

*KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN ZUR BEWEGLICHKEIT  
VON IONEN UND MOLEKÜLEN  
IN LITHIUMAUSGETAUSCHTEN KUBISCHEN ZEOLITHEN*

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

DISSERTATION

von  
Diplom-Chemiker  
HARALD BERND SCHWARZ  
aus Dortmund

Referent : Prof. Dr. Bruno Boddenberg

Koreferent : Prof. Dr. Alfons Geiger

Tag der mündlichen Prüfung :

25. September 1992

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Bruno Boddenberg

in der Zeit vom November 1988 bis September 1992 am  
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Dortmund  
angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Bruno Boddenberg danke ich für die interessante Themenstellung sowie für wertvolle Diskussionen und sein persönliches Interesse.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Physikalische Chemie II danke ich für ein gutes Arbeitsklima. Insbesondere Herrn Dipl.-Chem. Jürgen Watermann gilt für seine stetige Diskussionsbereitschaft mein persönlicher Dank. Weiterhin denke ich sehr gerne an die Zeit der sehr ergiebigen Zusammenarbeit mit den einsatzfreudigen und wißbegierigen Physiklaboranten Ergun Metin und Markus Petrat zurück.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	4
2. Zeolithe	
2.1. Struktur der Zeolithe A , X und Y	6
2.2. Kationenverteilung	10
3. Allgemeine Grundlagen	
3.1. Adsorption	15
3.2. Einige Grundlagen zur kernmagnetischen Resonanzspektroskopie	
3.2.1. Allgemeines	18
3.2.2. $^6\text{Li}$ -Kernresonanz	28
3.2.3. Relaxation	37
4. Experimentelles	
4.1. Präparation der lithiumausgetauschten kubischen Zeolithe	48
4.2. Charakterisierung der Zeolithe	50
4.3. Standardvorbehandlung der Sorptive und Zeolithe	58
4.4. Adsorptionsuntersuchungen	59
4.5. NMR-Untersuchungen	
4.5.1. Präparation von NMR-Proben	60
4.5.2. Bau eines höchstempfindlichen NMR-Probenkopfes	60
4.5.3. Aufnahme von Kernresonanzspektren und Relaxationszeiten	67
5. Ergebnisse und Diskussion	
5.1. Adsorptionsuntersuchungen	
5.1.1. X- und Y-Zeolith	69
5.1.2. A-Zeolith	76
5.2. $^2\text{H}$ - und $^6\text{Li}$ -NMR-Untersuchungen am LiX85- und LiA55-Zeolithen	78
5.3. $^2\text{H}$ - und $^6\text{Li}$ -NMR-Untersuchungen am LiY71-Zeolithen	148
6. Zusammenfassung	182
7. Symbolverzeichnis	185
8. Literaturverzeichnis	190

## 1. Einleitung

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate, die sich durch eine ausgeprägte Gerüststruktur mit regelmäßig angeordneten käfig- oder kanalartigen Hohlräumen auszeichnen<sup>1)-3)</sup>.

Aufgrund ihres strukturellen Aufbaus finden Zeolithe heutzutage eine mannigfaltige Anwendung in der Praxis. Dies beginnt zum Beispiel mit dem Einsatz von Zeolithen als Wasserreservoir in der Agrikultur, um biologische Anbaugelände (Wein, Gemüse oder Obst) bei starken Hitzebelastungen mit Wasser zu versorgen<sup>4)</sup>. Dieser Effekt beruht auf der Fähigkeit von Zeolithen, Wasser aber auch andere Moleküle reversibel zu adsorbieren.

Die geometrische Größe der einzelnen Hohlräume und auch die Größe der Poren als Zugangsöffnung zu diesen Hohlräumen ist für den Einsatz der Zeolithe zur Trennung von Substanzgemischen verantwortlich (Molekularsieb-Effekt). So ist es 1925 zum erstenmal gelungen, ein Methanol-Wasser-Gemisch mit Hilfe von Chabasit in seine Komponenten aufzutrennen<sup>5)</sup>. Andere Einsatzgebiete der Zeolithe aufgrund ihres Molekularsiebeffektes sind unter anderem die Reinigung von Gewässern und Luft<sup>1)</sup>, Trennung isomerer Gemische<sup>6)</sup> oder die Trennung von O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemischen<sup>7)</sup>.

Zur Kompensation der negativen Überschussladung der anionischen Gerüststruktur sind bei den synthetischen Zeolithen Alkali- beziehungsweise Erdalkalimetallkationen in den zeolithischen Hohlräumen eingebaut, die leicht gegen andere Metallkationen ausgetauscht werden können<sup>1)-3)</sup>. Diese Eigenschaft der Zeolithe als Ionenaustauscher wird zum Beispiel im Haushalt in Form phosphatfreier Waschmittel<sup>7)-9)</sup> ausgenutzt. Mit dem Ionenaustausch geht im allgemeinen eine Veränderung der Porengröße einher. Aufgründessen lassen sich Zeolithe in der Technik für selektive Adsorptionen und Gastrennungen einsetzen.

Das wichtigste Einsatzgebiet der Zeolithe liegt in ihrer industriellen Anwendung als Katalysator<sup>10)-12)</sup>. Gerade dann, wenn sich die Abmessungen der Hohlräume und Poren des Katalysators in der Größenordnung der an Umsetzungen beteiligten Moleküle bewegen, bieten Zeolithe die Möglichkeit zu formselektiven Katalysen. Zeolithe als Katalysatoren finden jedoch hauptsächlich bei petrochemischen Reaktionen wie zum Beispiel dem Mobil-Prozeß (Umwandlung höhersiedender, langkettiger Moleküle in leicht flüchtige kleinere Moleküle) oder MTG-Prozeß (Gewinnung von Benzin aus Methanol) ihren Einsatz.

Für all die hier aufgeführten Anwendungen spielen Transportprozesse in den Hohlräumen von Zeolithen eine entscheidende Rolle. Es sind nur wenige experimentelle Methoden bekannt, die es erlauben, zuverlässige Diffusionsdaten zur Ionen- und Molekülbeweglichkeit in praxisrelevanten Zeolithen zu gewinnen. Hierzu gehört vor allem die kernmagnetische Resonanzspektroskopie, die es erlaubt, die Beweglichkeit von Molekülen in Festkörpern im Adsorptionsgleichgewicht zu untersuchen.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, durch Messung von Kernresonanzspektren und Relaxationszeiten an den beiden Quadrupolkernen  $^2\text{H}$  (Deuterium) und  $^6\text{Li}$  (Kernspin  $I=1$ , Isotop des Lithiums) die Molekül- und Ionenbeweglichkeit in den synthetischen kubischen Zeolithen A, X und Y zu bestimmen und die Beziehung zwischen der Ionen- und Molekülbeweglichkeit zu untersuchen. Hierzu werden die üblichen Zeolithe in der Natriumform mit  $^6\text{Li}$ -haltigen Salzlösungen ausgetauscht, deuteriertes Ammoniak in den ausgetauschten Zeolithen sorbiert und die  $^2\text{H}$ - und  $^6\text{Li}$ -Kernresonanzen untersucht. Bei den bisherigen Untersuchungen am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Dortmund hat sich der Deuteriumkern als besonders vorteilhaft zum Studium der rotatorischen und translatorischen Beweglichkeit von Molekülen in Zeolithen erwiesen, wobei insbesondere ein neues Verfahren zur Ermittlung intrakristalliner Diffusionskoeffizienten entwickelt wurde<sup>13)-17)</sup>. Eine ähnlich vorteilhafte Möglichkeit sollte der  $^6\text{Li}$ -Kern im Hinblick auf die Ionenbeweglichkeit bieten. Besonders wichtige Aufschlüsse über das Diffusionsverhalten werden über den Vergleich der  $^2\text{H}$ - und  $^6\text{Li}$ -NMR-Messungen erwartet, die an denselben NMR-Proben durchgeführt werden. Es ist bisher nicht bekannt, aber von großer Bedeutung für das Verständnis des Transportmechanismus, ob bewegliche Kation-Molekül-Komplexe gebildet werden oder ob die Kationen lediglich als unbewegliche Adsorptionszentren fungieren.

Der Einsatz des  $^6\text{Li}$ -Isotops in den Kernresonanzuntersuchungen an lithiumausgetauschten Zeolithen beruht darauf, daß das Quadrupolmoment des  $^6\text{Li}$ -Isotops deutlich geringer ist als das Quadrupolmoment des  $^7\text{Li}$ -Isotops<sup>18)</sup> oder des  $^{23}\text{Na}$ -Isotops. Dies läßt schmalere Kernresonanzspektren erwarten. Die daraus resultierende kleinere Quadrupolkopplungskonstante kann auch dann zur Unterscheidung zwischen Lithium-Ionen auf verschiedenen Kationenpositionen herangezogen werden, wenn der Unterschied in der chemischen Verschiebung des  $^6\text{Li}$ -Kerns aufgrund verschiedener Kationenpositionen sehr gering ist.