Wirt-Gast-Systeme mit Zeolithen

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigte Dissertation

angefertigt von
Dipl.-Ing. Carsten Bähtz
aus Mainz-Kostheim

Referent:	Prof. Dr. H. Fueß
Koreferent:	Prof. Dr. H. Vogel

Tag der Einreichung:	01.11.00
Tag der mündlichen Prüfung:	14.12.00

Darmstadt 2000

D 17

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung ... 1
1.1 Stand der Forschung ... 1
1.2 Die Kristallstruktur des Faujasits ... 9
2 Experimentelle Methoden und Grundlagen ... 12
2.1 Pulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung ... 12
2.1.1 Der Strukturfaktor ... 14
2.1.2 Asymmetrie und Profilform der Beugungsreflexe ... 17
2.1.3 Nebenbedingungen in der Rietveldverfeinerung ... 23
2.2 “Open-Force-Field”-Simulationen ... 24
2.3 Weitere Messmethoden ... 27
3 Probenpräparation ... 29
3.1 Trocknung und Beladung des Faujasiten ... 29
3.2 Charakterisierung und Synthese anderer Wirtsmaterialien ... 30
4 TTF und TCNQ in Faujasit ... 32
4.1 Lokalisierung der Gastmoleküle ... 33
4.1.1 TCNQ in NaY ... 33
4.1.2 TTF in NaY ... 39
4.1.3 TCNQ und TTF in NaY ... 42
4.1.4 HY als Wirt ... 42
4.1.5 AgY als Wirt ... 45
4.1.6 CuY als Wirt ... 46
4.2 DRIFT-Untersuchungen von TCNQ und TTF ... 46
4.3 UV-Vis-Untersuchungen von TCNQ und TTF ... 48
4.4 Thermoanalyse von TCNQ und TTF ... 50
4.5 ESR-Untersuchung von TTF und TCNQ ... 52
4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse ... 54
5 Höhere Aromaten in NaY ... 57
5.1 Lokalisierung der Gastmoleküle ... 57
5.1.1 Naphthalin in NaY ... 57
5.1.2 Anthracen in NaY ... 60
5.1.3 2,3-Benzanthracen in NaY ... 61

5.1.4 Pentacen in NaY 62
5.2 UV-Vis-Untersuchungen der höheren Aromaten in NaY 62
5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse 63
6 Charge-Transfer-Komplexe mit Chloranil als Elektronenakzeptor 65
6.1 Chloranil in NaY 65
6.1.1 UV-Vis-Untersuchung von Chloranil 69
6.2 p-Phenylendiamin in NaY 69
6.2.1 UV-Vis-Untersuchung von p-Phenylendiamin 71
6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse 72
6.4 Lokalisierung der Charge-Transfer-Komplexe in NaY 73
6.4.1 UV-Vis-Untersuchungen der Charge-Transfer-Komplexe 75
6.4.2 DRIFT-Untersuchungen der Charge-Transfer-Komplexe 77
7 Diskussion 79
8 Anhang 85
9 Literaturverzeichnis 123

1 Einleitung

1.1 Stand der Forschung

Mesoporöse Strukturen stehen seit ihrer Entdeckung im Zentrum vielfältiger Forschungsaktivitäten und Anwendungen. Als die wohl umfangreichste Klasse dieser Verbindungen bezüglich Anwendungsgebiete und Vielfalt gilt zweifellos die der Zeolithe, welche zu der Gruppe der Tectosilikate gehören [Holleman 1985]. Prinzipiell bauen sich diese aus eckenverknüpften $[SiO_4]^{4-}$-Tetraedern auf, die im Folgenden als eine Einheit und in den Abbildungen als ein Punkt betrachtet werden. Diese Tetraeder bilden zunächst verschiedene, einfache Ringe oder, wie in Abbildung 1.1 dargestellt, 1,3-verbrückte Vierringsysteme. Diese sogenannten SBUs („**S**econdary **B**uilding **U**nits“) werden wiederum zu größeren polyhedralen Baueinheiten zusammengesetzt. Hierdurch entstehen große Porensysteme, die charakteristisch für Zeolithe sind und eine innere Oberfläche von bis zu 800 m^2/g besitzen. Das Verhältnis Porenvolumen-zu-Gesamtvolumen variiert von 0,18 (Analcime) bis 0.53 (Faujasite). Hierdurch können einige Zeolithe bis zu 30 Gew.% an Wasser aufnehmen, weswegen sie auch als Trockenmittel eingesetzt werden.

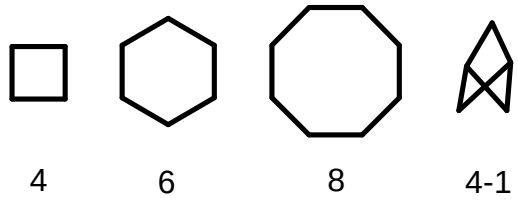

Abbildung 1.1: Einige SBU, aus denen sich zeolithische Gerüste aufbauen.

Wird in einem solchen Gerüst ein Siliziumatom durch Aluminium ausgetauscht, so muss zum Erhalt der Elektroneutralität ein weiteres Kation in das Wirtsgerüst eingebaut werden. Der Austauschgrad ist durch das sogenannte Modul, d.h. durch das Silizium-zu-Aluminiumverhältnis gegeben. Hieraus ergibt sich somit die Polarität des Zeolithen, d.h. die negative Partialladung des Gerüstes und die Anzahl der Kationen zur Ladungskompensation. Eine solche Verbindung besitzt also Lewissäure- und Basezentren, und man kann zwischen hydrophilen und

hydrophoben Zeolithen unterscheiden [Barrer 1982]. Es sind von diesen Silikaten bzw. Alumosilikaten über 85 verschiedene Strukturtypen mit 1-, 2- oder 3-dimensionalen Porensystemen bekannt [IZA 2000].

Vergleichbare Strukturen können teilweise auch durch Alumophosphate aufgebaut werden [Braun 1998]. Als bekanntester Vertreter ist hier der $AlPO_4$-5 mit der Zusammensetzung $Al_{12}P_{12}O_{48}*nH_2O$ zu nennen. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P6cc mit den Gitterkonstanten a = 13,7 Å und c = 8,4 Å und besitzt eindimensionale Kanäle mit einem Durchmesser von 7,3 Å [Bennet 1983].

1992 wurde die Familie der mesoporösen Strukturen von Mobil Oil um die sogenannten MCM-Verbindungen (**M**obil **C**omposition of **M**atter) bereichert [Beck 1992]. Die wichtigsten Strukturen dieser Klasse sind die MCM-41 und MCM-48 [Ciesla 1999]. Der MCM-41 besitzt eindimensionale Kanäle mit einem Durchmesser von 20 Å bis 100 Å, welche parallel verlaufen und zueinander hexagonal angeordnet sind. Im Gegensatz hierzu besitzt der MCM-48 ein dreidimensionales Kanalsystem. Diese Verbindungen unterscheiden sich insofern grundlegend von den Zeolithen, dass die Wandstruktur zwar auch aus Silizium- und Aluminiumoxid besteht, jedoch nicht kristallin sondern amorph ist [Pophal 1997, Pophal 1999].

Yaghi et al. gehen bei der Synthese von mesoporösen Kristallstrukturen ganz neue Wege: Cluster von $[I_{10}S_{20}]^{10-}$, bestehend aus eckenverknüpften Tetraedern, können miteinander verbunden werden, wobei eine cristobalitähnliche Struktur entsteht [Li 1999a, Li 1999b]. Hierbei dienen Hexamethyliminkationen zur Erhaltung der Elektroneutralität und fungieren außerdem als strukturbestimmendes Agens. Diese können nach der Synthese teilweise durch Alkali- oder Erdalkaliionen ausgetauscht werden. Eine verwandte Struktur kann aus Clustern von $[ZnO_4]^{2-}$-Tetraedern, die über Therephthalsäuremoleküle verbunden sind, synthetisiert werden [Li 1999c, Eddaoudi 2000]. In beiden Fällen ergeben sich Kristallstrukturen mit einem Porendurchmesser von 17 bis 25 Å. Ein daraus resultierendes Poren-zu-Gesamtvolumenverhältnis von über 80% übersteigt das der Zeolithe. Es handelt sich hierbei um die größten Poren in einer Kristallstruktur, die in der Literatur beschrieben sind.

Eines der größten Forschungs- und Anwendungsgebiete der Zeolithe und MCM-Verbindungen ist die heterogene Katalyse. So ist z.B. die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO_x mit ZSM-5 und Propan oder Butan unter

Sauerstoffüberschuss prinzipiell möglich. Als katalytisch aktive Spezies werden hierbei Kupfer-, Eisen- oder Platinionen eingesetzt [Adelman 1996, Voskoboinikov 1998, Corma 1997, Chen 2000]. Hier zeigt sich, dass die katalytischen Eigenschaften der Zeolithe durch Ionenaustausch variiert werden können. Aufgrund ihrer großen Oberfläche eignen sie sich als Träger solcher katalytisch aktiven Metallionen.

Außerdem werden Zeolithe als Katalysatoren für Alkylierungsreaktionen verwendet. Desaluminierter Mordenit kann zur Umsetzung von Biphenylen mit Propen benutzt werden und wird von den Firmen DOW Chemicals und Kureha schon im Pilot-Versuch getestet [Tanabe 1999]. Die Reaktion zeigt eine Selektivität von ca. 80% bezüglich der Bildung des linear gebauten 4,4'-Diisopropylbiphenyls [Roberge 2000]. Diese besondere Eigenschaft der zeolithischen Katalysatoren zur bevorzugten Bildung eines bestimmten Isomers, nennt man „Shape Selectivity". Im allgemeinen werden hierbei unterschiedliche Mechanismen wirksam [Chen 1994, Chen 1989, Weitkamp 1986]:

- „Reactant Shape Selectivity": Ein Edukt wird bevorzugt adsorbiert und kann reagieren.
- „Restricted Transition State Shape Selectivity": Es können bestimmte sterisch anspruchsvolle Übergangszustände während der Reaktion nicht ausgebildet werden, wodurch bevorzugt nur ein Isomer gebildet wird. Denkbar ist somit eine Änderung des Reaktionsmechanismus im Vergleich zu der unkatalysierten Reaktion.
- „Product Shape Selectivity": Produkt mit größerer Molekülgestalt kann nicht bzw. sehr viel langsamer aus dem Katalysator herausdiffundieren. Das Produkt, welches langsamer diffundiert, verweilt länger im Zeolithen und kann weiter reagieren. Dies kann jedoch auch eine Verkokung und damit eine Desaktivierung des Katalysators hervorrufen.

Es ergeben sich für Zeolithe auch weitere Anwendungen als Wirt-Gast-Systeme [Woehrle 1994]. Beispielsweise zeigen Zeolithmembranen in bestimmten Fällen eine im Vergleich zu Membranen, die aus porösem Siliziumdioxid bestehen, wesentliche höhere Selektivität bezüglich der Stofftrennung, welche ihre derzeit wesentlich höheren Herstellungskosten rechtfertigen [Caro 2000]. Das Trennvermögen einer Mischung von n-Butan (50 Vol%) und Wasserstoff (50 Vol%) mittels einer ZSM-5 Membran liegt bei 125 (n-Butan [Vol%]/Wasserstoff

[Vol%]) [Bakker 1996]. Betrachtet man die Diffusion in zeolithischen Materialien als Bewegung eines Moleküls von einem Adsorptionsplatz zum nächsten, so erklärt sich diese hohe Trennleistung dadurch, dass ein Molekül bevorzugt adsorbiert wird, alle Adsorptionsplätze besetzt und somit das andere Molekül verdrängt.

Ein weiteres potentielles Anwendungsgebiet ist die Sensorik. Durch die Farbänderung eines mit Nile Red beladenen Y-Zeolithen können verschiedene organische Substanzen in einem Gasstrom detektiert werden [Meinershagen 1999]. Der beladene Y-Zeolith besitzt eine blaue Farbe. In Anwesenheit von Ethanol tritt eine rosa Färbung auf, im Gegensatz dazu bei Azeton eine Violettfärbung. Hexan kann zwar in das Porensystem des Zeolithes diffundieren, es ruft aber keine Farbänderung hervor. Große Moleküle wie z.B. 2,4-Ditertiärbutylphenol können nicht detektiert werden, da sie nicht in die Porenstruktur des Trägers gelangen. Somit ist eine teilweise selektive Detektion verschiedener Substanzen in einem Gasstrom möglich.

Aber auch andere Wirt-Gast-Systeme zeigen interessante Eigenschaften. Der Farbstoff Pyridin-2 (1-Ethyl-4-(4-(p-Dimethylaminophenyl)-1,3-butadienyl)-Pyridinium Perchlorat) kann in $AlPO_4$-5 Kristalle eingelagert und zur Emission von Laserlicht angeregt werden. Der Kristall mit seiner hexagonalen Stäbchenform dient hierbei als Resonator [Vietze 1998, Bockstette 1997].

Azobenzol, ebenfalls in $AlPO_4$-5 eingebaut, kann durch UV-Bestrahlung bei 360 nm in sein weniger stabiles cis-Isomer umgewandelt werden. Die Halbwertszeit dieser Konformation beträgt 4 Tage, bei der Verwendung von ZSM-5 als Wirt nur 6 Stunden. UV-Licht mit einer Wellenlänge von 436 nm überführt es wieder direkt in das trans-Isomer.

Dieser Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen und Forschungsgebiete liegt in ihrer Grundidee alle eine Gemeinsamkeit zugrunde. Sie ergibt sich aus den folgenden verschiedenen Eigenschaften der mesoporösen Kristallstrukturen:

- Hohe Temperaturstabilität bis zu 700° C
- Chemisch äußerst resistent
- Ungiftig

Daher eignen sich diese Verbindungen besonders als Trägermaterialien. Ihr Hauptmerkmal ist jedoch die Tatsache, dass sie eine definierte Kristallstruktur mit bekannter Kationenverteilung und somit genau bekannte Hohlräume besitzen.

Hieraus resultiert, dass sich adsorbierte Substanzen in einer definierten chemischen Umgebung mit räumlichen Beschränkungen befinden, die ihr Verhalten, wie Reaktivität oder die physikalischen Eigenschaften, maßgeblich beeinflusst. Daraus ergibt sich die Möglichkeit durch Modifikation des Wirtsgerüstes, meist durch Ionenaustausch oder durch Verwendung einer anderen Wirtsstruktur, diese Wirt-Gast-Wechselwirkungen zu beeinflussen.

Aus diesem Grund beschäftigen sich viele grundlegenden Arbeiten mit dieser Problematik der Adsorption und den daraus resultierenden Wirt-Gast-Wechselwirkungen in solchen Systemen oder anhand von Modellsystemen zum besseren Verständnis dieser Eigenschaften.

Die Untersuchungen von Price et al. [Price 1997] zeigen, dass 1-Propanamin in unterschiedlicher Weise von H-ZSM-5 adsorbiert werden kann. Er unterscheidet zwischen drei Arten der Adsorption anhand der Desorptionstemperatur:

- Direkt an das aktive Zentrum des Wirtes stark gebundenes Amin, das bei $T_{Des.} > 600$ K unter Zersetzung desorbiert.
- Aminmoleküle, die sich an die nächstgelegene Position zum aktiven Zentrum anlagern, $450 \text{ K} < T_{Des.} < 600$ K.
- Schwach gebundenes Amin, das sich in dem Kanalsystem des Zeolithen aber nicht in der Nähe der aktiven Zentren befindet und mit diesen wechselwirkt, $T_{Des} < 450$ K.

Es wurden H-ZSM-5-Zeolithe mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt und somit unterschiedlichem Protonengehalt untersucht. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt steigt der Protonengehalt zum Erhalt der Elektroneutralität und somit die Polarität des Wirtsgerüstes. In allen Zeolithen konnte die gleiche Menge von Amin adsorbiert werden. Mit steigender Polarität steigt die Menge des stark gebundenen Amins, wahrscheinlich durch Ausbildung eines Ammoniumions, und des mittelstark gebundenen Amins, während der Anteil von schwach gebundenem Amin fällt. Es werden zu Beginn der Adsorption zunächst die Positionen besetzt, an denen das Molekül stark gebunden ist und danach erst die weniger günstigen. Eine Aussage über die genauen Adsorptionspositionen kann aber aufgrund dieser thermogravimetrischen Untersuchungen nicht getroffen werden.

Die Arbeiten von Kochi und Yoon beschäftigen sich mit dem Einfluss von Wasser auf das UV-Vis-Spektrum eingelagerter Charge-Transfer-Komplexe in den Zeolithen Faujasit, Mordenit und Linde Typ L [Yoon 1993a, Yoon 1993b, Yoon

1995]. Ausgehend von einer facialen Anordnung des Elektronendonor-Akzeptorpaares (auch „Sandwichkomplex“ genannt) in dem Zeolith sind demnach Bandenverschiebungen mit zunehmenden Wassergehalt auf zwei Mechanismen zurückzuführen:

Eine bathochrome Verschiebung kann durch eine weitere Annäherung der beiden organischen Komponenten aufgrund eines erhöhten „Drucks“ durch das adsorbierte Wasser innerhalb des Zeolithgerüsts führen. Dies erleichtert den Elektronenübergang durch Erniedrigung der dafür benötigten Energie. Außerdem kann ein Charge-Transfer-Komplex, bestehend aus zwei neutralen Molekülen, hierdurch stabilisiert werden.

Eine hypsochrome Verschiebung beruht auf einer Solvatisierung der aktiven Zentren, also der Kationen im Gerüst, an denen sich ein Gastmolekül anlagert und aktiviert wird. Mit zunehmender Solvatisierung sinken somit die Wirt-Gast-Wechselwirkungen und die Aktivierung. Bestätigt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass dieser Effekt bei Elektronenakzeptoren auftritt, die eine Cyanogruppe besitzen. Diese können nach dem Säure-Base-Prinzip von Lewis mit den Kationen des Wirtes wechselwirken.

Die Basizität des Faujasitgerüstes ist von den in der Struktur enthaltenen Kationen abhängig [Barr 1988]. Sie steigt z.B. mit der Ordnungszahl und somit mit dem Ionenradius des Kations in der Alkalihauptgruppe an. Ein Faujasit mit Cäsium als Kation zeigt im Gegensatz zu dem Natriumanalogon sehr viel stärkere basische Eigenschaften [Hattori 1995].

Das N,N’-Dimethyl-4,4’-dipyridiniumion kann durch Ionenaustauch in Alkalifaujasiten eingelagert werden [Park 1998]. Die UV-Vis-Spektren der getrockneten und beladenen Zeolithe zeigen mit steigender Ordnungszahl des Alkalikations eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenzahlen. Aufgrund dieser Beobachtung wird ein partieller Ladungsübergang vom Wirtsgerüst auf den Gast vermutet.

Der Charge-Transfer-Komplex N,N’-Dimethyl-4,4’-dipyridiniumion als Elektronen-akzeptor und Anthracen als Donator im Natriumfaujasiten besitzt eine violette Farbe. Mit zunehmendem Kationenradius verschiebt sich hier die Charge-Transferbande zu kleineren Wellenlängen. Für diesen Effekt gibt es unterschiedliche Erklärungsansätze:

- Zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Kationen bzw. Wirtsgerüst und dem Anthracen oder dem gesamten Komplex.
- Die geänderte Polarität im Porensystem des Wirtes durch den Kationenaustausch.
- Sterische Effekte, da die eingebrachten Gastmoleküle im Vergleich zum Porendurchmesser relativ groß sind.

Genauere Aussagen hierzu können von den Autoren nicht gemacht werden, da in allen untersuchten Systemen die Adsorptionspositionen der einzelnen Gäste nicht bekannt sind. Spektroskopische und thermogravimetrische Untersuchungen ergeben sehr gut Aufschluss über die resultierenden Wirtgastwechselwirkungen, die meist zwischen den funktionellen Gruppen des Gastes mit den Kationen des Wirtes stattfinden. Sie erlauben aber keine direkten Aussagen über die Adsorptionsposition des Gastes.

Die derzeit einzige Möglichkeit zur Lokalisierung der Gastmoleküle sind Beugungsmethoden mit anschließender Kristallstrukturbestimmung. Da die meisten Zeolithe nicht als Einkristalle vorliegen, muss man auf die Pulverdiffraktometrie zurückgreifen.

Mit dieser Methode konnte in der Vergangenheit eine Reihe von aromatischen Molekülen wie z.B. Benzol [Fitch 1986], Xylol [Czjzek 1991a, Czjzek 1989], Anilin [Czjzek 1991b], m-Dinitrobenzol, m-Nitroanilin [Klein 1994] und andere im Faujasit lokalisiert werden. Diese Aromaten nehmen alle vergleichbare Positionen im Wirtsgerüst ein. Sie befinden sich in den Poren des Zeolithen und koordinieren über ihr π-Elektronensystem an ein Natriumkation des Wirtes, welches sich in diesen Hohlräumen befindet.

Gleichzeitig steigen auch die Bestrebungen, solche Wechselwirkungen durch Simulationsrechnungen zu erfassen und somit die Adsorptionsplätze zu bestimmen. So konnten die oben genannten Positionen auf diese Weise bestätigt werden.

Förster et al. beschäftigen sich mit Pyrrol als Sondenmolekül in verschiedenen Faujasiten [Förster 1999]. Pyrrol als 5-gliedrige heterocyclische Verbindung hat aromatische Eigenschaften und nicht die basischen der Amine. Die Lokalisierung erfolgte durch Röngtenbeugung und Kristallstrukturanalyse und zeigt, dass sich das Pyrrol mit seinem aromatischen Ringsystem an ein Natriumkation anlagert. Das Wasserstoffatom, welches an das Stickstoffatom des Heterocyclus gebunden

ist, befindet sich in ca. 1,9 Å Abstand zu dem Sauerstoffatom des Wirtsgerüstes. Diese Position wird durch Kraftfeld-Simulationsrechnungen bestätigt. Mit der Kenntnis der genauen Struktur lassen sich nun die spektroskopischen Ergebnisse verstehen. Auch Pyrrol wurde in verschiedenen Alkalifaujasiten spektroskopisch untersucht. So fällt mit zunehmender Ordnungszahl der Gerüstkationen die Wellenzahl der H-N-Streckschwingung von 3400 cm^{-1} bei Natrium auf 3240 cm^{-1} bei Cäsium ab. Dies erklärt sich durch die zunehmende Basizität des Gerüstsauerstoffes und dessen Wechselwirkungen mit dem Wasserstoffatom der HN-Gruppierung.

Somit ist die Kenntnis der Adsorptionsplätze der Gäste von fundamentaler Bedeutung, um Ad- bzw. Desorptionsverhalten, Diffusionsvorgänge, spektroskopische Daten oder andere physikalisch-chemische Effekte besser verstehen zu können. Dies kann dann als Grundlage dazu dienen, um durch gezielte Modifikation des Wirtes oder Gastes, den je nach Anwendung gewünschten Effekt zu optimieren.

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Gastmoleküle, speziell Charge-Transfer-Komplexe , in Zeolithen untersucht. Sie gliedert sich in drei Teile:

Im ersten Teil wird der Charge-Transfer-Komplex 7,7,8,8-Tetracyanodimethan und Tetrathiafulvalene in verschiedenen Faujasiten und anderen Zeolithen untersucht, um den Einfluss der Wirtstruktur auf die Gäste näher zu beleuchten. Charge-Transfer-Komplexe eignen sich hierfür sehr gut, da sie empfindlich auf ihre chemische Umgebung reagieren und dies durch eine Vielzahl von Messmethoden untersucht werden kann.

Anhand der Einlagerung der höheren Aromaten Naphthalin, Anthracen, 2,3-Benzanthracen und Pentacen in Faujasit wird bestimmt, inwiefern sterische Effekte die Adsorption dieser Verbindungen beeinflussen.

Außerdem werden verschieden starke Charge-Transfer-Komplexe mit Chloranil als Elektronenakzeptor in Faujasit untersucht, um das Wechselspiel zwischen Wirt-Gast- und Gast-Gast-Wechselwirkungen und einen daraus resultierenden Einfluss auf die Adsorptionspositionen beider Gäste genauer zu bestimmen.

1.2 Die Kristallstruktur des Faujasits

Im Zentrum dieser Arbeit steht der Zeolith Faujasit als Wirt für organische Gastmoleküle, daher wird an dieser Stelle seine Kristallstruktur ausführlich erläutert. Diese setzt sich, wie alle anderen Zeolithe auch, aus eckenverknüpften $[SiO_4]^{4-}$-Tetraedern bzw. $[AlO_4]^{5-}$-Tetraedern zusammen und ist unter dem Strukturtyp FAU bekannt. Der Silizium-Sauerstoffabstand liegt bei 1,64 Å, der Bindungswinkel O-Si-O entspricht dem Tetraederwinkel von 109,5° und der Si-O-Si Winkel beträgt 140°. Da sich Silizium und Aluminium gegenseitig ersetzen können und auf kristallographisch äquivalenten Positionen befinden, gelten diese Werte auch für die entsprechenden Aluminiumabstände und Winkel. Die gleichen Bindungsgeometrien erlauben keine indirekte Bestimmung des Silizium-Aluminium-Verhältnisses durch Beugungsmethoden. Eine direkte Unterscheidung mittels Röntgen- oder Neutronenbeugung ist aufgrund der fast gleichen Elektronenanzahl bzw. Streulänge ebenfalls nicht zuverlässig möglich.

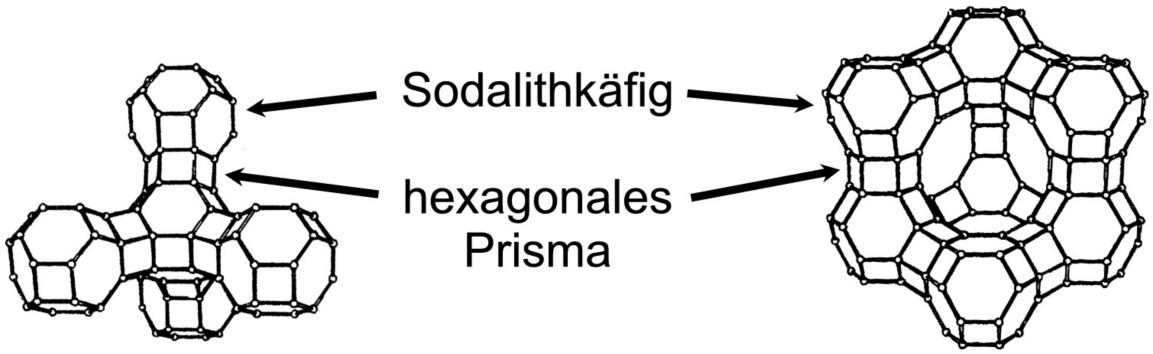

Abbildung 1.2: Gerüststruktur von Faujasit.

Diese Tetraeder bilden zuerst 4- und 6-Ringe als SBU, welche sich dann zu einem Sodalithkäfig zusammensetzen. Dieser ist wiederum durch hexagonale Prismen mit 4 weiteren verknüpft. Hierdurch entsteht in der Kristallstruktur ein 3-dimensionales Kanalsystem mit großen Hohlräumen mit einem Durchmesser von 12,5 Å, den sogenannten Superkäfigen, im Folgenden mit SC abgekürzt, die über 12-Ringfenster miteinander verbunden sind. Diese Zugangsöffnung hat einen Durchmesser von 7,4 Å. Jeder Superkäfig ist tetraedrisch von 4 anderen

Superkäfigen umgeben. In Abbildung 1.3 ist ein Superkäfig mit dessen begrenzenden Strukturelementen gezeigt.

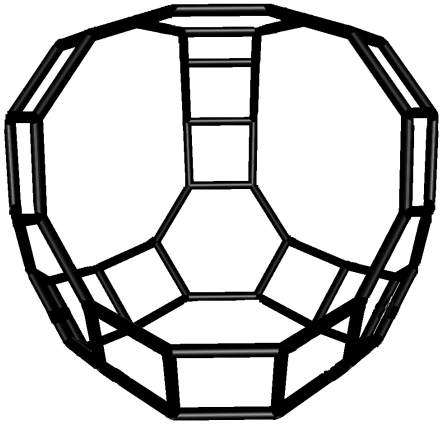

Abbildung 1.3: Superkäfig des Faujasits.

In einer Elementarzelle sind 8 Superkäfige enthalten. Zu jedem Superkäfig gehören je vier 6-Ringfenster der Sodalithkäfige. Ein 6-Ringfenster ist mit drei weiteren über 3 aneinandergereihte 4-Ringfenster verknüpft. Diese 4-Ringfenster gehören der Reihe nach zu einem hexagonalen Prisma, einem Sodalithkäfig und wieder zu einem hexagonalen Prisma.

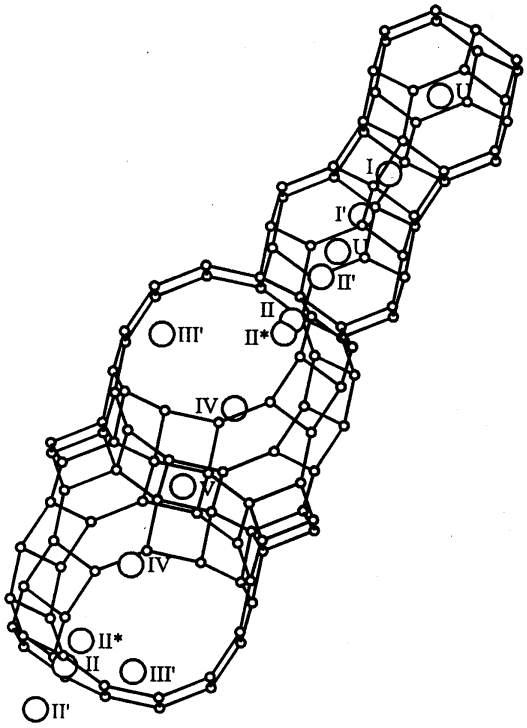

Abbildung 1.4: Natriumpositionen im Faujasit.

Im Fall der Zeolithe mit Faujasitstruktur unterscheidet man zwischen den aluminiumreichen X-Zeolithen mit einem Modul, dem Silizium-zu-Aluminium-Verhältnis, von 1-1,6 und den aluminiumarmen Y-Zeolithen mit 1,6-3. Die Untersuchungen in dieser Arbeit behandeln hauptsächlich den Y-Zeolithen mit Natrium als Kation, kurz NaY genannt. Dieser kristallisiert in der Raumgruppe Fd-3m mit einer Gitterkonstante von 24,7 Å. Tabelle 1.1 zeigt die verschiedenen Kationenpositionen im Gerüst [Barrer 1978].

Position	Kristallographische Koordinaten (x, y, z)	Position im Wirtsgerüst
U	0.125, 0.125, 0.125	Zentrum des Sodalithkäfigs
I	0, 0, 0	Zentrum des hexagonalen Prismas
I´	0.066, 0.066, 0.066	Vor dem 6-Ringfenster im Sodalithkäfig zum hexagonalen Prisma
II´	0.17, 0.17, 0.17	Vor dem 6-Ringfenster im Sodalithkäfig zum Superkäfig
II	0.23, 0.23, 0.23	Vor dem 6-Ringfenster im Superkäfig
II*	0.26, 0.26, 0.26	Vor dem 6-Ringfenster im Superkäfig
III´	0.02, 0.42, 0.08	Vor dem 4-Ringfensters des hexagonalen Prismas im Superkäfig
IV	0.375, 0.375, 0.375	Zentrum des Superkäfigs
V	0.5, 0.5, 0.5	In der Mitte des 12-Ringfensters

Tabelle 1.1: Kristallographische Koordinaten der Kationenpositionen in Faujasit.

In den verwendeten NaY befinden sich die Natriumkationen auf den Positionen I, I´ und II, die anderen Positionen werden erst bei einem höheren Natriumgehalt besetzt. Die Summenformel lautet:

$$Na_{51}Al_{51}Si_{141}O_{384}*nH_2O$$

Dies entspricht dem Inhalt einer Elementarzelle.

2 Experimentelle Methoden und Grundlagen

2.1 Pulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung

Die Lokalisierung der Gastmoleküle erfolgt durch Pulverdiffraktometrie und Fourier- und Differenzfourieranalysen mit anschließender Kristallstrukturanalyse nach der Methode von Hugo Rietveld [Rietveld 1969, Young 1993]. Daher soll an dieser Stelle auf diese Methode näher eingegangen werden.

Nach der Reflexionsbedingung von Bragg [Bragg 1913] bestimmt sich der Netzebenenabstand d in einem Kristall aus dem Beugungswinkel 2-theta bei der Wellenlänge λ der verwendeten Strahlung.

$$d = \frac{\lambda}{2 * \sin \vartheta}$$ **Gleichung 2.1**

Die Lagen der Beugungsreflexe, d.h. deren 2-theta Werte, sind abhängig von den Gitterkonstanten und den Winkeln zwischen den Basisvektoren der Elementarzelle. Für das kubische Kristallgitter des untersuchten Faujasits mit der Raumgruppe Fd-3m und der Gitterkonstanten a ergibt sich aus der Braggschen Gleichung die Lage der einzelnen Beugungsreflexe mit den Indizes h, k, l.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$ **Gleichung 2.2**

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} * \left(h^2 + k^2 + l^2\right)$$ **Gleichung 2.3**

Durch die Adsorption eines Gastmoleküls in einem Zeolithen ändert sich dessen Kristallstruktur nahezu nicht, das Kristallgitter des Wirtes bleibt weitgehend

erhalten. Die relativen Intensitäten der einzelnen Reflexe zueinander ändern sich hingegen. Die integrale Intensität eines einzelnen Reflexes in der Pulverbeugung berechnet sich zu:

$$I_{hkl} = S * H_{hkl} * A * LP * \left|F_{hkl}\right|^2$$ **Gleichung 2.4**

S = Skalierungsfaktor.

H_{hkl} = Flächenhäufigkeitsfaktor, der angibt, wie viele äquivalente Flächen in der Elementarzelle vorhanden sind.

A = Absorptionskorrekturfaktor

LP = Lorentzpolarisationsfaktor. Dieser Faktor berücksichtigt 2 Effekte, die beide vom Beugungswinkel abhängig sind. Während der Messung rotiert die Probe, hierdurch wird die Statistik im Diffraktogramm verbessert, da sich Inhomogenitäten in der Probe herausmitteln. In der Praxis ist die verwendete Strahlung nicht streng monochromatisch, sondern weist eine gewisse Divergenz auf. Dies bewirkt, dass Netzebenen verschieden lange Verweilzeiten in Reflexionsstellung haben und somit die beobachtete Intensität des entsprechenden Reflexes beeinflusst wird. Dieser Umstand wird durch den Lorentzfaktor berücksichtigt. Der zweite Effekt wird durch den Polarisationsfaktor beschrieben. Der gebeugte Strahl wird durch Polarisation geschwächt. Die Strahlung einer Röntgenröhre ist unpolarisiert. Durch die Verwendung eines Monochromators wird der Primärstrahl gebeugt und somit polarisiert. Der Grad der Polarisation des Primärstrahls ist somit von dem Beugungswinkel am Monochromator abhängig, dieser wiederum nach der Braggschen Gleichung von dem Monochromatormaterial, genauer von dem Netzebenenabstand der zur Monochromatisierung verwendeten Netzebenenschar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch Synchrotronstrahlung verwendet, die sich neben einer hohen Intensität und geringe Divergenz auch durch eine hohe Polarisation von mehr als 90% auszeichnet.

$\left|F_{hkl}\right|^2$ = das Betragsquadrat des Strukturfaktors.

2.1.1 Der Strukturfaktor

Der Strukturfaktor eines Reflexes (hkl) bei N Atomen in der Elementarzelle berechnet sich aus den Atomformfaktoren f_j und den entsprechenden Besetzungszahlen N_j der Atompositionen x_j, y_j und z_j mit j=1...N. Aus der temperaturabhängigen Größe B_j berechnet sich der Debye-Waller-Faktor, der die thermische Bewegung erfasst und eine Intensitätsabnahme zu höheren Beugungswinkeln hin bewirkt. Dieser Effekt steigt mit zunehmender Temperatur, d.h. Auslenkung der Atome aus der Ruhelage.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} N_j * f_j * \exp\left(\frac{-B_j * \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}\right) * \exp\left(2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right)$$ **Gleichung 2.5**

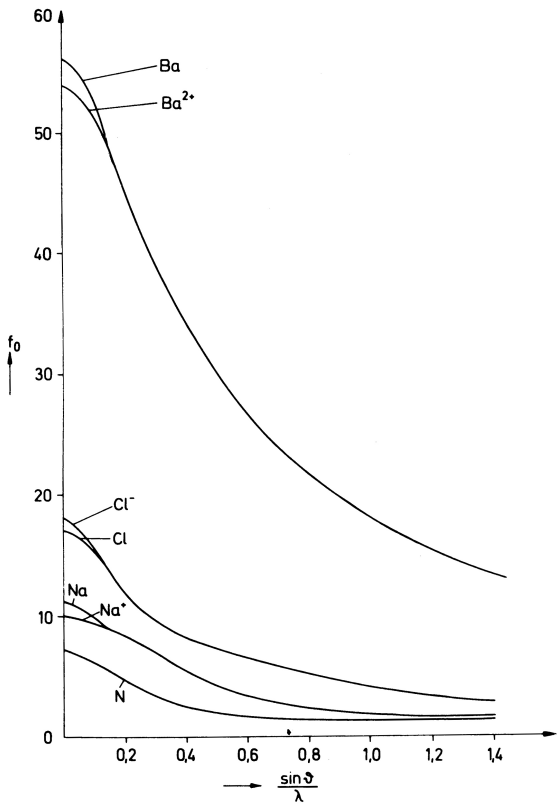

Abbildung 2.1: Atomformfaktor f für Röntgenstrahlung [Krischner 1994].

Im Falle der Röntgenbeugung ist der Atomformfaktor im Grenzfall $\sin\vartheta/\lambda \to 0$ proportional zur Anzahl der Elektronen des Atoms und fällt zu größeren Beugungswinkeln stark ab. Röntgenstrahlung wird daher am stärksten an schweren Atomen gestreut, Wasserstoff ist für Röntgenstrahlen nahezu „unsichtbar“.

Die Neutronenbeugung ist zur bisher beschriebenen Röntgenbeugung komplementär. Neutronen werden durch Wechselwirkung mit den Atomkernen gebeugt, das Streuvermögen hängt nur von dem Atomkern ab und ist isotopenspezifisch. Einige Werte der für diese Arbeit wichtigsten Isotope sind in Tabelle 2.1 gegeben. Bei nicht isotopenreinen Substanzen berechnet sich die kohärente Streulänge gemäß der Isotopenzusammensetzung. Es ergeben sich hieraus signifikante Unterschiede für die Anwendungsgebiete von Röntgen- bzw. Neutronenbeugung.

Isotop	Kohärente Streu-länge [*10^{-15}m]	Inkohärente Streu-länge [*10^{-15}m]
^{1}H	-3,74	25,27
^{2}D	6,67	4,03
^{12}C	6,65	0
^{16}O	5,81	0
^{23}Na	3,63	3,59
^{28}Si	4,11	0
^{27}Al	3,45	0,26
^{35}Cl	11,66	6
^{37}Cl	3,08	0,02

Tabelle 2.1: Übersicht der Streulängen verschiedener Isotope [Bee 1988].

Die leichten Atome wie Sauerstoff, Kohlenstoff oder Deuterium haben im Vergleich zur Röntgenbeugung relativ große Streulängen. Deshalb ist Neutronenbeugung eine wichtige Methode zur Untersuchung von Kristallstrukturen von Verbindungen, die diese Atome enthalten, wie z. B. organische Verbindungen. Außerdem bietet sich die Möglichkeit, durch gezielte Verwendung von Isotopen das Streuvermögen

gezielt zu beeinflussen. Zu nennen ist hier an dieser Stelle der wichtige Wasserstoff-Deuteriumaustausch. Die kohärente Streulänge des Deuteriums ist im Vergleich zum Wasserstoff größer, die inkohärente Streulänge, die zu einem erhöhten Untergrund führt, zusätzlich um den Faktor 5 kleiner. Dieser Austausch zeichnet sich durch eine geringfügig höhere Signalintensität bei einem wesentlich geringeren Untergrund aus. Eine wichtige Eigenschaft des Atomformfaktors für die Neutronenbeugung, der sich in der Praxis als sehr vorteilhaft erweist, ist dessen Unabhängigkeit vom Beugungswinkel. Er ist über den gesamten Winkelbereich nahezu konstant. Hierdurch ist es möglich auch bei sehr großen Beugungswinkeln auswertbare Reflexintensitäten zu messen.

Durch Fouriertransformation kann man aus den Strukturfaktoren auf die vorliegende Streudichte oder durch Differenzbildung der beobachteten und der durch die Strukturverfeinerung erhaltenen Strukturfaktoren F_{hkl} die sogenannte Reststreudichte ρ am Ort X,Y,Z berechnen.

$$\rho(X,Y,Z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} * \exp(-2\pi i(hX + kY + lZ)$$ **Gleichung 2.6**

Diese erlaubt Rückschlüsse auf fehlende Atome in der zu bestimmenden Struktur und liefert hierdurch ein Startmodell für die Kristallstrukturverfeinerung zur Lokalisierung der Gäste. Ausgangspunkt hierfür ist die verfeinerte Struktur des unbeladenen und getrockneten Zeolithen. Durch die Beladung ändern sich die relativen Intensitäten der Reflexe. Die Struktur des Zeolithen bleibt durch die Einlagerung eines Gastes nahezu unbeeinflusst., d. h. die beobachteten Intensitätsänderungen werden durch das Gastmolekül hervorgerufen. Bei genauer Kenntnis des Wirtgerüstes durch eine Rietveldverfeinerung des unbeladenen Zeolithen können diese Änderungen durch die Fouriertransformation in Reststreudichte umgerechnet werden und zeigen die Adsorptionsorte der Gäste. Am stärksten sind die Änderungen im niedrigen 2-theta-Bereich d.h. bei großen d-Werten, die Intensitätsänderungen bei höheren Beugungswinkeln können nicht zuverlässig bestimmt werden. Hieraus resultiert keine atomare Auflösung des Gastes in der Fourieranalyse. Der Grund ist die niedrige Besetzungszahl der entsprechenden Atomlagen und die Beweglichkeit bzw. Fehlordnung der Gäste im

Wirt. Im Vergleich zum Natriumion ist ein organisches, elektroneutrales Gastmolekül schwächer an das Wirtsgerüst gebunden. Die gefundene Position für ein Gastmolekül ist mit einem großen Fehler behaftet, das Molekül kann leicht bis zu 10° z u der Position verkippt sein. Um solche Effekte zu minimieren, wurden die Beugungsexperimente bei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass die Symmetrieoperationen des Wirtsgerüsts auch auf das Gastmolekül anzuwenden sind. Dieses lagert sich an alle kristallographisch äquivalenten Positionen an. Da die Beugungsmethode ein großes Probenvolumen erfasst und darüber mittelt, durchdringen sich hierdurch Gastmoleküle in der Fourierkarte, was im realen physikalischen Raum nicht möglich ist. Es spiegelt sich die lokale Symmetrie des Wirtsgerüstes in der Fouriersynthese wider.
Die Qualität einer Rietveldverfeinerung zeigt sich an dem Differenzplot, der die Unterschiede zwischen gemessenem Pulverdiffraktogramm und dem daran angepassten Strukturmodell zeigt [McCusker 1999]. Außerdem geben die Güteparameter R_p und wR_p ein Maß für die Übereinstimmung an.

$$R_p = \frac{\sum \left| I_{obs.} - I_{cal.} \right|}{\sum I_{obs.}}$$ **Gleichung 2.7**

$$wR_p = \sqrt{\frac{\sum w * \left(I_{obs.} - I_{cal.} \right)^2}{\sum w * I_{obs.}{}^2}}$$ **Gleichung 2.8**

Der Wichtungsfaktor w ist umgekehrt proportional zur Intensität I_{obs}.

2.1.2 Asymmetrie und Profilform der Beugungsreflexe

Die Halbwertsbreite der Beugungsreflexe wird durch die Gleichung von Caglioti beschrieben und die Profile durch Gauß- oder Lorentzform bzw. einer Mischform aus beiden Grundtypen wie Voigt, pseudo-Voigt oder Pearson VII beschrieben.
Eine Problematik bei der Profilanpassung, die in der Literatur auf verschiedene, zum Teil sehr unbefriedigende Art und Weise behandelt wird, ist die auftretende

Asymmetrie der Beugungsreflexe. Bei kleinen Beugungswinkeln zeigen die Reflexe eine flache abfallende Flanke zum 2-theta-Nullpunkt hin. Mit kleiner werdenden 2-theta-Werten wird die Asymmetrie stärker, was die Profilanpassung und somit die Erfassung der integralen Intensität erschwert. Speziell beim untersuchten Faujasit stellt sich das Problem, da der erste Reflex (111) bei kleinen Beugungswinkeln (6,19° 2-theta bei Cu Kα1-Strahlung) der Reflex mit der höchsten Intensität ist. In einigen Arbeiten wird dieser und zum Teil auch weitere darauffolgende Reflexe für die Auswertung einfach weggelassen [Eulenberger 1967]. Andere Überlegungen sind, diesen Winkelbereich unabhängig von den Reflexen bei höheren Beugungswinkeln zu behandeln [Förster 1999], oder ein leicht verändertes Blendensystem für die Messung in diesem Winkelbereich zu benutzen. Diese beiden Möglichkeiten beinhalten aber den Fehler, dass die Winkelabhängigkeit der Intensitäten der Beugungsreflexe gar nicht oder verfälscht ausgewertet werden. Da der erste Reflex bei der Beladung mit einem Gastmolekül zudem noch die größte Änderung seiner Intensität zeigt, soll dieser Sachverhalt im Folgenden näher beleuchtet werden. Hierbei sind 3 Effekte zu unterscheiden:

a) Der „Umbrella“-Effekt

Bei einem im Idealfall punktförmigen Strahlquerschnitt, der auf die Pulverprobe trifft, beschreiben die an der Netzebene h, k, l der einzelnen Kristallite gebeugten Strahlen eine Kegeloberfläche mit dem Öffnungswinkel 4ϑ. Der Detektor hat zu der Probe einen festen Abstand und bewegt sich konzentrisch um diese. Das Detektorfenster hat eine gewisse Höhe, wobei diese bei hohen Beugungswinkeln gegenüber dem Öffnungsradius des Kegels der gebeugten Strahlen vernachlässigt werden kann. Das Kreissegment, welches der Detektor beobachtet, hat eine so geringe Krümmung und erscheint somit als Gerade. Dies trifft allerdings nicht bei kleinen Beugungswinkel zu. Das Kreissegment, welches eine gewisse Breite durch Teilchengrößeneffekte und Instrumentenauflösung aufweist, wird als solches im Detektor abgebildet, wodurch es zu der Asymmetrie des Reflexes kommt.

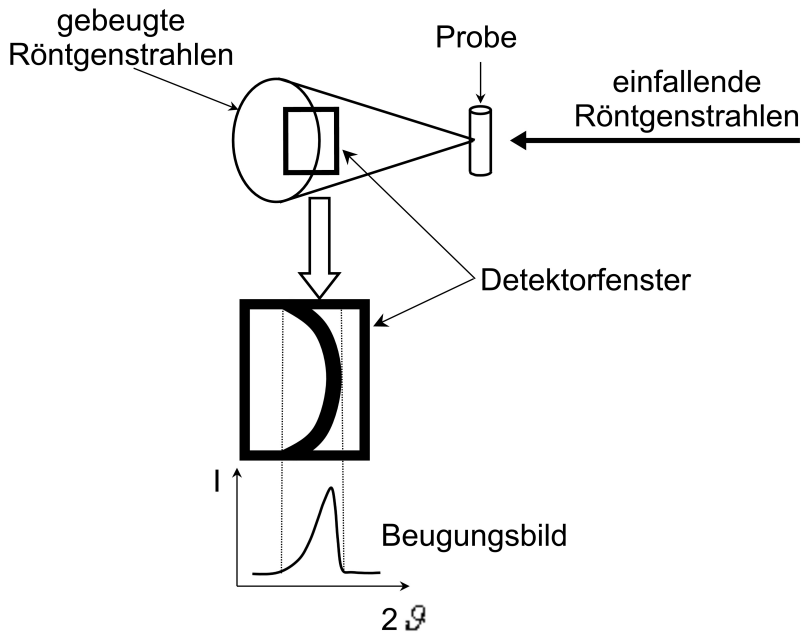

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des „Umbrella“-Effektes.

Dieser Effekt lässt sich durch eine kleinere Detektoröffnung verringern.

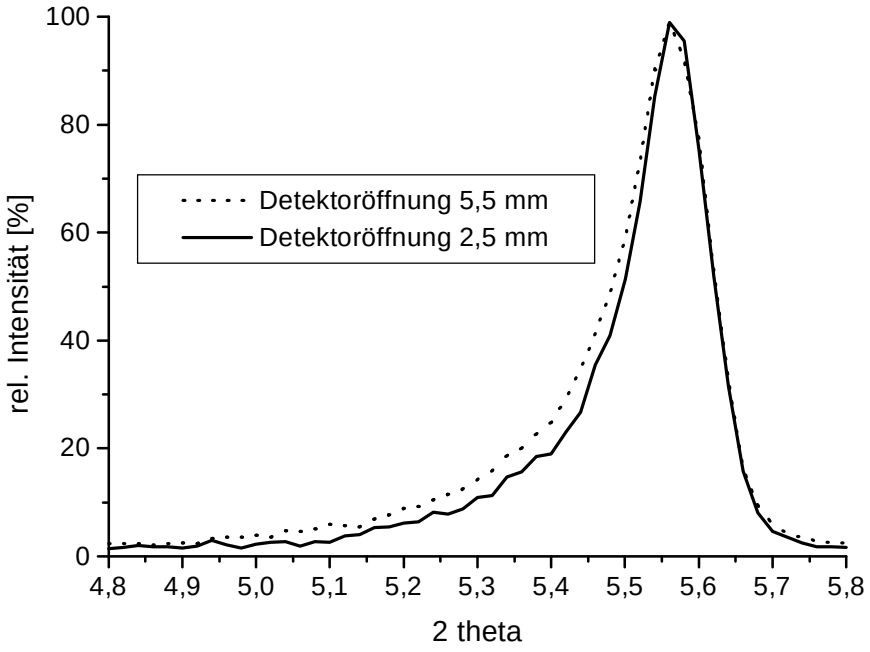

Abbildung 2.3: Einfluss der Detektoröffnung auf die Profilform.

Dies ist am Beispiel des Zeolithen Linde Typ L (Raumgruppe: P6/mmm; a=b=18,13 Å, c=7,567 Å; α=β=90°, γ=120° [Barrer 1969]), gemessen mit einem STOE Stadi P Gerät mit Cu $K_{\alpha 1}$-Strahlung, gezeigt. Dieser Zeolith zeigt schon bei 5,56° 2-theta seinen stärksten Reflex. Zur besseren Vergleichbarkeit der Profilform ist die Reflexintensität auf 1 normiert. Durch diese Verkleinerung der Detektoröffnung halbiert sich allerdings die integrale Intensität des Reflexes bei gleicher Messzeit.

b) Der Strichfokuseffekt

In der Praxis wird ein Strichfokus verwendet, um mehr Probenvolumen zu durchstrahlen und damit eine höhere Signalintensität zu erreichen. Das Beugungsbild wird somit entlang der Höhe des Strichfokusses verschmiert, wodurch der oben beschriebene „Umbrella“-Effekt bei kleinen Winkeln noch verstärkt wird.

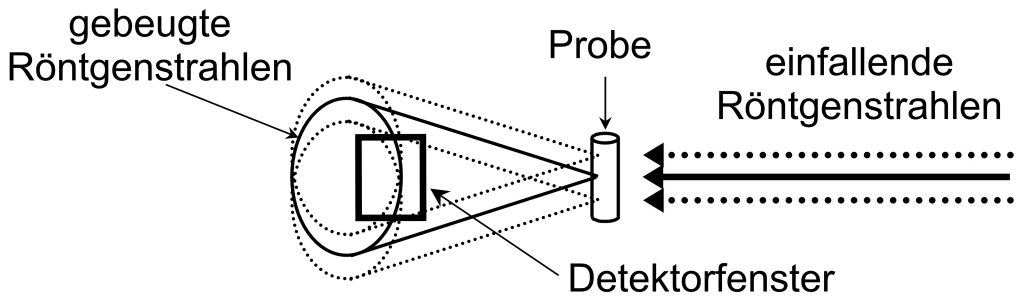

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Strichfokuseffektes.

In dieser Betrachtung werden die einfallenden Strahlen als ideal parallel verlaufend angenommen. Es gibt aber Messgeometrien, bei denen auf die Probe fokussiert wird. Dies ist zum Beispiel am Neutronenpulverdiffraktometer D2B des Institute Laue-Langevin in Grenoble/Frankreich der Fall. Ein solcher Aufbau zeichnet sich durch eine hohe axiale Strahldivergenz von ca. 7° aus [Hewat 2000, Hewat 1986]. Eine solche Aufweitung des Strahls in der Ebene des Strichfokusses verstärkt den oben beschriebenen Effekt zusätzlich. Die Verkleinerung des Strichfokusses in Abbildung 2.4 bewirkt eine Abnahme der Asymmetrie und zusätzlich eine Verringerung der Halbwertsbreite des Reflexes. Aber auch hier verliert der Reflex die Hälfte an Intensität.

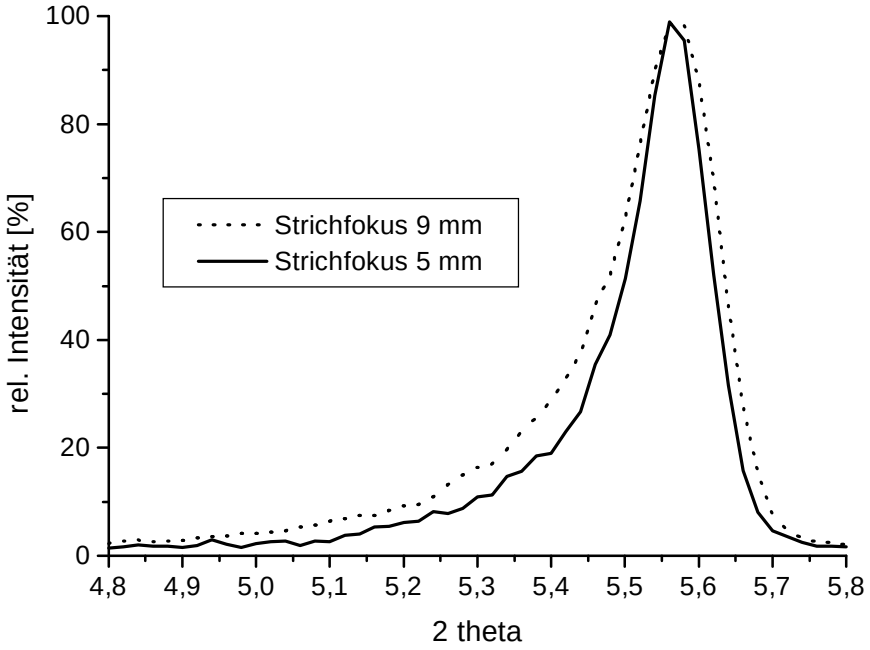

Abbildung 2.5: Einfluss des Strichfokusses auf die Profilform.

Die beiden Größen, Höhe des Strichfokusses bzw. Höhe des durchstrahlten Probenvolumens und die Größe des Detektorfensters, beides im Verhältnis zum Diffraktometerradius, d.h. Abstand Probe zum Detektor, sind ausschlaggebend für diese Effekte. Sie können experimentell verringert werden, jedoch muss an dieser Stelle gesagt werden, dass sich hierbei ein starker Intensitätsverlust über das gesamte Diffraktogramm ergibt. Dies erhöht die Messzeit und verringert somit das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, welches ein Maß für die Qualität der Messung darstellt.

Die Profil-Funktion von Finger, Cox und Jephcoat [Finger 1994] berücksichtigt diese Effekte. Mit ihrer Hilfe lassen sich solch asymmetrische Profile befriedigend anpassen.

c) Der Lorentzpolarisationsfaktor

Der Lorentzpolarisationsfaktor, kurz LP-Faktor, fällt bei kleinen Winkeln ab und ist bei 2ϑ > 10 Grad nahezu konstant, weswegen er von den bekannten Rietveldprogrammen über die Breite eines Reflexes als konstant angenommen wird. Im Fall des 1. Reflexes des Linde Typ L und des Faujasiten stellt sich jedoch

folgendes Problem. Über die Breite des Reflexes fällt der LP-Faktor stark ab. Dieser berechnet sich für ein STOE Stadi P nach Gleichung 2.9. P_h ist der Polarisationsgrad, der auf die Probe treffenden Röntgenstrahlen.

$$LP = \frac{P_h \cos^2 2\vartheta + 1}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$$ **Gleichung 2.9**

Der Graph 2.6 zeigt stark vergrößert den gemessenen (111)-Reflex als durchgezogene Linie und um den LP-Faktor korrigiert als gestrichelte Linie, d.h. der fallende LP-Faktor wurde punktweise berechnet und auf den Wert für die tatsächliche Reflexlage korrigiert.

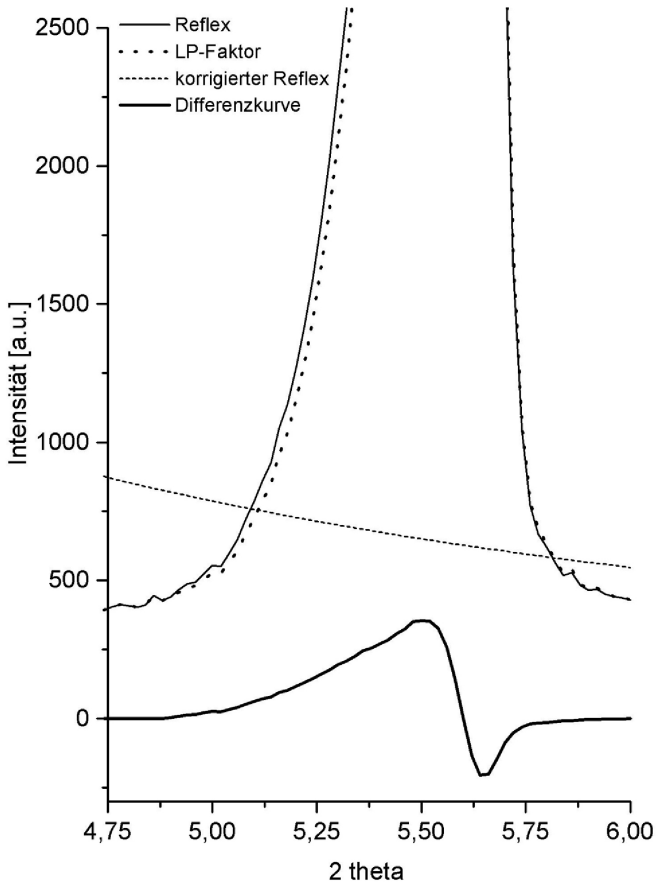

Abbildung 2.6: Einfluss der LP-Faktors auf die Profilform.

Es zeigt sich, dass der langsame Anstieg der linken Flanke steiler wird, während die steile, rechte Flanke leicht abflacht: Die Asymmetrie nimmt ab. Der charakteristische Differenzplot der beiden Kurven zeigt sich auch in den

Rietveldverfeinerungen. Deren Flächen der Differenzkurve über und unterhalb der Nulllinie ist jedoch nahezu gleich, die integrale Intensität des Reflexes wird richtig erfasst.

2.1.3 Nebenbedingungen in der Rietveldverfeinerung

Zur Lokalisierung der Gastmoleküle in Zeolithen ist es notwendig, die Zahl der verfeinerbaren Parameter zu reduzieren, damit das System nicht unterbestimmt wird. Ein Gastmolekül mit z. B. 10 Atomen würde zunächst die Anzahl der Parameter um 41 erhöhen, pro Atom jeweils 3 Atomkoordinaten x, y und z sowie jeweils ein Temperaturfaktor und ein gemeinsamer Besetzungsfaktor. Dieses Problem wird durch die Verwendung eines „Rigid Bodies“ umgangen [Von Dreele 1994]. Alle untersuchten Gastmoleküle sind starr gebaut mit bekannten Bindungswinkeln und Längen. Es gibt außerdem keine frei drehbaren Bindungen. Grundlage für die Beschreibung eines „Rigid Bodies“ ist ein kartesisches Koordinatensystem, dessen Längenskala frei wählbar ist. Die Positionen der Atome des Gastes werden in diesem Koordinatensystem angegeben und sind somit zueinander fixiert. Der Ursprung des Koordinatensystems wurde in dieser Arbeit immer so gewählt, dass er mit dem Schwerpunkt des Gastes zusammenfällt. Das Gastmolekül wird während der Kristallstrukturanalyse als starres Gebilde betrachtet. Verfeinerbare Parameter sind somit der Ursprung dieses Koordinatensystems in der Elementarzelle x, y und z sowie 3 Rotationsparameter für die Orientierung des „Rigid Bodies“ in der Kristallstruktur. Zusätzlich werden weitere Nebenbedingungen eingeführt: Zum einem wird nur ein Besetzungsfaktor für alle Atome des Gastmoleküls berechnet, ebenso nur ein gemeinsamer Temperaturfaktor. Hierdurch erhöht sich die Anzahl der Parameter für die Verfeinerung nur um 8, unabhängig von der Anzahl der Atome des Gastmoleküls. Daher eignet sich die Methode besonders für große Moleküle, da diese bei ihrer Einlagerung größere Intensitätsänderungen hervorrufen.

2.2 “Open-Force-Field”-Simulationen

In dieser Arbeit wird der Adsorptionsort des Gastes im Wirt durch „Open-Force-Field“-Simulationen, kurz OFF bzw. Kraftfeldsimulationen, berechnet. Diese beruhen auf der systematischen Suche nach der Anordnung der Gastmoleküle im Wirt, welche die größte freiwerdende Adsorptionsenergie aufweist. In der Literatur sind hierfür mehrere verschiedene Kraftfelder bekannt, deren Anwendbarkeit jedoch zum Teil sehr stark eingeschränkt ist. So gilt das OFF von Demontis et al [Demontis 1989] nur für die Adsorption von Kohlenwasserstoffen in Zeolithen, Atome wie Stickstoff oder Schwefel sind nicht parametrisiert. Das OFF von Pickett et al [Picket 1990] ist nur für die Adsorption von Xenon in Zeolithen ausgelegt. Für die vorliegenden Simulationen wurde ausschließlich das Burchart-Universal-Force-Field verwendet. Es ist eine Kombination des Universal-Force-Field von Rappe et al [Rappe 1992], welches das Periodensystem der Elemente abdeckt, und der Parametrisierung der Atome des zeolithischen Wirtes nach Burchart [Burchart 1992].

Generell werden dabei zwei verschiedene Energiebeiträge berücksichtigt: Die Energie zwischen nicht kovalent gebundenen und kovalent gebundenen Atomen. Die Energie zwischen nicht gebundenen Atomen ergibt sich aus der Summe aller Coulomb- (Gleichung 2.10) und aller Van-der-Waals-Wechselwirkungen, letztere werden durch ein Lennard-Jones Potenzial (Gleichung 2.11) mit der Potenzialtiefe D_0 und dem Gleichgewichtsabstand R_0 angenähert.

$$E_{Coulomb} = C_0 \sum_i \sum_j \frac{Q_i Q_j}{\varepsilon R_{ij}}$$ **Gleichung 2.10**

$$E_{vdW} = D_0 \left\{ \left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^{6} \right\}$$ **Gleichung 2.11**

Der Energiebeitrag für kovalent gebundene Atome setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen: Für die Bindungsenergie zweier Atome mit der Kraftkonstante K_B gilt Gleichung 2.12.

$$E_{Bindung} = \frac{1}{2} K_B (R - R_0)^2$$ **Gleichung 2.12**

Die zusätzliche Energie durch Spreizung oder Stauchung eines Bindungswinkels θ mit der Kraftkonstanten C, ist:

$$E_{Winkel} = \frac{1}{2} C (\cos\theta - \cos\theta_0)^2$$ **Gleichung 2.13**

Die Torsionsenergie mit der Rotationsbarriere $K_{\theta,n}$, wobei die Phase d=±1, die Periodizität n=1,2,3... und Φ der Torsionswinkel ist, lautet:

$$E_{Torsion} = \sum^{n} \frac{1}{2} K_{\Phi,n} \left(1 - d \cos[n\Phi]\right)$$ **Gleichung 2.14**

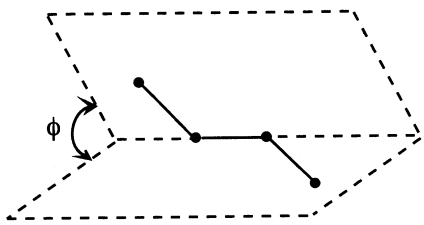

Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Torsion mit n=1.

Somit enthält ein „Force-Field“ neben den Atommassen, Ladung und Hybridisierung auch die Berechnungsformeln für die Energiebeiträge mit den benötigten Konstanten. Im Falle des „Universal-Force-Fields“ sind zusätzlich Berechnungsregeln für die Abschätzung nicht gegebener Werte integriert.

Ausgangspunkt für die Simulation ist die reale Kristallstruktur des Faujasiten NaY, insbesondere die Kationenverteilung im Gerüst, welche durch Rietveldverfeinerung eines Neutronenbeugungsexperimentes, durchgeführt am D1A des Institute Laue-Langevin, erhalten wurde. Die Ladung eines Natriumkations wird mit +1 festgelegt. Die Verteilung der entsprechenden negativen Ladung zum Erhalt der Elektroneutralität über das Wirtsgerüst berechnet sich nach der „Charge Equilibration“ Methode von Rappe [Rappe 1991]. Es ergeben sich die Werte in Tabelle 2.2. Nach der gleichen Methode wurden

auch die Partialladungen im Gastmolekül berechnet, die entsprechenden Werte befinden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit. Die intermolekularen Wechselwirkungen wurden bis zu einer Entfernung von 12Å berechnet.

Element	Ladung
Na	+1
O	-0,645 bis –0,685
Si	1 bis 1,15
Al	0,9 bis 0,97

Tabelle 2.2: Ladungsverteilung über das Wirtsgerüst.

Das Gerüst des Wirtes bleibt während der Simulation unverändert. Die Konformation des Gastmoleküls, d. h. Bindungslängen und Winkel, wird zuerst energieminimiert, nachdem die Hybridisierung und Ladung der einzelnen Atome festliegt. In der eigentlichen Simulation wird diese Konformation nicht variiert. In mehr als 2 Millionen Zyklen wird die Energie für die Adsorption von 8 Molekülen in einer Elementarzelle berechnet. Dies entspricht einer Beladung von 1 Molekül pro Superkäfig. Die Simulation mehrerer Gäste in der Elementarzelle berücksichtigt auch intermolekulare Wechselwirkungen der Gäste untereinander. Der Beladungsgrad wird dabei während der Berechnung konstant gehalten. Die Anordnung der Gäste in den Hohlräumen des Zeolithen am Anfang der Simulation erfolgt rein zufällig. Davon ausgehend wird durch Rotation des Gastes um eine willkürlich gewählte Achse mit einem Drehwinkel von max. 50° und durch Translation um max. 1Å eine neue Anordnung ermittelt, wobei Rotation und Translation als gleichwahrscheinlich angesehen werden. Die Energiedifferenz der beiden Anordnungen wird berechnet, ist diese negativ wird die neue Anordnung akzeptiert. Im Fall einer positiven Differenz wird die Wahrscheinlichkeit P, dass diese trotzdem angenommen wird, nach Gleichung 2.15 berechnet.

$$P = \min\left[X, \left(\exp - \frac{\Delta E}{kT}\right)\right]$$ **Gleichung 2.15**

X eine zufällig gewählte Zahl zwischen 0 und 1. Auf diese Weise wird ermöglicht, auch die Anordnung des Gastes mit dem globalen Energieminimum und nicht die eines lokalen zu finden. Vorraussetzung ist eine dementsprechend große Anzahl von Simulationsschritten.

Die Güte einer Simulation zeigt sich in einer möglichst schmalen Energieverteilung der ermittelten Adsorptionspositionen der Gastmoleküle.

Durch den Elektronenübergang im Charge-Transfer-Komplex vom Elektronendonator zum Akzeptor ändert sich die Partialladungsverteilung beider Moleküle stark. Aus zwei neutralen Molekülen entsteht kurzzeitig ein Radikalionenpaar. Außerdem ist der Grad des Charge-Transfer-Übergangs, d. h. wieviele Moleküle als Radikalionen vorliegen, und die Lebensdauer der entstehenden Radikalionenpaare unbekannt, wobei der Zeolith einen Einfluss auf diese haben kann [Yoon 1994]. Aus diesen Gründen ist es nicht möglich, die auftretenden Wechselwirkungen in einem solchen System genau zu erfassen. Daher können keine OFF-Simulationen der in NaY eingelagerten CT-Komplexe durchgeführt werden, sondern nur der Einzelkomponenten des Charge-Transfer-Komplexes in NaY.

Alle Simulationen wurden mit dem Programm Cerius^2 der Firma Molecular Simulations Inc. durchgeführt.

2.3 Weitere Messmethoden

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wird der Einfluss der Adsorption auf das Schwingungsspektrum des Gastes untersucht. Eine konventionelle IR-Messung mit einem Kaliumbromidpressling ist nicht möglich, da der Zeolith den Pressling trübt und die Beladung mit organischer Substanz relativ gering ist. Der Intensitätsverlust des Primärstrahls ist sehr viel stärker als der Intensitätsgewinn der Schwingungsbanden durch eine Substanzmengenerhöhung in dem Pressling. Daher wurde eine DRIFT-Zelle verwendet, mit der es möglich ist, die diffuse Reflexion unter Schutzgas zu messen. Als Messgerät wurde ein Michelsonspektrometer der Firma BIO-RAD des Typs FTS 175 verwendet. Als Referenz dient der unbeladene und getrocknete Zeolith.

Die UV-Vis-Spektroskopie zeigt die geänderte elektronische Struktur der Gastmoleküle. Hierzu wurde mit einem Gerät der Firma Carl Zeiss Jena, Typ MCS 400, die diffus reflektierte Strahlung gemessen. Eine bessere Bandenauflösung erhält man jedoch mit einer Suspension der feingemörserten Substanz in Mineralöl. Die hohe Viskosität des Mineralöls verhindert das Eindringen in die Poren des Zeolithen und das Herauslösen des Gastes. Außerdem sind die untersuchten Verbindungen in Mineralöl gar nicht bzw. nur schwerlöslich. Die verwendete Tauchsonde entspricht zwar einer Transmissionsgeometrie, jedoch wird die diffus gestreute Strahlung der in Mineralöl suspendierten Kristallite gemessen. Auch hier dient der getrocknete und unbeladene Zeolith als Referenz.
Die thermische Stabilität der Gastmoleküle wurde durch Thermoanalyse STA 429 mit einem angekoppelten Massenspektrograph der Firma Netzsch untersucht.
Die Elektronenspinresonanz-Messungen, kurz ESR, wurden an einem Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt.

3 Probenpräparation

3.1 Trocknung und Beladung des Faujasiten

In der Literatur ist bereits beschrieben, dass Wasser die Eigenschaften von Charge-Transfer-Komplexen in Zeolithen beeinflussen kann [Yoon 1995]. Außerdem stellt Wasser bei der Bestimmung des Adsorptionsplatzes der Gastmoleküle ein Problem dar, da sich hierdurch ebenfalls die relativen Intensitäten der Reflexe geringfügig ändern, es aber nicht zuverlässig lokalisiert werden kann. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit nur Wirt-Gast-Systeme mit getrockneten Zeolithen untersucht.
Der unbeladene Zeolith wird unter Vakuum bei ca. $5*10^{-5}$ mbar schrittweise aufgeheizt, um das Wirtsgerüst nicht zu schädigen [Sohn 1986], für 24h bei 360° C getrocknet und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt.

$$20°C \xrightarrow{10°/\min} 80°C, 10h \xrightarrow{10°/\min} 120°C, 10h \xrightarrow{30°/\min} 360°C, 24h \longrightarrow 20°C$$

Abbildung 3.1: Heizprogramm zur Trocknung der unbeladenen Zeolithe.

Zu dem getrockneten Zeolith wird der Gast als Feststoff zusammen mit Chloroform gegeben, wobei das Chloroform als Transportmittel während der Beladung dient. Das Gastmolekül löst sich in der organischen Phase, adsorbiert dann zunächst an der äußeren Oberfläche und diffundiert danach in das Porensystem des Zeolithen. In einem geschlossenen Gefäß wird diese Suspension 24h im Ultraschallbad geschüttelt und anschließend abfiltriert. Die untersuchten Gastmoleküle weisen aufgrund ihrer Eigenschaften als Elektronendonatoren bzw. akzeptoren eine starke Färbung in Chloroform auf. Das abfiltrierte Chloroform ist hingegen farblos und zeigt so die quantitative Adsorption des Gastes an. Der beladene Zeolith wird im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur 6 Tage lang getempert. Die Trockentemperatur ist abhängig von der Sublimationsneigung des Gastmoleküls und demzufolge für jeden Gast verschieden. Das Tempern bewirkt, dass Lösungsmittelreste entfernt werden und

sich die Gastmoleküle gleichmäßig im Wirtsgerüst verteilen. Vorversuche haben gezeigt, dass Chloroform bei 120° C und Normaldruck quantitativ desorbiert. Massenspektroskopische Untersuchungen der beladenen Zeolithe zeigen keine Chlorreste an. Diese Beladungsmethode bietet den Vorteil, dass die Gäste keiner großen thermischen Belastung ausgesetzt werden, wie es bei Verwendung einer Schmelze der Gastmoleküle zur Beladung der Fall wäre. Hierbei ist eine Zersetzung der Gäste vor oder bei der Beladung möglich. Diese Methode wurde daher nur bei dem System Naphthalin in NaY angewandt, da Naphthalin unter den Trocknungsbedingungen wieder desorbiert. Aus den gleichen Gründen kann die Adsorption aus der Gasphase nicht genutzt werden. Der angestrebte Beladungsgrad liegt bei 1 Molekül pro Superkäfig. Somit sollten intermolekulare Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Gästen bei gleichmäßiger Verteilung im Wirtsgerüst weitgehend ausgeschlossen sein. Bei einem niedrigeren Beladungsgrad ist die Bestimmung des Adsorptionsortes der Gäste nicht möglich. Aufgrund von Verlusten, z.B. durch Adsorption an der Oberfläche des Zeolithen, wird das Gastmolekül mit 1,5-fachem Überschuss eingewogen. Die gesamte Probenhandhabung erfolgt unter Argonatmosphäre.

3.2 Charakterisierung und Synthese anderer Wirtsmaterialien

Um den Einfluss der Kationen und ihrer Verteilung im Wirt auf die Gäste näher zu beleuchten, wurden Faujasite mit anderen Kationen wie H^+, Ag^+ und Cu^{2+} als Wirtsmaterialien untersucht. Die Faujasite AgY, CuY sowie NaY wurden von der Firma Uetikon Chemie, Schweiz, zur Verfügung gestellt. Der HY wurde durch Ionenaustausch mit einer 5 molaren Ammoniumhydroxidlösung gewonnen. Der NaY wurde in dieser Lösung 2 Tage bei 50° C gerührt und danach abfiltriert, wobei dieser Vorgang zwei mal wiederholt wurde. Danach wurde er wie alle anderen Wirtsmaterialien nach der Methode in Kapitel 3.1 getrocknet. Die Faujasite AgY und HY stellen hierbei eine Mischform dar, da sie außerdem noch Natriumkationen enthalten, allerdings in einer geringeren Konzentration als im NaY. Da sich das Silizium-zu-Aluminium-Verhältnis und somit die benötige Kationenkonzentration zum Erhalt der Elektroneutralitätsbedingung durch den

Ionenaustausch nicht ändert, kann beim HY von dem gemessenen Natriumgehalt auf die Anzahl der ausgetauschten Kationen zurück gerechnet werden. Die Kationenverteilung im Gerüst wurde durch Röntgenbeugung und Strukturverfeinerung bestimmt. Im Fall des HY ist es nicht möglich, die Positionen der Wasserstoffionen zu bestimmen. In der Literatur ist beschrieben, dass sich das Wasserstoffion an die Sauerstoffatome anlagert [Czjzek 1992].

Kationengehalt / Elementarzelle	NaY	HY	AgY		CuY
Herstellerangabe	51 Na^+ (± 2)	30 Na^+ (± 2)[a]	39 Na^+(± 2)	11 Ag^+ (± 1)	22 Cu^{2+} (± 1)
Rietveldverfeinerung	52,6	29,5	36,2	10,9	22,2
Position I (max. 16 Positionen)	5,6	0	0	7,0	1,1
Position I' (max. 32 Positionen)	16,0	16,5	21,8	0	11,0
Position II (max. 32 Positionen)	31,0	13,0	14,4	3,9	10,1
Strahlungsart	Neutronen	Sync.	Röntgen		Röntgen
R_p [%]	3,3	4,93	2,48		3,05
wR_p [%]	4,16	7,02	3,39		4,52

Tabelle 3.1: Kationenverteilung in den verschiedenen Faujasiten; [a] Ergebnis der Röngtenfluoreszenzanalyse.

Für den HY-Zeolith ergibt sich ein mittlerer Austauschgrad von 44 % im Vergleich zur Ausgangssubstanz, aber von 58% auf Position II. Alle Herstellerangaben wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigt.