht verantwotlich sein kann [*Sprang, 1995*], so muss man feststellen, dass offensichtlich die mit CO blockierten Plätze für den Wert $\delta_0 = 108$ verantwortlich sind. Die durch CO blockierten Co^{2+}-Zentren können offenbar durch Xe-Adsorption (s. Abb. 8.4) nicht detektiert werden, zeigen aber bezüglich der ^{129}Xe-NMR im Vergleich zu NaY bei gleicher Steigung einen erhöhten Achsenabschnitt. In den nächsten Abschnitten dieses Kapitels wird sich zeigen, dass dieses ungewönliche Verhalten auch für die Zeolithe CoYSE beobachtet werden kann.

8.2 Xenon-Adsorption an CoYSE

Die Adsorption von Xenon an festkörperausgetauschten Zeolithen CoYSE wurde über einen weiten Temperaturbereich von T=195 K bis T=298 K untersucht. Das Ergebnis für CoYSE(14) ist in Abb. 8.6a aufgetragen.

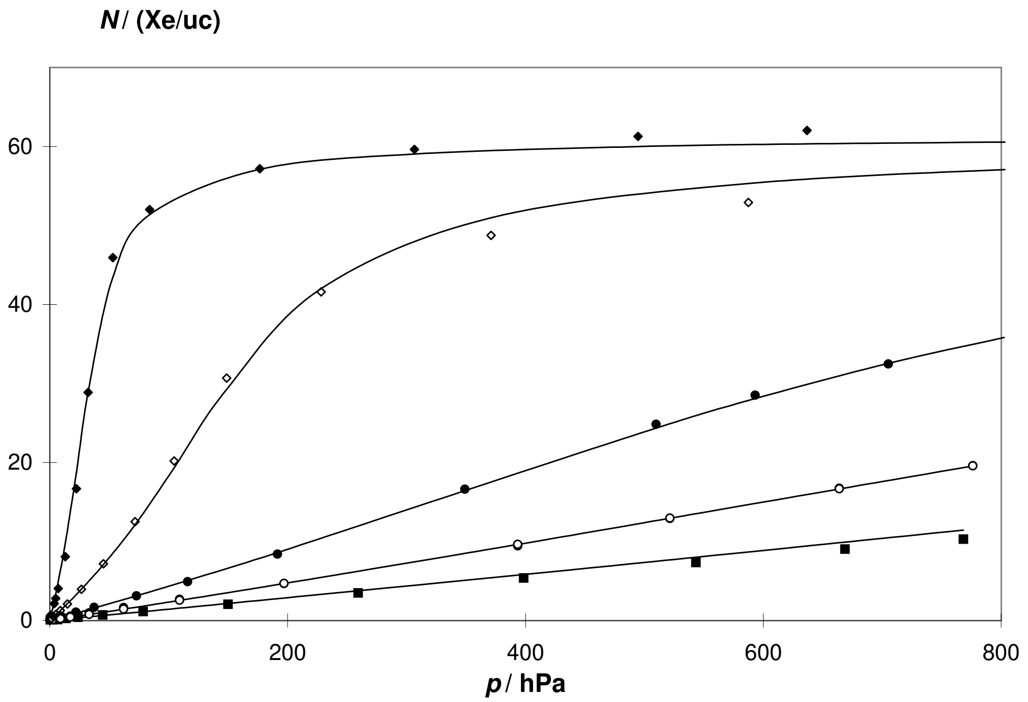


Abb. 8.6a: Xe-Adsorption an CoYSE(14)
⧫: 195 K; ◊: 223 K; •: 253 K; ◦: 273 K; ■: 298 K. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven gem. Gl.(8.3).

Bei jedem beliebigen Druck nimmt die Xenon-Konzentration mit abnehmender Temperatur zu. Während die Adsorptionsisothermen für die beiden höchsten Temperaturen (T=298 K und T=273 K) in guter Näherung linear verlaufen (Die Isotherme für 298 K stimmt mit der der Ausgangssubstanz HY [*Seidel, 1996*] bei dieser Temperatur überein), so ist für die tieferen Temperaturen ein S-förmiger Verlauf zu beobachten. Die Isothermen sind zunächst konvex gekrümmt, gehen durch einen Wendepunkt und nähern sich dann konkav gekrümmt der Sättigung.

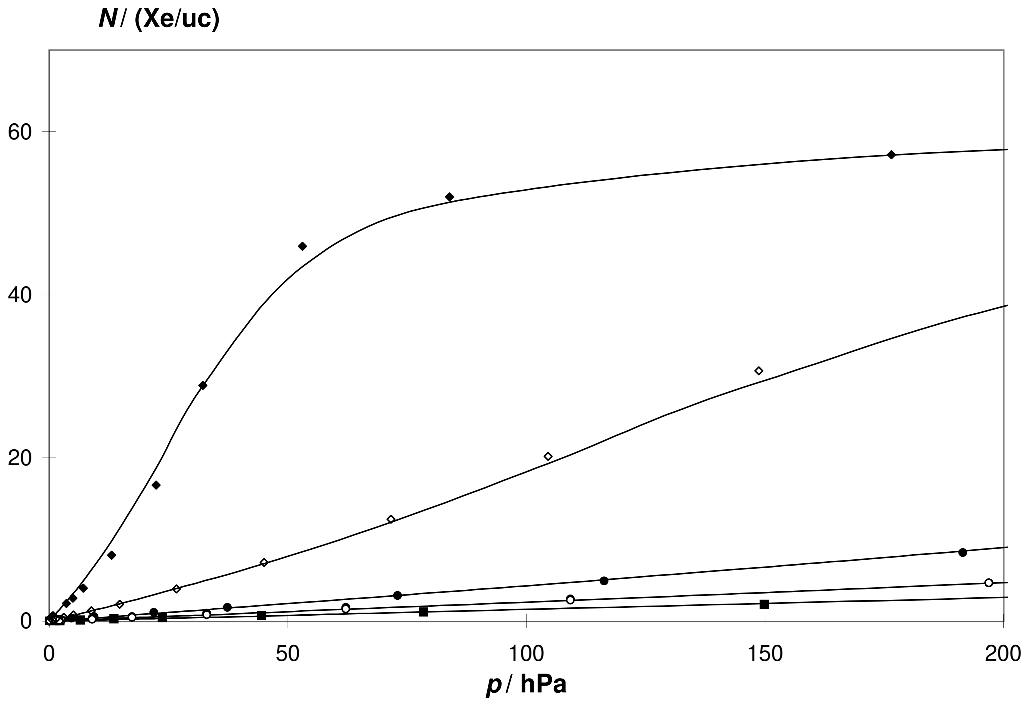


Abb. 8.6b: Xe-Adsorption an CoYSE(14) bis p =200 hPa
⧫: 195 K; ◊: 223 K; •: 253 K; ◦: 273 K; ■: 298 K. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven gem. Gl.(8.3).

Könnte die lineare Isotherme bei T=298 K noch mit einem Henry-Ansatz beschrieben werden, so wie er für unspezifische Adsorption üblich ist (s. Abschnitt 8.1), so verlangt der Übergang zu niedrigeren Temperaturen nach einer anderen modellmäßigen Beschreibung. Ein Ansatz nach Langmuir könnte zwar eine Adsorptionstherme mit Sättigungsverhalten beschreiben, zur Wiedergabe des S-förmigen Verlaufs ist er aber nicht anwendbar. Geeignet hierfür ist hingegen das Adsorptionsmodell nach Fowler-Guggenheim (s.Gl. (2.4)). In diesem Modell wird die Langmuirkonstante k auch durch einen Term bestimmt, der die Wirkung von bereits adsorbiertem Xenon berücksichtigt. Man erhält

$$N = \frac{nk'p}{1+k'p} \quad \text{mit} \quad k' = k\exp(\frac{-2N\omega}{nRT}) \tag{8.3}$$

Die in Abb. 8.6a eingetragenen Kurven sind Anpassungen an die Messwerte mit Hilfe der obigen Gleichung und unter Verwendung der Parameter $n = 61,5$ uc^{-1} und $\omega = -1,72$ kJmol^{-1} für alle Temperaturen. Die verwendeten Adsorptionskonstanten sind in Tabelle 8.2 enthalten.

Tabelle 8.2: Adsorptionskonstanten der Xenon-Adsorption an CoYSE(14)

T/K	k/hPa^{-1}
194,5	0,01030
223,2	0,00226
253,2	0,00068
273,2	0,00037
298,2	0,00023

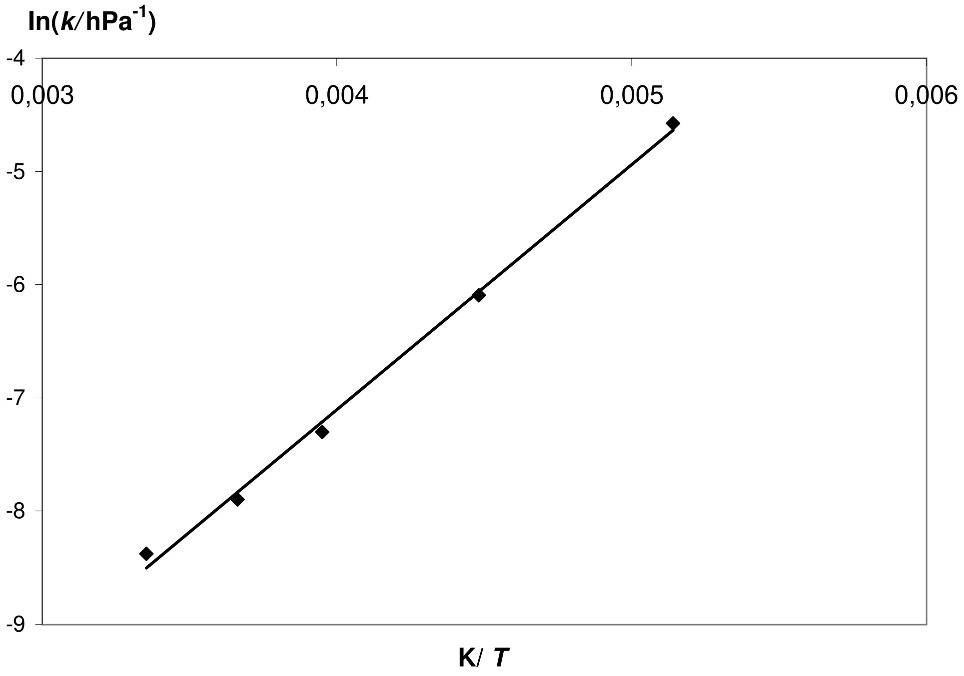


Abb. 8.7: logarithmische Auftragung der Adsorptionskonstanten aus Tabelle 8.2 gegen die reziproke Temperatur

Das die Anpassung auch den Niederdruckbereich gut wiedergibt, kann anhand der Abb. 8.6b gezeigt werden. Wie man sieht, können nicht nur die S-förmigen, sondern auch die beiden linearen Isothermen mit dem Fowler-Guggenheim-Ansatz gut wiedergegeben werden. Der sonst für lineare Isothermenverläufe verwendete Henry-Ansatz entpuppt sich hier als Grenzfall der Fowler-Guggenheim-Isotherme im Bereich niedriger Belegungen [1]. Da die Beschreibung linearer Kurven mit Hilfe dreier Parameter (n, k, w) nicht sehr eindeutig ist, empfiehlt es sich aber trotzdem in vielen Fällen Henry-Isothermen zu verwenden.

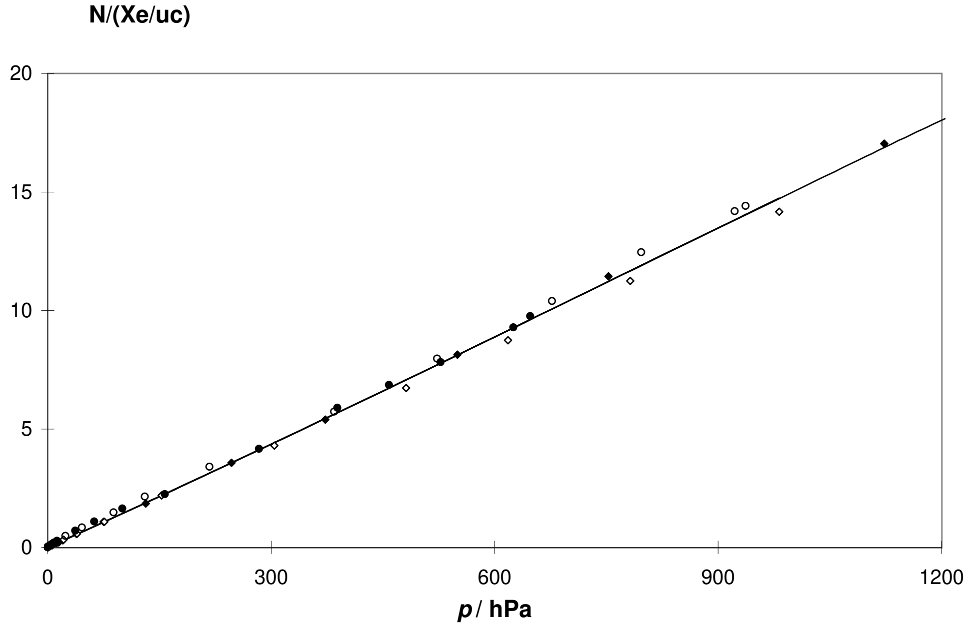


Abb. 8.8: Xenon-Adsorption an CoYSE(x) bei T=298 K
⧫: x=5; ◊: x=14; •: x=31; ∘: x=50. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassungskurve gem. Gl. (8.3).

Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten $k(T)$ wird mittels einer logarithmischen Auftragung (Abb. 8.7) untersucht. Wird $\ln k$ gegen $1/T$ aufgetragen, so erhält man eine Gerade. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Geraden können die Desorptionsenergie bei Abwesenheit lateraler Wechselwirkungen $q = 18,0$ kJmol^{-1} (vgl. Q_2(Xe)=20 kJmol^{-1} aus Tabelle 8.1) sowie die minimale Adsorptionskonstante $k_0 = 1,44 \cdot 10^{-7}$ hPa^{-1}

[1] Die Beschreibung der Isothermen in Abb.8.1 mit einem Modell nicht-lokalisierter Adsorption, das Adsorbatwechselwirkung berücksichtigt [*de Boer, 1953*], gelingt bei den tiefen Temperaturen nicht.

ermittelt werden.
Auf die Änderung des Austauschgrads reagiert die Xenon-Adsorption völlig unspezifisch. Die Abb. 8.8 enthält die Adsorptionsisothermen bei T=298 K für die festkörperausgetauschten Zeolithe der Austauschgrade x=5, 14, 31 und 50. Wie aus der Abbildung zu erkennen, sind die Adsorptionsisothermen linear und stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Dieser Befund trifft auch für die anderen Temperaturen zu. Die durchgezogene Linie gibt die Anpassung gemäß Gleichung (8.3) unter Verwendung der erwähnten Parameter wieder. Mittels der Untersuchungsmethode Xe-Adsorption können die Proben also nicht unterschieden werden. Die Untersuchung ist aber dennoch notwendig als Grundlage für die Analyse der ^{129}Xe-NMR-Messungen.

8.3 CO-Adsorption an CoYSE

In Abb. 8.9a und b sind die CO-Adsorptionsisothermen an CoYSE(x) bei T=298 K aufgetragen. Im Anfangsbereich ist bei niedrigen Drücken eine starke konkave Krümmung, die in einen linearen Verlauf übergeht, zu beobachten. Die Proben mit unterschiedlichen Austauschgraden weisen auch unterschiedliche Steigungen und unterschiedliche Konzentrationen starker Zentren auf [2]. Die Konzentration starker Zentren nimmt in der Reihenfolge $5 < 14 < 50 < 31$ zu, also nicht regelmäßig mit dem (hypothetischen) Austauschgrad.
Entscheident ist aber, dass die vier unterschiedlichen Proben mittels CO-Adsorption eindeutig auseinander zu halten sind. CO-Adsorption ist also die spezifischere Methode als Xe-Adsorption (vgl. Abb. 8.8). Der Verlauf der CO-Isothermen ähnelt damit den entsprechenden Kurven für ZnY [*Boddenberg,1994*] und CdY [*Boddenberg,1995*]. Die Anfangssteigung ist aber wesentlich stärker und die Anzahl der starken Adsorptionsplätze, auf welche diese Anfangssteigung offensichtlich zurückgeht, deutlich geringer.
Zur Analyse der CO-Isothermen wird (wie in den Fällen ZnY und CdY) ein Modell verwendet, dass zwei Typen der Adsorptionsplätze unterscheidet. Der erste Typ sind die starken Adsorptionsplätze, die aus Übergangsmetallkationen an kristallographischen Plätzen bestehen. Sie werden mit einem Langmuir-Ansatz beschrieben. Der zweite Typ sind die unspezifischen Plätze, die schon in der Ursprungssubstanz (in diesem Falle HY) vorkommen. Hier wird ein Henry-Ansatz verwendet.

[2] die Zentren-Konzentration kann durch Extrapolation der linearen Verläufe auf die N-Achse abgeschätzt werden.

Die Adsorptionsisotherme setzt sich dann aus diesen beiden Anteilen zusammen:

$$N = N_1 + N_2 = \frac{n_1 k_1 p}{1 + k_1 p} + K_2 p \tag{8.4}$$

Die in den Abb. 8.9 eingezeichneten Kurven sind Modellanpassungen mit der platzspezifischen Adsorptionskonstanten $k_1 = 8\ \mathrm{hPa}^{-1}$ für alle Proben. Die verwendeten probenspezifischen Parameter sind in der Tabelle 8.3 angegeben.

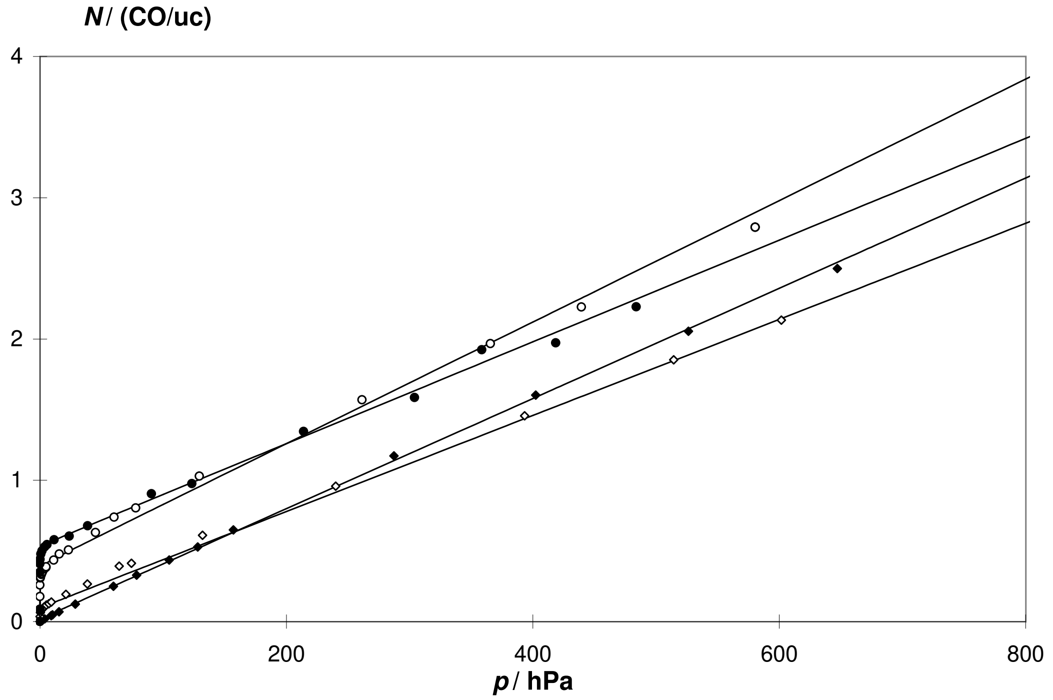


Abb. 8.9a: CO-Adsorption an CoYSE(x) bei T=298 K
⧫: x=5; ◊: x=14; •: x=31; ∘: x=50. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven gem. Gl. (8.4).

Tabelle 8.3: Probenspezifische Adsorptionsparameter für CoYSE(x)

x	5	14	50	31
n_1/uc^{-1}	0,019	0,099	0,40	0,54

Die verwendeten Henry-Konstanten K_2 liegen in der Größenordnung des entsprechenden Werts $K(\mathrm{HY})$=0,0033 hPa^{-1} uc^{-1} für CO in HY.

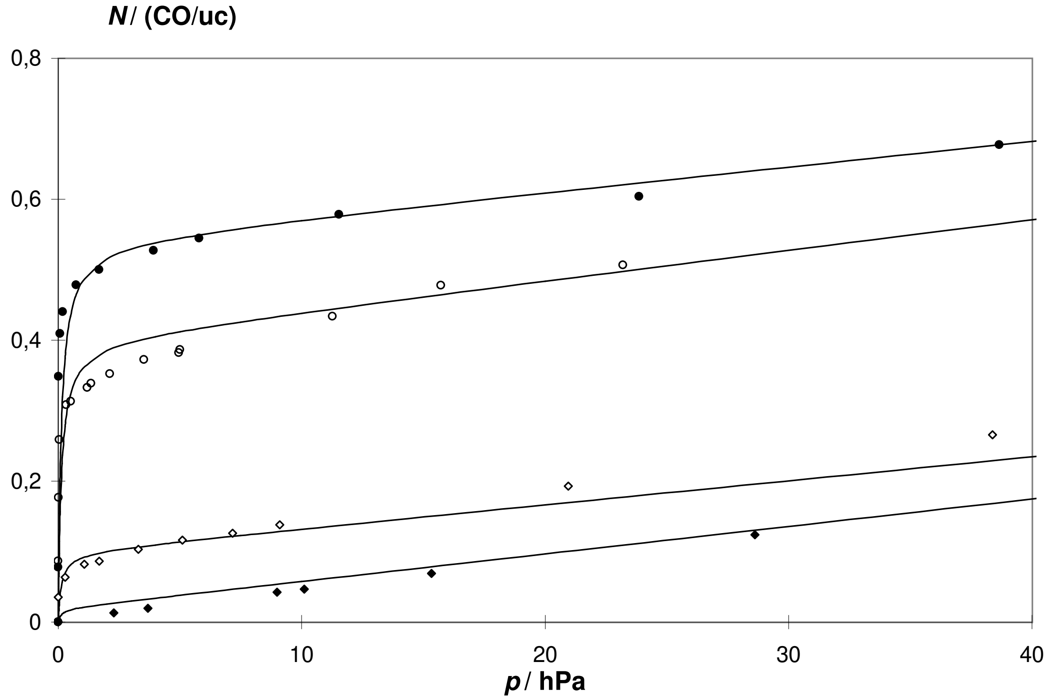


Abb. 8.9b: CO-Adsorption an CoYSE(x) bei T=298 K bis zu Drücken von p=40 hPa. ⧫: x=5; ◊: x=14; •: x=31; ∘: x=50. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven gem. Gl. (8.4).

8.4 ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an CoYSE

In Abb. 8.10 sind die chemischen Verschiebungen von ^{129}Xe in CoYSE(x) bei 298 K in Abhängigkeit von der Belegung aufgetragen. In allen Fällen beobachtet man lineare

Verläufe der chemischen Verschiebung, wobei der Achsenabschnitt (Extrapolation auf die δ-Achse) mit dem Austauschgrad variiert. Er nimmt in der Reihenfolge $5 < 14 < 50 < 31$ zu. Dies ist die gleiche Reihenfolge, die schon für die Konzentration der starken Zentren der CO-Adsorption beobachtet wurde.

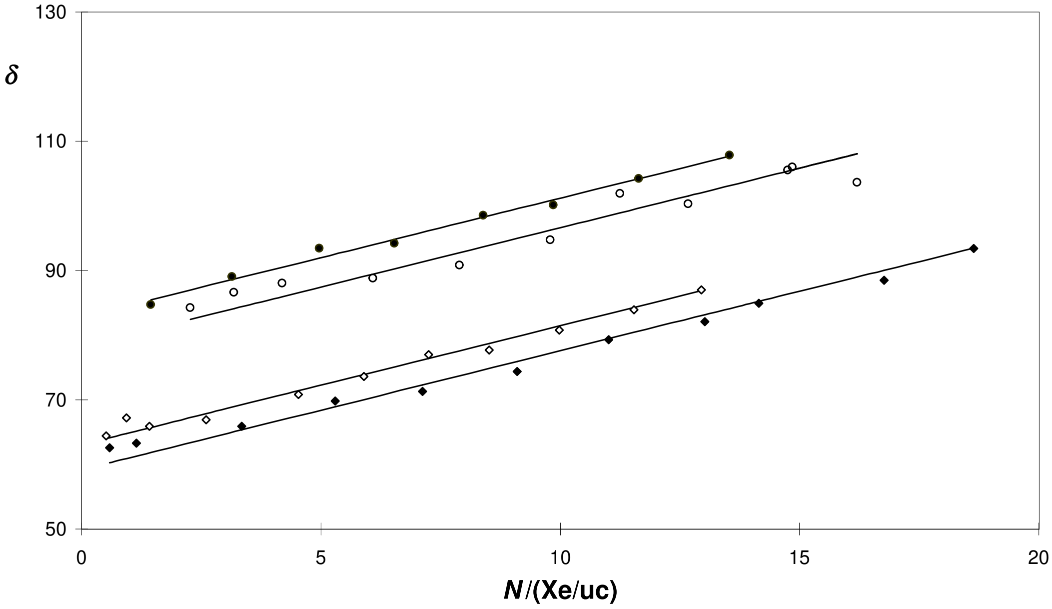


Abb. 8.10: ^{129}Xe-NMR an CoYSE(x) bei T=298 K
$\blacklozenge$: x=5; $\Diamond$: x=14; $\bullet$: x=31; $\circ$: x=50. Die durchgezogenen Linine sind Anpassungskurven gem. Gl. (8.5).

Die Messwerte können linear angepasst werden gemäß der Gleichung

$$\delta = \delta_0 + F \cdot N \tag{8.5}$$

Für die aus der Xe-Xe-Wechselwirkung resultierende chemische Verschiebung wird der für Faujasite etablierte Wert $F = 1,84$ uc [*Boddenberg,1994*], [*Boddenberg,1995*] verwendet. Die Werte für δ_0 sind der Tabelle 8.4 zu entnehmen. Die Linien in Abb. 8.10 geben die hieraus folgenden Anpassungen wieder.

Mit zunehmendem hypothetischem Austauschgrad nimmt die Halbwertsbreite der Signale zu, und zwar von durschnittlich 5 ppm bei CoYSE(5) auf durchschnittlich 17 ppm bei CoYSE(50). Dementsprechend nimmt auch die Messgenauigkeit sowie die Güte der linearen Anpassung ab.
Die oben angegebene Gleichung kann anschaulich begründet werden. Allgemein gilt für die chemische Verschiebung ohne Berücksichtigung der Xe-Xe-Wechselwirkungen

$$\delta_0(N) = \frac{1}{N}(N_1\delta_1 + N_2\delta_2 + ...) \tag{8.6}$$

Die chemische Verschiebung ist also gleich dem gewichteten Mittel der lokalen chemischen Verschiebungen der einzelnen Plätze mit den Belegungsanteilen $\frac{N_i}{N}$ als Wichtungsfaktoren. Da im Falle der CoYSE(x) bzgl. der Xe-Adsorption keine unterschiedlich starken Adsorptionszentren vorliegen, ist das Verhältnis der Adsorptionsmengen auf den beiden Plätzen N_1/N_2 für alle N gleich dem Verhältnis der Adsorptionszentren n_1/n_2. Dieses ist bei einer Probe für sämtliche Belegungen konstant, so dass auch δ_0 eine konstante Größe sein muss. Obwohl die chemische Verschiebung δ_0 für ein bestimmtes Verhältnis konstant ist, sind für verschiedene Verhältnisse aber jeweils verschiedene δ_0 zu beobachten, was auf unterschiedliche Verteilungen der Zentren zurückgeführt werden kann. Im Folgenden wird geprüft, ob zwischen den aus der CO-Adsorption erhaltenen Zentren-Konzentrationen n_1 und den chemischen Verschiebungen δ_0 ein Zusammenhang besteht. Tabelle 8.4 enthält die Wertepaare (n_1/δ_0) für die untersuchten Proben CoYSE(x) (CoYSE(14) wurde zweimal vermessen). Diese Werte sind in Abb. 8.11 aufgetragen.

Tabelle 8.4: Platzkonzentrationen und chemische Verschiebungen der CoYSE(x)

x	5	14	50	31
n_1/uc^{-1}	0,019	0,08 (0,10)	0,40	0,54
δ	59	63 (63)	78	83

Aus Abb. 8.11 kann auf einen linearen Zusammenhang geschlossen werden. Der Achsenabschnitt beträgt $b = 58,9$ und die Geradensteigung $a = 45,5$ uc. Aus diesen Daten können die lokalen chemischen Verschiebungen δ_1 und δ_2 bestimmt werden. Bei gleichen Adsorptionskonstanten der beiden Zentren gilt nämlich analog Gl. (8.6).

$$\delta_0 = \frac{1}{n}(n_1\delta_1 + n_2\delta_2) = \frac{n_1}{n}\delta_1 + \frac{n - n_1}{n}\delta_2 = \frac{\delta_1 - \delta_2}{n}n_1 + \delta_2 \tag{8.7}$$

Man erhält somit $\delta_2 = b = 58,9$ und $\delta_1 = a \cdot n + b = 2857$. Verwendet wurde der Wert $n = 61,5$ uc^{-1}, der aus den Xenon-Adsorptionsmessungen (s. Abschnitt 8.2) bekannt ist. Der erhaltene Wert $\delta_1 = 2857$ ist zwar deutlich geringer als $\delta_1 = 6400$ für CO^{2+}, aber zu groß, um auf ein diamagnetisches Kation zurückgeführt zu werden.

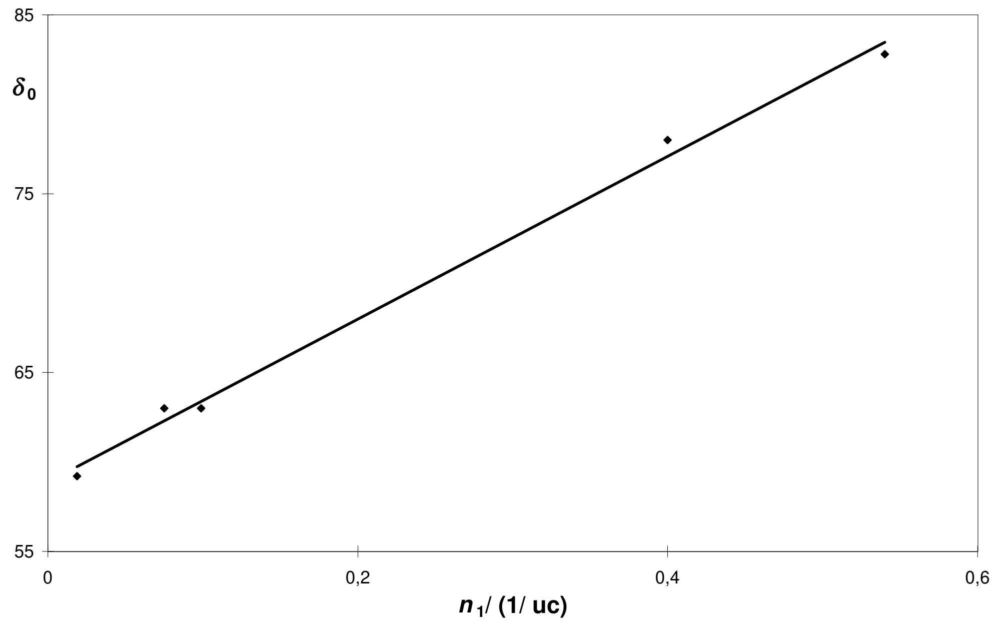


Abb. 8.11: Auftragung der δ_0 gegen n_1 (s. Tabelle 8.4)

Das unterschiedliche Verhalten der Zeolithe CoYSE und CoYAQ bezüglich der Sonde Xenon spricht dagegen, dass es sich in beiden Fällen um die gleiche Art von Zentren handelt. Es ist davon auszugehen, dass sich die in den CoYSE gebildeten Co^{2+}-Kationen in den kleinen Käfigen aufhalten, wo sie nicht detektiert werden können. Bei den spezifischen Zentren in CoYSE kann es sich um Lewis-Zentren vom Typ $(CoCl)^+$ [*Jentys, 1997*] handeln. In der zitierten Arbeit wurden mittels XANES- und EXAFS-Messungen Co-Cl-Bindungen in CoY und CoZSM-5 festgestellt, die durch Festkörperaustausch hergestellt wurden. Die Beobachtungen werden mit der Bildung von $(CoCl)^+$-Ionen während der Austauschprozedur erklärt. Zudem wurde beobachtet, dass bei der Probe CoY mit einem hypothetischen Austauschgrad kleiner 50 % einige Co^{2+}-Kationen nur mit einem Proton (anstatt mit zweien) reagierten. Diese Beobachtungen bieten eine Erklärungsmöglichkeit für die bemerkenswerte Beobachtung, dass CoYSE(31) mehr Zentren des Typs 1 aufweist

als CoYSE(50). Die Analyse der CoYSE(x) ergab nämlich, dass der Umsatz im Falle des CoYSE(50) im Gegensatz zu den anderen Proben fast vollständig war (sie enthielt kaum noch Cl). Der Tabelle 5.4 kann entnommen werden, dass die maximal mögliche Konzentration von $(CoCl)^+$ in CoYSE(50) geringer als in CoYSE(31) ist. Dieser Befund kann den Rückgang von n_1 mit zunehmendem hypothetischen Austauschgrad erklären.
Für die These, dass es sich bei den beobachteten spezifischen Zentren vom Typ 1 um $(CoCl^+)$ handelt, spricht außerdem das vergleichbare Verhalten der mit CO blockierten Co^{2+}-Zentren in CoYAQ (vgl. Abb. 8.8 mit unterer Kurve in Abb 8.4 und Abb. 8.10 mit Abb. 8.5). In Analogie zu diesem Fall kann man sagen, dass in CoYSE das Co^{2+} durch Cl^- blockiert ist.

8.5 Temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an CoYSE

An der Probe CoYSE(14) wurden temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR-Messungen durchgeführt. Für eine Messreihe wurde jeweils die Probe bei Raumtemperatur mit einer Anfangsbelegung versehen und dann abgekühlt (s. Abschnitt 6.9). In Abb. 8.12 sind die Änderungen der chemischen Verschiebung mit der Temperatur aufgetragen. Bei allen drei Messreihen beobachtet man einen linearen Anstieg mit fallender Temperatur.
Die durchgezogenen Linien in Abb. 8.12 zeigen den gemäß Gleichung (8.5) berechneten Verlauf für konstante chemische Verschiebung $\delta = 63$ (s. Tabelle 8.4) und konstanten Faktor $F = 1,84$ uc. Der leichte Anstieg dieser Kurven mit sinkender Temperatur ist auf den Anstieg der Belegung durch Adsorption aus dem Totvolumen zurückzuführen (ohne Berücksichtigung dieses Effekts wären die chemischen Verschiebungen für jede der drei Messreihen kostant). Bei bekanntem Totvolumen und bekanntem Adsorptionsverhalten (s. Abschnitt 8.2) kann die Zunahme der Xenon-Konzentration N mit Hilfe des idealen Gasgesetzes berechnet werden. Diese Zunahme ist aber nicht ausreichend groß, um den beobachteten Anstieg der chemischen Verschiebungen zu erklären. Zudem wird der Effekt der Adsorption aus dem Totvolumen mit sinkender Temperaturen schwächer, weil die Menge an Xenon die im Gasraum vorliegt immer geringer wird.
Offensichtlich müssen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung weitere Effekte herangezogen werden. Naheliegend sind die Temperaturabhängigkeit der lokalen chemischen Verschiebung δ_0 und des Wechselwirkungsfaktors F.

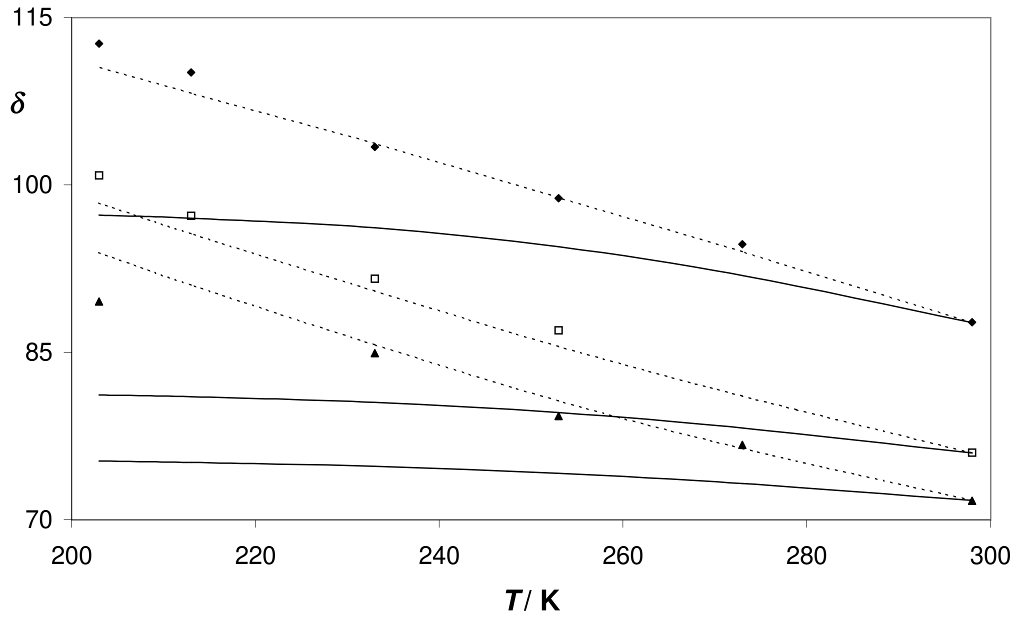
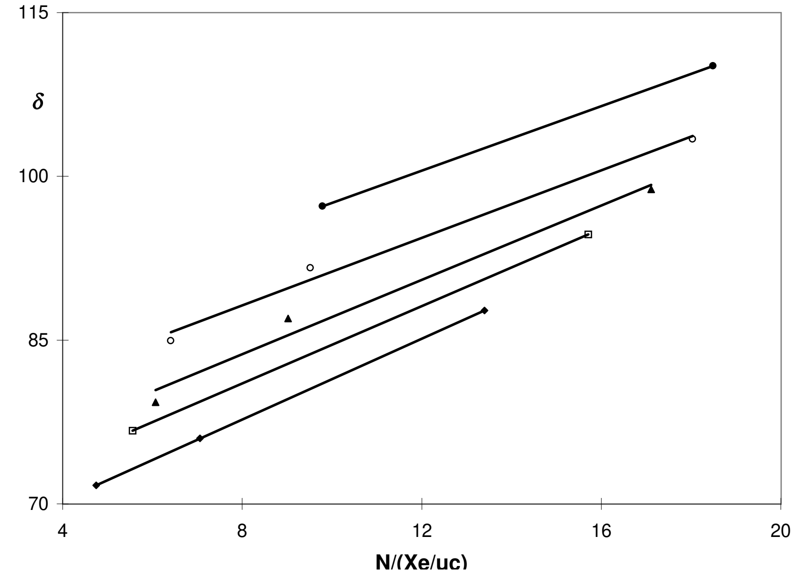


Abb. 8.12: Temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR an CoYSE(14)
Messreihen mit Anfangsbelegungen ▲: 4,8 uc^{-1}; □: 7,1 uc^{-1}; ⧫: 13,4 uc^{-1}.
(-): Modellanpassungen mit temperaturunabhängigen Parametern; (··): Modellanpassungen mit temperaturabhängigen Parametern F und δ_0.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Faktors F werden zunächst die Faktoren F in Abhängigkeit von der Temperatur T bestimmt. Der obere Teil der Abbildung 8.13 zeigt die chemische Verschiebung in Abhängigkeit von der Belegung N. Für jede Temperatur wird der Faktor F aus der Steigung einer Ausgleichsgeraden bestimmt. Im unteren Teil der Abbildung sind diese Faktoren F logarithmisch gegen das Reziproke der Temperatur aufgetragen. Die Punkte liegen in guter Näherung auf einer Geraden, so dass sich ein Rückgang des Faktors F mit fallender Temperatur nach

$$F(T) = F_0 \exp(-E/RT) \tag{8.8}$$

ergibt.



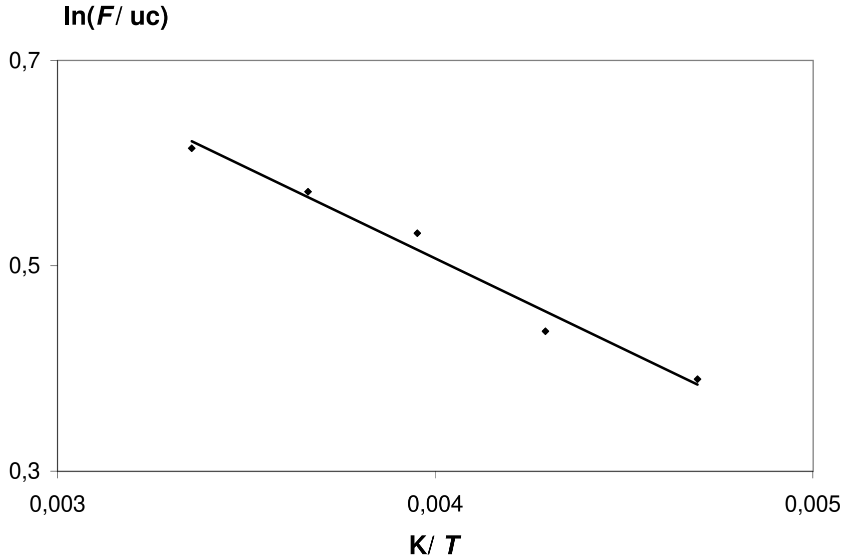


Abb. 8.13: Bestimmung des Faktors E_F (Gl. (8.8)) aus den temperaturabhängigen ^{129}Xe-NMR-Messungen an CoYSE(14).
Oben: Verläufe δ-N für die Temperaturen 298 K(⧫), 273 K(□), 253 K (▲), 233 K(○), 213 K(●). Die durchgezogenen Linien sind Ausgleichsgeraden zur Bestimmung von $F(T)$.
Unten: Logarithmische Auftragung der Faktoren $F(T)$ gegen das Reziproke der Temperatur.

Man erhält $E_\mathrm{F} = 1,5$ kJmol^{-1}. Dieser Wert ergibt sich auch, wenn man die Daten der linearen Abschnitte der $\delta - N$-Verläufe in NaY [*Chen, 1992*] auf die gleiche Art auswertet. Ein weiterer Test auf die Gültigkeit der Gleichung (8.8) ist die temperaturabhängige Vermessung der Eichprobe (NaY; δ(298K)=117,3), denn wegen ihrer hohen Belegung von $N = 32$ uc^{-1} muss der Effekt der Temperatur auf den Faktor F dort besonders stark in Erscheinung treten. Die gemessenen chemischen Verschiebungen wurden sowohl unter der Annahme der Temperaturunabhängigkeit, als auch der Temperaturabhängigkeit des Faktors F gemäß Gl. (8.8) angepasst:

$$\delta(T) = \delta_0(T) + F(T)N \quad \text{bzw.} \quad \delta(T) = \delta_0(T) + FN$$

Da $\delta(T)$, N und F bzw. $F(T)$ bekannt sind kann $\delta_0(T)$ berechnet werden. Die für beide Fälle berechneten $\delta_0(T)$ sind in Abb. 8.14 aufgetragen. Ein Vergleich mit Werten aus der Literatur [*Chen, 1992*] zeigt, dass nur die erste Alternative mit ihnen in Einklang zu bringen ist, denn mit der Annahme eines temperaturunabhängigen Faktors F ist eine viel zu geringe Temperaturabhängigkeit der lokalen chemischen Verschiebung verknüpft. Auch der verwendete Wert $E_\mathrm{F} = 1,5$ kJmol^{-1} ist korrekt, so dass im weiteren Verlauf der Diskussion stets mit ihm gearbeitet wird.
Doch wie ist diese Form der Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsterms zu erklären? Wie bereits im theoretischen Teil dargelegt (s. Abschnitt 4.4), stehen bei der Betrachtung gasförmigen Xenons zwei Effekte im Widerstreit. Einerseits führt die Temperaturerniedrigung zu einer Stärkung der Bindung zwischen Xenonatomen, andererseits verringert sich mit abnehmender Temperatur die Anzahl der Stöße der Xenonatome untereinander. Im Gas [*Adrian, 1970*], an Polymeroberflächen [*Raftery,1993*] und in mesoporösen Materialien [*Jong, 1998*] ist der erste Effekt bestimmend. In den Mikroporen der Zeolithe gewinnt aber der zweite Effekt die Oberhand. Gemäß einer These von [*Raftery, 1993*] ist die Temperaturabhängigkeit des Faktors F analog der Temperaturabhängigkeit der Diffusion:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \tag{8.9}$$

Die Aktivierungsenergie der Diffusion in Faujasiten beträgt $E_D = 6$ kJmol^{-1} [*Kärger, 1990*], die Aktivierungsenergie E_F aber nur E_F=1,5 kJmol^{-1}. Ein Grund dafür kann sein, dass die Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsfaktors nicht nur von der Diffusion abhängt. Der Effekt, der den Anstieg des Wechselwirkungsfaktors mit fallender Temperatur (z.B. in Xenongas) verursacht, ist dem der Diffusion entgegengesetzt. Dies äußert sich dann letztendlich darin, dass E_F geringer als E_D ist.

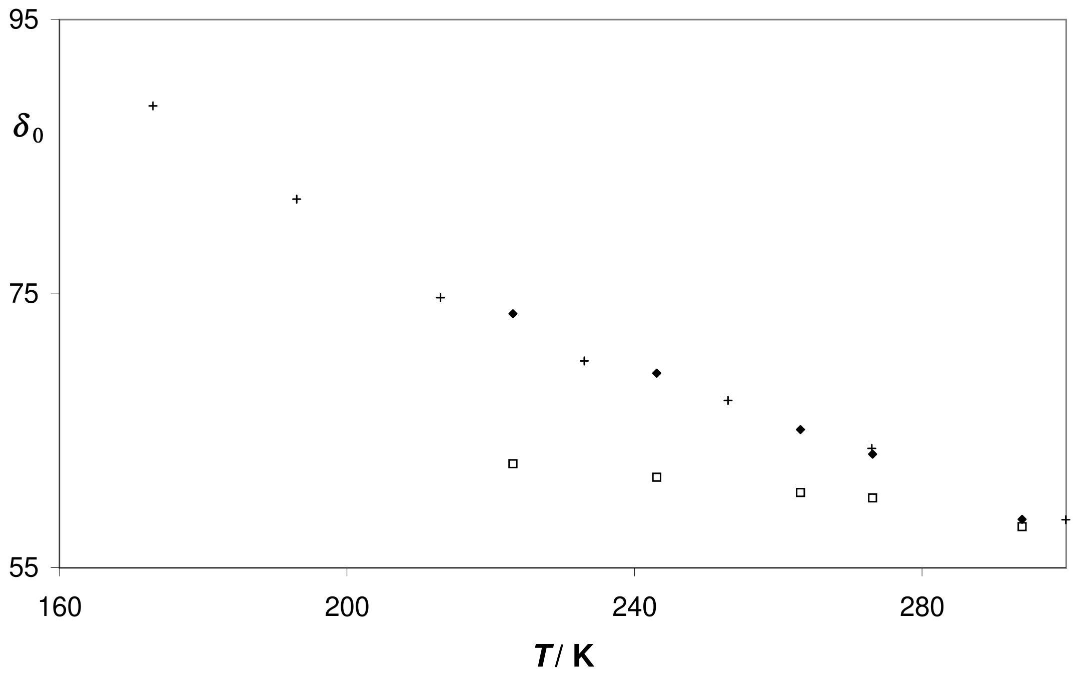


Abb. 8.14: δ_0 der Eichprobe (NaY) berechnet mit temperaturabh. F (⧫) und temperaturunabh. F (□). Zum Vergleich: Extrapolation des linearen Teils [*Chen, 1992*]:+.

Die Einführung der Temperaturabhängigkeit von F in Gleichung (8.8) ist zwar notwendig, aber sie verschlechtert die Anpassung der Messwerte in Abb. 8.12. Denn die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsfaktors schwächt den berechneten Anstieg der chemischen Verschiebung mit sinkender Temperatur noch zusätzlich ab. Zur Erklärung des Verlaufs in Abb. 8.12 muss deshalb außerdem von einem Anstieg des Achsenabschnitts δ_0 mit fallender Temperatur ausgegangen werden. Die gestrichelte Linie in Abb. 8.12 zeigt den Verlauf der ^{129}Xe-NMR bei Berücksichtigung dieses Effekts. Der Verlauf von δ_0, auf dem diese durchaus zufriedenstellende Anpassung basiert, ist in Abb. 8.15

zu sehen.

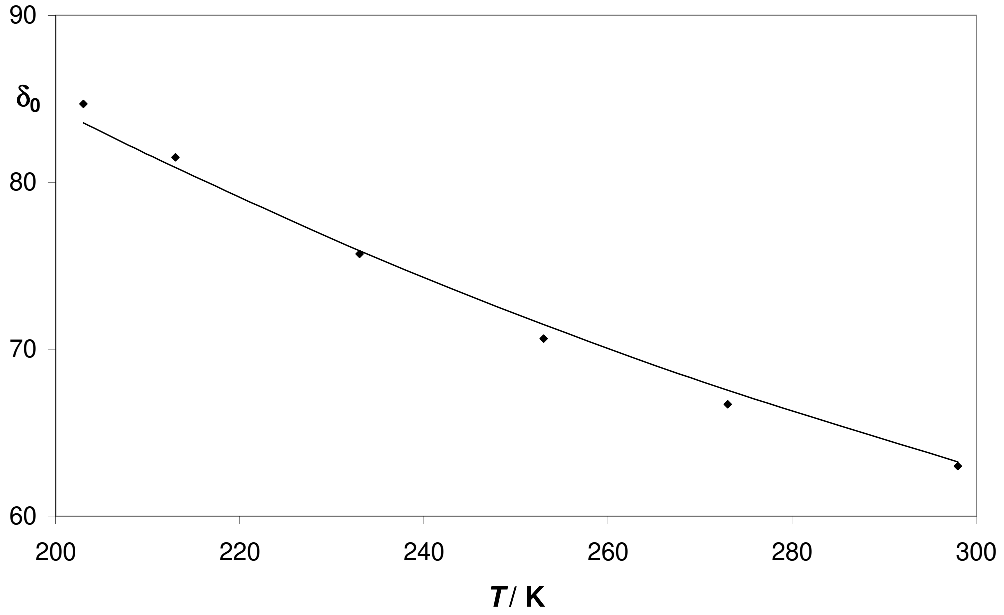


Abb. 8.15: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_0 von CoYSE(14) Die durchgezogene Linie ist eine Anpassungskurve gem. Gl.(8.10).

Zunächst wird geprüft, ob der Temperaturverlauf mit der in der Literatur vertretenen Vorstellung in Einklang zu bringen ist. Dazu werden Parameter gesucht, die in Gleichung (4.11) von Raftery

$$\delta_0(T) = \frac{\delta_s \tau_0 \exp(\Delta H/RT)}{\tau_0 \exp(\Delta H/RT) + \tau_v} \tag{8.10}$$

eingesetzt, den Temperaturverlauf wiedergeben. Dabei wird ausgegangen von dem für NaY [*Labouriau, 1999*] verwendeten Parametersatz. Die durchgezogene Linie in Abb. 8.15 gibt die Anpassung wieder. Wie man sieht, können die Werte durch sie gut repräsentiert werden. Man erhält für die Energiedifferenz zwischen Porenvolumen und Oberfläche ΔH = 4,1 kJmol^{-1} (NaY: 4,1 kJmol^{-1}), für die Verweilzeit im Porenvolumen τ_v = 2,45 $\cdot$ 10^{-10} s, für die Verweilzeit an der Oberfläche τ_0 = 5,7 $\cdot$ 10^{-11} s (NaY: 7 $\cdot$ 10^{-11} s) und für die maximale lokale chemische Verschiebung (die eigentliche lokale chemische

Verschiebung) $\delta_s = 115$ (NaY: 100). Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung kann also mit der in der Literatur vorherrschenden Vorstellung (s. Abschnitt 4.4), nach der die lokale chemische Verschiebung das gewichtete Mittel aus maximaler lokaler chemischer Verschiebung und chemischer Verschiebung δ=0 im Porenvolumen ist, erklärt werden. Neu an der hier durchgeführten Analyse ist die Integration in das Konzept der quantitativen ^{129}Xe-NMR, die es gestattet, die chemische Verschiebung bei beliebiger Temperatur und Belegung (nicht nur bei N$\rightarrow$0) zu berechnen.

An dieser Stelle soll noch eine weiter mögliche Erklärung für die Temperaturabhängigkeit der lokalen chemischen Verschiebung diskutiert werden, die darin besteht, dass der Abstand r zwischen Xenon und Adsorptionszentrum temperaturabhängig ist. Theoretische Untersuchungen an dem System Xenon-Kation haben nämlich ergeben, dass die chemische Verschiebung des Xenon in einem solchen Komplex sehr stark vom Abstand abhängig ist [*Freitag, 1995*]. So wird z.B. für den Komplex Xe-H$^+$ eine Proportionalität zwischen δ und r^{-6} gefunden.

Zur Überprüfung der obigen These wird der Fall des CoYSE(14) herangezogen, wobei hier in erster Näherung H^+ als Adsorptionszentrum angenommen wird. Die Temperaturabhängigkeit wird dann durch

$$\delta(T) = b \cdot (r(298\mathrm{K}) + \Delta r(T))^{-6} \tag{8.11}$$

beschrieben. Für den Abstand bei 298 K wird die Summe der van-der-Waals-Radien $r(298\mathrm{K}) = r_{\mathrm{vdW,H}} + r_{\mathrm{vdW,Xe}} = 5,9\ a_0$ angesetzt [3]. Ist $\Delta r(T)$ die Änderung des Abstandes gegenüber dem Abstand bei 298 K , so ist natürlich $\Delta r(298\mathrm{K}) = 0$. Man erhält eine Proportionalitätskostante von $b = 2,53 \cdot 10^6\ a_0^6$, für die $\delta(298\mathrm{K}) = 63$ gilt. Die Abstandsänderung Δr wird nun so variiert, dass eine möglichst gute Anpassung an die Werte aus Abb. 8.15 gelingt. In Abb. 8.16 sind die verwendeten Abstände in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Nach dieser Anpassung ist die Abkühlung auf 200 K mit einer Verkürzung des Abstandes zwischen Xenon und Adsorptionszentrum um ca. 15 pm verbunden. Selbstverständlich handelt es sich hier lediglich um eine Abschätzung, die ergeben soll, in welcher Größenordnung eine Abstandsverkürzung liegen müßte. Die 15 pm erscheinen auch im atomaren Maßstab als nicht unrealistisch viel. Es bleibt die Frage, wie eine solche Abstandsverkürzung zu Stande kommen kann. Es ist allerdings vorauszusetzen, dass sie keinen (im Rahmen der Messgenauigkeit bestimmbaren) Einfluss auf die Adsorptionsparameter q und k_0 haben darf, da sich andernfalls kein allgemeines

[3] Die Konstante a_0 ist der Bohrsche Radius $a_0 = 53$pm.

Adsorptionsmodell für alle Temperaturen aufstellen läßt.

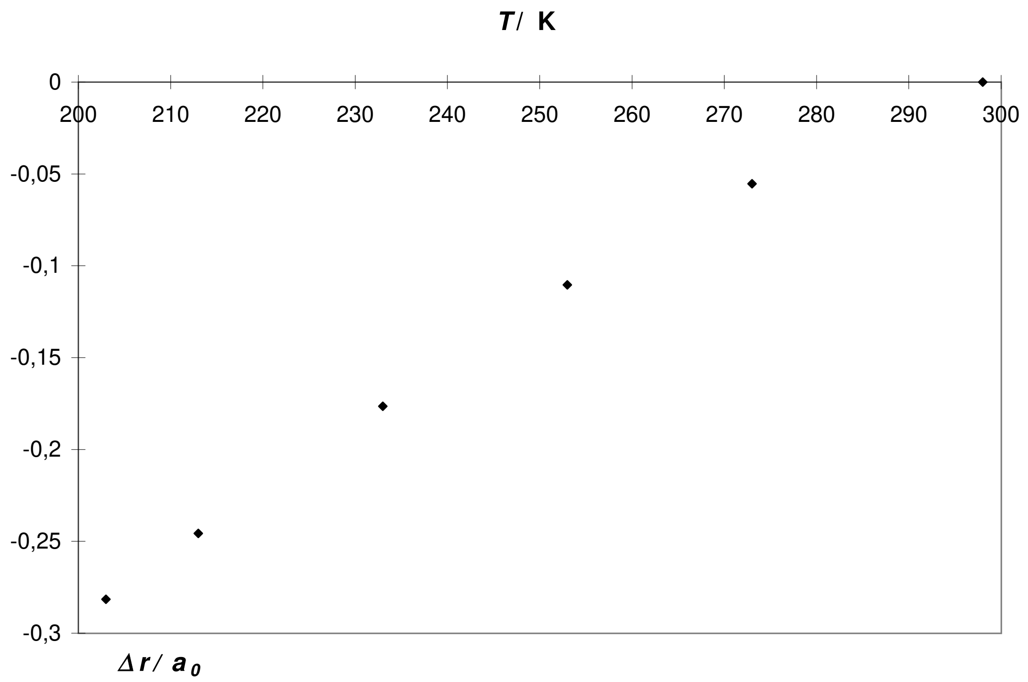


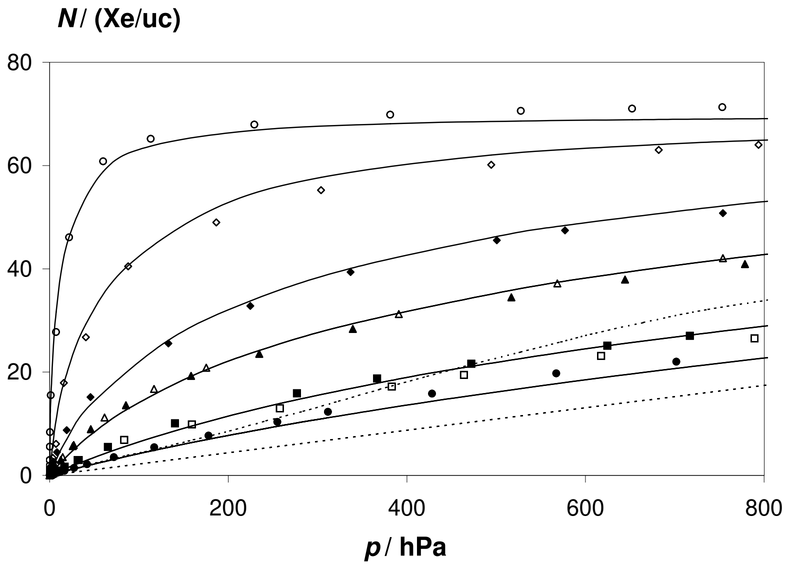
Abb. 8.16: Temperaturabhängigkeit des Abstandes $r(\mathrm{H}-\mathrm{Xe})$

Kapitel 9

Untersuchungen an Zeolithen BaY

9.1 Adsorptionsuntersuchungen an BaY

In Abb. 9.1 sind die Adsorptionsisothermen von Xenon in den Zeolithen BaY(23), BaY(70) und BaY(75) bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 195 und 298 K dargestellt. In allen Fällen ergeben sich gekrümmte Kurvenverläufe, wobei die Xenonkonzentration bei jedem beliebig gewählten Druck mit dem Austauschgrad x der Probe (T=const.) und, wie erwartet, bei gegebenem x mit abnehmender Temperatur zunimmt. Die Kurven der Proben BaY(70) und BaY(75) stimmen bei gleicher Messtemperatur im Rahmen der Messgenauigkeit bzgl. Austauschgrad und Xenonadsorption überein.
Die in Abb. 9.1 gestrichelt eingezeichneten Kurven sind die Adsorptionsisothermen von Xenon im Zeolithen NaY bei den Temperaturen 273 und 298 K [*Watermann, 1989*]. Man erkennt, dass bis zu den höchsten gemessenen Drücken (800 hPa) die Isothermen in den bariumausgetauschten Zeolithen bei den entsprechenden Temperaturen beträchtlich höher als im NaY liegen, besonders im Anfangsbereich, wo im Unterschied zum NaY die stärkeren Krümmungen beobachtet werden. Diese an Abb. 9.1 gemachten Beobachtungen stimmen mit denen für Xenon-Adsorption bei T=298 K an BaY mit verschiedenen Austauschgraden [*Liu, 1994*] [*Tway, 1992*] überein.
Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, dass infolge des Ionenaustausches im Superkäfig der untersuchten Proben zusätzliche Adsorptionszentren vorliegen, die zu einer erhöhten Adsorption von Xenon im Vergleich zu NaY führen. Es liegt nahe diese Zentren



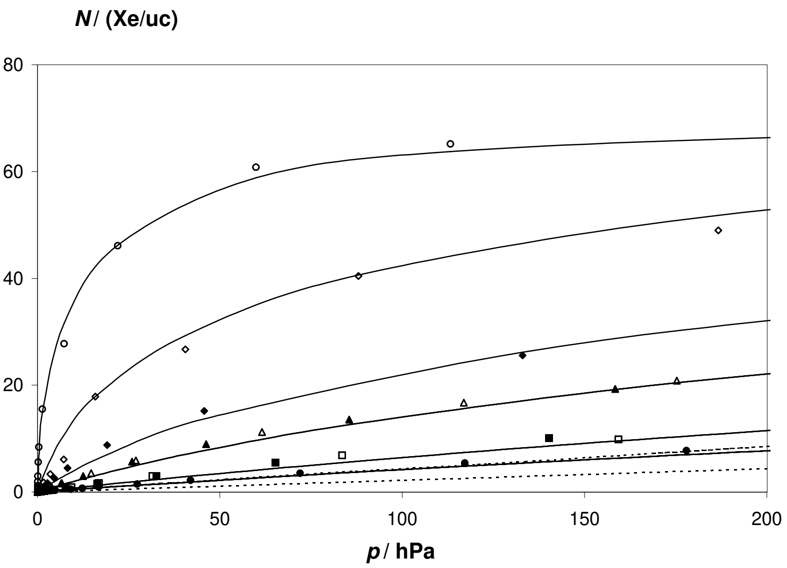


Abb. 9.1: Xenon-Adsorption in BaY(x) bei verschiedenen Temperaturen. Unten: Ausschnitt bis 200 hPa. BaY(23): 298 K (●); BaY(70): 298 K(■), 273 K(▲), 253 K(♦); BaY(75): 298 K(□), 273 K(△), 223 K(◊), 195 K(○). Die durchgezogenen Linien sind Modellanpassungen gem. Gl. (9.1). (z.Vgl.$\cdots$: NaY:(273 und 298 K)).

als Ba^{2+}-Kationen zu identifizieren, denn aus Röntgenstreuuntersuchungen ist bekannt, dass Ba^{2+}-Kationen nicht nur in den kleinen Käfigen (β-Käfige und hexagonale Prismen) von dehydratisierten BaY-Zeolithen (Si/Al=2,4) sondern auch in den Superkäfigen auf S II vorliegen.

Tabelle 9.1 zeigt die Ergebnisse von Röntgenstreuuntersuchungen an erdalkaliausgetauschten Faujasiten Y und X[1] im Vergleich zu denen an NaY(Si/Al=2,4). Unter n(S II) ist die Anzahl der Kationen pro Elementarzelle (uc), die sich auf dem Platz S II befinden, eingetragen. Entsprechendes gilt für n(S I) und n(S I'). Aus der Tabelle ist zu erkennen ist, dass im Zeolith NaY ungefähr alle 32 S II-Plätze in der Elementarzelle (4 pro Superkäfig) mit Na^+ besetzt sind. In den erdalkaliausgetauschten X-Zeolithen sind ebenfalls alle S II-Plätze mit Kationen belegt, während in den erdalkaliausgetauschten Y-Zeolithen nur etwa 11 S II-Plätze mit Erdalkalikationen belegt sind. Auffällig ist, dass bei vergleichbaren Austauschgraden und Si/Al-Verhältnissen die gleichen Erdalkalikationenkonzentrationen im Superkäfig beobachtet werden.

Tabelle 9.1: Verteilung von Erdalkalikationen auf die kristallografischen Positionen in Faujasiten

Kation	Zeolith(Si/Al)	X/%	n(S II) uc	n(S I) uc	n(S I$'$) uc	Literatur
Ba^{2+}	Y(∼2,4)	∼80	11,4	7,0	4,7	[*Smith, 1971*]
Ba^{2+}	Y(∼2,4)	∼80	11,3	7,3	5,0	[*Pluth, 1971*]
Ba^{2+}	X(1,1)	100	30	14,5	1,5	[*Yeom, 1997*]
Sr^{2+}	X(1,1)	100	30	16	-	[*Kim, 1999*]
Ca^{2+}	X(1,1)	100	30	16	-	[*Yeom, 1997*]
Ca^{2+}	Y(∼2,4)	100	11,4	14,2	2,6	[*Bennet, 1968*]
Na^+	Y(2,4)	100	30	7,5	19,5	[*Eulenberger, 1967*]

Es liegt nahe, wie im Falle der Zeolithe ZnY [*Boddenberg, 1994*)] und CdY [*Boddenberg, 1995*)], diese in den Superkäfig des Zeolithen eingetauschten Kationen als neue Adsorptionszentren für Xenon anzusehen und die Adsorption an ihnen mit Hilfe eines Modells lokalisierter Adsorption zu beschreiben. Ist es im Fall dieser Kationen auf S II verdeckt werden, und somit nur Zentren für jeweils ein Xenonatom bilden, so liegt im BaY ei-

[1]Zeolithe X und Y sind bzgl. ihres strukturellen Aufbaus gleich. Sie unterscheiden sich im Si/Al-Verhältnis. Das geringere Si/Al-Verhältnis in X-Zeolithen hat zur Folge, dass das Gerüst stärker negativ geladen ist und eine größere Anzahl an Kationen zum Ladungsausgleich benötigt wird

ne andere Situation vor. Das größere Ba^{2+}-Ion (r=134 pm) [*Weast, 1986*] befindet sich auf dem Platz S II und zwar ca. 112 pm [*Yeom, 1997*] aus der Sechsringebene (s. Abb. 1.1) in Richtung Superkäfig verschoben [2]. Es ist anzunehmen, dass dieses im Superkäfig stark exponierte Kation ein Zentrum für Xenonatome bildet, die sich auf benachbarten S III-Plätzen befinden.

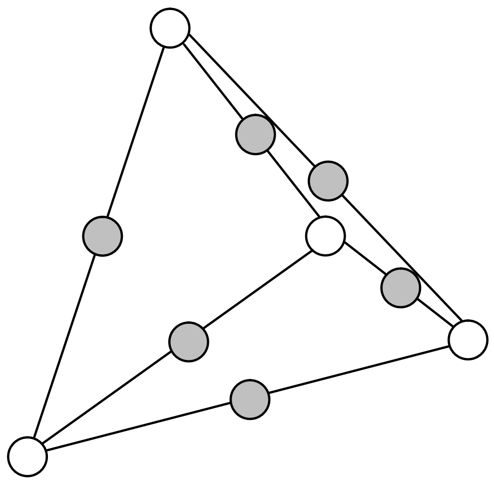


Abb. 9.2: Skizze zur Lage der kristallographischen Positionen S II (∘) und S III (•).

Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen wird eine Modellvorstellung entwickelt, die darauf basiert, dass Xenon mit einem van-der-Waals-Radius r=210 pm [*Lax, 1968*] an den kristallographischen Positionen S II und S III (s. Abb. 1.1) im Superkäfig adsorbiert wird. Pro Superkäfig liegen 6 S III- und 4 S II-Positionen vor, so dass man von 10 möglichen Adsorptionsplätzen für Xenon ausgehen kann. Die Lage der Plätze S II und S III zueinander ist so, dass die S II-Plätze an den Ecken eines Tetraeders sitzen und die S III-Plätze in etwa auf dessen Kanten. Jeder S II-Platz ist somit von drei S III-Plätzen und jeder S III-Platz von zwei S II-Plätzen umgeben. In Abb. 9.2 ist dieser Aufbau skizziert.

[2]Zum Vergleich: Co^{2+} (r=61 pm) [*Weast, 1986*] befindet sich auf dem Platz S II 61 pm [*Bae, 1999*] aus der Sechsringebene in Richtung Superkäfig verschoben.

Wird nun ein Ba^{2+}-Kation in den Superkäfig eingeführt so wird ein möglicher Adsorptionsplatz besetzt, womit sich die Anzahl der möglichen Adsorptionsplätze auf 9 reduziert. Allerdings muss jetzt eine zweite Sorte von Adsorptionsplätzen in Betracht gezogen werden, denn ein Ba^{2+}-Kation wird mit Xenon-Atomen, die sich auf den drei benachbarten S III-Plätzen befinden, wechselwirken können. Bezeichnen wir nun die Anzahl der Adsorptionsplätze mit Kontakt zu einem Kation als $n(1)$ und die Adsorptionspläze ohne Kontakt zu einem Kation mit $n(0)$, so lässt sich schreiben $n(1) = 3\ \mathrm{sc}^{-1}$ und $n(0) = 6\ \mathrm{sc}^{-1}$.
Kommt nun ein zweites Kation hinzu, so wird die Gesamtzahl der möglichen Adsorptionsplätze für Xenon weiter auf 8 reduziert. Da zwischen zwei S II-Plätzen immer ein S III-Platz liegt, tritt nun eine dritte Sorte von Adsorptionsplätzen auf, nämlich die in Nachbarschaft zu zwei mit einem Kation belegten S II-Plätzen. Hierfür wird $n(2) = 1\ \mathrm{sc}^{-1}$ geschrieben. Da die beiden mit einem Kation belegten Plätze jeweils in Kontakt zu zwei weiteren S III-Plätzen stehen, die nicht zwischen ihnen liegen, ist $n(1) = 4\ \mathrm{sc}^{-1}$. Es verbleiben $n(0) = 3\ \mathrm{sc}^{-1}$.
Die Reihe kann weiter geführt werden bis zu vier Ba^{2+}-Kationen auf Positionen im Superkäfig, was ja auch die maximal mögliche Konzentration in den X-Zeolithen ist (s. Tabelle 9.1). Die aus diesen Überlegungen resultierenden Adsorptionsplatzkonzentrationen sind in der Tabelle 9.2 zusammengefasst. Mit $n(\mathrm{Ba}^{2+}, \mathrm{sc})$ wird die Anzahl von Ba^{2+}-Kationen im Superkäfig und mit $n(\mathrm{i})$ die Anzahl von Adsorptionsplätzen für Xenon mit Kontakt zu i Ba^{2+}-Kationen im Superkäfig bezeichnet.

Tabelle 9.2: Adsorptionsplatzkonzentrationen in BaY in Abhängigkeit von der Bariumkonzentration im Superkäfig

$n(\mathrm{Ba}^{2+}, \mathrm{sc})/\ \mathrm{sc}^{-1})$	$n(0)/\mathrm{sc}^{-1}$	$n(1)/\mathrm{sc}^{-1}$	$n(2)/\mathrm{sc}^{-1}$
0	10	0	0
1	6	3	0
2	3	4	1
3	1	3	3
4	0	0	6

Mit Hilfe der Abb. 9.3 sollen die obigen Ausführungen veranschaulicht werden. Im oberen Teil ist die Situation dargestellt, wenn alle S II-Plätze mit Ba^{2+}-Kationen (schwarze Kugeln) und alle S III-Plätze mit Xe-Atomen (graue Kugeln) besetzt sind. Die Positionen der Gerüstatome (weiße Kugeln) und der Ba^{2+}-Kationen sind einer Röntgenstrukturuntersuchung [*Yeom, 1997*] entnommen.

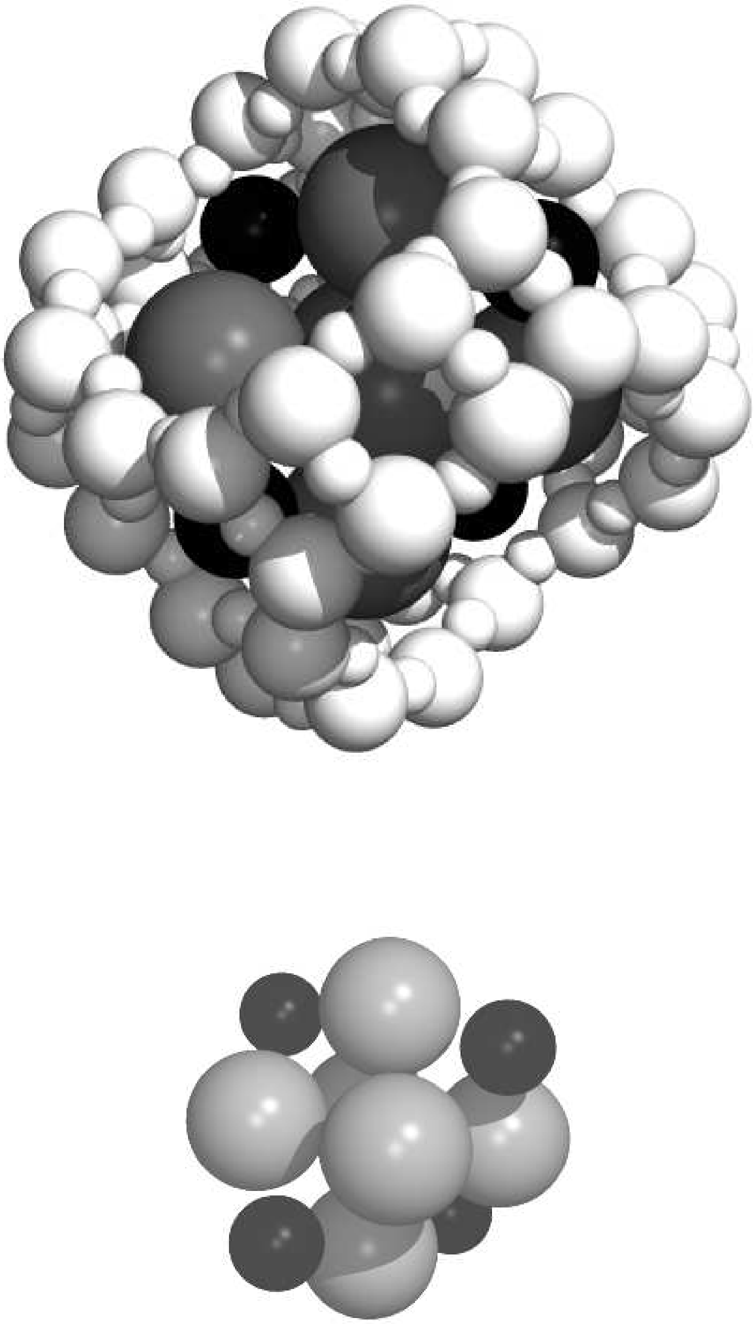


Abb. 9.3: Situation im Superkäfig für n(Ba^{2+}, sc)=4 sc^{-1}. Weiße Kugeln: Gerüstatome; schwarze Kugeln: Ba^{2+} auf SII (Sechsring); graue Kugeln: Xenon auf SIII (Vierring). Unten: Darstellung ohne Gerüstatome [*Hufnagel*, *2000*].

Für die Radien der Gerüstatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die Kovalenzradien r(Si)=66 und r(O)=117 pm [*Pauling, 1968*] verwendet, für die Ba^{2+}-Kationen der Ionenradius und für die Xe-Atome der van-der-Waals-Radius. Man erkennt, dass ein Ba^{2+}-Kation gut auf den S II-Platz zwischen die drei Xe-Atome auf S III passt. Diese drei Xe-Atome schirmen es so weit ab, dass ein viertes nicht mehr von oben angreifen kann. Im unteren Teil der Abbildung sind die Gerüstatome weggelassen worden. Hier sind die Komplexe aus einem Ba^{2+} und den drei benachbarten Xe-Atomen gut zu erkennen. Abschließend kann also festgestellt werden, dass die Vorstellungen, die der Tabelle 9.2 zugrunde liegen aus geometrischen Gesichtspunkten sinnvoll sind.
Im Folgenden wird versucht, die Xe-Isothermen der Abb. 9.1 mit Hilfe einer Adsorptionsgleichung zu beschreiben, die eine Kombination mehrerer Fowler-Guggenheim-Adsorptionsisothermen (s. Gleichung (2.4)) ist, die jeweils für eine bestimmte Platzsorte angesetzt werden. Dies geschieht obwohl die Vorstellung von Fowler und Guggenheim ursprünglich für eine energetisch homogene Oberfläche entwickelt wurde. Die Verwendung eines Adsorptionsmodells, dass laterale Wechselwirkungen berücksichtigt, ist aber notwendig, da Isothermen über einen Temperaturbereich bis zu 195 K angepasst werden müssen. Bei den damit verbundenen hohen Belegungen können nämlich die lateralen Wechselwirkungen zwischen Xe-Atomen nicht vernachlässigt werden (s. Abschnitte 8.2, 9.3 und 10.1). Aus diesem Grund wird trotz der oben genannten Bedenken auf dieses Modell zurückgegriffen. In erster Näherung werden die Adsorptionsplätze mit Kontakt zu einem und die Adsorptionsplätze im Kontakt zu zwei Ba^{2+}-Ionen zusammengefasst zu n_1=$n(1)$+$n(2)$, während die Plätze ohne Kontakt zu den Ionen mit n_2=$n(0)$ bezeichnet werden. (Im weiteren Verlauf der Diskussion wird als Einheit für die Konzentration wieder 1 uc^{-1}=8 sc^{-1} verwendet.) Diese Zusammenfassung resultiert hauptsächlich aus dem Bestreben die Anzahl der zu verwendenden Parameter möglichst gering zu halten. Eine plausible physikalische Erklärung kann darin gesehen werden, dass sich ein Xenonatom zwischen zwei Kationen möglicherweise nicht genau in der Mitte aufhält, sondern näher an einem der beiden Kationen [3], so dass die Plätze vom Typ $n(1)$ und $n(2)$ im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterschieden werden können.
Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass für Xenonatome, die sich auf Plätzen vom Typ 1 (ausschließlich S III) befinden, nur Xenonatomen, die sich auf Plätzen vom Typ 2 befinden, als nächste Nachbarn in Frage kommen. Hingegen können für Xenonatome auf Plätzen vom Typ 2 Xenonatome auf beiden Platztypen als nächste Nachbarn auf-

[3] In Abb. 9.3 ist zu erkennen, dass zwischen dem Kation und den Xe-Atomen noch etwas Platz ist.

treten. Das Argument für diese Überlegungen ist, dass Xenon auf SII nur Xenon auf S III als nächsten Nachbarn haben kann, und umgekehrt (s. Abb.9.2). Dies findet Berücksichtigung, indem die Adsorptionskonstante k_1 durch den Bedeckungsgrad $\theta = \frac{N_2}{n_2}$, die Adsorptionskonstante k_2 durch den Bedeckungsgrad $\theta = \frac{N_1+N_2}{n_1+n_2}$ bestimmt wird.
Die verwendete Gleichung lautet dann

$$N = N_1 + N_2 = \frac{n_1 k_1' p}{1 + k_1' p} + \frac{n_2 k_2' p}{1 + k_2' p}, \tag{9.1}$$

unter Verwendung der Adsorptionskonstanten

$$k_1' = k_1 \exp\left(\frac{-2w_1 N_2}{RTn_2}\right), \quad k_2' = k_2 \exp\left(\frac{-2w_2(N_1 + N_2)}{RT(n_1 + n_2)}\right) \tag{9.2}$$

Es wurden Parameter gesucht, mit deren Hilfe die experimentellen Daten möglichst gut wiedergegeben werden können. Der Tabelle 9.3 sind diese Parameter (Platzkonzentrationen, Adsorptionskonstanten und Adsorptionsenergien) zu entnehmen. Abb. 9.1 zeigt die berechneten Adsorptionsisothermen als durchgezogene Linien. Die Übereinstimmung mit den Messwerten ist gut. Da die Verläufe für die hochausgetauschten Proben im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen, wurde für sie auch ein gemeinsamer Parametersatz verwendet.

Tabelle 9.3: Parameter für die Xe-Adsorption in BaY

Platz i	n_i(BaY(23)/uc^{-1}	n_i(BaY(70)/uc^{-1}	$k_{0i}/10^{-8}$hPa^{-1}	q_i/kJmol^{-1}	w_i/kJmol^{-1}
1	13	28	6,43	26,0	-0,95
2	62	42	11,75	19,2	-1,38

Die Konzentrationen n_1 und n_2 geben noch nicht an, wie viele Ba^{2+}-Ionen im Superkäfig vorliegen. Dazu müsste zunächst ein Gleichungssystem mit drei Gleichungen und fünf Unbekannten, den Anteilen X(i) der Superkäfige mit i Ba^{2+}-Ionen, angestzt werden. Um dieses aber eindeutig lösen zu können wird die Annahme gemacht, dass die Anteile der Superkäfige mit drei und mit vier Ba^{2+}-Ionen $X(3) = X(4) = 0$ betragen. Dann reduziert sich das ursprüngliche Gleichungssystem zu :

$$X(0) + X(1) + X(2) = 1$$

$$n_1 = X(1) \cdot 3 \text{ sc} + X(2) \cdot 5 \text{ sc}$$

$$n_2 = X(0) \cdot 10 \text{ sc} + X(1) \cdot 6 \text{ sc} + X(2) \cdot 3 \text{ sc}$$

Die beiden letzten Gleichungen folgen aus den Werten der Tabelle 9.2. Für dieses Gleichungssystem gibt es eine eindeutige Lösung mit $X(0)$=21-2$n_2$sc-3$n_1$sc, $X(1)$=-50+5$n_2$sc+7$n_1$sc und $X(2)$=30-3$n_2$sc-4$n_1$sc. So erhält man für die Anteile X(i) im Falle von BaY(23) $X(0)$=0,625, $X(1)$=0,125 und $X(2)$=0,25. Im Falle der Zeolithe BaY(70) bzw. BaY(75) betragen sie $X(0)$=0, $X(1)$=0,75 und $X(2)$=0,25. Aus diesen Anteilen ergibt sich, dass im Mittel im Superkäfig von BaY(23) 5 Ba^{2+} pro Elementarzelle und im Superkäfig von BaY(70) 10 Ba^{2+} pro Elementarzelle vorliegen. Letzterer Wert liegt nah bei der Konzentration, die mittels Röntgenstreuuntersuchungen gemessen wurden (s. Tabelle 9.1).
Die Desorptionsenergie q_1 an den Plätzen mit Kontakt zu Ba^{2+} ist größer als die Desorptionsenergie q_2 an den Zentren ohne Kontakt zu Ba^{2+}. Dies entspricht der Erwartung, da die Wechselwirkung zwischen Xe und Ba^{2+} die Desorptionsenergie erhöhen sollte. Die Wechselwirkungsenergie w_1 ist betragsmäßig kleiner als die Wechselwirkungsenergie w_2. Eine Erklärung für diesen Befund besteht darin, dass die maximal mögliche Anzahl nächster Nachbarn im Falle der Plätze vom Typ 1 z_1=2 und im Falle der Plätze vom Typ 2 $z_2 = \frac{6 \cdot 2 + 4 \cdot 3}{10} = 2,4$ beträgt [4]. Wenn man davon ausgeht, dass die Wechselwirkungsenergien pro nächsten Nachbarn für beide Plätze ungefähr gleich sind, muss das Verhältnis $w_1/w_2 = 0,8$ betragen. Aus der Tabelle 9.3 erhält man hingegen $w_1/w_2 = 0,7$, was eine gute Übereinstimmung ist.

9.2 CO-Adsorption an BaY

Ergänzend wurden auch CO-Adsorptionsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Abb. 9.4 gezeigt. Wie schon im Falle der Xenon-Adsorption sind die Isothermen konkav gekrümmt und liegen bei gleicher Temperatur über der für NaY. Die Proben BaY(70) und BaY(75) verhalten sich wieder nahezu identisch. Ihre Isothermen liegen über der für BaY(23). Wie erwartet, nimmt an BaY(70) die Xenon-Konzentration bei jedem beliebigen Druck mit abnehmender Temperatur zu. Ein Unterschied zur Xe-Adsorption besteht aber darin, dass die gleiche Probe bei gleicher Temperatur und gleichem Druck wesentlich weniger CO als Xenon adsorbiert.
Da die Beobachtungen mit denen für die Xenon-Adsorption übereinstimmen (Abschnitt 9.1), wird die dortige Interpretation hier übernommen. Es erscheint also sinnvoll die Zentren vom Typ $i = 1$, die für Xe-Adsorption angenommen wurden, auch zur Beschreibung

[4] Wie aus Abb. 9.2 zu sehen, sind die 6 S III-Plätze von jeweils 2 S III-Plätzen und die 4 S II-Plätze von jeweils 3 S III-Plätzen umgeben.

der CO-Adsorption einzuführen. Die geringere Adsorptionskapazität von CO steht im Einklang zu Beobachtungen an anderen zeolithischen Systemen. Während Xenon z.B. in NaY nicht zwischen einem freien Platz und einem Na^+ unterscheidet, ist die Adsorption von CO in NaY fast ausschließlich auf die Na^+-Zentren im Superkäfig beschränkt, was zu einer geringeren Anzahl von Adsorptionsplätzen und damit zu einer geringeren Adsorption führt. So kann z.B. die Adsorption von CO in Faujasiten unter alleiniger Berücksichtigung der Na^+-Plätze beschrieben werden [*Seidel, 1995*].

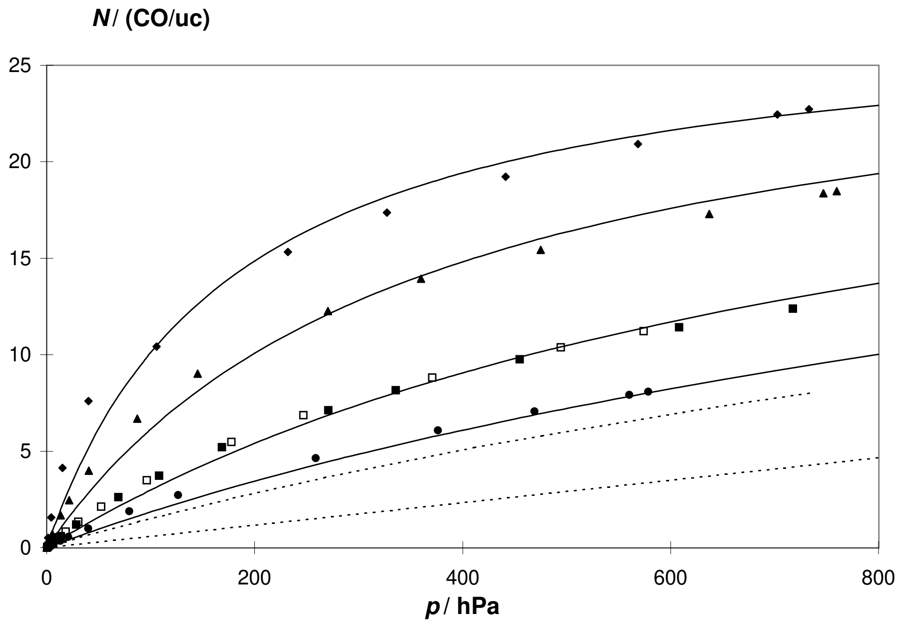


Abb. 9.4: CO-Adsorption in BaY bei verschiedenen Temperaturen.
BaY(70): 298 K(■), 273 K(▲), 253 K(⧫) BaY(75): 298 K(□); BaY(23): 298 K(•).
Die durchgezogenen Linien sind Modellanpassungen gem. Gl. (9.2). NaY: 298 K, 273 K(···).

Mit zunehmenden Austausch der Na^+-Kationen im Superkäfig durch andere Kationen geht die Adsorption an ersteren naturgemäß stark zurück. Für die hier betrachteten Proben bedeutet das, dass neben den Plätzen vom Typ 1 nur Plätze berücksichtigt zu werden brauchen, die aus Na^+-Kationen auf S II bestehen. Letztere werden als Plätze vom Typ 3 bezeichnet, um den Unterschied zu den Plätzen vom Typ 2 deutlich zu machen. Die Beschreibung der Daten in Abb. 9.4 erfolgt gemäß der Gleichung.

$$N = N_1 + N_3 = \frac{n_1 k_1 p}{1 + k_1 p} + \frac{n_3 k_3 p}{1 + k_3 p} \tag{9.3}$$

Die gesamte Adsorption ist die Summe zweier Langmuir-Terme, wovon der erste die Adsorption an den Ba^{2+}-, der zweite die Adsorption an den Na^{+}-Zentren im Superkäfig beschreibt. Da die CO-Adsorption bei geringeren Belegungen als die Xe-Adsorption erfolgt, wird darauf verzichtet, CO-CO-Wechselwirkungen in Form eines Fowler-Guggenheim-Modells zu berücksichtigen.
Es werden Parameter gesucht, unter deren Verwendung die Messergebnisse in Abb. 9.4 möglichst gut reproduziert werden können. In Tabelle 9.4 sind die für die durchgezogenen Linien in Abb. 9.4 verwendeten Parameter zusammengefasst. Die Anpassungen weisen zwar im Niederdruckbereich deutliche Abweichungen von den Messwerten auf, sind aber im Großen und Ganzen zufriedenstellend.

Tabelle 9.4: Parameter für die CO-Adsorption in BaY

Platz i	n_i(BaY(23))/uc^{-1}	n_i(BaY(70))/uc^{-1}	$k_{0i}/10^{-8}$hPa^{-1}	q_i/kJmol^{-1}
1	13	28	13,5	22,0
3	27	0	3,94	21,3

In den Zeolithen BaY(70) und BaY(75) liegen im Superkäfig offensichtlich keine Na^{+}-Kationen mehr vor, während im Zeolith BaY(23) der überwiegende Teil der Na^{+}-Kationen dort noch nicht ausgetauscht wurde. Wie der Tabelle 9.4 und der Diskussion in Abschnitt 9.1 zu entnehmen, liegen im Superkäfig des BaY(23) noch 3,3 Na^{+}- und 0,6 Ba^{2+}-Kationen vor, im Superkäfig des BaY(70) hingegen nur 1,25 Ba^{2+}-Kationen. In den Zeolithen BaY(70) und BaY(75) liegen im Superkäfig offensichtlich keine Na^{+}-Kationen mehr vor, während im Zeolith BaY(23) der überwiegende Teil der Na^{+}-Kationen dort noch nicht ausgetauscht wurde. Die Anzahl an Elementarladungen in BaY(23) beträgt also ca. 4,5 pro Superkäfig und im BaY(70) 2,5 pro Superkäfig (NaY: 4).
Die Zentren vom Typ 3 sind zwar schwächer als die vom Typ 1, dieser Effekt ist aber nicht besonders stark ausgeprägt, was man an dem nur geringen Unterschied zwischen den Desorptionsenergien q_1 und q_3 erkennt. Für Übergangsmetallzentren in Zeolithen werden hingegen oft Desorptionsenergien beobachtet, die nahe an den Bereich der Chemisorption (50 kJmol^{-1}) herankommen (s. Tabelle 8.1). Dieses unterschiedliche Verhalten ist verständlich, da Erdalkalimetalle nicht ein solch starke Affinität zu CO aufweisen

wie Übergangsmetalle, von denen ja viele Metallcarbonylverbindungen bilden. Auch die Wechselwirkungen elektrostatischer Natur sollten kleiner sein als mit den nur etwa halb so großen Kationen Cd^{2+} und Zn^{2+}.
Das große, stark polarisierbare Ba^{2+} ist ein ausreichend spezifisches Zentrum für Xenon, so dass eine ergänzende Untersuchung mit CO nicht unbedingt erforderlich ist. Sie gibt aber eine zusätzliche Bestätigung für die Ergebnisse der Xenon-Adsorption.

9.3 Vergleich mit Adsorption in NaY

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass die Zentren vom Typ 2 (Xe-Adsorption) und Typ 3 (CO-Adsorption) von ihrem Adsorptionsverhalten den Zentren in NaY entsprechen.
Abbildung 9.5 zeigt die Adsorptionsisothermen von Xenon an NaY für die drei Temperaturen 273, 289 und 298 K [*Watermann, 1989*].
Wie erwartet, nimmt die Adsorption mit abnehmender Temperatur zu. Verläuft die Adsorptionsisotherme für $T = 298$ K noch annähernd linear, so ist für $T = 273$ K zu beobachten, dass die Steigung der Isotherme mit zunehmender Belegung abnimmt. Ursache für dieses Verhalten ist die Tatsache, dass die Superkäfige des Zeolith Y nur eine begrenzte Adsorptionskapazität von ca. 80 uc^{-1} aufweisen. Mit Hilfe eines Langmuir-Ansatzes sind die gezeigten Verläufe nicht darstellbar, da sich in diesem Falle schon bei $T = 298$ K die Sättigung zeigen müsste. Anhand der gestrichelten Kurven in Abb. 9.5 kann dies gezeigt werden. Diese Kurven sind bestmögliche Anpassungsrechnungen auf der Grundlage eines Langmuir-Modells mit einer realistischen Adsorptionsplatzkonzentration von n=80 uc^{-1}. Um zufriedenstellende Anpassungskurven zu erhalten muss mindestens die doppelte Anzahl von Adsorptionsplätzen angesetzt werden.
Aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Xenon-Atomen verlaufen die Isothermen aber noch bis zu einer Belegung von 20 uc^{-1} linear. Dieser Effekt kann mit dem Ansatz von Fowler-Guggenheim beschrieben werden. Gleichung (9.1) aus Abschnitt 9.1 wird auf die Daten der Xe-Adsorption an NaY angewendet, indem $n_1 = 0$ und $n_2 = 80\ \mathrm{uc}^{-1}$ gesetzt wird. Diese Konzentrationen folgen direkt aus Tabelle 9.1, wenn berücksichtigt wird, dass im Superkäfig des NaY keine Ba^{2+}-Kationen vorliegen. [5]. Werden auch die Werte für die Adsorptionskonstante $k_2 = 1,175 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{hPa}^{-1} \exp(\frac{19{,}2\ \mathrm{kJmol}^{-1}}{RT})$ und für die Wechselwirkungsenergie $w_2 = -1,38\ \mathrm{kJmol}^{-1}$ übernommen, so zeigen die durchgezogenen Linien in Abb. 9.5 die berechneten Isothermen unter Verwendung dieser Parameter.

[5] Es gilt: $n_1 = n(1) + n(2)$, $n_2 = n(0)$ und 1 sc^{-1}=8 uc^{-1}.

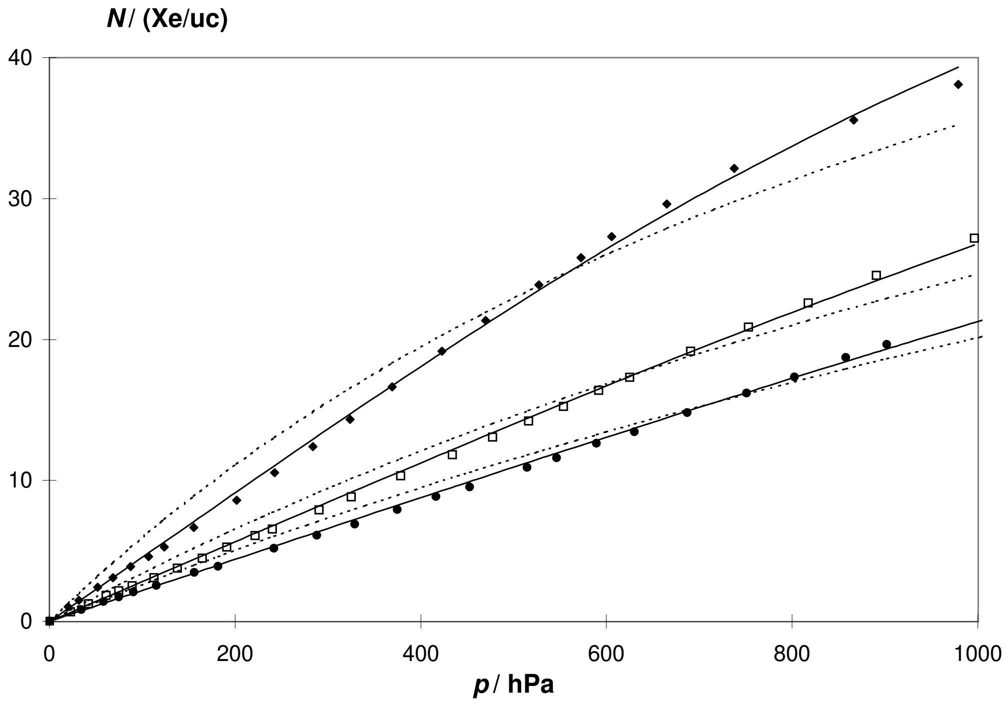


Abb. 9.5: Xenon-Adsorption in NaY bei verschiedenen Temperaturen. 273 K(⧫), 289 K(□), 298 K(•) [*Watermann, 1989*]. Die durchgezogenen Linien sind Modellanpassungen gemäß Gl. (9.1). Die gestrichelten Linien sind Modellanpassungen gemäß eines Langmuir-Modells unter Verwendung einer Adsorptionsplatzkonzentration von n=80 uc^{-1} Gl. (9.1).

In Abb. 9.6 werden die Adsorptionsisothermen von CO an NaY bei Temperaturen zwischen 316 und 254 K gezeigt. Die Adsorptionsstärke nimmt erwartungsgemäß mit abnehmender Temperatur zu. Der Verlauf der Isotherme ist bei der niedrigsten Temperatur noch linear, wird aber mit abnehmender Temperatur zunehmend konkav. Im Vergleich zu den Xe-Isothermen in Abb. 9.5 fallen vor allem zwei Beobachtungen auf. Erstens sind bei gleicher Temperatur und gleichem Druck wesentlich weniger CO-Moleküle als Xe-Atome adsorbiert. Und zweitens beginnen die Steigungen der CO-Isothermen schon bei wesentlich geringeren Belegungen (4 CO pro uc) abzunehmen. Die Ursache für diese Beobachtungen liegen in der höheren Anzahl von Adsorptionsplätzen für Xe als für CO, das nur an kationischen Zentren adsorbiert. Die Verläufe in Abb. 9.6 können mit Hilfe eines Langmuir-Ansatzes gemäß Gleichung (9.3) aus Abschnitt 9.1, also ohne Berücksichtigung von CO-CO-Wechselwirkungen wiedergegeben werden. Wegen der Abwesenheit von Ba^{2+}-Kationen in NaY wird $n_1 = 0$ gesetzt. Mit $n_3 = 32$ uc^{-1}, was den ca. 4 Na^+-Kationen auf S II entspricht, die im Allgemeinen im NaY gefunden werden [*Fitch, 1986*] [*Mortier, 1982*], und unter Verwendung der Adsorptionskonstanten $k_3(T) = 3,94 \cdot 10^{-8}\ \exp(\frac{21,3\ \mathrm{kJmol^{-1}}}{RT})$ erhält man die durchgezogenen Linien in Abb. 9.5 als berechnete Isothermen. Auch in diesem Fall ist die Anpassung an die Messwerte sehr gut.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Zentren vom Typ 2 (Abschnitt 9.1) und vom Typ 3 (Abschnitt 9.2) tatsächlich Zentren sind, die den Adsorptionszentren in NaY entsprechen.

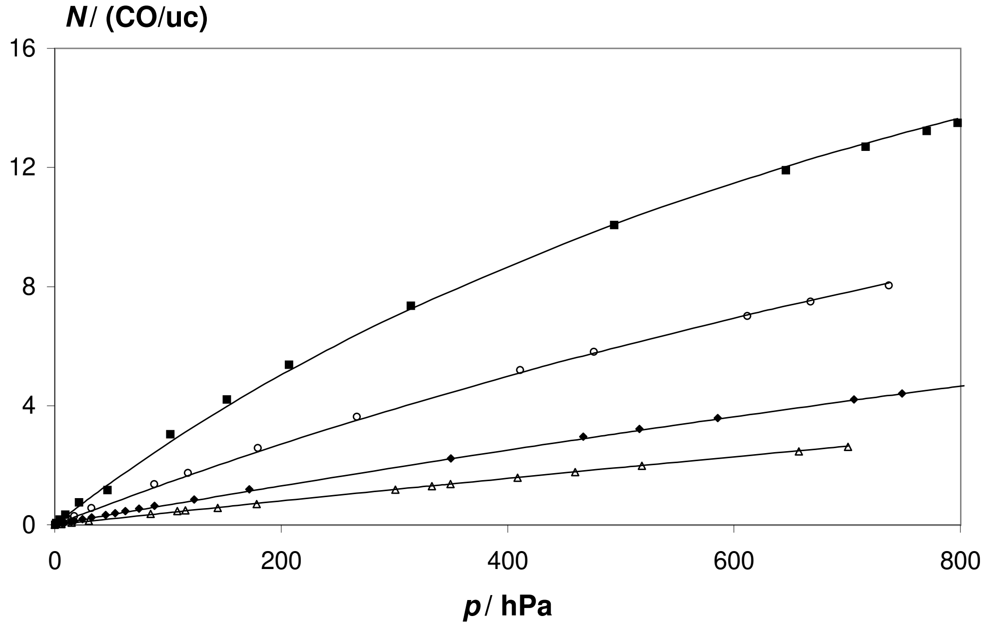


Abb. 9.6: CO-Adsorption in NaY bei verschiedenen Temperaturen. 254 K(■), 273 K(○), 298 K(♦), 316 K(△). Die durchgezogenen Linien sind Modellanpassungen gemäß Gl. (9.2).

9.4 ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an BaY

In Abb. 9.7 sind die Ergebnisse der belegungsabhängigen ^{129}Xe-NMR-Messungen bei T = 298 K in BaY(x) und NaY aufgetragen. Der Verlauf für die hochausgetauschten Proben ist wieder nahezu deckungsgleich. Die chemischen Verschiebungen δ verlaufen in Abhängigkeit von der Belegung N in erster Näherung linear. Die Steigung ist deutlich niedriger als die in NaY (1,84 uc), und die in den hochausgetauschten Zeolithen ist höher als die in dem niedrigausgetauschten. Der Achsenabschnitt ist im Vergleich zu NaY in den bariumausgetauschten Zeolithen höher. Für die hochausgetauschten liegt er bei ca. 127 und für den niedrigausgetauschten bei ca. 109.

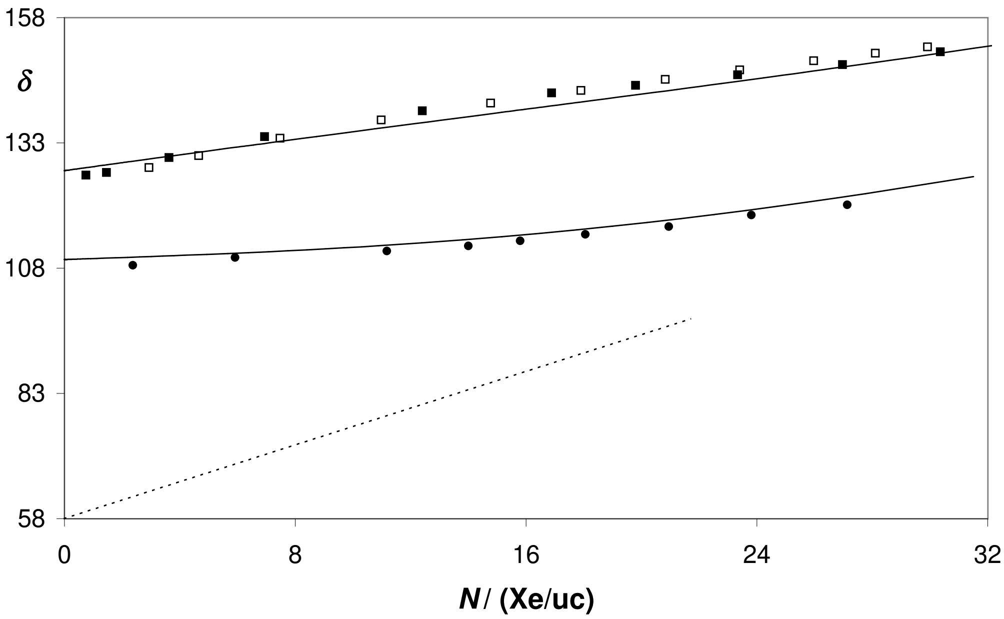


Abb. 9.7: ^{129}Xe-NMR an BaY bei T=298 K
BaY(75) (□), BaY(70) (■), BaY(23) (●). Die durchgezogenen Linien sind Modellanpassungen gem. Gl. (9.4). NaY(···).

Durch andere Untersuchungen werden diese Befunde bestätigt. Die Steigungen der publizierten Shift-Belegung-Verläufe in Proben, die den hochausgetauschten vergleichbar sind [*Ito, 1987*][*Tway, 1992*][*Liu, 1992*] liegen im Mittel bei ca. 1,0 uc. Von [*Liu, 1992*] wird gezeigt, dass die Steigungen mit zunehmendem Austauschgrad ebenfalls zunehmen. In der Tabelle 9.5 werden die Achsenabschnitte δ_0 der Kurven δ gegen N aufgetragen und mit Werten aus der Literatur verglichen. Man erkennt, dass die Werte für δ_0 ebenfalls mit zunehmendem Austauschgrad zunehmen. Der höchste beobachtete Wert für δ_0 liegt bei 135. Daraus ist zu schließen, dass die lokale chemische Verschiebung an Ba^{2+}, die die Tieffeldverschiebung im Vergleich zu Xe in NaY verursacht, bei mindestens 135 liegt.

Tabelle 9.5: Achsenabschnitte δ_0 der Verläufe $\delta = f(N)$ in BaY

Probe i	δ_0	Literatur
BaY(23)	109	diese Arbeit
BaY(41)	112	[*Liu, 1992*]
BaY(51)	118	[*Liu, 1992*]
BaY(63)	120	[*Ito, 1987*]
BaY(75)	127	diese Arbeit
BaY(75)	135	[*Tway, 1992*]
BaY(76)	124	[*Liu, 1992*]

Die Beschreibung der chemischen Verschiebung erfolgt als gewichtetes Mittel der lokalen chemischen Verschiebungen der Xe-Adsorptionszentren 1 und 2 (s. Abschnitt 9.1) und unter Berücksichtigung der Xe-Xe-Wechselwirkungen.

$$\delta = \frac{1}{N}(N_1\delta_1 + N_2\delta_2) + F_1 N + F_2 N^2 \tag{9.4}$$

Diese Formulierung entspricht der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Vorgehensweise (vgl. Gl. (4.4)). Die Größen N_1, N_2 und N werden gemäß Gl. (9.1) und unter Verwendung der in Tabelle 9.3 aufgelisteten Parameter berechnet. Gesucht werden die Parameter δ_1, δ_2, F_1 und F_2, mit deren Hilfe die Messwerte in Abb. 9.7 möglichst gut reproduziert werden können. Gefunden werden $\delta_1 = 140$, $\delta_2 = 58$, F_1=1,2 uc und $F_2 = 0,003$ uc^2. Die resultierenden Anpassungskurven sind in Abb. 9.7 aufgetragen. Die Messwerte werden gut wiedergegeben. Für δ_2 wird der bekannte Wert von Xenon in NaY verwendet. Dies ist sinnvoll, da, wie in 9.3 gezeigt, die Zentren in NaY denen vom Typ 2 in BaY entsprechen. Ein Vergleich von δ_1 mit den lokalen chemischen Verschiebungen an den zweiwertigen Ionen Zn^{2+} und Cd^{2+} (s. Tabelle 9.6) zeigt, dass die lokale chemische Verschiebung mit kleiner werdendem Abstand $r = r_{\mathrm{vdW}}(\mathrm{Xe})+r_{\mathrm{Ion}}(\mathrm{M}^{2+})$ zwischen Kation und Xenon ansteigt.

Tabelle 9.6: Zusammenhang zwischen lokaler chemischer Verschiebung δ an M^{2+} und Abstand $r(\mathrm{Xe}\text{-}\mathrm{M}^{2+})$

	Ba^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
r/pm	334	288	270
δ_1	140	158	220

Werden das Kation M^{2+} und das Atom Xe als Punkte betrachtet, so ist die durch das Kation erzeugte elektrische Feldstärke E am Ort des Xe proportional zu r^{-2}. Im Folgenden wird untersucht, ob zwischen der lokalen chemischen Verschiebung δ und der elektrischen Feldstärke E ein Zusammenhang der Form $\delta \propto E^2$ besteht. Dieser Zusammenhang ergab sich aus dem Vergleich der experimentellen Daten von Ca^{2+} und Mg^{2+} [*Fraissard, 1988*] [6] sowie aus ab-initio-Berechnungen [*Freitag, 1994*] für die Systeme Xe-Li^+ und Xe-K^+. Ursache für die chemische Verschiebung gemäß dieses Zusammenhangs ist die Polarisierung der Elektronenhülle des Xenons durch das elektrische Feld des Kations. Abb. 9.8 zeigt eine Auftragung der Werte aus Tabelle 9.6 in der Form $\delta = f(r^{-4})$ sowie die zugehörige Regressionsgerade. In die Regressionsrechnung einbezogen wurde auch das Wertepaar $(r^{-4} = 0/\delta = 58)$, da die chemische Verschiebung bei unenedlichem Abstand (also Abwesenheit) der zweiwertigen Kationen $\delta = 58$ betragen sollte. Hinter dieser Aussage steht die Vorstellung, dass die lokale chemische Verschiebung $\delta = 58$ ausschließlich auf die Wechselwirkungen zwischen Xenon und Zeolithgerüst zurückgeht [*Fraissard, 1988*]. Dafür spricht, dass die chemische Verschiebung δ_0 in NaY unabhängig ist vom Si/Al-Verhältnis und damit auch von der Konzentration der Na^+-Kationen. Ein Austausch von Na^+ durch Li^+ [*Liu, 1994*] wirkt sich ebenfalls nicht aus. Auch bei diesem Kation ist davon auszugehen, dass es durch die Gerüstsauerstoffe des Sechsring derartig abgeschirmt wird, dass es keine Auswirkung mehr auf die chemische Verschiebung hat. Die Auftragung in Abb. 9.8 stützt die Modellvorstellung, denn im Rahmen dieses relativ einfachen Modells, dass nur die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zweiwertigem Kation und Xenon berücksichtigt sowie den Einfluss des Gerüsts als Konstante ansieht, ist die Übereinstimmung

[6] Verglichen wurden in dieser Arbeit aber nicht die lokalen chemischen Verschiebungen, sondern die aus grafischen Extrapolationen der Kurven $\delta = f(N)$ auf die δ-Achse erhalten Werte δ_0. Diese sind aber nur dann identisch, wenn eine einzige Platzsorte vorliegt.

zwischen Messpunkten (aus Tabelle 9.6) und Regressionsgerade durchaus zufriedenstellend.

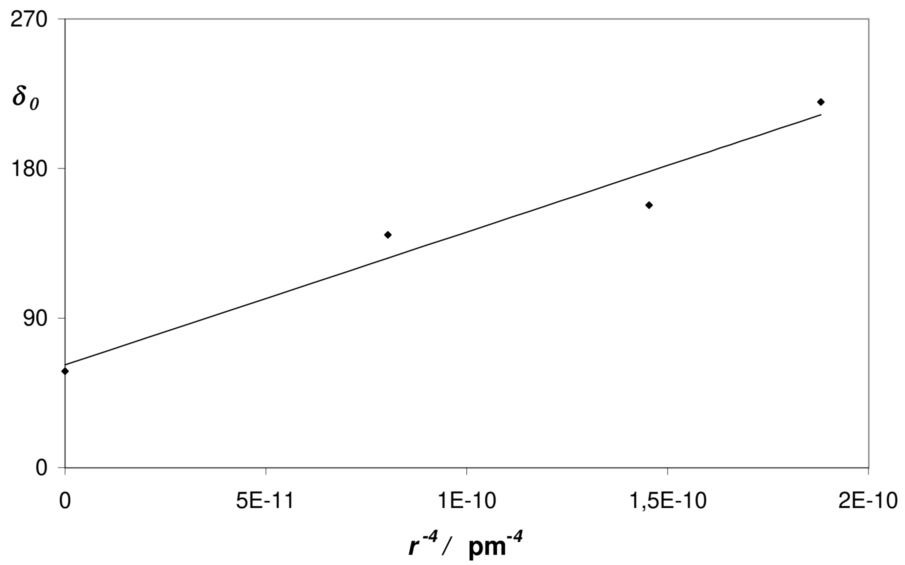


Abb. 9.8: Zusammenhang zwischen lokaler chemischer Verschiebungen δ und elektrischem Feld des Kations M^{2+}. Auftragung $\delta = f(r^{-4})$ mit Werten aus Tabelle 9.6. Die durchgezogenen Linien ist die zugehörige Regressionsgerade.

Der Wert für F_1 ist in den Zeolithen BaY wesentlich niedriger als üblich. Eine mögliche Erklärung dafür kann darin bestehen, dass die adsorbierten Xenon-Atome durch die großen Kationen auf Abstand gehalten werden, wodurch der Effekt der Xe-Xe-Wechselwirkung reduziert wird.

Mit Hilfe der Abb. 9.9 kann detaillierter gezeigt werden, wie es zu den δ-Verläufen in Abb. 9.7 kommt. Für die beiden Zeolithe BaY(23) und BaY(70)/ BaY(75) wird zunächst anhand der gepunkteten Kurven gezeigt, wie die chemische Verschiebung ohne Berücksichtigung der Xe-Xe-Wechselwirkungen verläuft. Diese werden berechnet, indem die Gleichung (9.4) um die Summanden, die F_1 und F_2 enthalten, reduziert wird. Die gepunkteten Kurven sind monoton fallend und nahezu linear. Bei niedrigen Belegungen werden die Zentren vom Typ 1 im gewichteten Mittel der Gl. (9.4) stärker berücksichtigt, weil sie die größere Adsorptionskonstante aufweisen. Mit zunehmender Belegung verschiebt sich die Wichtung aber zugunsten der schwächeren Zentren vom Typ 2, da die ersteren Zentren früher gesättigt werden. Da die Zentren vom Typ 1 die höhere lokale chemische Verschiebung aufweisen, geht der gewichtete Mittelwert der lokalen chemischen Verschiebungen der beiden Zentren also mit zunehmender Belegung zurück.

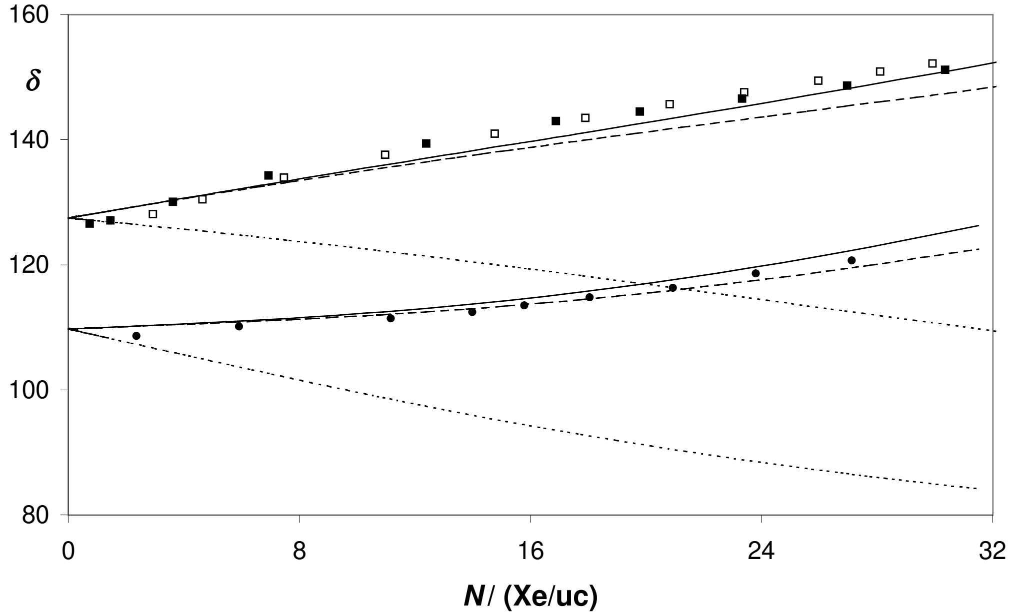


Abb. 9.9: ^{129}Xe-NMR an BaY bei T=298 K
BaY(75) (□), BaY(70) (■), BaY(23) (•). Die durchgezogenen Linien sind Modellanpassungen gem. Gl. (9.4). Die gestrichelten Linien sind für $F_2 = 0$, die gepunkteten Linien für $F_1 = F_2 = 0$ berechnet.

Die gestrichelten Kurven in Abb. 9.9 zeigen das Ergebnis der Berechnung, wenn der Term mit F_1 in Gl. (9.4) berücksichtigt wird. Durch die Xe-Xe-Wechselwirkung, die mit steigender Belegung zunimmt, wird der Verlauf der chemischen Verschiebung umgekehrt, d.h. die chemische Verschiebung steigt mit zunehmender Belegung an. Die durchgezogenen Kurven in Abb. 9.9 zeigen die Modellanpassungen gemäß der kompletten Gl. (9.4). Im Vergleich mit der gestrichelten Kurve zeigt sich, dass die Verbesserungen der Anpassung durch Einführung des Faktors F_2 nur sehr gering sind. Die Einführung geschieht hauptsächlich aus Analogie zum Fall des AgY (Abschnitt 10.2).

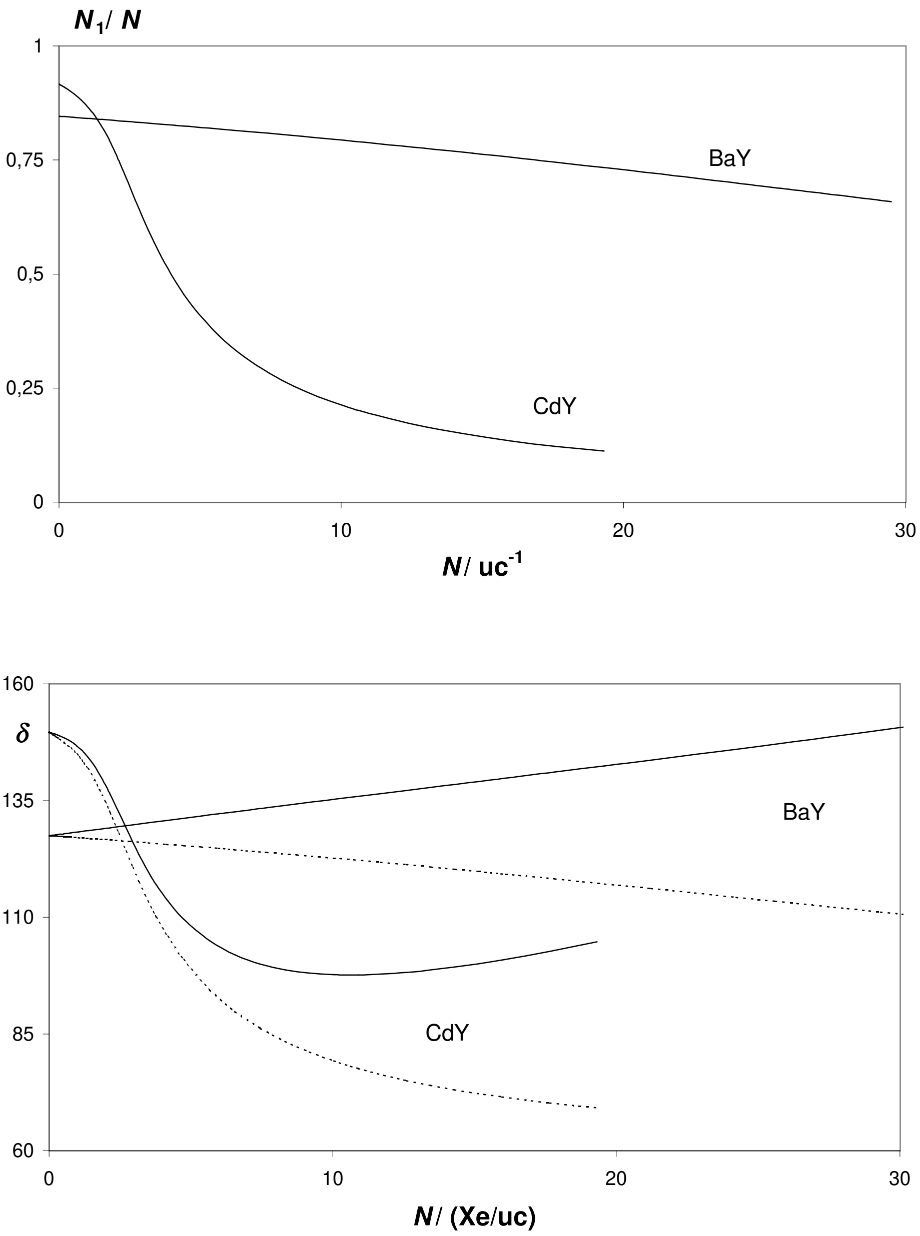


Abb. 9.10: Vergleich der Zeolithe CdY(68) und BaY(75) bei $T = 298$ K.
Oben: Anteil der starken Adsorptionszentren an der gesamten Xe-Adsorption.
Unten: Verlauf der ^{129}Xe-NMR (durchgezogene Linien); Verlauf der ^{129}Xe-NMR mit $F_i = 0$ (gepunktete Linien).

Wie schon in der Einleitung angesprochen, sind die Zeolithe BaY vor allem deshalb bemerkenswert, weil sich ihr Verhalten bzgl. der Kombination aus Xe-Adsorption und ^{129}Xe-NMR deutlich von dem anderer Zeolithe mit stark adsorbierenden Zentren unterscheidet. (Einen guten Überblick über die Verhaltensweisen verschiedener kationenausgetauschter Zeolithe gibt z.B. [*Liu, 1994*]) Normalerweise sind nämlich die Adsorptionsisothermen konkav und die Verläufe der chemischen Verschiebungen konkav oder konvex gekrümmt. [7] Anhand der Abb. 9.10 wird verdeutlicht, warum es z.B. im Fall BaY(75) zu nahezu linearen, im Fall CdY(68) hingegen zu konvexen Shift-Verläufen kommt. Im oberen Teil der Abb. 9.10 ist für beide Proben das Verhältnis N_1/N bei T = 298 K in Abhängigkeit von der Belegung N aufgetragen, und zwar jeweils bis zu einer Belegung, die bei einem Druck des Adsorptivs von ca. 1000 hPa erreicht wird. Die zugehörigen Verläufe der chemischen Verschiebung sind im unteren Teil der Abbildung aufgetragen, wobei die gepunkteten Linien Modellanpassungen ohne Berücksichtigung der Xe-Xe-Wechselwirkung, die durchgezogenen Linien Modellanpassungen unter deren Berücksichtigung darstellen.
Das Verhältnis N_1/N gibt den Anteil der an den starken Adsorptionszentren adsorbierten Xe-Atome (die hier auch die höhere lokale chemische Verschiebung aufweisen) an der gesamten Adsorptionsmenge wieder. Man erkennt, dass im Fall CdY(68)[*Boddenberg, 1995*] die Adsorption an der Stelle $N \to 0$ fast ausschließlich an den starken Zentren auftritt. Mit zunehmender Belegung fällt der Anteil der starken Zentren aber bis auf ca. 10 % ab. Diese Umverteilung zugunsten der schwächeren Adsorptionszentren wirkt sich dermaßen aus, dass die chemische Verschiebung sehr steil abfällt (s. unterer Teil der Abb. 9.10). Der Effekt der Xe-Xe-Wechselwirkung kann diesen Verlauf erst umkehren, wenn der erste Effekt schon fast abgeklungen ist (bei $N \sim 10\mathrm{uc}^{-1}$). Dann kommt es wieder zu einem Anstieg der chemischen Verschiebung. Im Fall von BaY(75) ist der erste Effekte zwar auch zu beobachten, er ist aber wesentlich geringer ausgeprägt. Der Anteil der starken Zentren fällt wesentlich schwächer und annähernd linear. Dieser schwache Effekt kann schon von Anfang an durch den stärkeren Effekt der Xe-Xe-Wechselwirkung kompensiert werden.
Das aussergewöhnliche Verhalten der BaY kann also mit dem geringen Effekt der Umverteilung von starken zu schwachen Zentren erklärt werden. Der Grund hierfür liegt in der langsameren Sättigung der starken Zentren, wofür die relativ großen Anzahl starker Zentren und ihrer relativ geringen Adsorptionkonstanten (s. Tabelle 9.7) verantwortlich sind.

---

[7] konvex im Falle von starken Zentren mit tieffeldverschobener lokaler chemischer Verschiebung (Zn^{2+}, Cd^{2+}), konkav im Falle von Zentren mit hochfeldverschobener lokaler chemischer Verschiebung (Ag^{+}).

Tabelle 9.7: Eigenschaften der starken Zentren in BaY, ZnY [*Boddenberg, 1994*] und CdY [*Boddenberg, 1995*]

Parameter	BaY(70)	ZnY(74)	Cd(68)Y
n_1/uc^{-1}	28	1,2	2,2
k_1(298 K)/ hPa^{-1}	0,002	0,023	0,09

9.5 Temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an BaY

Die temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR von Xenon in BaY(70) wurde ausgehend von drei unterschiedlichen Anfangsbelegungen vermessen. Die resultierenden chemischen Verschiebungen sind in Abb. 9.11 aufgetragen.

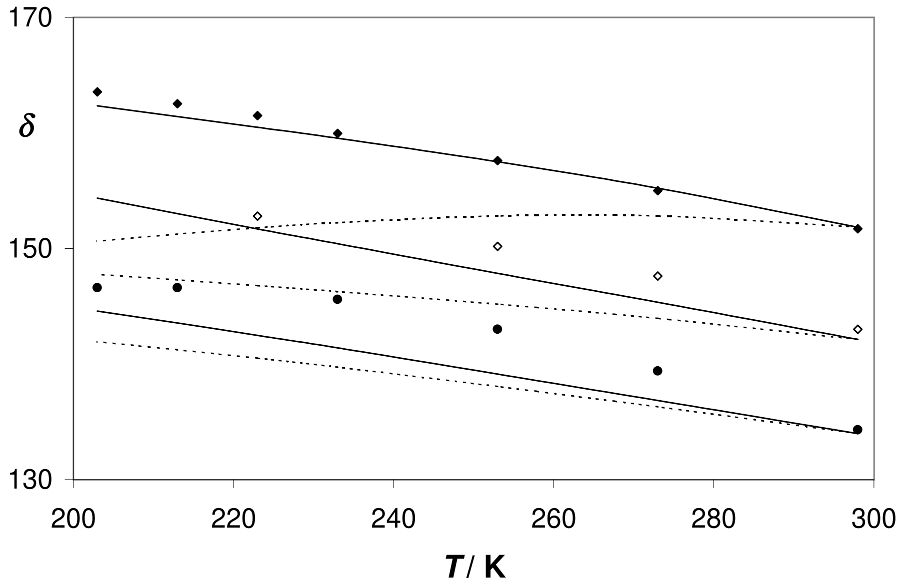


Abb. 9.11: Temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR an BaY(70)
Messreihen mit Anfangsbelegungen ⧫: 30,1 uc^{-1}; ◊: 18,5 uc^{-1}; •: 7,7 uc^{-1}. Die Kurven sind Anpassungskurven gem. Gl. (9.4) unter Verwendung a) temperaturunabhängiger Parameter (-) und b) temperaturabhängiger F (··).

Wie auch im Falle des CoYSE (s. Abb. 8.12) zu beobachten, steigt für jede Messreihe die chemische Verschiebung mit fallender Temperatur. Die durchgezogenen Linien sind die sich ergebenden Anpassungen gemäß Gl. (9.4) und unter Verwendung kostanter Parameter δ_1, δ_2, F_1 und F_2, wobei der in Abschnitt 8.5 diskutierte Effekt der Adsorption aus dem Totvolumen berücksichtigt wurde. Der größte Teil des Anstiegs der chemischen Verschiebung ist aber zurückzuführen auf die Umverteilung der Adsorbatatome zugunsten der Plätze vom Typ 1 mit höherer Desorptionsenergie q und lokaler chemischer Verschiebung δ. Die Anpassung gibt den Anstieg der chemischen Verschiebung mit sinkender Temperatur in befriedigender Weise wieder. Führt man jetzt noch für F_1 und F_2 die bereits in den Fällen AgY und CoYSE verwendete Beziehung

$$F(T) = F(298\text{K}) \exp(\frac{E_F}{R \cdot 298\text{K}} - \frac{E_F}{RT}) \tag{9.5}$$

mit $E_F = 1,5$ kJmol^{-1} ein, so erhält man die gestrichelte Kurven der Abb. 9.11.
Die Berücksichtigung der Gleichung (9.5) führt bei allen Anpassungskurven zu niedrigeren Werten. Dieser Effekt ist erwartungsgemäß umso größer, je niedriger die Temperatur und je höher die Belegung ist. Für die höchste Belegung wird sogar ein Rückgang der chemischen Verschiebung mit sinkender Temperatur berechnet. Obwohl die Qualität der Anpassung zunächst erheblich verschlechtert wird, wird auf die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit gem. Gl. (9.5) nicht verzichtet, um eine einheitliche Auswertung für alle hier betrachteten Fälle zu gewährleisten (vgl. Abschnitt 8.5). Der nächste Schritt besteht in der Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der lokalen chemischen Verschiebungen. Das Ergebnis ist als durchgezogene Linie in Abb. 9.12 zu sehen.
Mit einer zusätzlichen Annahme von temperaturabhängigen lokalen chemischen Verschiebungen können die Verläufe gut wiedergegeben werden. Im Vergleich zu Abb. 9.11 ist der Verlauf der obersten Kurve etwas schlechter, der der untersten Kurve erheblich besser im Einklang mit den Messergebnissen. Diese relative Anhebung der untersten Kurve im Verhältnis zu den oberen geht auf die Verwendung der Gleichung (9.5) zurück. In Abb. 9.13 sind die, für die Anpassung in Abb. 9.12 verwendeten, lokalen chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die beiden Kurven verlaufen annähernd linear und monoton fallend. Die Werte für δ_2 sind die aus der Temperaturabhängigkeit der ^{129}Xe-NMR der Eichprobe (NaY; $N_{\text{Xe}} = 32$ uc^{-1}) (s.Kapitel 8.5) erhaltenen. Die Steigung der chemischen Verschiebung δ_1 in Abhängigkeit von der Temperatur ist merklich geringer als die von δ_2.

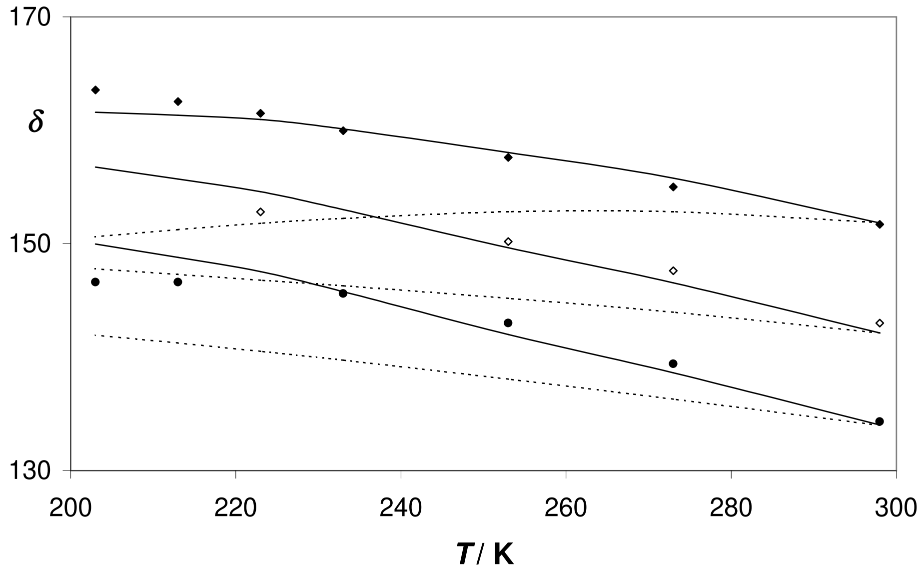


Abb. 9.12: Temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR an BaY(70)
Messreihen mit Anfangsbelegungen ♦: 30,1 uc^{-1}; ◊: 18,5 uc^{-1}; •: 7,7 uc^{-1}. Die Kurven sind Anpassungskurven gem. Gl. (9.4) unter Verwendung a) temperaturabh. Parameter (-) und b) nur temperaturabh. F (··).

Die durchgezogenen Linien in Abb. 9.13 sind gemäß der Gleichung (4.11) von Raftery berechnet.

$$\delta_0(T) = \frac{\delta_s \tau_0 \exp(\Delta H/RT)}{\tau_0 \exp(\Delta H/RT) + \tau_\nu}$$

Für die Berechnung der chemischen Verschiebungen δ_2 wurden die Werte $\tau_{02} = 7,1 \cdot 10^{-11}$ s, $\delta_{s2} = 100$ und ΔH_2=4,1 kJmol^{-1} NaY [*Labouriau, 1999*], übernommen. Der Wert $\tau_\nu = 2,45 \cdot 10^{-10}$ s (s. Abschnitt 8.5) gilt für beide Plätze, da er nicht eine Eigenschaft der Plätze selbst, sondern der Xenon-Atome im sogenannten freien Volumen, ist. Für die Energiedifferenz wurde ΔH_1=11,3 kJmol^{-1} gewählt, so dass $q_1 - q_2 = \Delta H_1 - \Delta H_2$ erfüllt ist. Diese Bedingung muss erfüllt sein, wenn man davon ausgeht, dass das Innere der Pore energetisch einheitlich ist. Ansonsten müßte das Innere der Pore in verschiedene Segmente aufgeteilt werden, die den unterschiedlichen Plätzen zugeordnet sind. Für die übrigen Parameter wurden $\tau_{01} = 3,5 \cdot 10^{-11}$ s und $\delta_{s1} = 148$ gefunden. Aus $\Delta H_1 > \Delta H_2$

resultiert, dass bei T=298 K ein Xenon an Platz 1 schon zu mehr als 90% direkt an der Oberfläche adsorbiert, ein Xenon an Platz 2 hingegen nur zu 60%. Demzufolge ist der Effekt sinkender Temperatur für die Plätze 1 nur noch gering, während er für die Plätze 2 noch relativ groß ist (vgl. Steigungen in Abb. 9.12).

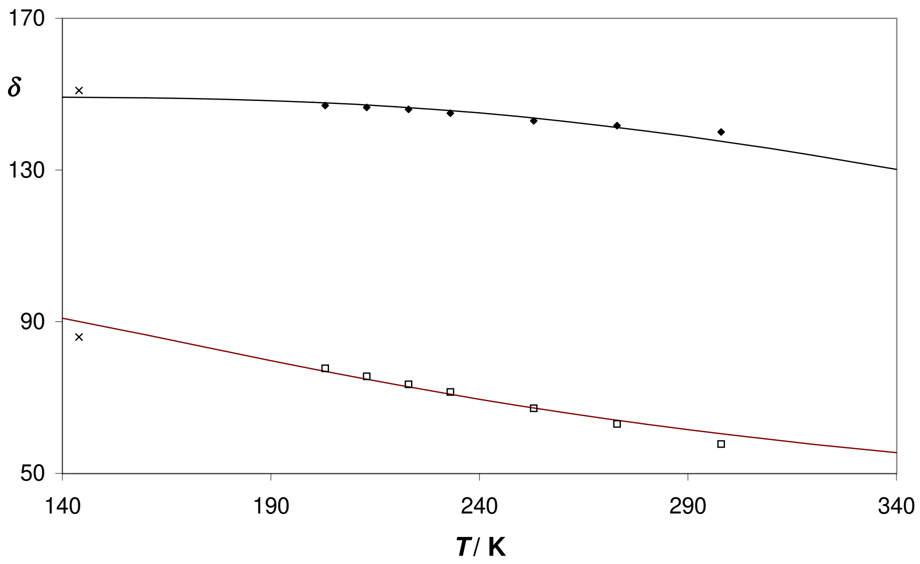


Abb. 9.13: Temperaturabhängigkeit der lokalen chemischen Verschiebungen ♦ : δ_1; □ : δ_2. Die Durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven gem. Gl. (4.11). ×: Werte aus [*Cheung, 1988*].

Kapitel 10

Untersuchungen an Zeolithen AgY

10.1 Xenon-Adsorption und ^{129}Xe-NMR an AgYO

Die Adsorption von Xenon an silberausgetauschten Zeolithen vom Typ Y wurde bereits intensiv untersucht [*Große, 1991*][*Große, 1992*][*Watermann, 1993*] [*Boddenberg, 1993*]. Infolgedessen zeigte sich, dass die Adsorption an zwei unterschiedlichen Ag^+-Plätzen (Typ 1 und Typ 2) sowie in einer Region, der den Adsorptionsplätzen in NaY entspricht (Typ 3), stattfinden kann. Die Plätze vom Typ 1 und Typ 2 werden in den Untersuchungen als Ag^+-Ionen auf den kristallographischen Positionen SIII bzw. SII identifiziert.
Die Adsorption an den drei Plätzen wird jeweils mittels einer modifizierten Kiselev-Isotherme beschrieben (vgl. Gl. (2.5)):

$$p = \frac{\theta_\mathrm{i}}{K_\mathrm{i}(1-\theta_\mathrm{i})} \; \frac{1}{1+K'_\mathrm{i}\theta} \tag{10.1}$$

Hier ist die Bedeckung $\theta_\mathrm{i} = \frac{N_\mathrm{i}}{n_\mathrm{i}}$ der Quotient aus adsorbierter Stoffmenge N_i auf Plätzen vom Typ i und Platzkonzentration n_i, während $\theta = \frac{N}{\sum n_\mathrm{i}}$ die Gesamtbedeckung ist. Die Konstanten K_i und K'_i beschreiben die Wechselwirkung von Xenon an Plätzen vom Typ i mit dem Zeolithen bzw. mit umgebenden Xenon-Atomen. Die Abhängigkeit der Adsorptionskonstanten von der Temperatur ist durch

$$K_\mathrm{i} = K_{\mathrm{i}0} \exp(E_\mathrm{i}/RT) \tag{10.2}$$

gegeben. Analog gilt für die Konstanten K'_i. Die Gesamtisotherme ist dann die Summe

$$N = \sum_{\mathrm{i}=1}^{3} n_\mathrm{i}\theta_\mathrm{i}(p,T) \tag{10.3}$$

Für die Adsorption von Xenon an AgY-Zeolithen sind bestimmte platzspezifische Parameter etabliert [*Watermann, 1993*], die in der Tabelle 10.1 wiedergegeben sind.

Tabelle 10.1: platzspezifische Parameter für die Xenon-Adsorption an AgY

Typ i	$E_\mathrm{i}/\mathrm{kJmol}^{-1}$	$K_{\mathrm{i}0}/10^{-7}\mathrm{hPa}$	$E'_\mathrm{i}/\mathrm{kJmol}^{-1}$	$K'_{\mathrm{i}0}$
1	31,0	2,78	-	0,00
2	26,5	1,37	3,3	0,26
3	18,5	1,43	3,3	1,10

Diese Parameter wurden aus Adsorptionsmessungen im Temperaturbereich von 273 K bis 298 K abgeleitet.
Für die angestrebte Analyse temperaturabhängiger ^{129}Xe-NMR-Messungen muss zunächst geprüft werden, ob das Adsorptionsmodell auch für einen ausgedehnteren Temperaturbereich gültig ist. Zu diesem Zwecke wurde auf den Zeolithen AgY(75)O bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen $T = 218$ K und $T = 298$ K Xenon adsorbiert. Die Messergebnisse sind in der Abb. 10.1 aufgetragen. Es handelt sich bei allen Isothermen um konkav gekrümmte Kurven. Bei jedem Druck steigt, wie erwartet, die Xenon-Konzentration mit fallender Tempratur.
Anschließend wurde der Versuch unternommen, die Messwerte mit Hilfe des, durch die Gleichungen (10.1) bis (10.3) beschriebenen Modells, wiederzugeben. Verwendet wurden dabei die bereits bekannten Parameter aus Tabelle 10.1, während die probenspezifischen Platzkonzentrationen n_i genau für diese Probe bestimmt werden mussten. Letztere sind für alle Tmperaturen konstant. Als Ergebnis dieser Anpassung erhält man die durchgezogenen Linien in der Abb. 10.1. Es handelt sich bei allen Isothermen um konkav gekrümmte Kurven.
Anhand dieser wird gezeigt, dass das Adsorptionsmodell mitsamt der Parameter offenbar auch in einem grösseren Temperaturbereich als dem der bekannten Messungen angewendet werden kann.

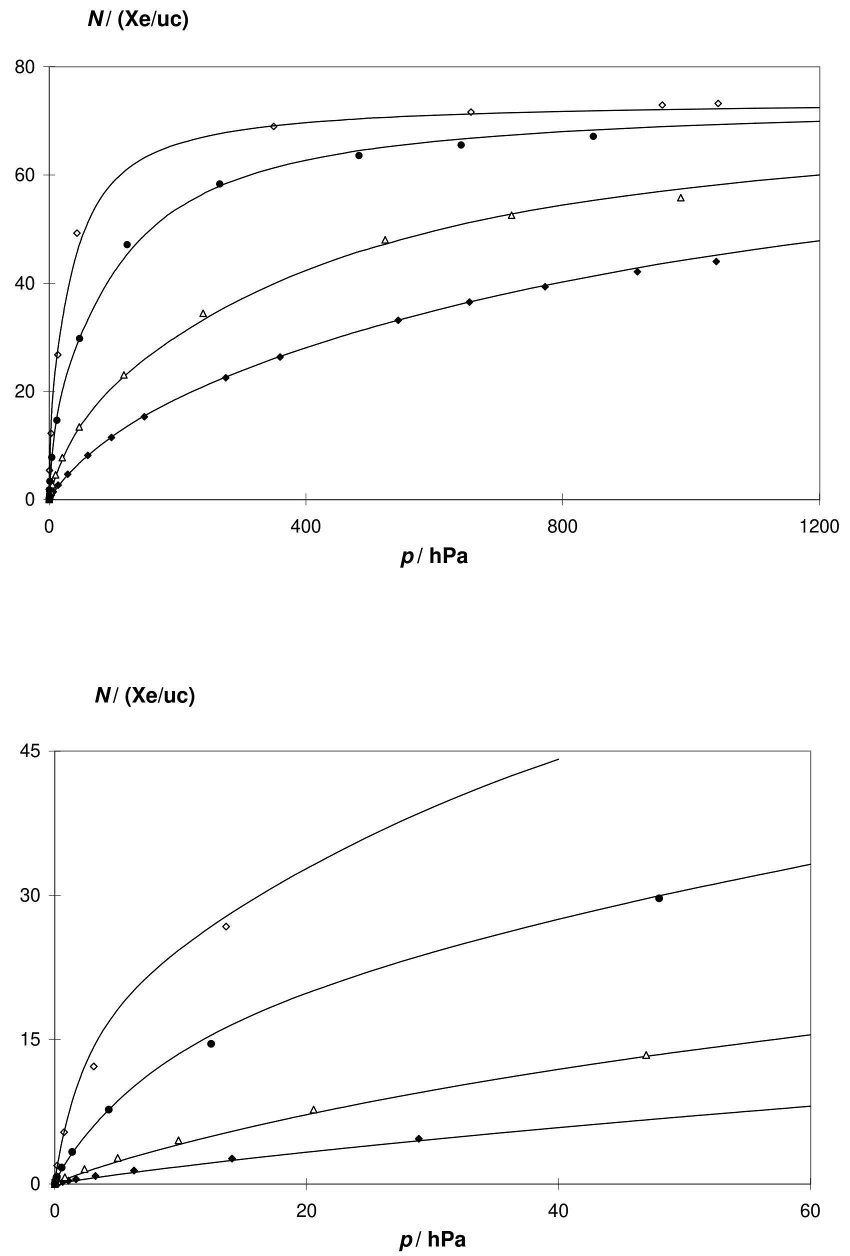


Abb. 10.1: Xe-Adsorption in AgY(75)O bei verschiedenen Temperaturen. Unten: Ausschnitt bis 60 hPa. ⧫: 298 K; △: 273 K; •: 239 K; ◊: 218 K. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven gem. Gl. (10.3).

Im nächsten Abschnitt wird zusätzlich zu dem Zeolithen AgY(75)O auch der Zeolith AgY(100)O untersucht. Abb. 10.2 zeigt die Xenon-Adsorptionsisothermen dieser beiden Proben bei 298 K im Vergleich. Die durchgezogenen Linien sind jeweils auf dem Modell basierende Anpassungskurven. Die erhaltenen Platzkonzentrationen betragen für AgY(75)O $n_1 = 1,0$ uc^{-1}, $n_2 = 21$ uc^{-1} und $n_3 = 52$ uc^{-1} sowie für AgY(100)O $n_1 = 4,0$ uc^{-1}, $n_2 = 28$ uc^{-1} und $n_3 = 40$ uc^{-1}. Für AgY(70)O ist in der Literatur [*Watermann, 1993*] eine Kationenverteilung von $n_1 = 1,1$ uc^{-1}, $n_2 = 16$ uc^{-1} und $n_3 = 55$ uc^{-1} sowie für AgY(100)O von $n_1 = 4,0$ uc^{-1}, $n_2 = 28$ uc^{-1} und $n_3 = 40$ uc^{-1} publiziert. Die hier untersuchten Proben sind bezüglich ihres Adsorptionsverhaltens also mit den in der Literatur beschriebenen verleichbar.

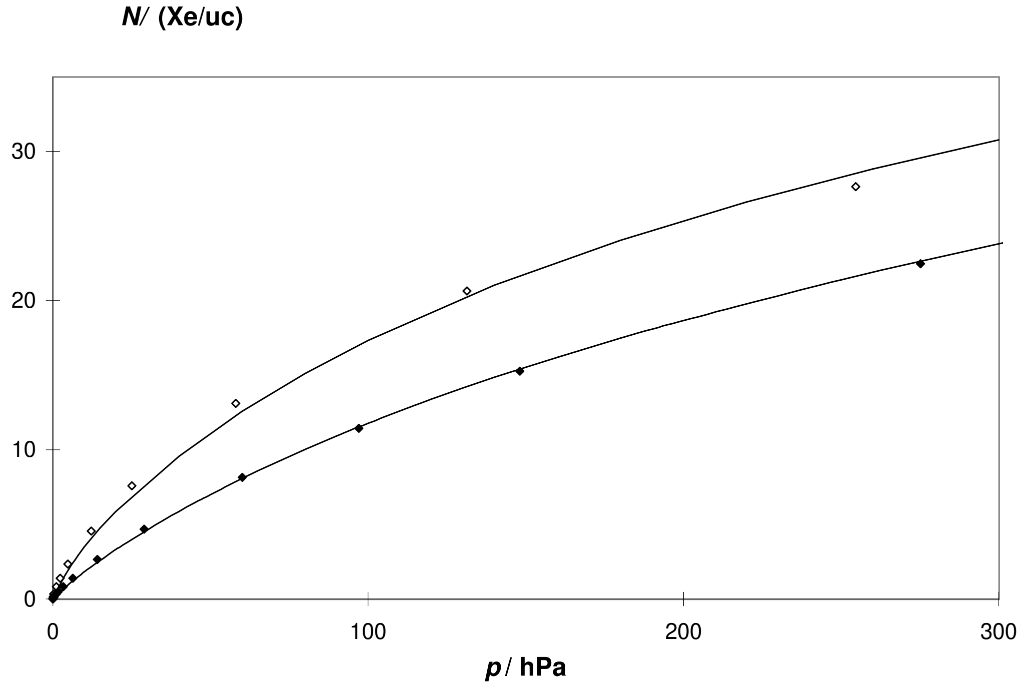


Abb. 10.2: Xe-Adsorption in AgY(x)O bei T=298 K
♦: x=75; ◊: x=100. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven gem. Gl. (10.3).

Für die chemische Verschiebung in silberausgetauschten Zeolithen Y ist ebenfalls eine quantitative Beschreibung etabliert [*Große, 1992*]. Demnach wird die chemische Verschiebung δ nach

$$\delta = \sum_i \theta_i \delta_i + \delta_{\mathrm{Xe-Xe}} \tag{10.4}$$

berechnet.
Hierbei ist der erste Summand das gewichtete Mittel aus lokalen chemischen Verschiebungen δ_i. Als lokale chemische Verschiebungen werden die Werte $\delta_1 = -50$, $\delta_2 = 65$ und $\delta_3 = 71$ verwendet.
Der zweite Summand $\delta_{\mathrm{Xe-Xe}}$ berücksichtigt die Dichteabhängigkeit der chemischen Verschiebung, die nach

$$\delta_{\mathrm{Xe-Xe}} = NF_1 + (N_1 + N_2)(N_3/N)F_2 \tag{10.5}$$

berechnet wird. Der erste Term mit der Konstante $F_1 = 1,69$ uc gibt den Effekt der Xe-Xe-Wechselwirkung wieder, wie er für gasförmiges Xenon sowie auch für adsorbiertes Xenon in NaY beobachtet wird. Der zweite Term mit $F_2 = 1,375$ uc trägt der Tatsache Rechnung, dass im AgY wegen der ausgesprochen hohen Affinität zu Xe ab einer Belegung von etwa $N = 16$ uc^{-1} ein weiterer Ausdruck notwendig wird. Dieser berücksichtigt die erhöhte Xe-Xe-Wechselwirkung, die durch die starke Polarisation, der an Silberkationen adsorbierten Xenon-Atome entsteht. Der Ausdruck ist zwar rein heuristisch, kann aber begründet werden, als sowohl proportional zu dem an Silberkationen adsorbierten Xenon-Atomen $N_1 + N_2$ als auch zu übrigen Xenon-Atomen N_3, mit denen diese in Wechselwirkung treten.
An dieser Stelle soll die Gleichung (10.5) modifiziert werden zu

$$\delta_{\mathrm{Xe-Xe}} = NF_1 + N^2F_2 \tag{10.6}$$

Die Einführung des Terms F_2N^2 hat den Vorteil, dass er einfacher zu handhaben ist als der ursprüngliche. Ausserdem hält er die Analogie zur Formulierung in Xenongas (Gl. (4.1)), der auch schon die Einführung des Terms F_1N zu verdanken ist, aufrecht. Das diese Modifizierung problemlos möglich ist, wird in Abb. 10.3 gezeigt. Dort sind die Verläufe der chemischen Verschiebung für AgY(x)O mit den Austauschgraden x=75, 85 und 100 gegen die Belegung aufgetragen. Alle drei Kurven sind konkav gekrümmt. Bei gleicher

Belegung steigt die chemische Verschiebung mit fallendem Austauschgrad. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der negativen lokalen chemischen Verschiebung des Platzes 1. Je höher der Austauschgrad, umso höher der Anteil dieser Plätze und umso niedriger folglich die chemische Verschiebung. Die Punkte sind aus Anpassungen gemäß Gleichung (10.5), während die durchgezogenen Linien Anpassungen gemäß Gleichung (10.6) mit $F_2 = 0,0078$ uc^2 sind. Dieser Wert ist deutlich höher als der von F_2=0,0038 uc^2 für BaY (s. Abschnitt 9.4), was auf die starke Polarisation der an Silberkationen adsorbierten Xenonatome zurückgeführt werden kann.

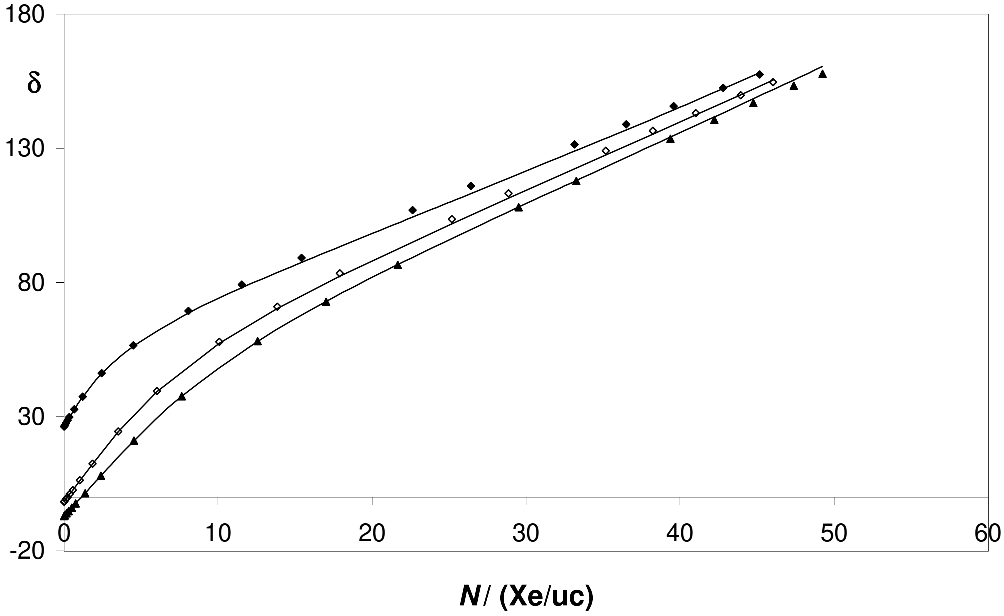


Abb. 10.3: ^{129}Xe-NMR in AgY(x)O bei $T = 298$ K.
Berechnete Isothermenpunkte unter Verwendung von Gl. (10.5): ▲: x=100; ◊: x=85 [*Watermann, 1993*]; ♦: x=75. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven unter Verwendung von Gl. (10.6).

10.2 Temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an AgYO

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurden die beiden Proben jeweils bei drei unterschiedlichen Drücken p_{Xe} belegt. Im Anschluss daran wurden die verschlossenen Proben in mehreren Schritten bis auf T = 213 K bzw. T = 203 K abgekühlt und bei jeder angesteuerten Temperatur die chemische Verschiebung der ^{129}Xe-NMR gemessen. Für die Probe AgY(75)O wurden die Anfangsbelegungen 14, 31 und 43 uc^{-1} und für die Probe AgY(100)O die Anfangsbelegungen 0,7; 4,0 und 8,9 uc^{-1} gewählt. Während im AgY(75)O bei den hohen Belegungen nur zwischen Typ 2 und 3 Umverteilungen stattfinden, da die Plätze vom Typ 1 bereits abgesättigt sind, finden im AgY(100)O hauptsächlich Umverteilungen zwischen Typ 1 und Typ 2 statt, da bei diesen niedrigen Belegungen noch gar nicht an Typ 3 adsorbiert wurde.

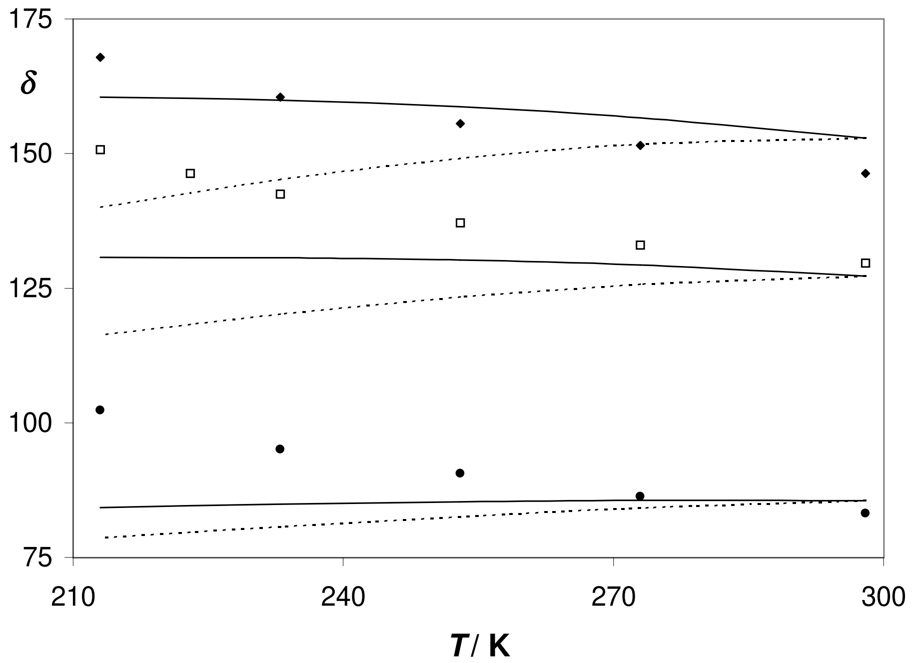


Abb. 10.4: Temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR in AgY(75)O
Messreihen mit Anfangsbelegung •: 14 uc^{-1}; □: 31 uc^{-1}; ♦: 43 uc^{-1}.
Die Kurven sind Anpassungskurven gem. Gl. (10.4) unter Verwendung
a) temperaturunabh. Parameter (-) und b) temperaturabh. F (··).

Durch die Wahl dieser Anfangsbelegungen können die Effekte der Temperaturabhängigkeit auf die verschiedenen Adsorptionstypen weitgehend separat beobachtet werden. Mit Hilfe der Gleichungen (10.4) und (10.6) sowie unter Verwendung der bekannten Parameter kann nun auch der Verlauf der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Diese Berechnungen (unter Annahme konstanten δ_i und F) werden durch die durchgezogenen Linien in den beiden Abb. 10.4 (AgY(75)O) und 10.6 (AgY(100)O) wiedergegeben.

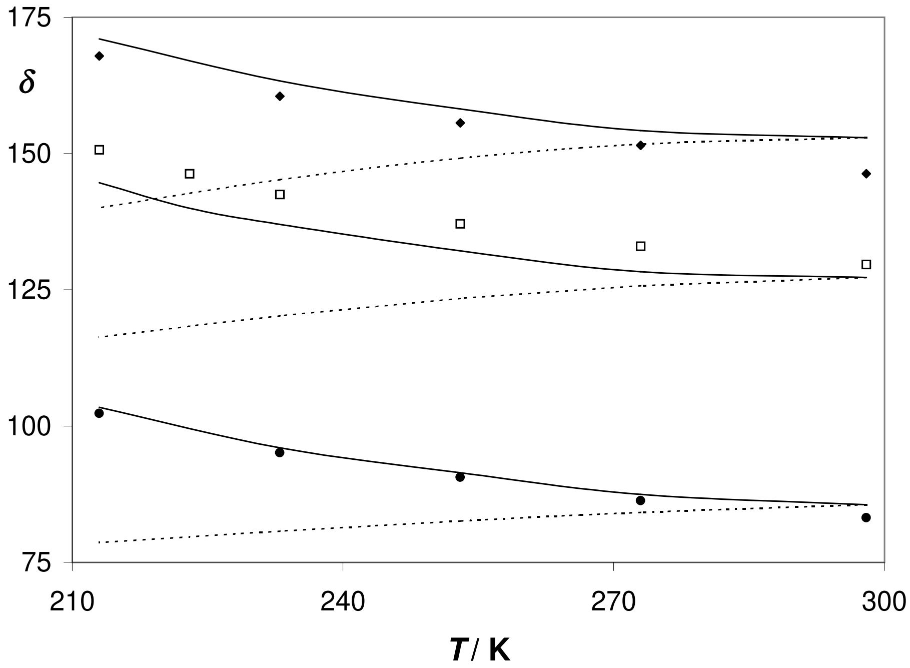


Abb. 10.5: Temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR in AgY(75)O
Messreihen mit Anfangsbelegung •: 14 uc^{-1}; □: 31 uc^{-1}; ⧫: 43 uc^{-1}. Die Kurven sind Anpassungskurven gem. Gl. (10.4) unter Verwendung a) temperaturabh. Parameter (-) und b) nur temperaturabh. F (··).

Im Falle des AgY(75)O (s. Abb. 10.4) wird für die beiden höheren Belegungen ein leichter Anstieg und für die niedrigere Belegung ein leichter Rückgang erwartet (durchgezogene Linie). Es sollten nämlich zwei gegensätzliche Effekte auftreten. Einerseits steigt bei abnehmender Temperatur die Belegung, was zu einer Tieffeldverschiebung führt. Andererseits wird mit abnehmender Temperatur die Verteilung zwischen Adsorptionsplätzen 2 und 3 zugunsten des Platzes 2 (mit der größeren Adsorptionsenthalpie) verändert, was zu einer Hochfeldverschiebung führt ($\delta_2 < \delta_3$). Je höher die Anfangsbelegung, umso stärker wirkt sich der erste Effekt aus, und je niedriger die Belegung, umso stärker wirkt sich der zweite Effekt aus.

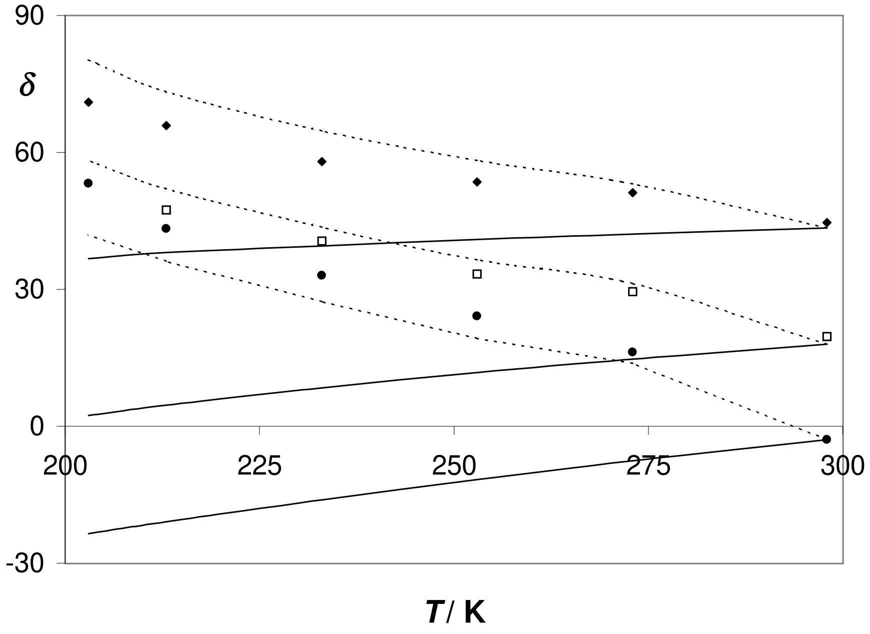


Abb. 10.6: Temperaturabh. ^{129}Xe-NMR in AgY(100)O
Messreihen mit Anfangsbelegung •: 0,67 uc^{-1}; □: 4,02 uc^{-1}; ♦: 8,91 uc^{-1}. Die Kurven sind Anpassungskurven gem. Gl. (10.4) unter Verwendung a) temperaturunabh. Parameter (-) und b) temperaturabh. Parameter (··).

Beobachtet hingegen wird etwas anderes, und zwar in allen drei Fällen eine viel stärkere Tieffeldverschiebung der ^{129}Xe-NMR (Punkte in Abb. 10.4). Besonders auffallend ist auch, dass die Tieffeldverschiebung innerhalb einer Messreihe immer stärker wird, obwohl der Effekt der zunehmenden Kondensation, der hierfür als Erklärung dienen könnte, im Laufe einer Messreihe zurückgeht (der Grund für diesen Rückgang besteht darin, dass mit fallender Temperatur immer weniger Xenon im Totvolumen vorliegt und somit kondensiert

werden kann). Der Gegensatz zwischen erwarteten und erhaltenen Ergebnissen ist für den AgY(100)O (s. Abb. 10.6) noch augenfälliger. Erwartet wird eine Hochfeldverschiebung (durchgezogene Linie) im Laufe der Abkühlung. Grund hierfür ist die Verlagerung von Typ 2 zu Typ 1 mit größerer Adsorptionsenthalpie aber niedrigerer chemischen Verschiebung. Der Effekt der Kondensation ist hier zu vernachlässigen. Beobachtet wird aber ein Anstieg der chemischen Verschiebung (Punkte in Abb. 10.6), der für die Probe mit der niedrigsten Ausgangsbelegung sogar besonders stark ist. dass dieser Effekt vor allem auf Xenon an Typ 1 zurückzuführen ist. Es ist davon auszugehen, dass die lokalen chemischen Verschiebungen selbst temperaturabhängig sind, wobei die Vermutung nahe liegt, dass der beobachtete Effekt vor allem auf Xenon an Typ 1 zurückzuführen ist.
Zunächst wird die in Abschnitt 8.5 eingeführte Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsterms für F_1 und F_2 berücksichtigt:

$$F(T) = F(298\mathrm{K}) \exp(\frac{E_F}{R \cdot 298\mathrm{K}} - \frac{E_F}{RT}) \tag{10.7}$$

Es wird wieder $E_F = 1,5$ kJmol^{-1} eingesetzt. Wegen der geringen Belegungen hat diese Modifizierung auf AgY(100)O nur geringe Wirkung, so dass sie nur für AgY(75)O (gestrichelte Linien in Abb. 10.4 und 10.5) gezeigt wird. Wie auch in den anderen Fällen (CoYSE und BaY) führt die Berücksichtigung dieses Zusammenhanges zunächst zu einer Verschlechterung der Anpassung.
Danach werden nun für die Messtemperaturen lokale chemische Verschiebungen gesucht, mit deren Verwendung die Verläufe der chemischen Verschiebungen in den Abb. 10.5 (durchgezogen) und 10.6 (gestrichelt) wiedergegeben werden können. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 10.2 aufgelistet und in Abb. 10.7 aufgetragen.

Tabelle 10.2: lokale chemische Verschiebungen für AgY(x)O

T/ K	δ_1	δ_2	δ_3
203	26	94	130.0
213	19,2	84,9	109,9
233	6,4	76,0	93,6
253	-6,9	70,8	81,4
273	-17,2	66,1	73,5
298	-50,0	65,0	71,0

Der Verlauf von δ_1 kann mit der Gleichung von Raftery

$$\delta_0 = \frac{\tau_0 \exp(\Delta H/RT)}{\tau_0 \exp(\Delta H/RT) + \tau_\nu} \delta_0 \qquad (10.8)$$

nicht nachvollzogen werden, da aus ihr wegen $\delta_1 < 0$ zwingend ein Rückgang der chemischen Verschiebung mit fallender Temperatur folgt. Dies steht in krassem Gegensatz zur Beobachtung (s. Tabelle 10.2).

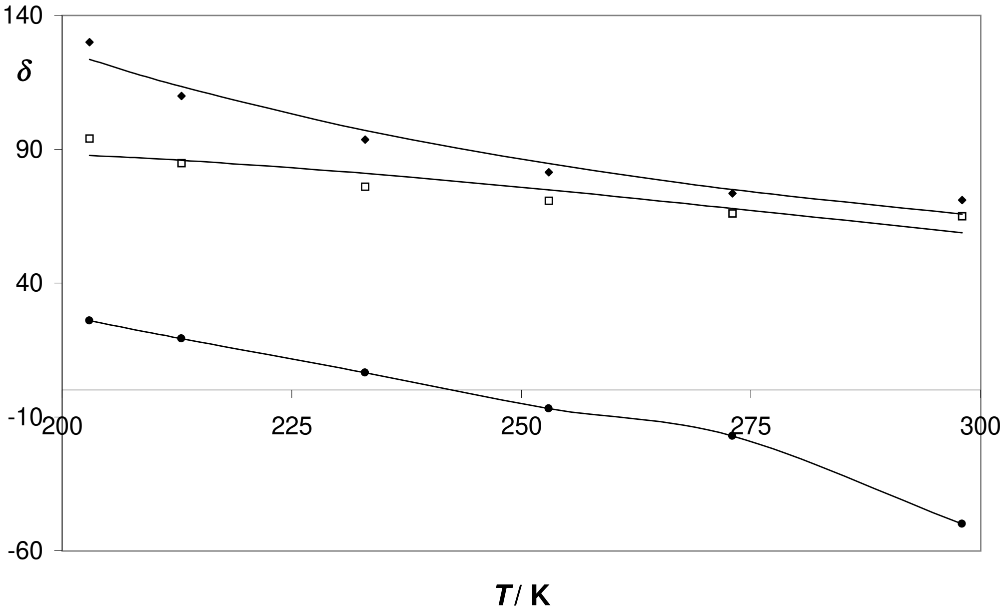


Abb. 10.7: lokale chemische Verschiebungen für AgY(x)O in Abhängigkeit von der Temperatur. •: δ_1; □: δ_2; ♦: δ_3. Die beiden oberen durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven gem. Gl. (10.8).

Es wurde der Versuch unternommen, die beiden anderen chemischen Verschiebungen δ_2 und δ_3 mit Hilfe der Gleichung (10.8) anzupassen. Das Ergebnis ist in Form der durchgezogenen Linien in Abb 10.7 zu sehen. Für die Verweildauer an der Oberfläche werden $\tau_{02} = 3 \cdot 10^{-12}$ s und $\tau_{03} = 8 \cdot 10^{-12}$ s (vgl. NaY $\tau_0 = 7 \cdot 10^{-11}$ s [*Labouriau, 1999*]), für die Verweildauer im Innern der Pore $\tau_\nu = 2,45 \cdot 10^{-10}$ s (Wert wie für BaY und CoYSE) angesetzt. Die Energiedifferenz zwischen Oberfläche und Porenvolumen beträgt $\Delta H_2 = 12,3$ kJmol^{-1} und $\Delta H_3 = 4,3$ kJmol^{-1} (vgl. NaY $\Delta H = 4,1$ kJmol^{-1} [*Labouriau,*

1999]), wobei die Differenz $\Delta H_2 - \Delta H_3$ wegen der Annahme des energetisch homogenen Poreninneren der Differenz $E_2 - E_3$ (s. Tabelle 101) entspricht. Die maximalen lokalen chemischen Verschiebungen betragen δ_{02}=93 und δ_{03}=424. Der erste Wert ist als sinnvoll einzustufen, der zweite hingegen scheint erheblich zu hoch zu sein.
Während die Temperaturabhängigkeit der lokalen chemischen Verschiebungen δ_2 und δ_3 mit Hilfe des bekannten Modells wiedergegeben werden kann, ist das für die lokale chemische Verschiebung δ_1 auszuschließen. Eine mögliche Erklärung des Anstiegs von δ_1 mit fallender Temperatur kann aber auch in einer Verlängerung des Abstands Xe-Ag^+ (s. alternativer Erklärungsansatz in Abschnitt 8.5) liegen. Der lokale chemische Shift ist sehr stark vom Abstand abhängig [*Freitag, 1994*], Sollte sich das Kation bei fallender Temperatur nur einige pm von seiner Position bei T=298 K in den Sodalithkäfig zurückziehen, so sollte das einen solchen Effekt verursachen können.

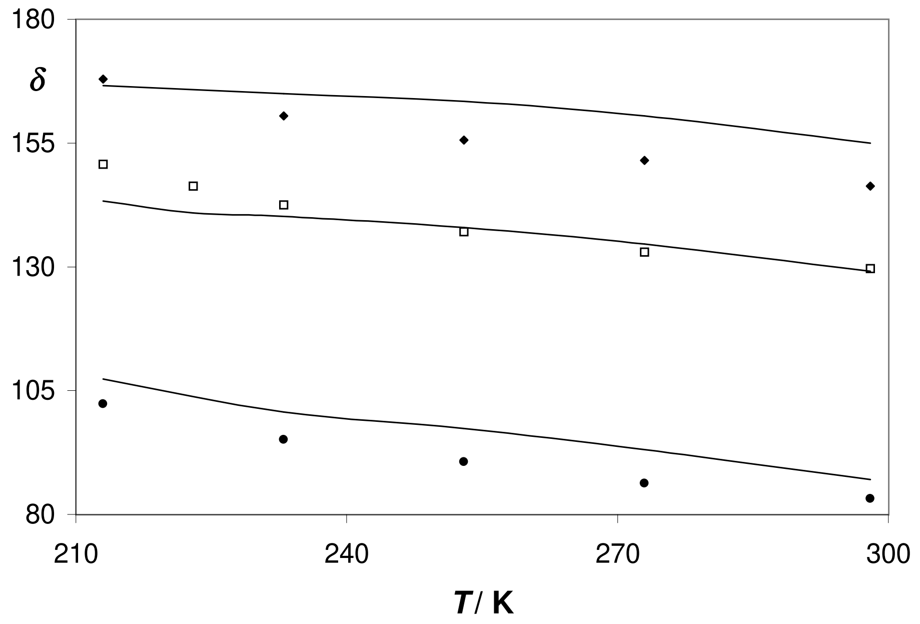


Abb. 10.8: Temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR in AgY(75)O (Alternative 2). Messreihen mit Anfangsbelegung •: 14 uc^{-1}; □: 31 uc^{-1}; ♦: 43 uc^{-1}. Die Kurven sind Anpassungskurven gem. Gl. (10.4) unter Verwendung temperaturabhängiger Parameter.

Beschränkt man sich auf die Analyse der Werte von AgY(75)O, so kommt man zu einem anderem Ergebnis. Dieser Schritt erscheint sinnvoll, da sich bei Belegungen zwischen $N = 0$ und $N = 8$ uc^{-1} (1 sc^{-1}) für die temperaturabhängigen Messungen an NaY ein Bereich bildet, der sich durch ein gänzlich anderes Verhalten auszeichnet. [*Chen, 1992*]. Ist im Bereich $N > 8$ uc^{-1} der Verlauf $\delta - N$ linear, so ist er im Bereich $N < 8$ uc^{-1} zunächst konstant und dann konvex ansteigend. Dieser Verlauf ist umso stärker ausgeprägt, je tiefer die Messtemperatur ist. Da dieses Verhalten mit Hilfe der hier gäußerten Modellvorstellung nicht dargestellt werden kann [1], ist es sinnvoll die Diskussion auf den Bereich $N > 8$ uc^{-1} zu beschränken (Alternative 2).

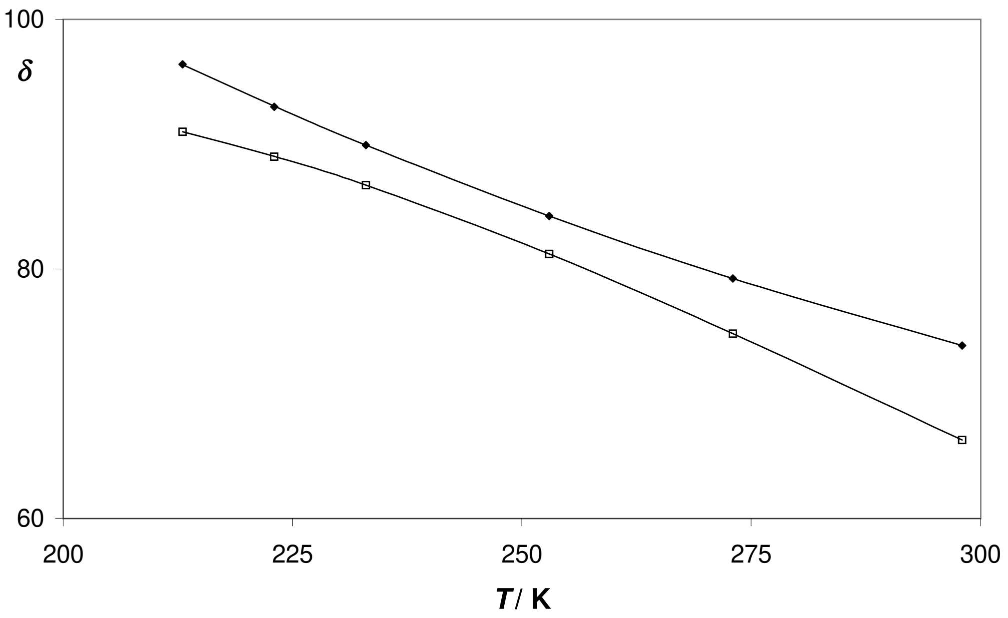


Abb. 10.9: lokale chemische Verschiebungen für AgY(x)O in Abhängigkeit von der Temperatur (Alternative 2). •: δ_1; □: δ_2. Die beiden durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven gem. Gl. (10.8).

[1]Ein Erklärungsansatz besteht darin, dass in dem unteren Bereich (vor allem bei niedrigen Temperaturen) von weitgehend isolierten Xe-Atomen, und damit einem völlig anderen Mechanismus der Xe-Xe-Wechselwirkung, ausgegangen wird.

Werden der Untersuchungen nur die Werte für AgY(75)O zu Grunde gelegt, so gelangt man zu den Verweildauern $\tau_{01} > 1 \cdot 10^{-11}$ s, $\tau_{02} = 4 \cdot 10^{-12}$ s $\tau_{03} = 5 \cdot 10^{-11}$ s und $\tau_{\nu} = 2,45 \cdot 10^{-10}$ s sowie den maximalen chemischen Verschiebungen $\delta_{01} = -50$, $\delta_{02} = 97$ und $\delta_{03} = 143$ Die Energiedifferenzen zwischen Oberfläche und Porenvolumen betragen $\Delta\mathrm{H}_2 = 12,1$ kJmol^{-1}, $\Delta\mathrm{H}_3 = 4,1$ kJmol^{-1} und $\Delta\mathrm{H}_1 = 16,6$ kJmol^{-1}, wobei für die Differenzen $\Delta\mathrm{H}_j - \Delta\mathrm{H}_i$ wegen der Annahme des energetisch homogenen Poreninneren die Übereinstimmung mit der Differenz $E_j - E_i$ gilt. Das diese Parameter den Verlauf für AgY(75)O sowie den Verlauf derlokalen chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von der Temperatur gut wiedergeben ist den Abb. 10.8 und 10.9 zu entnehmen. Auf die Wiedergabe des Verlaufs von $\delta_1 = -50$ wurde verzichtet.

Kapitel 11

Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen übergangsmetallausgetauschte Zeolithe, die mit Hilfe der Methode der ^{129}Xe-NMR untersucht wurden. Das Ziel dieser Methode ist es, Adsorptionszentren zu detektieren, die im Superkäfig des Zeolithen vorliegen. Hauptaugenmerk liegt hier auf der Frage, wie gut die Methode geeignet ist, diese Aufgabe zu erfüllen.

Im Fall der konventionell kobaltausgetauschten Faujasite CaYAQ erweist sich die Methode als prinzipiell anwendbar. Die Adsorptionsisothermen weisen einen sehr starken Anstieg im Anfangsbereich auf, der in einen linearen Verlauf mündet, und die Verläufe der chemischen Verschiebung zeigen ein stark ausgeprägtes Minimum. Insgesamt ist die Methode der ^{129}Xe-NMR aber nicht besonders gut geeignet, da die paramagnetischen Co^{2+}-Zentren zu einer extrem Linienverbreitung und damit zu einem extrem großen Messfehler führen. Die Zahl der Zentren ist ausgesprochen klein, so dass zur quantitativen Beschreibung Proben mit sehr geringen Belegungen untersucht werden müssten. Eine alleinige Untersuchung der Adsorptionseigenschaften ohne Kombination mit der ^{129}Xe-NMR erscheint ausreichend.

Da sich die Untersuchung von konventionell ausgetauschten Zeolithen als derartig schwierig gestaltete, wurden auch Proben CoYSE untersucht, die mittels Festkörperaustausch präpariert wurden. Hier zeigte sich ein gänzlich anderes Verhalten. Während der Festkörperaustausch keinerlei Wirkung auf die Adsorption von Xenon hat, können mittels CO-Adsorption und ^{129}Xe-NMR Zentren im Superkäfig detektiert werden. Je größer ihre Anzahl, umso höher liegen die chemischen Verschiebungen. Wegen der großen Unterschiede zu den Beobachtungen an CoYAQ, wird der Schluss gezogen, dass es sich bei den in CoYSE detektierten Zentren nicht um Co^{2+}-Kationen handelt. Plausibel erscheint, sie mit den in der Literatur erwähnten $(CoCl)^{+}$-Zentren zu identifizieren.

Im Fall bariumausgetauschter Y-Zeolithe werden sowohl für die Xenon-Adsorption, als für die CO-Adsorption gekrümmte Kurven beobachtet. Diese Krümmung beschränkt sich aber nicht auf den Anfangsbereich der Isothermen, sondern erstreckt sich über den gesamten Druckbereich. Die chemischen Verschiebungen verlaufen proprtional zur Belegung. Die Methode der quantitativen ^{129}Xe-NMR kann auch diese Beobachtung erklären. Zwei Effekte spielen eine Rolle. Erstens ist die Adsorption an den eingetauschten Kationen im Vergleich zu der Adsorption an den schwächeren Zentren nicht so groß, und zweitens ist die Anzahl der starken Zentren erheblich größer als bei Proben, die ein Minimum im Shift-Verlauf aufweisen. Dies führt dazu, dass sich das Verhältnis der adsorbierten Mengen auf den zwei Plätzen sehr gleichmäßig ändert und der Abfall der chemischen Verschiebung mit zunehmender Belegung über den gesamten Bereich durch die Xe-Xe-Wechselwirkung aufgefangen werden kann.
Für Proben vom Typ CoYSE und BaY sowie AgY wird das Verhalten der chemischen Verschiebung bei Temperaturänderung untersucht. Die Analyse bewegt sich im Rahmen der Methode der quantitativen ^{129}Xe-NMR, d.h. die chemischen Verschiebungen bei Raumtemperatur können belegungsabhängig mathemathisch formuliert werden. Es zeigt sich, dass beim Übergang zu temperaturabhängigen Messungen zwei Modifikationen zu berücksichtigen sind. Für die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsfaktoren F wurde eine exponentielle Abhängigkeit vorgeschlagen, die daraus resultiert, dass mit sinkender Temperatur die Kontakte zwischen Xe-Atomen im Zeolithen abnehmen.
Außerdem wird stets ein Anstieg der lokalen chemischen Verschiebungen mit fallender Temperatur beobachtet. Es wird eine in der Literatur verbreitete Vorstellung übernommen, die darauf hinausläuft, dass die bei einer bestimmten Temperatur beobachtete lokale chemische Verschiebung eigentlich der Mittelwert ist zwischen der tatsächlichen lokalen chemischen Verschiebung eines Platzes und der chemischen Verschiebung $\delta = 0$ im Porenvolumen. Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich das Gewicht in Richtung des Aufenthalts an einem Platz. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Untersuchungen treten in den hier analysierten Proben z.T. mehrere Zentren auf. Dies wird derart berücksichtigt, dass das Porenvolumen als energetisch homogen angesehen wird, was zur Folge hat, dass die Temperaturabhängigkeiten der lokalen chemischen Verschiebungen mehrerer Zentren über ihre Desorptionsenergien miteinander verknüpft sind.
Im Fall der Zentren Ag^+ auf S III versagt dieser Erklärungsansatz. Denn weil die lokale chemische Verschiebung bei Raumtemperatur negativ ist, sollte sie mit abnehmender Temperatur auch abnehmen oder mindestens konstant bleiben. Dies ist nicht der Fall und damit ein Anlass, um einen alternative Erklärungsansatz ins Spiel zu bringen. Bekannt ist

die sehr starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Abstand Xenon-Zentrum. Es ist möglich, dass sich kleine Abstandsverkürzungen oder -verlängerungen nicht merklich auf die Adsorptionskonstanten, aber dennoch auf die chemische Verschiebung auswirken. Dieser Zusammenhang ist quantitativ nicht zu erfassen, da die Abhängigkeit des Abstands von der Temperatur nicht bekannt ist. Hinzuweisen ist noch auf eine Problematik, die am System AgY(100)O auftritt, welches bei Belegungen $N < 8$ uc^{-1} vermessen wurde. Aus der Literatur ergeben sich Hinweise darauf, dass in diesem Berich Phänomene auftreten, die im Rahmen der hier präsentierten Vorstellungen (noch) nicht erklärt werden können.

Es zeigt sich, dass zur Formulierung eines umfassenden Modells der ^{129}Xe-NMR die Beschäftigung mit der Problematik der Temperaturabhängigkeit erforderlich ist. Die vorliegende Arbeit bietet einen Ansatz für die quantitative Analyse der temperaturabhängigen ^{129}Xe-NMR in Mehrzentrensystemen. Die Durchführung weiterer Messungen an vielen unterschiedlichen Systemen mit dem Ziel eines fundierteren Verständnisses bleibt aber weiterhin sinnvoll.

Kapitel 12

Messdaten

N_2-Adsorption auf CoYSE(x) bei T=77,4K (Abb. 7.4 u. 7.5)

x=05		x=14		x=50	
p/hPa	$V_p/(cm^3/g)$	p/hPa	$V_p/(cm^3/g)$	p/hPa	$V_p/(cm^3/g)$
0,0533	0,134	0	0	0	0
0,0533	0,146	0,0467	0,119	0,0780	0,190
0,0667	0,158	0,115	0,217	0,0780	0,192
0,0667	0,175	0,112	0,224	0,107	0,197
0,107	0,223	0,207	0,258	0,120	0,208
0,267	0,274	0,653	0,316	0,320	0,245
0,280	0,280	0,707	0,318	0,147	0,247
0,467	0,302	1,04	0,326	0,200	0,255
1,00	0,325	5,56	0,349	0,347	0,277
1,68	0,333	8,35	0,352	1,68	0,318
3,33	0,342	20,0	0,358	1,76	0,321
51,1	0,361	56,0	0,364	40,2	0,350
94,1	0,364	125	0,367	131	0,356
207	0,369	402	0,371	200	0,359
482	0,373	656	0,373	380	0,362
759	0,377	903	0,378	540	0,364
935	0,382	1003	0,402	657	0,366
1017	0,397	1010	0,506	773	0,367
1037	0,422	1010	0,616	990	0,379
1041	0,482			1008	0,391
				1024	0,423
				1022	0,456
				1025	0,485

x=31		x=31 (Fortsetzung)		x=31 (nach Hydratisierung)	
p/hPa	$V_p/(cm^3/g)$	p/hPa	$V_p/(cm^3/g)$	p/hPa	$V_p/(cm^3/g)$
0	0	992	0,399	0,0780	0,112
0,0400	0,125	1009	0,441	0,707	0,230
0,120	0,187	1017	0,507	0,733	0,231
0,120	0,223	1012	0,548	50,3	0,292
6,07	0,329	1012	0,570	70,3	0,295
9,36	0,332			109	0,298
24,3	0,339			191	0,301
57,1	0,345			243	0,304
183	0,355			436	0,307
225	0,357			519	0,309
376	0,364			656	0,311
444	0,366			871	0,318
515	0,369			943	0,320
679	0,375			1025	0,334
822	0,382			1040	0,389
927	0,388			1041	0,428

Xe-Adsorption in CoYAQ(x) (Abb. 8.1)

x=07; T=273K		x=07; T=298K		x=07; T=325K		x=10; T=298K	
p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)
1,03	0,170	3,04	0,213	1,97	0,0583	0	0
3,49	0,312	8,80	0,417	4,92	0,120	0,452	0,0807
6,74	0,496	19,8	0,621	8,21	0,176	2,08	0,224
10,2	0,661	32,2	0,904	11,6	0,220	4,83	0,374
19,3	1,01	53,8	1,35	21,7	0,340	9,74	0,565
30,8	1,46	104	2,29	34,0	0,493	25,8	0,993
51,1	2,19	165	3,40	55,9	0,737	54,9	1,61
97,6	3,83	210	4,25	108	1,25	126	2,93
156	5,89	229	4,55	171	1,85	178	3,84
218	8,27	333	6,48	236	2,45	251	5,12
319	12,1	338	6,50	348	3,44	327	6,47
437	16,8	418	7,98	475	4,53	437	8,44
567	21,5	479	9,05	605	5,63	535	10,2
702	25,7	492	9,28	738	6,77	605	11,4
841	29,4	560	10,5	871	7,96	627	11,8
		598	11,2				
		628	11,7				
		695	12,9				
		735	13,7				
		762	14,1				
		829	15,3				
		896	16,4				
		963	17,5				
		1038	18,6				

Co-Adsorption in CoYAQ(x) (Abb. 8.2)

x=07; T=273K		x=07; T=298K		x=07; T=325K		x=10; T=298K	
p/hPa	N/(Co/uc)	p/hPa	N/(Co/uc)	p/hPa	N/(Co/uc)	p/hPa	N/(Co/uc)
0,019	0,0578	0,0510	0,175	0,0415	0,0549	0	0
0,0554	0,171	0,189	0,279	0,158	0,156	0,00667	0,165
0,516	0,289	2,39	0,301	0,928	0,226	0,0200	0,453
1,70	0,336	4,00	0,393	2,03	0,248	0,467	0,812
2,65	0,365	6,53	0,356	2,90	0,258	4,23	0,900
5,11	0,422	9,74	0,391	5,49	0,279	5,22	0,913
8,12	0,491	11,6	0,476	8,80	0,276	6,39	0,928
11,3	0,562	16,8	0,455	12,0	0,329	7,85	0,944
20,9	0,754	21,9	0,566	22,9	0,371	9,80	0,967
32,9	0,983	28	0,558	35,0	0,420	15,1	1,02
56,4	1,41	34,2	0,677	57,5	0,502	24,5	1,11
106	2,24	45,3	0,709	111	0,679	59,7	1,41
168	3,18	56,3	0,868	175	0,878	150	2,12
233	4,07	82,7	1,02	241	1,07	234	2,73
		109	1,29				
		141	1,47				
		172	1,77				
		205	1,94				
		237	2,23				

^{129}Xe-NMR in CoYAQ(x) bei T=298K (Abb. 8.3 und 8.5)

x=07			x=10 (p_{co}=3,6 hPa)		
N/(Xe/uc)	δ	fwhm	N/(Xe/uc)	δ	fwhm
16,4	214	41	10,6	128	18
14,6	222	37	8,28	122	18,4
13,2	225	35	6,23	119	23,6
9,73	257	47	3,42	119	15,9
			0,811	111	18

Xe-Adsorption in CoYSE(14) (Abb. 8.6)

T=195K		T=223K		T=253K	
p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)
0	0	0	0	0	0
0,032	0,15	0,738	0,157	0,115	0,0240
0,093	0,22	1,44	0,263	0,219	0,0390
0,635	0,59	3,03	0,490	0,754	0,0921
0,782	0,67	5,04	0,763	1,00	0,111
3,64	2,14	8,80	1,26	2,29	0,193
4,99	2,80	14,8	2,08	4,74	0,319
7,14	4,04	26,7	3,96	9,45	0,531
13,1	8,08	45,1	7,18	22,0	1,05
22,4	16,7	71,6	12,5	37,4	1,66
32,2	28,9	105	20,2	73,1	3,10
53,1	45,9	149	30,7	116	4,90
83,9	52,0	228	41,6	192	8,38
177	57,2	371	48,7	349	16,6
307	59,6	588	52,9	510	24,8
495	61,3	842	55,4	593	28,5
637	62,0	926	55,9	705	32,5
812	62,7			803	35,0

T=273K		T=298K	
p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)
0	0	0	0
1,27	0,0711	0,476	0,0127
2,63	0,122	1,23	0,0304
2,16	0,186	2,29	0,0535
9,10	0,312	6,51	0,131
17,5	0,535	13,6	0,265
33,1	0,943	23,7	0,412
62,2	1,63	44,5	0,699
109	2,66	78,5	1,15
197	4,65	150	2,06
394	9,42	259	3,49
522	12,9	398	5,39
664	16,7	543	7,34
776	19,6	669	9,04
		768	10,3

Xe-Adsorption in CoYSE(x) bei T=298K (Abb. 8.8)

x=5		x=31		x=50	
p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)
0	0	0	0	0	0
1,12	0,0165	0,847	0,0172	0,199	0,00490
2,53	0,0374	2,72	0,0545	0,263	0,00629
6,20	0,0920	8,20	0,157	0,475	0,0115
11,7	0,172	12,8	0,236	0,691	0,0169
14,4	0,209	37,3	0,627	1,04	0,0252
20,1	0,294	62,7	0,972	1,30	0,0300
38,5	0,563	100	1,47	1,80	0,0410
75,1	1,08	157	2,02	2,67	0,0600
132	1,86	284	3,74	5,27	0,117
247	3,56	389	5,30	9,19	0,195
373	5,39	459	6,17	12,7	0,258
550	8,13	528	7,04	23,9	0,482
753	11,4	625	8,37	46,3	0,847
1123	17,0	648	8,79	88,5	1,50
1231	18,6			131	2,18
				217	3,48
				385	5,86
				523	8,16
				677	10,6
				797	12,8
				923	14,5
				937	14,8

Co-Adsorption an CoYSE(x) bei T=298K (Abb. 8.9)

x=05		x=14		x=31		x=50	
p/hPa	N/(Co/uc)	p/hPa	N/(Co/uc)	p/hPa	N/(Co/uc)	p/hPa	N/(Co/uc)
2,28	0,0133	0	0	0	0	0	0
3,68	0,0195	0,00707	0,0355	0,00333	0,0776	0,00400	0,0865
8,99	0,0423	0,279	0,0633	0,0233	0,349	0,00800	0,176
10,1	0,0470	1,07	0,0818	0,0767	0,409	0,0453	0,259
15,3	0,0689	1,69	0,0864	0,195	0,440	0,336	0,308
28,6	0,124	3,29	0,103	0,741	0,478	0,527	0,313
59,6	0,250	5,11	0,116	1,68	0,500	1,20	0,333
78,4	0,328	7,16	0,126	3,92	0,527	1,35	0,339
105	0,435	9,12	0,138	5,80	0,544	2,12	0,352
128	0,528	21,0	0,193	11,5	0,578	3,52	0,372
157	0,649	38,4	0,266	23,9	0,604	4,96	0,382
287	1,17	64,26	0,392	38,7	0,677	5,01	0,386

x=05		x=14		x=31		x=50	
p/hPa	N/(Co/uc)	p/hPa	N/(Co/uc)	p/hPa	N/(Co/uc)	p/hPa	N/(Co/uc)
402	1,60	74,26	0,412	90,5	0,904	11,3	0,434
526	2,05	131	0,610	123	0,976	15,7	0,478
647	2,50	240	0,958	214	1,34	23,2	0,506
		393	1,46	304	1,58	45,1	0,630
		514,	1,85	359	1,92	60,1	0,738
		602	2,13	419	1,97	77,8	0,803
				484	2,23	129	1,03
						261	1,57
						366	1,97
						440	2,23
						580	2,79
						580	2,79
						580	2,79

^{129}Xe-NMR in CoYSE(x) bei T=298K (Abb. 8.10)

x=05			x=14		
N/(Xe/uc)	δ	fwhm	N/(Xe/uc)	δ	fwhm
18,6	93,4	7,16	13,0	87	11,6
16,8	88,5	6,71	11,5	83,9	13,2
14,2	84,9	6,45	9,98	80,8	9,50
13,0	82,1	5,94	8,52	77,7	10,1
11,0	79,3	6,20	7,25	77	11,6
9,10	74,4	5,68	5,90	73,6	9,47
7,13	71,3	5,17	4,53	70,8	10,1
5,29	69,8	5,43	2,60	66,9	11,1
3,34	65,9	6,45	1,42	65,9	13,9
1,14	63,3	6,45	0,934	67,2	8,00
0,582	62,6	4,46	0,509	64,4	9,05

x=31			x=50		
N/(Xe/uc)	δ	fwhm	N/(Xe/uc)	δ	fwhm
13,5	108	13,3	14,9	106	
11,6	104	12,9	16,2	104	18,7
9,86	100	13,1	14,8	106	15,5
8,40	98,5	14,2	12,7	100	15,9
6,54	94,2	10,7	11,2	102	18,0
4,97	93,4	11,2	9,80	94,7	17,5
3,14	89,0	12,7	7,90	90,8	18,2
1,45	84,7	13,5	6,09	88,8	21,8
			4,19	88	18,6
			3,19	86,6	11,2
			2,28	84,2	20,0

^{129}Xe-NMR in CoYSE(14) (Abb. 8.12)

	p=404 hPa		p=595 hPa		p=1107 hPa	
T/K	δ	fwhm	δ	fwhm	δ	fwhm
298	71,7	12,3	76	17,5	87,7	12,3
273	76,7	11,3			94,7	10,2
253	79,3	10,3	87,0	11,3	98,8	12,5
233	84,9	7,7	91,6	11,8	103	10,8
213			97,3	12,3	110	10,8
203	89,6	10,8	101	14,9	113	11,3

Xenon-Adsorption auf BaY(x) (Abb. 9.1)

x=23; T=298K		x=70; T=254K		x=70; T=273K	
p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)
0	0	0	0	0	0
1,19	0,0661	0,415	0,260	0,815	0,210
1,83	0,101	2,10	1,27	1,48	0,378
2,72	0,150	2,76	1,65	3,84	0,963
4,93	0,270	4,54	2,61	6,52	1,60
9,17	0,494	8,21	4,47	12,5	3,01
12,4	0,662	19,12	8,76	25,9	5,65
16,8	0,879	45,7	15,2	46,2	8,95
27,5	1,41	133	25,6	85,5	13,6
42,0	2,14	225	32,8	158	19,3
72,1	3,49	337	39,4	235	23,5
117	5,41	501	45,5	339	28,4
178	7,68	577	47,4	517	34,5
255	10,3	754	50,8	644	37,9
312	12,3	841	51,9	779	40,9
428	15,8	1031	54,0	960	44,0
567	19,7	1217	55,4	1195	47,0
702	22,0			1236	47,4
855	25,0				
913	25,7				
968	26,2				

x=70; T=298K		x=75; T=195K		x=75; T=223K	
p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)
0	0	0	0	0	0
0,869	0,0864	0,00800	0,135	0,190	0,221
1,78	0,179	0,0220	0,482	0,360	0,413
3,94	0,388	0,0347	0,776	0,696	0,786
7,70	0,749	0,0517	1,16	1,68	1,81
16,4	1,56	0,0829	1,83	3,52	3,36
32,6	2,96	0,140	2,95	7,21	6,09
65,3	5,50	0,274	5,53	15,8	17,9
140	10,1	0,479	8,34	40,5	26,7
277	15,9	1,42	15,5	88,0	40,5
367	18,8	7,34	27,7	187	49,0
472	21,6	22,0	46,1	304	55,2
624	25,1	60,0	60,8	494	60,1
717	27,0	113	65,1	682	63,0
809	28,6	229	67,9	794	64,0
832	29,0	382	69,8	916	66,3
		528	70,6		
		652	71,0		
		753	71,3		
		963	71,6		

x=75; T=273K		x=75; T=298K	
p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)
0	0	0	0
0,188	0,0490	0,389	0,0400
0,867	0,232	0,931	0,0953
1,62	0,428	2,81	0,287
2,94	0,768	4,34	0,440
6,65	1,68	9,24	0,919
14,7	3,51	16,8	1,67
26,9	5,89	31,5	2,97
61,5	11,2	83,5	6,88
117	16,7	159	9,87
175	20,9	258	13,0
391	31,2	383	17,2
568	37,24	4634	19,4
754	42,1	618	23,1
916	45,1	789	26,5
		904	28,5

CO-Adsorption auf BaY(x) (Abb. 9.4)

x=23; T=298K		x=70; T=253K		x=70; T=273K	
p/hPa	N/(CO/uc)	p/hPa	N/(CO/uc)	p/hPa	N/(CO/uc)
0	0	0	0	0	0
1,02	0,0309	0,114	0,0465	0,186	0,0281
2,33	0,0664	0,437	0,176	0,561	0,0815
5,02	0,138	1,29	0,501	1,44	0,204
13,5	0,354	4,53	1,57	2,29	0,319
21,0	0,540	15,1	4,14	5,27	0,703
40,1	0,9843	40,1	7,61	13,6	1,68
79,8	1,87	106	10,4	21,7	2,47
127	2,71	232	15,3	40,4	4,00
259	4,631	327	17,4	87,0	6,69
377	6,06	441	19,2	145	9,02
469	7,05	569	20,9	271	12,3
560	7,90	703	22,4	360	13,9
579	8,07	733	22,7	475	15,4
				637	17,3
				747	18,4
				760	18,5

x=70; T=298K		x=75;T=298K	
p/hPa	N/(CO/uc)	p/hPa	N/(CO/uc)
0	0	0	0
0,176	0,00926	0,397	0,0202
1,02	0,0498	0,678	0,0338
3,05	0,144	1,16	0,0570
6,21	0,287	2,01	0,101
13,5	0,602	3,17	0,155
28,2	1,20	5,50	0,264
68,9	2,62	8,84	0,416
108	3,74	11,9	0,551
168	5,21	18,2	0,835
271	7,13	30,5	1,35
336	8,16	52,3	2,14
455	9,76	96,4	3,50
608	11,4	17	5,48
718	12,4	247	6,88
		371	8,83
		494	10,4
		574	11,2

^{129}Xe-NMR auf BaY(x) bei T=298K (Abb. 9.7)

x=23		x=70		x=75	
N/(Xe/uc)	δ	N/(Xe/uc)	δ	N/(Xe/uc)	δ
27,1	120,6	32,8	153,2	29,9	152,2
23,8	118,6	30,4	151,2	28,1	150,9
20,9	116,3	27,0	148,7	26,0	149,4
18,1	114,7	23,3	146,6	23,4	147,6
15,8	113,4	19,8	144,5	20,8	145,7
14,0	112,4	16,9	143	17,9	143,5
11,2	111,4	12,4	139,4	14,8	141,0
5,92	110,1	6,94	134,3	11,0	137,6
2,37	108,6	3,62	130,1	7,47	134,0
		1,46	127,1	4,65	130,5
		0,742	126,6	2,93	128,1

^{129}Xe-NMR in BaY(70) bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 9.8)

	p=832 hPa		p=375 hPa		p=125 hPa	
T/K	N/(Xe/uc)	δ	N/(Xe/uc)	δ	N/(Xe/uc)	δ
298	31,1	151,7	18,8	143	8	134,3
273	33,1	155	19,7	147,6	8,3	139,4
253	34,1	157,6	20,2	150,2	8,5	143
233	34,7	160,0	20,4		8,6	145,6
223	34,9	161,5	20,5	152,8	8,6	
213	35,1	162,5	20,6		8,6	146,6
203	35,1	163,6	20,6		8,6	146,6

Xenon-Adsorption in AgY(x) (Abb. 10.1)

x=75; T=218K		x=75; T=239K		x=75; T=273K	
p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)
0	0	0	0	0	0
0,00733	0,0888	0,0483	0,241	0,0592	0,0970
0,0360	0,429	0,143	0,629	0,243	0,296
0,193	1,91	0,178	0,739	0,797	0,701
0,741	5,37	0,553	1,69	2,35	1,554
3,09	12,2	1,39	3,32	4,99	2,71
13,6	26,8	4,30	7,713	9,83	4,534
43,3	49,2	12,4	14,6	20,5	7,74
350	69,0	48,0	29,7	47,0	13,41
657	71,6	122	47,1	116	23,1
955	72,9	266	58,3	240	34,4
1042	73,2	483	63,5	523	48,0
		642	65,5	720	52,6
		8483	67,0	984	55,8

x=75; T=298K		x=100; T=298K	
p/hPa	N/(Xe/uc)	p/hPa	N/(Xe/uc)
0	0	0	0
0,0780	0,0342	0,0252	0,0507
0,331	0,128	0,0932	0,153
0,622	0,219	0,278	0,333
1,09	0,345	1,07	0,823
1,69	0,493	2,31	1,40
3,24	0,826	4,78	2,34
6,29	1,39	12,2	4,54
14,1	2,64	25,0	7,59
28,9	4,69	58,0	13,1
60,1	8,14	131	20,7
97,1	11,4	255	27,7
148	15,3	404	32,7
275	22,5	676	42,1
360	26,3	912	48,9
544	33,1		
655	36,5		
772	39,3		
917	42,1		
1039	44,0		

^{129}Xe-NMR in AgY(75) (Abb. 10.4)

	p=128 hPa		p=488 hPa		p=923 hPa	
T/K	δ	fwhm	δ	fwhm	δ	fwhm
298	83,2	1,2	130	2,6	146	3,1
273	86,3	1,9	133	1,8	152	2,1
253	90,6	1,2	137	1,8	156	1,6
233	95,1	2,2	143	1,8	161	1,8
223			146	1,8		
213	102	2,0	151	1,8	168	1,6

^{129}Xe-NMR in AgY(100) (Abb. 10.6)

	p=36 hPa		p=12 hPa		p=1,5 hPa	
T/K	δ	fwhm	δ	fwhm	δ	fwhm
298	44,7	1,7	19,6	2,0	-3,0	2,6
273	51,2	2,1	29,5	1,4	16,2	2,8
253	53,6	2,1	33,4	1,5	24,1	2,8
233	58,0	3,5	40,6	2,1	33,0	3,5
213	65,9	3,5	47,4	2,1	43,3	4,8
203	71,0	3,5			53,2	

Literaturverzeichnis

[*Adrian, 1970*] F. J. Adrian, *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 201 (1970).

[*Angerer, 1966*] E. v. Angerer, *Technische Kunstgriffe bei physikalichen Untersuchungen*, 14. Auflage, Braunschweig (1966), S.201.

[*Aristov, 1967*] B. G. Aristov, V. Bosacek und A. V. Kiselev, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2057 (1966).

[*Bae, 1999*] D. Bae und K. Seff, *Micro. Meso. Mater.*, **33**, 265 (1999).

[*Baker, 1985*] M. D. Baker, J. Godber und G. A. Ozin, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **27**, 591 (1985).

[*Barrer, 1966*] R. M. Barrer, L. V. C. Rees und M. Shamsuzzuha, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 629 (1966).

[*Barrie, 1992*] P. J. Barrie und J. Klinowski, *Prog. NMR Spectrosc.*, **24**, 91 (1992).

[*Baur, 1964*] W. H. Baur, *Am. Miner.*, **49**, 697 (1964).

[*Bennet, 1968*] J. M. Bennet und J. V. Smith, *Mater. Res. Bull.*, **3**, 633 (1968).

[*Boddenberg, 1993*] B. Boddenberg und J. Watermann, *Chem. Phys. Lett.*, **203**, 531 (1993).

[*Boddenberg, 1994*] B. Boddenberg und A. Seidel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **90**, 1345 (1994).

[*Boddenberg, 1995*] B. Boddenberg und T. Sprang, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **91**, 163 (1995).

[*Bonardet, 1995*] J. L. Bonardet, A. Gedeon und J. Fraissard, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 139 (1995).

[*Bonardet, 1999*] J. L. Bonardet J. Fraissard, A. Gedeon und M.-A. Springuel-Huet, *Catal. Rev.-Sci.Eng.*, **41**, 115 (1999).

[*Breck, 1984*] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, R. E. Krieger Publishing Company, Malabar (1984).

[*Brunauer, 1940*] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming und E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).

[*Chen, 1992*] Q. J. Chen und J. Fraissard, *Am. Chem. Soc.*, **96**, 1809 (1992).

[*Cheung, 1988*] T. T. P. Cheung, C.M. Fu und S. Wharry, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5170 (1988)

[*Cheung, 1995*] T. T. P. Cheung, *J. Phys. Chem.*, **99**, 7089 (1995).

[*Dybowski, 1991*] C. Dybowski, N. Bansal und T. M. Duncan, *Annu Rev. Phys. Chem.*, **42**, 433 (1991).

[*Dyer, 1988*] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons (1988).

[*Egerton, 1973*] T. A. Egerton und F. S. Stone, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **69**, 22 (1973).

[*Emsley, 1991*] J. Emsley, *The Elements*, 2. Auflage, Clarendon Press, Oxford (1991).

[*Engelhardt, 1987*] G. Engelhardt und D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, Chichester (1987).

[*Eucken, 1960*] A. Eucken (Hrg.), *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, Band 2a, Springer, Berlin (1960).

[*Eulenberger, 1967*] G. R. Eulenberger, D. P. Shoemaker und J. G. Keil, *J. Phys. Chem*, **71**, 1812 (1967).

[*Farrar, 1971*] T. C. Farrar und E. P. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic Press, New York (1971).

[*Fitch, 1986*] A. N. Fitch, H. Jobic und A. Renouprez, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1311 (1986).

[*Fowler, 1965*] R. Fowler und E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, University Press, Cambridge (1965), S. 426 ff.

[*Fraissard, 1988*] J. Fraissard und T. Ito, *Zeolites*, **8**, 350 (1988).

[*Freitag, 1995*] A. Freitag, Ch. van Wüllen und V. Staemmler, *Chem. Phys.*, **192**, 267 (1995).

[*Fyfe, 1983*] C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. Klinowski und G. C. Gobbi, *Angew. Chem.*, **22**, 259 (1983).

[*Gallezot, 1974*] P. Gallezot und B. Imelik, *J. Chim. Phys.*, **71**, 155 (1974).

[*Gedeon, 1991*] A. Gedeon, R. Burmeister, R. Große, B. Boddenberg und J. Fraissard, *Chem. Phys. Lett.*, **179**, 191 (1991).

[*Gregg, 1967*] S. J. Gregg und K. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London (1967).

[*Große, 1991*] R. Große, R. Burmeister, B. Boddenberg, A. Gedeon und J. Fraissard, *J. Phys. Chem.*, **95**, 2443 (1991).

[*Große, 1992*] R. Große, A. Gedeon, J. Watermann, J. Fraissard und B. Boddenberg, *Zeolites*, **12**, 909 (1992).

[*Hartmann, 1992*] M. Hartmann und B. Boddenberg, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 509 (1994); M. Hartmann und B. Boddenberg, *Microporous Mater.*, **2**, 127 (1994).

[*Hennel, 1993*] J. W. Henel und J. Klinowski, *Nuclear Magnetic Resonance*, Longman Scientific & Technical (1993).

[*Hufnagel, 2000*] Die Grafiken der Abb. 9.3 wurden von Herrn S. Hufnagel mit Hilfe der Programme VIMS (F. Rittner, 1997-1998) und POVRAY erstellt. Zur Umrechnung der allgemeinen in die speziellen Lagen wurde das Programm Schakal 92/V16 verwendet.

[*Hunger, 1993*] M. Hunger, G. Engelhardt, H. Koller und J. Weitkamp, *Solid State Nucl. Mag. Res.*, **2**, 111 (1993).

[*Ito, 1980*] T. Ito und J. Fraissard, *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites*, Neapel, Juni 1980, S. 510.

[*Ito, 1983*] T. Ito, L. D. de Menorval und J. Fraissard, *J. Chem. Phys.*, **80**, 573 (1983).

[*Ito, 1987*] T. Ito und J. Fraissard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **83**, 451 (1987).

[*IUPAC, 1972*] IUPAC Manual of Symbols and Teminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **31**, 578 (1972).

[*Jameson, 1970*] A. K. Jameson, C. J. Jameson und H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2310 (1970).

[*Jameson, 1973*] C. J. Jameson, A. K. Jameson und S. M. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **59**, 4540 (1973).

[*Jameson, 1973*] C. J. Jameson, A. K. Jameson und S. M. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **62**, 4224 (1975).

[*Jentys, 1997*] A. Jentys, A. Lugstein und H. Vinek, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 4091 (1997); A. Jentys, A. Lugstein und H. Vinek, *Acta Physica Polonica A*, **91**, 969 (1997)

[*Jong, 1998*] S.-J. Jong, J.-F. Wu, A. R. Pradhan, H.-P. Lin, C.-Y, Mou und S.-B. Liu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 543 (1998).

[*Kanegsberg, 1969*] E. Kanegsberg, B. Pass und H. Y. Carr, *Phys. Rev. Letters*, **23**, 572 (1969).

[*Kärger, 1990*] J. Kärger, H. Pfeifer, F. Stallmach und H. Spindler, *Zeolites*, **10**, 288 (1990).

[*Kim, 1999*] M. J. Kim, M. s. Jeong, Y. Kim und K. Seff, *Micro. Meso. Mater.*, **28**, 173 (1999).

[*Kiselev, 1957*] A. V. Kiselev, *Dokl. AN. SSSR*, **115**, 103 (1957).

[*Labouriau, 1999*] A. Labouriau, T. Pietrass, S. Neugebauer, W. Crawford, A. Weber, G. Panjabi, B.C. Gates u. W.L. Earl, in: M. M. C. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Bisher und J. B. Higgins (Hrg.) *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, Bd. IV (1999) S.2265.

[*Langmuir, 1916*] I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 2221 (1916).

[*Lax, 1958*] E. Lax (Hrg.), *D'Ans-Lax, Tachenbuch für Chemiker.*

[*Lipmaa, 1986*] E. Lipmaa, A. Somoson und M. Mägi, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1730 (1986).

[*Liu, 1994*] S. B. Liu, B. M. Fung, T. Ch. Yang, E. Ch. Hong, Ch. T. Chang, P. Ch Shih, F. H. Tong und T. L. Chen, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4393 (1994); S. B. Liu et al., *Stud. Surf. Sci.*, **83**, 233 (1994).

[*Lowell, 1991*] S. Lowell und J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, 3. Auflage, Chapman & Hall, London (1991), S. 11 ff.

[*Meinke, 1968*] H. Meinke und F. W. Gundlach, *Taschenbuch der Hochfrequenztechnik*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin (1968), S.189.

[*Mortier, 1982*] W. J. Mortier, *Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites*, Butterworth, Guildford (1982).

[*Ozin, 1985*] G. A. Ozin, M. D. Baker, J. Godber und W. Shihua, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1995 (1985).

[*Pauling, 1968*] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, (1968).

[*Petch, 1962*] H. E. Petch und K. S. Pennington, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1216 (1962).

[*Pluth, 1971*] J. J. Pluth, *Diss. Abstr. Int. B.*, **32**, 2638 (1971).

[*Post, 1978*] B. Post, *Selected Powder Diffraction Data for Organic and Inorganic Substances*, JCPDS-International Center for Diffraction Data (1978).

[*Proctor, 1951*] W. G. Proctor und F. E. Yu, *Phys. Rev. Letters*, **78**, 471 (1950).

[*Puppe, 1986*] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit*, **20**, 117 (1986).

[*Raftery, 1982*] D. Raftery u. B. F. Chmelka, *NMR Basic Principles and Progress, Bd. 30 Solid State NMR I Methods*, Springer-Verlag, Berlin (1994), S.111.

[*Rees, 1965*] L. V. C. Rees und C. J. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1481 (1965).

[*Ripmeester, 1990*] J. A. Ripmeester und C. I. Ratcliffe, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7652 (1993).

[*Ripmeester, 1993*] J. A. Ripmeester und C. I. Ratcliffe, *Anal. Chim. Acta*, **283**, 1103 (1993).

[*Rittner, 1996*] F. Rittner, A. Seidel, T. Sprang und B. Boddenberg, *Appl. Spectrosc.*, **50**, 1389 (1996).

[*Ruthven, 1984*] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption Processes*, 10. Auflage, John Wily & Sons, New York (1984), S.30.

[*Ratcliffe, 1998*] C. I. Ratcliffe, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **36**, 123 (1998).

[*Schüth, 1995*] F. Schüth, *Chemie in unserer Zeit*, **29**, 123 (1995).

[*Seidel, 1995*] A. Seidel und B. Boddenberg, *Z. Naturforsch.*, **50a**, 199 (1995).

[*Seidel, 1996*] A. Seidel und B. Boddenberg, *Chem. Phys. Lett.*, **249**, 117 (1996).

[*Seidel, 1998*] A. Seidel und B. Boddenberg, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 1363 (1998).

[*Sherry, 1968*] H. S. Sherry, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4086 (1968).

[*Slichter, 1978*] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Verlag, Berlin (1978).

[*Smith, 1971*] J. V. Smith in *Molecular Sieve Zeolites I*, E. M. Flanigen und L. B. Sand (Hrg.), American Chemical Society, Washington, DC (1971), S.171.

[*Sprang, 1995*] T. Sprang und B. Boddenberg, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 555 (1995).

[*Sprang, 1997*] T. Sprang, A. Seidel, M. Wark, F. Rittner und B. Boddenberg, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1429 (1997).

[*Tway, 1992*] C. Tway und T. Apple, *J. Catal.*, **133**, 42 (1992).

[*Verberckmoes, 1997*] A. A. Verberckmoes, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, K. Ooms und I. Langhans, *Anal. Chim. Acta*, **348**, 267 (1997).

[*Verberckmoes, 1998*] A. A. Verberckmoes, B. M. Weckhuysen und R. A. Schoonheydt, *Micro. Meso. Mater.*, **22**, 165 (1998).

[*Watermann, 1989*] J. Watermann, *Diplomarbeit*, Dortmund (1989).

[*Watermann, 1993*] J. Watermann und B. Boddenberg, *Zeolites*, **13**, 427 (1993).

[*Weast, 1984*] R. C. Weast (Hrg.), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton (1984).

[*Weitkamp, 1986*] J. Weitkamp, S. Ernst, H. Dauns und E. Gallei, *Chem.-Ing.-Tech.*, **58**, 623 (1986).

[*Yeom, 1997*] Y. H. Yeom, S. B. Jang, Y. Kim, S. H. Song und K. Seff, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6914 (1997).

[*Zinke, 1982*] O. Zinke u. H. Seither, *Widerstände, Kondensatoren, Spulen und ihr Werkstoffe*, 2. Auflage, Berlin (1982), S.230.