

Die IR-Spektren wurden mittels KBr-Preßtechnik mit dem UR-20 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen. Die magnetischen Momente wurden an den Kristallpulvern nach der Gouy-Methode bestimmt. Die Leitfähigkeiten wurden mit der Meßzelle Typ 2M 301 des VEB Hydromat Bannwitz gemessen.

Herrn Dipl.-Chem. Martin sei an dieser Stelle für die Ausführung der Mikroanalysen gedankt.

Literatur

- [1] Rosenthal, M. R.: J. chem. Educat. 50, 331 (1973)
 [2] Nakamoto, K.: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, New York, London 1963

Philipp Thomas, Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, DDR-701 Leipzig, Liebigstraße 18

eingegangen am 1. November 1973

ZCM 4357

Strukturuntersuchungen an Silikatanionen in wäßriger Lösung mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie

^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen an methyl- und phenylsubstituierten Siloxanen [1]-[4] hatten ergeben, daß sich für Siliciumatome in unterschiedlichen Baugruppen des Siloxangerüsts jeweils definierte Bereiche der ^{29}Si -chemischen Verschiebung angeben lassen, mit deren Hilfe detaillierte Aussagen über die Struktur der untersuchten Siloxane erhalten werden können. Die großen Verschiebungen für Si-Atome unterschiedlicher Sauerstoffunktionalität sowie die zwar kleineren, aber eindeutig nachweisbaren Effekte benachbarter Gruppen ließen erwarten, daß auch in den Silikaten, deren Si-Atome ausnahmslos von je vier Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben sind, Verschiebungen der ^{29}Si -NMR-Signale in Abhängigkeit von der Stellung des Si-Atoms im Silikatgerüst auftreten sollten. Erste Hinweise darauf finden sich in einem von Marsmann [5] angegebenen ^{29}Si -NMR-Spektrum einer wäßrigen Na-Silikatlösung. Zur näheren Untersuchung der Anwendbarkeit dieser Methode zur Konstitutionsanalytik von kondensierten Silikaten haben wir die ^{29}Si -NMR-Spektren von einigen wäßrigen Silikatlösungen mit unterschiedlichem NaOH:SiO₂-Verhältnis aufgenommen. In Tab. 1 sind die chemischen Verschiebungen δ (^{29}Si) und relativen Intensitäten (Peakhöhen) der ^{29}Si -NMR-Signale von 4 Natriumsilikatlösungen (NaOH:SiO₂-Verhältnis für Probe I 3:1, für Probe II 2:1, für Probe III 1:1 und für Probe IV 1:2) zusammengestellt, in Bild 1 ist als Beispiel das Spektrum von Probe III abgebildet, das von allen untersuchten Proben weitaus die größte Zahl an Signalen zeigt.

In allen Fällen werden mehrere Signale beobachtet, die durch Si-Atome in unterschiedlicher struktureller Umgebung im Gerüst der Silikatanionen hervorgerufen werden. Wie aus den

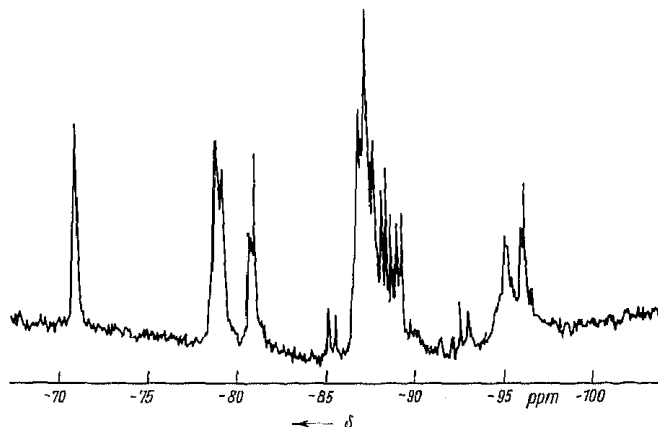


Bild 1 ^{29}Si -NMR-Spektrum einer 2,7 m wäßrigen Na-Silikatlösung (NaOH:SiO₂ = 1:1)

in Tab. 1 angegebenen δ (^{29}Si)-Werten ersichtlich ist, lassen sich fünf deutlich voneinander abgegrenzte Signalgruppen feststellen, die fünf möglichen SiO₄-Baueinheiten zugeordnet werden können. Mit Hilfe der Molybdätmethode [6] und der Papierchromatographie [7] wurde nachgewiesen, daß in den untersuchten Lösungen in Abhängigkeit von Konzentration und Na:Si-Verhältnis unterschiedliche Kondensationsgleichgewichte zwischen monomeren und polymeren Silikatanionen vorliegen. In einem solchen Gemisch lassen sich fünf verschieden gebundene SiO₄-Tetraeder unterscheiden:

Monosilikationen	(Q ⁰) ¹⁾	ohne SiOSi-Verknüpfung
Endgruppen	(Q ¹)	mit 1 SiOSi-Verknüpfung
Mittelgruppen	(Q ²)	mit 2 SiOSi-Verknüpfungen
Verzweigungsgruppen	(Q ³)	mit 3 SiOSi-Verknüpfungen
Vernetzungsgruppen	(Q ⁴)	mit 4 SiOSi-Verknüpfungen

In Tab. 2 sind die Verschiebungsbereiche dieser fünf Baugruppen zusammengestellt. Innerhalb der einzelnen Bereiche treten meist mehrere Signale auf, die auf Nachbargruppen-einflüsse zurückgeführt werden müssen.

Erwartungsgemäß zeigt sich für das Monosilikatanion nur ein Resonanzsignal ($\delta = -70,5$ ppm), da hier kein direkter Einfluß benachbarter SiO₄-Tetraeder auftreten kann. Für die Endgruppen Q¹ werden dagegen in Probe I und II jeweils 2 Signale beobachtet, die dem Disilikat Q¹-Q¹ ($\delta = -78,3$ ppm) bzw. Trisilikat Q¹-Q²-Q¹ und Tetrasilikat Q¹-Q²-Q²-Q¹ sowie evtl. langkettigeren Silikatanionen

¹⁾ Die Kurzbezeichnung der Baugruppen erfolgt in Analogie zu der für die Siloxane verwendeten Symbolik [1], [2], der hochgestellte Index gibt die Anzahl der SiOSi-Bindungen an, die vom betrachteten SiO₄-Tetraeder (Q) ausgehen.

Probe	Monosilikat Q ⁰	Endgruppen Q ¹	Mittelgruppen Q ²	Verzweigungsgruppen Q ³	Vernetzungsgruppen Q ⁴
I	-70,6 (65)	-78,3 (21) -80,4 (8)	-86,6 (3) -88,7 (2)		-120
II	-70,5 (41)	-78,5 (27) -80,5 (16)	-86,7 (10) -88,6 (4)	-95,0 (2)	-117
III	-70,9 (5,0)	-78,9 (5,1) -79,3 (4,4) -80,7 (2,8) -80,8 (2,7) -81,0 (4,8)	-85,3 (1,2) -85,8 (1,0) -86,9 (6,0) -87,0 (5,3) -87,2 (8,6) -87,3 (6,3) -87,7 (5,4) -88,1 (4,0) -88,4 (4,7) -88,6 (3,5) -89,0 (3,2) -89,1 (2,0) -89,2 (3,5)	-92,6 (1,2) -93,1 (0,9) -95,0 (1,2) -95,1 (2,7) -95,3 (2,4) -95,4 (1,6) -95,9 (2,8) -96,0 (3,8) -96,2 (2,1) -96,4 (1,2)	-115
IV		-79,3 (12)	-87,9 (37)	-96,6 (50)	-107 -118

Tabelle 1 ^{29}Si -chemische Verschiebungen (δ in ppm gegen TMS, negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld) und relative Intensitäten (Signalhöhen) wäßriger Na-Silikatlösungen
 I 3NaOH · SiO₂ (gesättigt);
 II 2NaOH · SiO₂ (gesättigt);
 III NaOH · SiO₂ (2,7 m);
 IV NaOH · 2SiO₂ (3,6 m)

Tabelle 2 Typische $\delta(^{29}\text{Si})$ -Bereiche für SiO_2 -Baugruppen in Silikatanionen

Baugruppe	δ in ppm
Q^0	-70,5 ... -71,0
Q^1	-78,3 ... -81,0
Q^2	-80,6 ... -89,2
Q^3	-95,0 ... -96,2
Q^4	-107 ... -120

$Q^1-Q^2-Q^4$ ($\delta = -80,4$ ppm) zugeordnet werden können. Im Bereich der Mittelgruppen Q^2 werden zwei Signale festgestellt, die von unterschiedlich gebundenen Mittelgruppen hervorgerufen werden. Dies könnte ebenfalls für das Vorliegen von Tri- und Tetrasilikatanionen sprechen, da die Mittelgruppe im ersten Fall von zwei Endgruppen, im zweiten Fall von einer End- und einer Mittelgruppe benachbart ist. Jedoch sind in diesem Bereich auch Signale der Mittelgruppen von Cyclosilikaten zu erwarten, die papierchromatographisch in derartigen Silikatlösungen nachgewiesen wurden [8]. In Probe II tritt mit geringer Intensität ein weiteres Signal bei $-95,0$ ppm auf, das in kleiner Konzentration vorliegenden Verzweigungsgruppen Q^3 zugeordnet werden muß. In Probe III wird eine Vielzahl von Signalen im Bereich der Endgruppen, Mittelgruppen und Verzweigungsgruppen beobachtet, die auf die Anwesenheit zahlreicher verschiedener Baueinheiten hinweisen, die sich durch die Art der Nachbargruppen unterscheiden. Offensichtlich haben hier nicht nur die direkt benachbarten (Triadenstruktur), sondern auch die darauf folgenden (Pentadenstruktur) Baugruppen einen deutlichen Einfluß auf die Lage der Signale. Analoge Effekte waren bei der Untersuchung von Methyl-phenyl-polysiloxanen gefunden worden [2], [3]. Eine genaue Zuordnung dieser zahlreichen Signale kann beim augenblicklichen Stand der Untersuchungen noch nicht gegeben werden. Probe IV mit dem kleinsten Verhältnis $\text{NaOH}:\text{SiO}_2 = 1:2$ zeigt kein Monosilikatignal mehr, die Signale der übrigen Gruppen sind stark verbreitert und zeigen weitere Aufspaltungen nur noch wenig ausgeprägt auf den Signalflanken. Diese Signalverbreiterung ist offensichtlich eine Folge der höheren Viskosität der polymeren Silikatlösung. Im Bereich zwischen -107 und -120 ppm treten in allen Proben sehr breite Signale unterschiedlicher Intensität auf, die von Vernetzungsgruppen Q^4 räumlich vernetzter Silikate in der Lösung bzw. im Glas des Probenröhrchens und des Spulenträgers im NMR-Probenkopf herrühren dürften. Die bei Probe IV in diesem Bereich deutlich sichtbare Aufspaltung in zwei Maxima bei -107 und -120 ppm läßt bei Vergleich mit den übrigen Proben den Schluß zu, daß ersteres den Q^4 -Gruppen in den Silikatlösungen, letzteres dagegen denen im Glas zugeschrieben werden können.

Die bisher erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie eine detaillierte Baugruppenanalyse der Silikatanionen in wäßrigen Silikatlösungen durchzuführen. Besonders aussagekräftig erscheint die Methode dabei für niedermolekulare Systeme, da hier scharfe Signale auftreten, deren Lage empfindlich auf geringe Konstitutionsunterschiede in der Umgebung der betrachteten Si-Atome reagiert. Weitere Untersuchungen zu diesem Problem sind im Gange.

Aufnahme der ^{29}Si -NMR-Spektren: Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit einem JEOL-PS-100/PFT-100-NMR-Spektrometer bei 19,8 MHz unter Anwendung der *Fourier*-Transform-Technik (Probenröhrchen von 8 mm Durchmesser) aufgenommen. Je nach Konzentration und Zahl der Signale wurden zwischen 600 (Probe I) und 20000 (Probe III) scans akkumuliert. Die Impulsbreite betrug $7,6 \mu\text{s}$, der Impulsabstand 15 s. Zur Verkürzung der Relaxationszeit T_1 wurden die wäßrigen Silikatlösungen bei Normaldruck mit Sauerstoff gesättigt [9]. Die chemischen Verschiebungen wurden gegen Tetramethylsilan als Standard gemessen, negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld.

Literatur

- [1] Engelhardt, G., Jancke, H., Mügi, M., Pehk, T., u. E. Lippmaa: J. organometal. Chem. **28**, 293 (1971)
- [2] Engelhardt, G., Mügi, M., u. E. Lippmaa: J. organometal. Chem. **54**, 115 (1973)
- [3] Jancke, H., Engelhardt, G., Mügi, M., u. E. Lippmaa: Z. Chem. **13**, 392 (1973)
- [4] Horn, H. G., u. H. C. Marsmann: Makromolekulare Chem. **162**, 255 (1972)
- [5] Marsmann, H. C.: Chemiker-Ztg. **97**, 128 (1973)
- [6] Thilo, E., Wieker, W., u. H. Stade: Z. anorg. allg. Chem. **340**, 265 (1965)
- [7] Wieker, W., u. D. Hoebbel: Z. anorg. allg. Chem. **366**, 139 (1969)
- [8] Hoebbel, D.: Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin 1969
- [9] Levy, G. C., Cargioli, J. D., Juliano, P. C., u. T. D. Mitchell: J. Amer. chem. Soc. **95**, 3445 (1973)

Günter Engelhardt und Harald Jancke, Zentralinstitut für physikalische Chemie, und
Dagobert Hoebbel und Wolfgang Wieker, Zentralinstitut für anorganische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin-Adlershof

eingegangen am 27. Dezember 1973

ZCM 4399

Wasser- und Ammoniakdesorption von HNaY-Zeolithen

Einige Zeolithe katalysieren auf Grund ihrer sauren Eigenschaften Reaktionen, die nach Carbeniumionen-Mechanismen verlaufen. Besonderes Interesse gilt dabei dekokationisierten Y-Zeolithen. Bei diesen Zeolithen ist von vornherein eine große Zahl saurer Zentren zu erwarten. Zur Charakterisierung dieser Oberflächenzentren untersuchten wir mittels Differentialthermoanalyse unter gleichzeitiger Abgasanalyse die thermische Desorption von Wasser und Ammoniak an dekokationisierten Y-Zeolithen.

Durch Ionenaustausch mit 0,1 n NH_4NO_3 -Lösung bei 70°C wurden aus dem NaY-Zeolith des VEB Chemiekombinat Bitterfeld ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis 5,2) NH_4NaY -Zeolithe mit 29,77 und 97% Austauschgrad hergestellt. Nach dem Waschen und Trocknen wurden die Zeolithe unter „deep bed“-Bedingungen [1] jeweils 2 h bei 150, 250, 350 und 450°C in Luft erhitzt.

In eine kommerzielle DTA-Apparatur wurde eine Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle zur Untersuchung des die Probe verlassenden Trägergasstromes (N_2) eingebaut [2]. Dadurch war eine gleichzeitige Erfassung des thermischen Effektes und der Gasabgabe bei der Desorption möglich. Um die desorbierten Gase auch qualitativ unterscheiden zu können, wurde gegebenenfalls ein Absorptionsröhrchen zwischen DTA-Meßkopf und Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle geschaltet.

Auf Grund der Herstellungsbedingungen handelt es bei den von uns untersuchten dekokationisierten Y-Zeolithen um „ultrastabile“ HNaY-Zeolithe. Vogt [3] könnte an den gleichen Proben durch Ag^+ -Ionen austauschbare Al^{3+} -Ionen nach der „deep bed“-Behandlung nachweisen. Für das Vorliegen „ultrastabiler“ HNaY-Zeolithe bei unseren Proben spricht ebenfalls die hohe thermische Stabilität [4].

Bild 1 zeigt die Desorptionsspektren von Wasser an den HNaY-Zeolithen, und zwar sind nur die vom Schreiber registrierten Kurven der Abgasanalyse wiedergegeben, die im Vergleich zu den DTA-Kurven besser aufgelöst sind. Es sind Desorptionseffekte bei 110–120, 350–360 und bei etwa 670°C festzustellen.

Der Effekt bei 110– 120°C ist der Desorption von physisorbiertem Wasser zuzuschreiben. Er tritt an allen Proben unabhängig vom Austauschgrad bei der gleichen Temperatur auf, und der Einsatz eines Trockenmittels im Abgas läßt ihn verschwinden.

Der Effekt bei 350– 360°C tritt bei der Probe 0,77 HNaY wenig intensiv, bei der Probe 0,97 HNaY deutlich auf. Da dieser Effekt auch nach Einschalten eines KOH-Absorptionsröhrchens vor die Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle auftrat, kann er nicht auf eine Wasserdesorption zurückzuführen sein (unterste Kurve in Bild 1). Er wird von einer Ammoniak-