

ANGEWANDTE CHEMIE

95. Jahrgang 1983

Heft 4

Seite 257-338

MAS-NMR-Spektroskopie und die Struktur der Zeolithe

Von Colin A. Fyfe, John M. Thomas*, Jacek Klinowski und Gian C. Gobbi

Struktur und chemische Eigenschaften machen Zeolithe zu ungemein wichtigen Katalysatoren und Sorbentien. Die hochauflösende Festkörper-Kernresonanzspektroskopie mit Probenrotation um den magischen Winkel („Magic Angle Spinning“ (MAS)-NMR-Spektroskopie) ermöglicht neue Einblicke in ihre Struktur. Durch ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie lassen sich eindeutig und quantitativ die fünf verschiedenen Strukturelemente $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ ($n=0,1 \dots 4$) des Zeolithgerüsts nachweisen, welche der ersten tetraedrischen Koordinationsphäre eines Siliciumatoms entsprechen. Viele katalytische und andere chemische Eigenschaften der Zeolithe werden durch die Si,Al-Nahordnung bestimmt, deren Natur anhand von ^{29}Si -MAS-NMR weithin erkennbar wird. So zeigt sich, daß es sowohl im Zeolith X als auch im Zeolith A (mit $\text{Si}/\text{Al}=1.00$) keine Al—O—Al-Verknüpfungen gibt, wie man es nach dem Paulingschen Elektroneutralitätsprinzip und der Loewenstein-Regel erwartet. In Zeolith A und Zeolith X mit $\text{Si}/\text{Al}=1.00$ sind Si und Al strikt alternierend auf die Tetraederplätze verteilt. Modelle der Si,Al-Ordnung für Si/Al-Verhältnisse bis zu 5.00 (im Zeolith Y) können ebenfalls durch eine Kombination von MAS-NMR-Experimenten und mathematischer Analyse erhalten werden. ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren offenbaren, daß zahlreiche kristallographisch verschiedene $\text{Si}(\text{OSi})_4$ -Plätze in Silicalit und ZSM-5 vorliegen, woraus folgt, daß die korrekte Raumgruppe für diese verwandten Porosilicate nicht Pnma ist. ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren führen zur eindeutigen Unterscheidung von tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Aluminiumatomen und beweisen somit, daß im Gegensatz zu früheren Angaben Al-Atome im synthetischen Zeolith-Katalysator Silicalit auf Tetraederplätze des Gerüsts eingebaut werden. Die Kombination von ^{29}Si - und ^{27}Al -MAS-NMR ergibt ein ausgezeichnetes Meßverfahren, um den Ablauf von Prozessen in Festkörpern (wie die Ultrastabilisierung von synthetischen Faujasiten) und von Gas-Festkörper-Reaktionen (wie die Desaluminierung der Zeolithe durch SiCl_4 -Dampf bei erhöhter Temperatur) zu verfolgen. Sie ermöglicht auch die quantitative Bestimmung des Si/Al-Verhältnisses im Gerüst für den Bereich $1.00 < \text{Si}/\text{Al} < 10000$. Da viele Elemente des Periodensystems in die Zeolithstrukturen eingebaut werden können, entweder als Teil der austauschbaren Kationen oder als Bestandteil des anionischen Gerüstes, bieten sich zahlreiche Möglichkeiten, mit MAS-NMR-Spektroskopie und ihren Varianten (Kreuzpolarisation, Multipuls und Probenrotation mit variablem Winkel) das Kristallinnere, die Oberfläche und die chemischen Eigenschaften zu untersuchen. Einige der Richtungen, in denen künftige Forschung an Zeolithen voranschreiten könnte, werden in diesem Beitrag umrissen.

[*] Prof. Dr. J. M. Thomas, Dr. J. Klinowski
Department of Physical Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EP (Großbritannien)
Prof. Dr. C. A. Fyfe, G. C. Gobbi
Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry
Department of Chemistry, University of Guelph
Guelph, Ontario N1G 2W1 (Kanada)

1. Einleitung

Zeolithe sind mikroporöse, kristalline Aluminosilicate der allgemeinen Formel $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m \text{H}_2\text{O}$. Sie können als offene Strukturen von SiO_2 angesehen werden, in denen ein Bruchteil ($x/(x+y)$) des Siliciums auf Tetra-

ederplätzen durch Aluminium ersetzt worden ist. Die negative Gesamtladung des Aluminosilicatgerüstes wird durch austauschbare Kationen M mit der positiven Ladung n neutralisiert. Der freie Raum, welcher mehr als 50% des Kristallvolumens betragen kann, ist durch m Moleküle Wasser pro Elementarzelle besetzt.

Abhängig von der speziellen Struktur eines Zeoliths besteht das Poresystem aus ein-, zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken untereinander verbundener Kanäle und Hohlräume von molekularen Abmessungen (Figur 1). Wird das Zeolithwasser entfernt, so können andere Moleküle in die intrakristallinen Hohlräume aufgenommen werden, beispielsweise CO_2 , NH_3 , Kohlenwasserstoffe, Alkohole sowie eine Vielfalt anderer organischer und anorganischer Spezies.

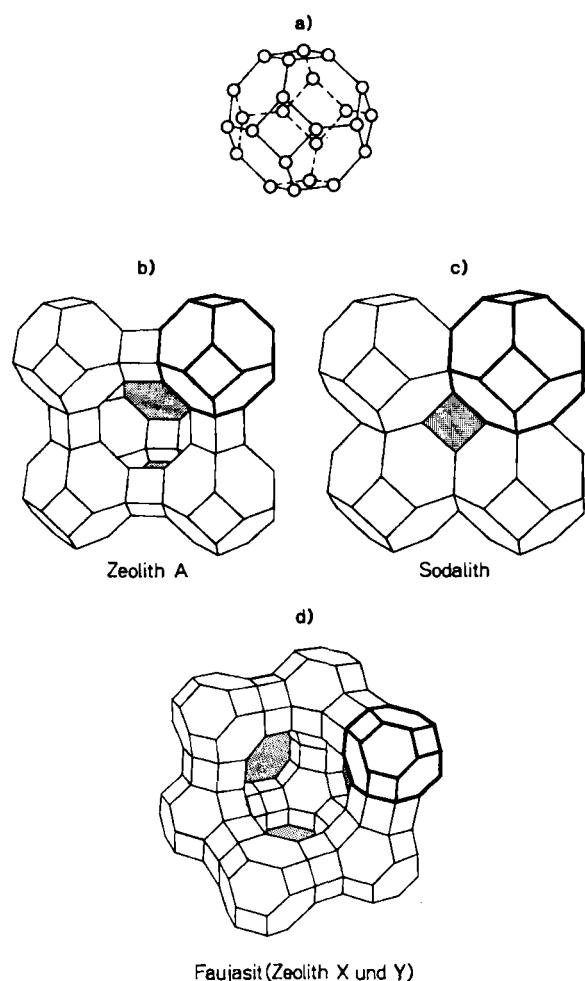


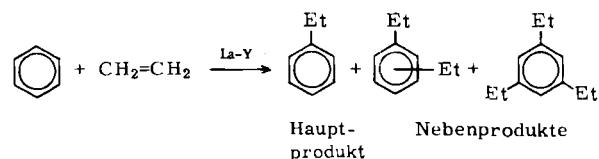
Fig. 1. a) Die Baueinheit abgestumpfes Oktaeder (auch „Kubooktaeder“, „Sodalith-Käfig“ oder „ β -Käfig“ genannt). Die Tetraeder-Zentralatome (Kreise: Si oder Al) befinden sich an den Ecken des Polygons, die Sauerstoffatome (nicht eingezeichnet) ungefähr in der Mitte der Verbindungslien. – b) Durch Verknüpfung der Sodalith-Käfige über Doppel-Vierringe entsteht die Struktur von Zeolith A. – c) Direkte Verknüpfung der Sodalith-Käfige an den Flächen der Vierringe ergibt die Struktur von Sodalith. – d) Durch Verknüpfung der Sodalith-Käfige über Doppel-Sechsringe entsteht die Struktur von Faujasit (Zeolith X, Zeolith Y).

Gegenwärtig sind 37 natürliche und über 100 synthetische Zeolith-Typen bekannt. Die Zusammensetzung des idealisierten, als Mineral vorkommenden Zeoliths Faujasit ist $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ pro Elementarzelle, die des nahe verwandten synthetischen Zeoliths Linde A

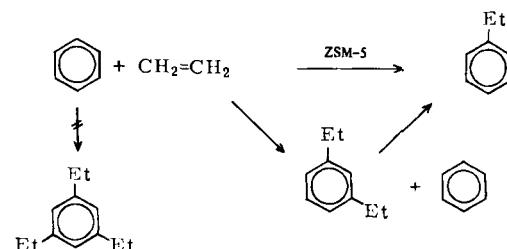
ist $\{\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\} \cdot 27\text{H}_2\text{O}\}_{\infty}$. Einige andere Elemente, insbesondere Be, Mg, B, Ga, Ge und P, können die Plätze von Si und Al im Zeolithgerüst einnehmen. Es wurde berichtet, daß sich weitere Elemente, sogar Übergangsmetalle, in das Gerüst einbauen lassen. Der Begriff „Porotectosilicat“ ist für poröse, den Zeolithen ähnliche Materialien vorgeschlagen worden^[1].

2. Zeolithe als Sorbentien und Katalysatoren mit Form-Selektivität

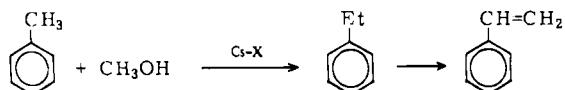
Die bemerkenswerten Sorptionseigenschaften der Zeolithe sind seit langem bekannt, ebenso ihre Fähigkeit zum Ionenaustausch^[2-6]. Sie sind imstande, Ionen und Moleküle zu sieben, wobei Größe und Form der aufgenommenen Spezies den Abmessungen der Öffnungen im Zeolith genügen müssen. Die Leichtigkeit, mit der sie Ionen austauschen, wird kommerziell genutzt zur Wasserenthärtung, zur Brackwasseraufbereitung, zur Gewinnung oder Rückgewinnung wertvoller Metalle (als komplexierte Kationen) und zum Entfernen radioaktiver Spezies aus Lösungen^[7,8]. Durch geeignete Wahl ihrer Kationen-Zusammensetzung können einige Zeolithe zu besonders wirksamer Gastrennung „abgestimmt“ werden (z. B. Trennung Methan/Ethan oder Sauerstoff/Stickstoff). Am wichtigsten erscheint jedoch, daß die Zeolithe, vor allem jene mit relativ hohen Si/Al-Verhältnissen und hohem Protonengehalt, eine erstaunliche Aktivität und Selektivität als Katalysatoren für Cracken, Hydrocracken und Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen zeigen^[8-11]. In der Tat gehören die Zeolithe vom Faujasit-Typ in diesen Funktionen zu den am weitesten verwendeten aller kommerziellen Katalysatoren: Sie übertreffen weit die Leistung ihrer amorphen $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Vorgänger und haben die nützliche Eigenschaft ausreichender thermischer Stabilität, um einer Regenerierung bei hohen Temperaturen standzuhalten^[12]. Faujasit-Zeolithe sind die Hauptkomponenten in Fließbett-Crack-Katalysatoren (FCC) der Erdölindustrie. Zwei Beispiele sollen die zusätzlichen katalytischen Möglichkeiten der Zeolithe illustrieren: Die Ethylierung von Benzol an La^{3+} -ausgetauschtem Zeolith Y (ein synthetischer Faujasit) verläuft bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit fast 100% Selektivität^[13]; ebenso ist die Umsetzung von Toluol mit Methanol zu Ethylbenzol (und weiter zu Styrol) an Cs^{+} -ausgetauschtem Zeolith X sehr ergiebig^[13b] (vgl. Schema 1).



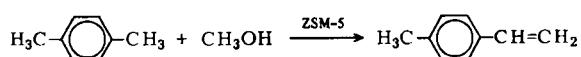
a) Ethylierung von Benzol an La-Y



b) Ethylierung von Benzol an ZSM-5



c) Ethylierung von Toluol an Cs-X



d) Synthese von *p*-Methylstyrol an ZSM-5

Schema 1.

Vor ungefähr einem Jahrzehnt wurde eine neue Klasse von Porotectosilicaten entdeckt^[14, 15a]. Mitglieder der reichen ZSM-Reihe (für Zeolite Socony^[15b] Mobil) haben optimale Poredurchmesser (ca. 0.55 nm; siehe Figur 2) und vorteilhafte katalytische Eigenschaften; hierzu gehört die Fähigkeit, sowohl Benzin aus Methanol zu synthetisieren als auch Ethylbenzol aus Ethylen und Benzol, womit sie das traditionelle Friedel-Crafts-Verfahren verdrängen könnten^[16] (Schema 1). Das spezielle Mitglied, welches diese Reaktionen katalysiert, ist ZSM-5 mit der Formel $M_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_{96-x}] \cdot 16 H_2O$ für die Elementarzelle, wobei $x < 27$ und typisch ca. 3 beträgt. Ein kristalliner, mikroporöser Festkörper, genannt Silicalit, ist im Gerüst dem ZSM-5 sehr ähnlich^[17]. Silicalit ist organophil und hydrophob und entfernt durch bevorzugte Adsorption Alkohole, bestimmte Alkane und einige andere organische Komponenten aus wässrigen Lösungen. In dem Patent, das die Herstellung und Eigenschaften von Silicalit beschreibt^[85],

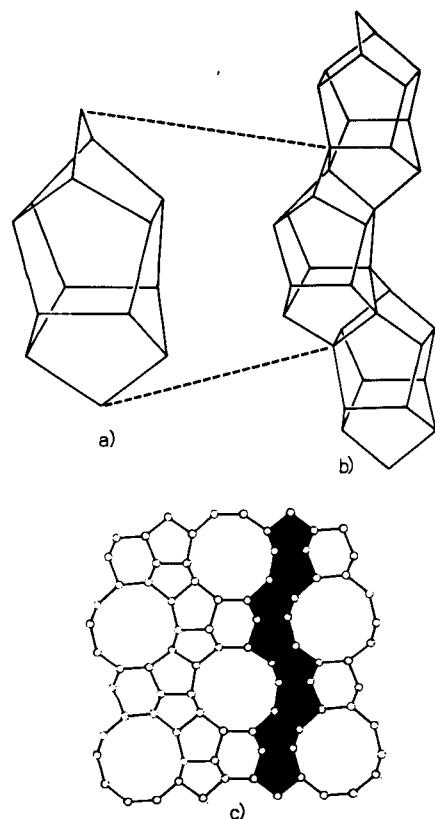


Fig. 2. a) Die „Pentasil-Einheit“, der Baustein von ZSM-5, Silicalit und ZSM-11. - b) Die Pentasil-Einheiten werden zu Ketten verknüpft, von denen eine in *c*-Richtung gezeigt wird. - c) In der Struktur von ZSM-5/Silicalit werden die Ketten zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft, das Zehnring-Kanäle (Durchmesser ≈ 0.55 nm) entlang der [010]-Richtung aufweist. In dieser *a,c*-Projektion bezeichnet \circ einen Tetraederplatz.

wird behauptet, daß dieses Porotectosilicat kein Aluminium im Gerüst enthält. Unsere ^{27}Al -MAS-NMR-Befunde sprechen dagegen (vgl. Abschnitt 6).

Eine wichtige Eigenschaft von sowohl ZSM-5 als auch Silicalit und vieler anderer Zeolithe ist ihre Form-Selektivität, wie zuerst von *Weisz* et al. erkannt wurde^[14b, 18]. Wegen der Abmessungen und der Gestalt der Kanäle können nur bestimmte Reaktanden z. B. in die Kristalle von ZSM-5 eindringen und sich darin bewegen. Einschränkungen aufgrund der Form gelten ebenso für die Übergangszustände, die der katalytischen Reaktion im intrakristallinen Bereich offenstehen, und für die Produkte, welche aus dem Inneren des Katalysatorteilchens herausdiffundieren.

Die ersten Arbeiten über Sorptionseigenschaften von Zeolithen, besonders am Mineral Chabasit, hat *McBain* vor über 50 Jahren zusammenfassend geschildert^[3]. Die folgenden Arbeiten über Strukturen, Synthesen und Eigenschaften sind in den Büchern von *Barrer*^[4], dem Begründer der modernen Zeolithwissenschaft, und von *Breck*^[5], der zusammen mit *Milton* und anderen Mitarbeitern bei Union Carbide Corp. ebenfalls viel zur Entwicklung dieses Gebiets beitrug, erfaßt. Andere Übersichtsartikel befassen sich mit katalytischen Anwendungen^[6, 7-11], Strukturen^[19-21] und allgemeinen chemischen Eigenschaften^[22].

3. Strukturuntersuchungen

Während die generelle Gerüststruktur der meisten Zeolithe durch konventionelle Röntgen-Methoden befriedigend bestimmt werden kann, ist die detaillierte Anordnung von Si und Al auf den Tetraederplätzen des Gerüstes – ein Faktor größter Wichtigkeit, da diese Verteilung die katalytische Funktion und zahllose andere Eigenschaften der Zeolithe beeinflußt – im allgemeinen nicht ohne weiteres durch Röntgen-Kristallographie zu erhalten. Die Ursache dafür liegt teilweise im ähnlichen Streuvermögen von Si und Al, aber auch darin, daß es sehr schwierig ist, Einkristalle ausreichender Qualität und Größe zu züchten. Dies trifft besonders für die synthetischen Zeolithen zu, welche gewöhnlich als feines Pulver hergestellt werden: In manchen Fällen können sie aus Verwachsungen strukturell sehr ähnlicher Typen bestehen. Zur Überwindung der Probleme wurden verschiedene Wege, hauptsächlich bei Faujasit-Zeolithen, beschritten: a) Röntgen-Pulver-Diffraktometrie mit sorgfältiger Bestimmung der Gitterkonstanten als Funktion des Aluminiumgehalts^[23]; Messung von Bindungslängen und Bindungswinkeln durch Röntgen-Einkristall-Untersuchungen^[20, 24] und Bestimmung der Kationenpositionen, die zwangsläufig mit den anionischen Al-Zentren im Gerüst korreliert sind^[25]. b) Theoretische Studien anhand elektrostatischer und statistischer Berechnungen^[26-28]. c) Messung der Aciditätsänderung des Zeoliths bei sukzessiver Extraktion von Aluminium aus dem Gerüst^[29]. d) Untersuchung der Kristallisationskinetik^[30]. e) Kombination von Röntgenbeugung und Gasabsorption, besonders erfolgreich von *Kokotalio* et al.^[21b] beim Studium der Porotectosilicate angewendet. f) Verfeinerte Messungen der Infrarot-Absorption, aus denen oft die Lage von locker gebundenen Protonen (d. h. der „aktiven Zentren“) in Zeolith-Katalysatoren zu entnehmen ist^[31, 32].

Abgesehen von dem letztgenannten und dem Röntgen-Einkristall-Verfahren, sind alle diese Methoden indirekt und meist nur beschränkt anwendbar. Bedeutsame Fortschritte bei der Strukturaufklärung der Zeolithe brachte kürzlich die Hinzunahme von drei neuen Techniken:

- **Hochauflösende Elektronenmikroskopie (HREM)**, mit der sich unter günstigen Umständen die Strukturmerkmale von Festkörpern im realen Raum bestimmen lassen^[33-38], hat eine bisher unbekannte Tunnelstruktur enthüllt. Auf diese Weise gelang es auch, mehrere quasikristalline Zeolithe zu charakterisieren^[34-41]. Mit Unterstützung durch optische Diffraktometrie wurde die Art der Verwachsungen aufgeklärt, die sich zwischen ZSM-5 und seinem nahen Verwandten ZSM-11 bilden können^[42].
- **Rietveld-Neutronenstreuung-(Pulver-)Profilanalyse** ließ uns einen Grad der Strukturverfeinerung beim Zeolith Linde A erreichen, welcher dem der Röntgen-Einkristall-Verfahren Konkurrenz macht, soweit es die Si,Al-Anordnung und Kationenpositionen betrifft^[43,44]. Diese vielversprechende Technik hat den Vorteil, daß sie im allgemeinen bei polykristallinen Proben anwendbar ist. Unter der Voraussetzung, daß Fernordnung vorliegt und daß eine vorläufige Modellstruktur in groben Umrissen bekannt ist, führt die Anpassung der gemessenen an die berechneten Linienprofile (Streuintensität als Funktion des Streuwinkels) zu einer vollständigen Strukturbestimmung. Im Falle von Zeolithen müssen wegen der starken Streuung der Neutronen durch Wasser dehydratisierte Proben verwendet werden. **Rietveld-Röntgenstreuung-(Pulver-)Profilanalysen**^[44b] werden jetzt schon zur Strukturbestimmung an (geordneten) Pulverproben benutzt und eignen sich auch zur Untersuchung von hydratisierten Zeolithen.

Hochauflösende Festkörper-Kernresonanzspektroskopie mit Probenrotation um den magischen Winkel (MAS-NMR) wird in diesem Fortschrittsbericht als einzige Technik näher vorgestellt, da sie bisher die größte einzelne Auswirkung auf die Strukturbestimmung der Zeolithe unter dem Aspekt der Si/Al-Verteilung hatte. Wenn eine Zeolithprobe um den magischen Winkel von $54^{\circ}44'$ gegenüber dem äußeren Magnetfeld schnell rotiert (*Magic Angle Spinning* = MAS), erhält man NMR-Spektren, welche mit denen von Molekülen in Lösung vergleichbar sind. Diese Spektren ermöglichen es, die unmittelbare chemische Umgebung der tetraedrisch koordinier-

Tabelle 1. Zusammenfassung der Informationen, die bei Untersuchungen von Zeolithen aus ^{29}Si - und ^{27}Al -MAS-NMR-Experimenten erhalten werden.

1. Nachweis der fünf unterscheidbaren tetraedrischen Gruppen $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ ($n=0, 1 \dots 4$)
2. Bestätigung der streng alternierenden Verteilung von Si und Al auf die Tetraederplätze in den Zeolithen A und X für $\text{Si}/\text{Al}=1.00$
3. Verfolgung des Ablaufs von Festkörper- (oder Gas-Festkörper-)Reaktionen
4. Quantitative Bestimmung des Si/Al-Verhältnisses im Gerüst (für $\text{Si}/\text{Al} \approx 1.0$ bis > 1000)
5. Nachweis zahlreicher kristallographisch verschiedener $\text{Si}(\text{OSi})_4$ -Plätze in Silicalit (ZSM-5)
6. Leichte Unterscheidung von tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Al-Atomen
7. Beweis, daß Al in Silicalit auf Tetraederplätzen im Gerüst eingebaut ist
8. Klärung der Si,Al-Nahordnung

ten Si-„Zentren“ festzustellen und ohne weiteres tetraedrisch von oktaedrisch koordinierten Al-„Zentren“ zu unterscheiden. Letztere entstehen oft, wenn Zeolithkatalysatoren chemischen Einwirkungen ausgesetzt werden. Über das Potential der ^{29}Si - und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie gibt Tabelle 1 Auskunft.

4. MAS-NMR-Spektroskopie an Zeolithen

4.1. Grundlagen

Im letzten Jahrzehnt wurden Techniken und Apparate entwickelt, die NMR-Spektren mittlerer Auflösung von Festkörpern liefern^[45]. Die für das Studium der Zeolithe relevanten Aspekte seien hier hervorgehoben.

Bei Festkörpern werden die NMR-Spektren häufig auftretender Kerne wie ^1H durch die direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Kernen bestimmt, wodurch charakteristische breite, strukturlose Absorptionssignale hervorgerufen werden („Breitenlinien-NMR“). Diese Wechselwirkungen sind um Größenordnungen stärker als die chemische Verschiebung und die indirekte Spin-Spin-Kopplung, deren Beobachtung in Lösung, wo die dipolaren Wechselwirkungen zu Null gemittelt werden, die hochauflösende NMR-Spektroskopie zur am vielseitigsten genutzten Methode für die Strukturaufklärung löslicher Verbindungen gemacht hat. Obwohl es im Prinzip möglich ist, die dipolaren Wechselwirkungen im Falle der reichlich vorhandenen Kerne zu unterdrücken, schränken die Leistungsgrenze des Experiments und der kleine Bereich der chemischen Verschiebungen von Protonen die Brauchbarkeit der Festkörper-NMR-Spektren dieser Kerne sehr ein.

Im Falle „verdünnter“ Kerne jedoch, wenn in der Probe nur eine geringe Konzentration der magnetisch aktiven Spins der zu untersuchenden Kerne vorliegt, gelingt es, Spektren mittlerer Auflösung für eine ganze Reihe von Kernen im Festkörper zu erhalten^[46-48]. Die gesamte magnetische Wechselwirkung H_{tot} eines „verdünnten“ Kerns mit Spin 1/2 wie ^{13}C in Anwesenheit eines reichlich vorhandenen wie ^1H ist gegeben durch:

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{Zeeman}} + H_{^1\text{H}-^{13}\text{C}(\text{dipolar})} + H_{^{13}\text{C}-^{13}\text{C}(\text{dipolar})} + H_{^{13}\text{C}(\text{CSA})} \quad (1)$$

Die dipolaren Wechselwirkungen $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ (zweiter Term von Gleichung (1)) erfassen verschiedene Kerne und können durch ein starkes Entkopplungsfeld, eingestrahlt bei der Protonen-Resonanzfrequenz (High-Power Decoupling), aufgehoben werden. Der $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ -Dipolterm enthält Wechselwirkungen zwischen Kernen gleichen Spins; aber wegen der Verdünnung von ^{13}C in der Probe durch die geringe natürliche Häufigkeit (1.1%) von ^{13}C ist dieser Term zu vernachlässigen. Der allein verbleibende Beitrag zur Linienverbreiterung ist die Anisotropie der chemischen Verschiebung $H_{^{13}\text{C}(\text{CSA})}$. Diese resultiert aus den verschiedenen chemischen Abschirmungen der Kerne, die durch deren verschiedene Orientierungen gegenüber dem Magnetfeld verursacht werden. In Lösung führt die Zufallsbewegung der Moleküle zu einem mittleren (isotropen) Wert der Abschirmung. Im Festkörper jedoch ergibt sich eine breite Verteilungskurve, welche für die chemische Umgebung des Kerns charakteristisch ist. Diese verbleibende Wechselwirkung kann zum isotropen Wert der chemischen

Verschiebung gemittelt und so ein „Hochauflösungs-Spektrum“ erzeugt werden, wenn die Probe mechanisch um eine Achse rotiert, die um den sogenannten magischen Winkel von $54^{\circ}44'$ gegenüber dem Magnetfeld geneigt ist, wie zuerst von Andrew et al.^[49] und Lowe^[50] beschrieben wurde. Die Rotationsfrequenz muß mit dem Frequenzbereich des Signals übereinstimmen.

Wir erkennen, wie dieser „magische Winkel“ zustandekommt, wenn wir den Hamilton-Operator für die Anisotropie der chemischen Verschiebung bei Probenrotation betrachten:

$$H_{CSA} = (3 \cos^2 \Theta - 1) (\text{andere Terme}) + (3/2 \sin^2 \Theta) \sigma_i I_z B_0 \quad (2)$$

wobei Θ der Winkel zwischen der Rotationsachse und dem Magnetfeld B_0 , σ_i die isotrope chemische Abschirmung und I_z die Kernspinkomponente in Feldrichtung sind. Für $\Theta = 54^{\circ}44'$ wird der Vorfaktor des ersten Terms gleich Null, und es bleibt nur der zweite Term übrig, dessen Wert nun $\sigma_i I_z B_0$ ist und die isotrope chemische Verschiebung ergibt. Ist die Rotationsfrequenz kleiner als der Frequenzbereich der anisotropen chemischen Verschiebung, dann besteht das Spektrum aus einer Zentrallinie beim Wert der anisotropen chemischen Verschiebung mit derselben Linienbreite wie vorher, die jedoch nun durch eine Reihe von „Rotations-Seitenbanden“ flankiert wird. Deren Abstände sind gleich der Rotationsfrequenz, und ihre Intensitäten geben näherungsweise den Umriß des Spektrums der anisotropen chemischen Verschiebung wieder.

Die Kombination von Entkopplung durch starke Hochfrequenzfelder und Rotation um den magischen Winkel er-

gibt ein Spektrum mittlerer Auflösung, dessen Signale bei isotropen (gemittelten) Verschiebungen auftreten, deren Werte denen in Lösung ähnlich sind. Zusätzlich kann die Signalintensität für die verdünnten Kerne beträchtlich verstärkt werden durch die Magnetisierung der im System reichlich vorhandenen Kerne (gewöhnlich Protonen) bei Anwendung der „Kreuzpolarisations“(CP)-Impulsfolge, die von Pines, Gibby und Waugh^[51] eingeführt wurde. Es sei jedoch angemerkt, daß diese Technik nicht die Linienbreite und damit die Auflösung des Experiments beeinflußt. Die resultierenden Verstärkungen können bei Kernen in unterschiedlicher chemischer Umgebung sehr verschieden sein, so daß Spektren entstehen, welche normalerweise nicht quantitativ interpretierbar sind. Über das erste CP-MAS-Experiment berichteten Schaefer und Stejskal^[52]. Heute sind schon zahlreiche Anwendungen auf eine Vielfalt chemischer Systeme im festen Zustand bekannt^[45-48].

In bezug auf Zeolithe erscheinen nun zwei Hinweise wichtig:

1. Unsere Diskussion am Beispiel von ^{13}C gilt gleichermaßen für eine Reihe anderer Kerne, z. B. ^{29}Si , ^{57}Fe , ^{113}Cd , ^{119}Sn , ^{207}Pb . Weiterhin ist es nicht notwendig, daß die „Verdünnung“ durch geringe Isotopenhäufigkeit der magnetisch aktiven Kerne erreicht wird. Auch von Kernen mit 100% Häufigkeit wie ^{27}Al oder ^{31}P können hochauflöste Spektren erhalten werden, solange der dem dritten Term von Gleichung (1) entsprechende Dipolterm klein ist. Dies läßt sich durch die räumliche Verdünnung erreichen – relativ leicht für fast alle Kerne mit Ausnahme von ^1H , bei dem neben der großen Häu-

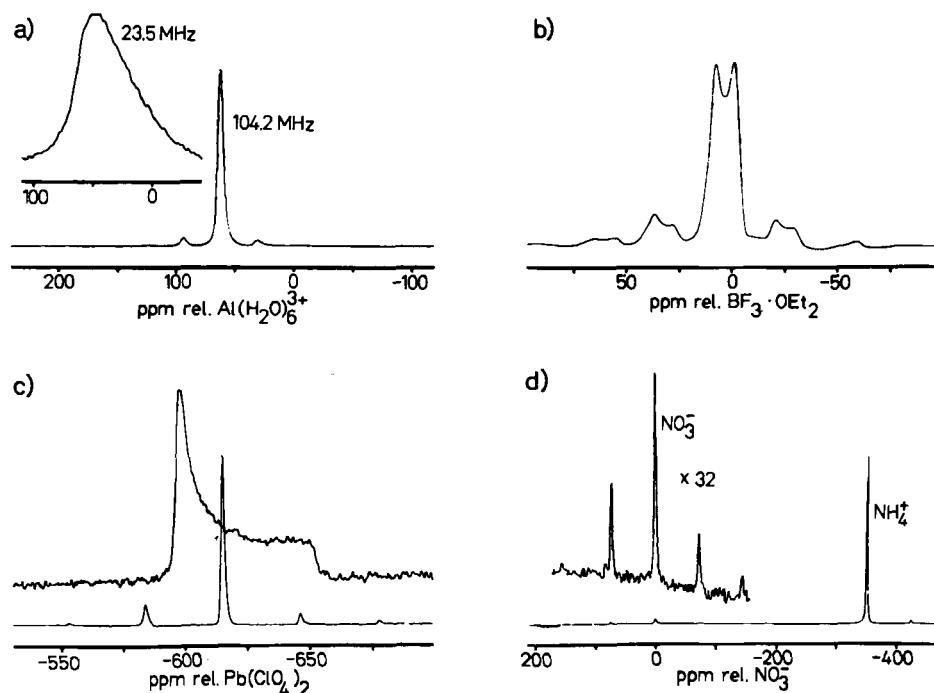


Fig. 3. MAS-NMR-Spektren von Festkörpern: a) ^{27}Al -Spektrum von Zeolith Y bei 23.5 MHz (7771 akkumulierte Signale, 25 Hz Linienverbreiterung, 0.1 s Wartezeit (relaxation delay)) und bei 104.2 MHz (2656 Signale, keine Linienverbreiterung, 0.1 s Wartezeit). Man beachte die verbesserte Auflösung bei stärkerem Feld. – b) ^{11}B -Spektrum von Corning-7070-Glas bei 128.4 MHz (13775 Signale, 25 Hz Linienverbreiterung, keine Wartezeit). Man beachte das charakteristische Muster der restlichen Quadrupol-Wechselwirkung. – c) ^{207}Pb -Spektrum von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bei 83.4 MHz. Über dem MAS-NMR-Spektrum (230 Signale, 20 Hz Linienverbreiterung, 2 s Wartezeit) ist das Pulver-Spektrum (420 Signale, 20 Hz Linienverbreiterung, 2 s Wartezeit) dargestellt. – d) ^{15}N -Spektrum von $^{15}\text{NH}_4^{+}\text{NO}_3^{-}$ bei 40.5 MHz (2978 Signale, 40 Hz Linienverbreiterung, 1 s Wartezeit). Der NO_3^- -Anteil des Spektrums wird außerdem 32mal vergrößert gezeigt. – Die schwachen Absorptionslinien in den Spektren sind Rotations-Seitenbanden (siehe Text).

figkeit als zusätzliche Schwierigkeit das größte magnetische Moment aller Kerne auftritt. Daher können MAS-NMR-Spektren von jedem Kern eines typischen Zeolithsystems (^{23}Na , ^{29}Si , ^{27}Al , ^{17}O etc.) aufgenommen werden.

2. Praktisch befinden sich am Gerüst von Zeolithen keine ^1H -Kerne, die kovalent gebunden sind (dies trifft auf viele andere anorganische Festkörper zu). Das bedeutet, daß der dem zweiten Term von Gleichung (1) entsprechende Dipolterm verschwindet. Die Entkopplung durch starke Hochfrequenzfelder entfällt also, und die Kreuzpolarisation ist nicht möglich. Das Experiment wird deshalb auf einfache Probenrotation reduziert und kann leicht mit einem konventionellen Hochauflösungs-NMR-Spektrometer, wie es vielen Chemikern zur Verfügung steht, durchgeführt werden. Figur 3 zeigt einige Beispiele. Von Vorteil sind möglichst hohe Magnetfelder. Bei Kernen mit Spin $1/2$ wie ^{29}Si wird die Auflösung wenigstens teilweise durch die vorzügliche Feldhomogenität und -stabilität der supraleitenden Magneten beträchtlich verbessert. Bei Quadrupolkernen mit halbzahligem Spin (von denen ^{27}Al mit $I = 5/2$ in diesem Zusammenhang besonders wichtig ist) ist der beobachtete Übergang ($m = 1/2 \leftrightarrow m = -1/2$) in erster Näherung unabhängig von der Quadrupolwechselwirkung, wie Figur 4 zeigt. Aber er wird durch Quadrupoleffekte zweiter Ordnung beeinflußt. Diese sind umgekehrt proportional zum Magnetfeld, und die besten Spektren erhält man deshalb bei den höchsten verfügbaren Feld-

rüsten und ließ ^{29}Si (80 MHz), ^{27}Al (104 MHz) sowie ^{11}B (128 MHz) direkt und andere Kerne nach Modifikation beobachten. Die in diesem Bericht gezeigten Spektren sind also mit einfachen Techniken und weithin verfügbaren Apparaten leicht zu messen.

Erstmals wurden auf diese Weise Zeolithe von *Lippmaa, Engelhardt et al.*^[55] untersucht, die in einer bahnbrechenden Arbeit^[56] bis zu fünf Linien im ^{29}Si -NMR-Spektrum verschiedener Zeolithe fanden (vgl. Figur 5), welche den

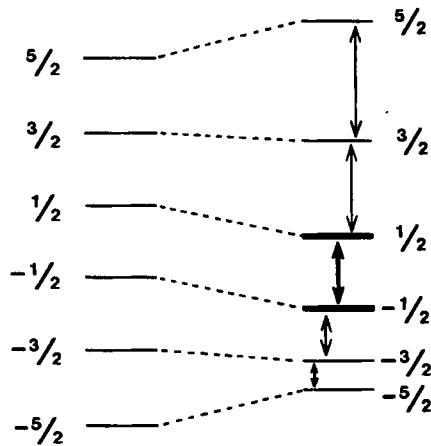


Fig. 4. Der Einfluß der Quadrupol-Wechselwirkung erster Ordnung auf die Zeeman-Energiezustände eines Kerns mit Spin $5/2$. Der fett gezeichnete Übergang ($m = 1/2 \leftrightarrow m = -1/2$) ist in erster Näherung unabhängig von der Quadrupol-Wechselwirkung, wird aber von Quadrupol-Effekten zweiter Ordnung beeinflußt (siehe Text).

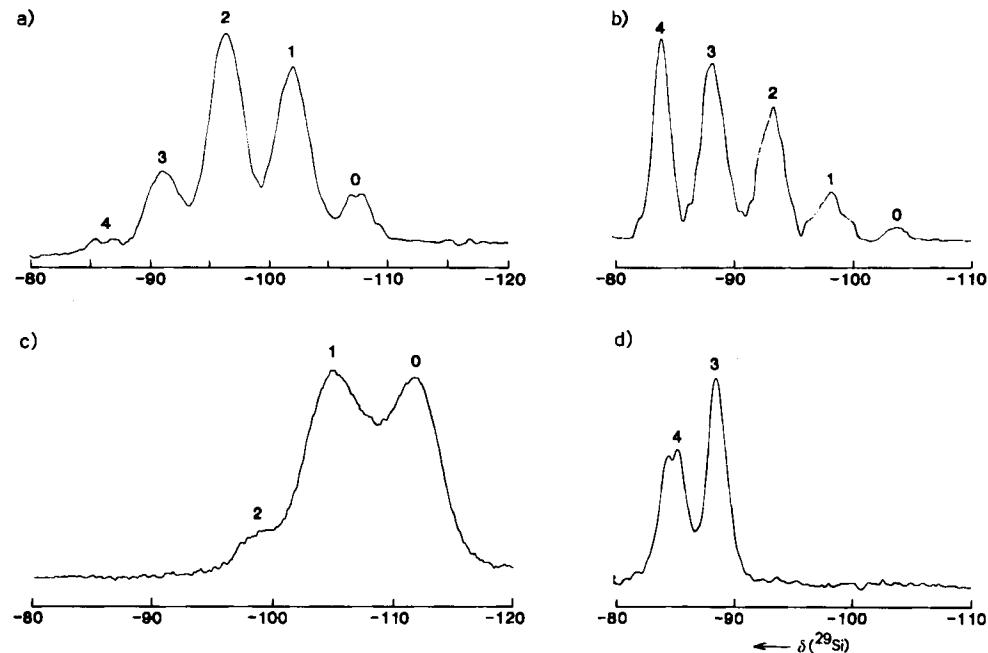


Fig. 5. ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von vier Zeolithen bei 79.80 MHz. Die Zahlen über den Linien geben das n in $\text{Si}(n\text{Al})$ an, den fünf möglichen Umgebungen eines Si-Atoms (vgl. Fig. 6): a) Gmelinit; b) Analcit; c) Mordenit; d) Zeolith Z.

stärken (vgl. Figur 3a). Bei unseren Untersuchungen^[53] wurde ein Hochauflösungs-NMR-Spektrometer Bruker WH-400 mit engem Magnetbohrloch verwendet. Der selbstgebaute Breitband-MAS-Probenkopf war mit einem standardmäßigen Andrew-Beams-Rotor^[54] ausge-

fünf möglichen Si-Umgebungen entsprechen: $\text{Si}(\text{OAl})_4$, $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$, $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$, $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$ und $\text{Si}(\text{OSi})_4$.

Auch und höchst bemerkenswert zeigten sie, daß charakteristische Bereiche dieser isotropen chemischen Verschiebungen wie in Figur 6 angegeben bestimmten

Strukturelementen zugeordnet und bei weiteren Untersuchungen von Zeolithstrukturen als Wegweiser zur Interpretation der Befunde benutzt werden können. Neuere Untersuchungen^[57-75] haben die Gruppe der beobachteten Kerne erweitert und die Zahl der verwendeten Techniken vermehrt. Die Zuordnung der ²⁹Si-Koordination bleibt nach wie vor der zentrale Punkt.

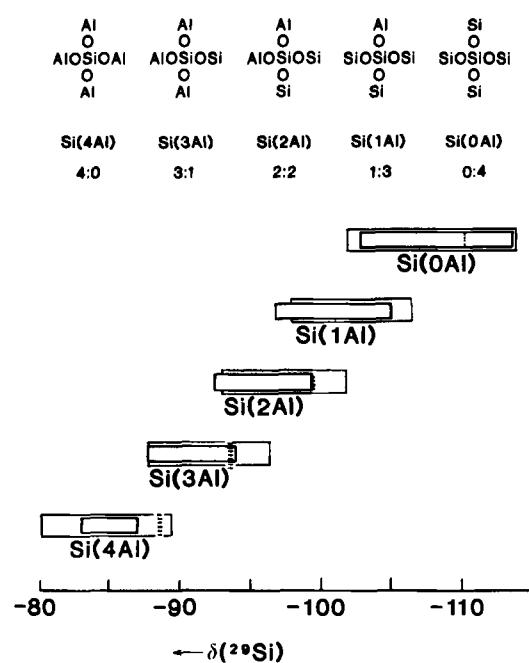


Fig. 6. Die fünf möglichen lokalen Umgebungen eines Si-Atoms zusammen mit ihren charakteristischen Bereichen der chemischen Verschiebung. Die chemischen Verschiebungen der fünf Resonanzen von Zeolith ZK-4 sind durch durchbrochene senkrechte Linien dargestellt. Die inneren Rechtecke repräsentieren die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Bereiche aus der älteren Literatur [56a, 59]; die äußeren Rechtecke repräsentieren die aktuellen $\delta(^{29}\text{Si})$ -Bereiche (vgl. [56b, 74b]).

4.2. Bestimmung der Zeolith-Zusammensetzung durch ²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie – Si,Al-Anordnung in den Zeolithen X und Y

Das ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum von Zeolith X mit Si/Al = 1.0 besteht aus einer Linie, die von $\text{Si}(\text{OAl})_4$ (vereinfacht $\text{Si}(4\text{Al})$ geschrieben) herrührt. Daraus geht hervor, daß das *Aluminosilicatgerüst streng geordnet* ist, wobei Al und Si abwechselnd die Tetraederplätze besetzen. Mit anderen Worten: Es gilt die Loewenstein-Regel^[76], nach der zwei Al-Atome nicht auf benachbarten Tetraederplätzen sein dürfen. Wird das Si/Al-Verhältnis erhöht, so erscheinen alle fünf Linien, die $\text{Si}(\text{OAl})_{4-n}(\text{OSi})_n$ mit $n = 0, 1 \dots 4$ entsprechen. Bei $\text{Si/Al} > 2.0$ verschwindet die $\text{Si}(4\text{Al})$ -Linie, und die relative Intensität der übrigen vier Linien nimmt zu, wie man es beim allmählichen Aufbau von Si-reicherem Faujasiten erwartet (Figur 7). Nach Übereinkunft werden synthetische Faujasite mit Si/Al-Verhältnissen zwischen 1.0 und 1.5 Zeolith X genannt, solche mit höheren Si/Al-Verhältnissen Zeolith Y.

Die Tatsache, daß bei Si/Al = 1.0 die Tetraederplätze von Al und Si strikt alternierend besetzt werden, führt zur Frage, ob bei zunehmendem Si/Al-Verhältnis die ladungsärmeren Ionen (Al^{3+}) nach leicht einsichtigen Prinzipien angeordnet sind. Beispielsweise könnte die Loewenstein-Regel weiterhin befolgt werden. ²⁹Si-MAS-NMR-Daten

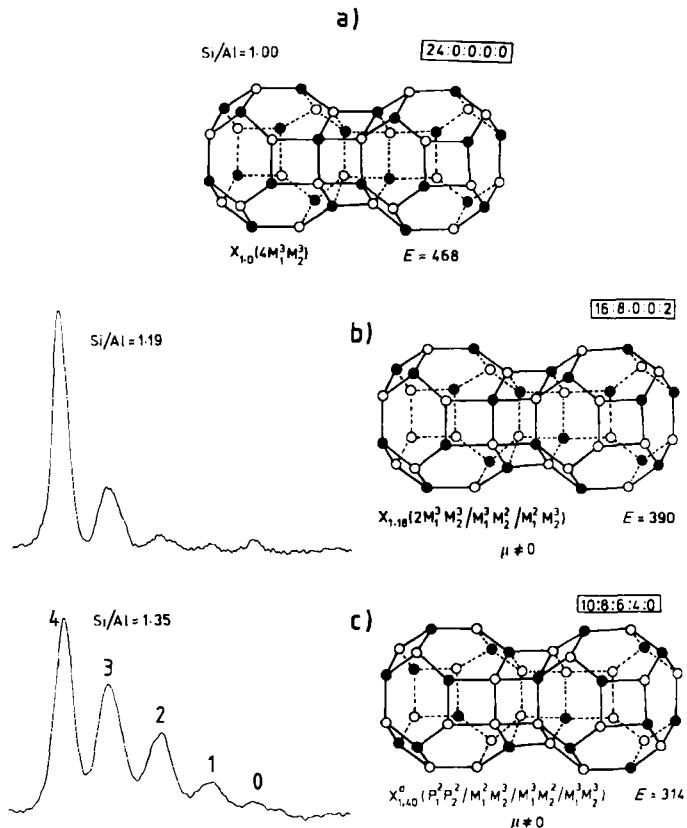


Fig. 7. a) Die Si,Al-Anordnung in einem hypothetischen Zeolith X (synthetischer Faujasit) mit $\text{Si/Al} = 1.00$. Die tetraedrisch gebundenen Si- und Al-Atome sind durch \circ bzw. \bullet dargestellt. Das der Anordnung entsprechende Häufigkeitsverhältnis der $\text{Si}(n\text{Al})$ -Baueinheiten, $\text{Si}(4\text{Al}) : \text{Si}(3\text{Al}) : \text{Si}(2\text{Al}) : \text{Si}(1\text{Al}) : \text{Si}(\text{OAl})$, ist rechts oben angegeben. Unterhalb der Struktur ist die Verknüpfungsart der Sodalith-Käfige mit der in [74a] entwickelten Notation angegeben. E bezeichnet die berechnete elektrostatische Energie des Doppelkäfigs in Einheiten von $(q \cdot e)^2/a$. b) und c) Links sind die ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren von zwei Zeolithen NaX der angegebenen Zusammensetzung (aus den Spektren nach Gleichung (3) bestimmt) dargestellt. Die Zahlen über den Linien beziehen sich auf das n in $\text{Si}(n\text{Al})$. Rechts befinden sich die entsprechenden, wahrscheinlichsten Strukturen, die auf elektrostatischen und sonstigen Überlegungen (siehe Text) für das nächstliegende „ideale“ Si/Al-Verhältnis beruhen. $\mu \neq 0$ bezeichnet nicht-verschwindendes elektrisches Dipolmoment des doppelten Sodalith-Käfigs. Die Bedeutung der anderen Symbole ist wie in a).

zeigen, daß dies bei den Zeolithen X und Y zutrifft. Wenn jedes tetraedrisch koordinierte Al-Atom die unmittelbare Umgebung $\text{Al}(4\text{Si})$ hat, dann enthält formal jede Si—O—Al-Verknüpfung in einer $\text{Si}(n\text{Al})$ -Struktureinheit $1/4$ Al-Atom. Daraus folgt^[60, 71, 74], daß das Si/Al-Verhältnis im Aluminosilicatgerüst aus den relativen Intensitäten der Signale im ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum nach Gleichung (3) ermittelt werden kann.

$$(\text{Si/Al})_{\text{NMR}} = \sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})} / \sum_{n=0}^4 0.25n I_{\text{Si}(n\text{Al})} \quad (3)$$

Diese Gleichung erweist sich unabhängig vom Strukturtyp als für alle Zeolithe gültig. Auf sie stützt sich eine leistungsfähige neue quantitative Methode, um das Si/Al-Verhältnis im Gerüst zu bestimmen, vorausgesetzt, daß keine Al—O—Al-Verknüpfungen vorliegen.

Bei einer Serie von 10 Zeolithen X und Y verschiedener Zusammensetzung, die unter Bedingungen synthetisiert worden waren, welche eine gleichzeitige Fällung von Aluminosilicat, das nicht zum Zeolithgerüst gehört, ausschlossen, wurde sehr gute Übereinstimmung der mit Röntgen-

fluoreszenz(XRF)- und mit MAS-NMR-Spektroskopie bestimmten Si/Al-Verhältnisse gefunden^[74] (s. Tabelle 2). Die Loewenstein-Regel gilt daher zweifelsfrei, wenigstens bei räumlicher Mittelung – es ist nicht unvorstellbar, daß ein paar lokale Bruchstellen existieren, wo Al—O—Al-Verknüpfungen als kinetisch stabilisierte Strukturdefekte gebildet werden. Melchior et al.^[65] kamen zum gleichen Ergebnis anhand der Beobachtung, daß die Signalintensitäten von Si(nAl) einer Serie von Faujasiten eine $1/R$ -Abhängigkeit ($R = \text{Si}/\text{Al}$) befolgen und nicht eine $1/(R+1)$ -Abhängigkeit, welche bei einer rein zufälligen (nicht Loewenstein'schen) Verteilung des Aluminiums auf die Tetraederplätze zu erwarten wäre.

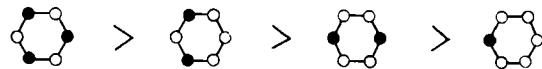
Tabelle 2. Vergleich von ^{29}Si -MAS-NMR- und XRF-Spektroskopie als Methoden zur Bestimmung des Si/Al-Verhältnisses der Zeolithe X und Y (siehe Text und Gleichung (3)).

Probe Nr.	Si/Al durch XRF [a]	Si/Al durch ^{29}Si -MAS-NMR [b]
1	1.19	1.14
2	1.35	1.39
3	1.59	1.57
4	1.67	1.71
5	1.87	1.85
6	2.00	1.98
7	2.35	2.46
8	2.56	2.69
9	2.6 [c]	2.56
10	2.75	2.69

[a] Die Röntgenfluoreszenz-Messungen wurden von Dr. A. E. Comyns und Mitarbeitern, Laporte Industries, durchgeführt, von wo auch die Proben stammen. [b] Die normierten Intensitäten der einzelnen ^{29}Si -Linien sind in der Originalveröffentlichung [74] angegeben. Probe 1 z. B. hatte die folgenden Linienintensitäten: Si(4Al) 64.0, Si(3Al) 26.5, Si(2Al) 6.2, Si(1Al) 1.4 und Si(0Al) 1.9; $\sum I_{\text{Si}(n\text{Al})} = 100$. Nach Gleichung (3) berechnet man das Si/Al-Verhältnis im Gerüst zu 1.14. [c] Die Zusammensetzung dieser Probe wurde durch energiedispersive Röntgenanalyse mittels Mikrosonde bestimmt.

Für alle Zeolithstrukturen, bei denen die Loewenstein-Regel gilt, aber die Si/Al-Anordnung sonst zufällig ist, können die mittleren Häufigkeiten der fünf Konfigurationen Si(nAl), $n=0, 1 \dots 4$, aus den relativen Intensitäten $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ der ^{29}Si -MAS-NMR-Signale berechnet werden (vgl. Gleichung (3)). Da jedes Al-Atom im Gerüst von vier Si-Atomen umgeben sein muß, ist die Wahrscheinlichkeit p einer Si—O—Al-Verknüpfung durch $p=1/R$ gegeben. Die Wahrscheinlichkeit einer Si—O—Si-Verknüpfung, der einzigen erlaubten Alternative, ist $(1-p)$. Die Wahrscheinlichkeiten für die fünf möglichen Konfigurationen ergeben sich so durch die Binomialkoeffizienten zu: p^4 für Si(4Al), $4(1-p)p^3$ für Si(3Al), $6(1-p)^2p^2$ für Si(2Al), $4(1-p)^3p$ für Si(1Al) und $(1-p)^4$ für Si(0Al). Ein Vergleich der beobachteten Intensitäten $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ mit solchen auf der Basis des durch die Loewenstein-Regel eingeschränkten Zufallsmodells berechneten Werten ergibt eine schlechte Übereinstimmung bei kleinen Si/Al-Verhältnissen, aber eine etwas bessere Übereinstimmung bei zunehmendem Si/Al-Verhältnis. Neben dem Verbot von Al-Atomen auf benachbarten Tetraederplätzen muß es daher noch andere Faktoren geben, welche die Verteilung der Al-Atome im Gerüst bestimmen. Wir haben diese zusätzlichen Faktoren analysiert^[74a] und dabei berücksichtigt, daß andere unabhängige Informationen eine gewisse Tendenz zur Si/Al-Ordnung nahelegen, die über die Loewenstein-Regel hinausgeht.

Der erste Anhaltspunkt ist das Auftreten von Unstetigkeiten^[23, 77a], wenn man die Abmessungen der kubischen Elementarzelle gegen das Si/Al-Verhältnis aufträgt. Zweitens errechnen sich unterschiedliche elektrostatische Abstoßungsenergien für die verschiedenen Besetzungen einzelner Sechsringe in der Faujasitstruktur:



Weiterhin können Folgen abnehmender elektrostatischer Abstoßungsenergie sowohl für ganze Sodalith-Käfige als auch für bevorzugte Besetzung der Doppel-Sechsringe in den hexagonalen Prismen berechnet werden.

Ein ausbaufähiger Weg zur Bestimmung bevorzugter Si/Al-Anordnungen mittels ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie geht nun davon aus, für jedes einzelne Si/Al-Verhältnis in der Familie der Zeolithe X und Y aus den dem NMR-Experiment entnommenen relativen Häufigkeiten der Si(nAl)-Einheiten eine Reihe von wahrscheinlichen Anordnungen zu konstruieren, wobei die vorher erwähnten Einschränkungen und die kubische Kristallsymmetrie ($a_0 = 2.47 \text{ nm}$) beachtet werden. Schätzwerte der Energie der elektrostatischen Wechselwirkungen (Abstoßungen $\text{Al}^{3+} \dots \text{Al}^{3+}$) werden in Einheiten $(qe)^2/a$ ausgedrückt, worin qe die effektive Ladung eines Al-Atoms und a den Abstand T—O—T bedeuten (T = teraedrisch koordiniertes Atom). Für die meisten Si/Al-Verhältnisse ist mehr als eine Anordnung mit den durch ^{29}Si -MAS-NMR ermittelten Si(nAl)-Intensitäten in Einklang zu bringen. Die Auswahl unter den konkurrierenden Anordnungen wird schließlich anhand dreier Kriterien vorgenommen:

1. Güte der Übereinstimmung zwischen experimentellen und aus dem Modell abgeleiteten Si(nAl)-Intensitäten;
2. Anpassung an kubische Symmetrie und Periodizität der Elementarzelle;
3. minimale elektrostatische Abstoßung innerhalb des Aluminosilicatgerüsts.

Es muß betont werden, daß die MAS-NMR-Spektroskopie räumlich und zeitlich gemittelte Information liefert, daß die Schärfe der Linien des Spektrums den Grad der Kristallinität widerspiegelt, aber nicht zugleich unmittelbar Auskunft über die Anordnung der SiO- und AlO-Baueinheiten gibt, daß aus der gesamten Linienintensität die Raumgruppe ermittelt werden kann (vgl. Abschnitt 6), daß jedoch – abgesehen von Zeolithen mit nur einer einzigen Linie im ^{29}Si -NMR-Spektrum – Strukturen (und damit Si/Al-Anordnungen) sich nicht direkt durch MAS-NMR-Spektroskopie bestimmen lassen.

Die den Spektren auf der linken Seite von Figur 7 entsprechenden wahrscheinlichsten Anordnungen sind rechts daneben angegeben. Es wurde versucht, die ^{29}Si -MAS-NMR-Daten einer Reihe von Faujasiten im Sinne einer nur durch die Loewenstein-Regel eingeschränkten Zufallsverteilung zu interpretieren. Während unsere ersten, bei niedrigem Feld erhaltenen Daten^[58] etwas Vertrauen in diese Ansicht keimen ließen, unterstützen neuere Daten bei hohem Feld^[74a] sie nicht. Bei Si/Al-Verhältnissen über 2.4 scheint jedoch dieses eingeschränkte Zufallsmodell der Realität^[74a] näher zu kommen.

Mit Fug und Recht mag behauptet werden, daß die Abschätzung der elektrostatischen Energie zu vereinfacht ist,

und daß die Zeolithstrukturen und damit ihre Al_nSi-Anordnung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Alles in allem glauben wir jedoch, daß das hier skizzierte Verfahren einen Einblick in das genaue Besetzungsmuster des Aluminosilicatgerüsts der Zeolithe gewährt, wie er auf keine andere Weise erreichbar ist. Eine ähnliche Methode könnte wohl mit Gewinn auf viele andere sich bisher der Lösung widersetzende Strukturprobleme sowohl kristalliner als auch amorpher anorganischer Festkörper angewendet werden. Es gibt Argumente dafür, daß eine Unstetigkeit der Gitterkonstanten bei einem wohldefinierten Si/Al-Verhältnis auftreten sollte. In der Tat finden wir, daß sich die Abstoßungsenergie pro Al-Atom in der Elementarzelle bei einem Si/Al-Verhältnis nahe 2.0 plötzlich ändert. Die vorgestellte Methode zur Analyse der MAS-NMR-Daten ermöglicht auch Aussagen über den Einfluß der zweitnächsten tetraedrischen Nachbarn auf die isotrope chemische Verschiebung.

4.3. Bestimmung der Zeolith-Zusammensetzung durch ²⁷Al-MAS-NMR-Spektroskopie

Wie im vorangehenden Abschnitt diskutiert wurde, kann das Si/Al-Verhältnis jedes Zeoliths aus dem ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum abgeleitet werden – unter der Voraussetzung, daß die Loewenstein-Regel gültig ist. Mit wachsendem Siliciumgehalt der Probe wird jedoch die Bestimmung der Zusammensetzung durch diese Methode weniger zuverlässig und versagt bei Porotectosilicaten einschließlich Silicalit und ZSM-5, wo die Intensität der Si(nAl)-Signale nicht einmal bei $n=1$ zuverlässig gemessen werden kann. In diesen Fällen bietet sich die ²⁷Al-MAS-NMR-Spektroskopie an, um die Zusammensetzung zu ermitteln. Sie vermag ohne weiteres und quantitativ zwischen tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Al-Atomen zu unterscheiden (vgl. Figur 8). Wieder ist die Fläche unter den zwei Linien direkt proportional zur Menge Aluminium in der entsprechenden Koordination. Weiterhin ist wegen der Isotopenhäufigkeit von ²⁷Al (100%) und seiner relativ kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeiten (²⁷Al ist ein Quadrupolkern) das MAS-NMR-Experiment hier besonders empfindlich. Sogar in sehr Si-reichen Proben wie Silicalit, wo das Si/Al-Verhältnis 1000 überschreiten kann (vgl. Abschnitt 6), läßt sich dieses Verhältnis genau messen^[69], indem man Referenzsubstanzen mit bekanntem Gehalt an oktaedrisch oder tetraedrisch koordiniertem Aluminium zur Probe hinzufügt und das ²⁷Al-MAS-NMR-Experiment wiederholt. Noch Si/Al-Verhältnisse > 10000 können auf diese Weise abgeschätzt werden.

Umfangreiche ²⁹Si-NMR-Messungen an Aluminosilicaten zeigen, daß tetraedrisch koordiniertes Aluminium Al(4Si)-Umgebungen bevorzugt. In Silicalit^[69] und in Zeolith Omega^[73c] wurden jedoch kristallographisch nicht äquivalente tetraedrisch koordinierte Al-Atome beobachtet. ²⁷Al-MAS-NMR-Spektroskopie ist im allgemeinen nicht so leistungsfähig bei der Bestimmung der Si/Al-Anordnung im Aluminosilicatgerüst wie ²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie. Normalerweise wird ein einziges, ziemlich breites ²⁷Al-Signal erhalten, da die chemische Verschiebung für ²⁷Al gegenüber den Besetzungen in der zweiten und in weiteren Koordinationssphären relativ unempfindlich ist. Analoges trifft anscheinend auch für ⁷¹Ga-MAS-NMR-Spektroskopie zu^[74b].

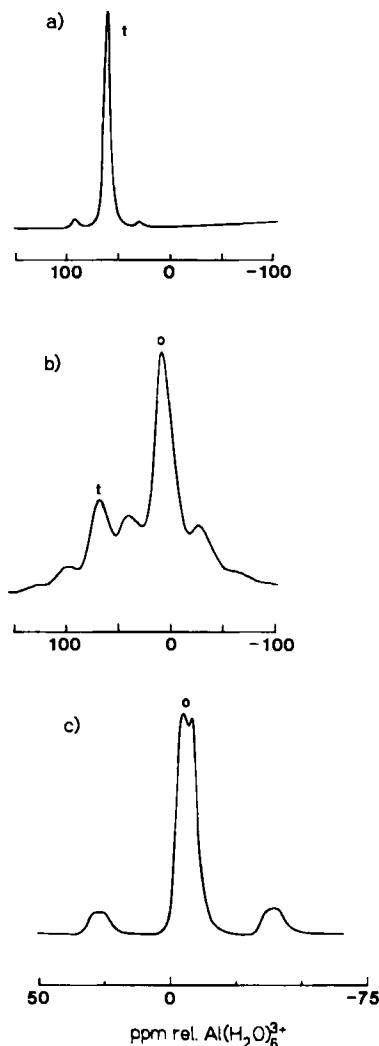


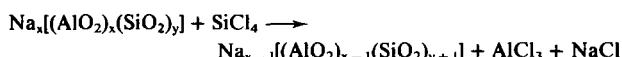
Fig. 8. ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren bei 104.22 MHz: a) Das Spektrum von Zeolith NaY zeigt eine einzige Linie, die von tetraedrisch koordiniertem Gerüst-Aluminium herrührt. – b) Aluminiumoxid, γ -Al₂O₃, zeigt sowohl tetraedrische (t) als auch oktaedrische (o) Koordination von Al. – c) Das Mineral Beryll zeigt nur oktaedrische Koordination von Al.

5. Veränderungen des Zeolithgerüsts bei chemischer Behandlung

In zahlreichen Untersuchungen an Faujasiten wurde versucht, Aluminium aus dem Zeolithgerüst zu entfernen oder seine Verteilung darin zu verändern, dabei aber die Topologie und Kristallinität der Ausgangsstruktur zu erhalten^[78]. Reagenzien wie Mineralsäuren, Ethyldiamintetraessigsäure, Cl₂-Gas oder Acetylaceton wurden zu diesem Zweck angewendet, bei weitem am wirksamsten hat sich aber die Reaktion mit SiCl₄ erwiesen^[64, 79, 80]. Ähnlich wirksam ist nur die Hitzebehandlung von Zeolithen, in denen die ursprünglich vorhandenen Natrium- durch Ammonium-Ionen ausgetauscht worden sind. Industriell wird das zweite Verfahren gegenwärtig bevorzugt, um die „Ultrastabilisierung“ zu bewirken. Dieser Ausdruck beschreibt die Herstellung von äußerst effektiven Crack- und Hydrocrack-Zeolithkatalysatoren mit hoher thermischer Stabilität. ²⁹Si- und ²⁷Al-MAS-NMR-Spektroskopie kann benutzt werden, um erstmals die subtilen Veränderungen zu verfolgen, die mit diesen Prozessen einhergehen^[66, 67, 70, 72].

5.1. Desaluminierung von Zeolithen durch SiCl_4

Durch Reaktion mit SiCl_4 kann aus Aluminiumoxid bei Rotglut das Aluminium als flüchtiges AlCl_3 entfernt werden – eine Reaktion, die schon vor mehr als 100 Jahren beschrieben wurde^[79c,d]. Erst kürzlich haben *Beyer* und *Belevnykaya*^[79a] gezeigt, daß sich Zeolith Y auf gleiche Weise ohne Zusammenbruch der Kristallstruktur desaluminieren läßt. Wir konnten nach diesem Verfahren Zeolith Y in Siliciumdioxid mit Faujasit-Struktur bis zum Si/Al-Verhältnis ≈ 100 umwandeln. Röntgen-Pulverdiagramme, IR-Spektroskopie^[79b] und hochauflösende Elektronenmikroskopie^[64,80] bestätigen, daß durch weitgehende Desaluminierung mit SiCl_4 keine signifikanten Veränderungen im Porensystem hervorgerufen werden. Die Bruttoreaktion kann wie folgt formuliert werden:



Jedoch ist dem ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum (Figur 9) zu entnehmen, daß neben dem verminderten Signal für tetraedrisches Al (d. h. $\text{Al}(\text{OSi})_4$ -Gruppen) und dem neuen Signal für entstehendes oktaedrisches Al, welches im Gerüst eingeschlossen ist, eine zusätzliche Linie tetraedrisches Al aus $\text{Na}^+(\text{AlCl}_4)^-$ -Ionenpaaren anzeigt, die ebenfalls im Zeolith eingeschlossen sind. Durch Waschen des desaluminierten Zeoliths mit Wasser wird $\text{Na}^+(\text{AlCl}_4)^-$ größtenteils entfernt oder zum hydratisierten Ion $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ umgewandelt, das dann anstelle des ursprünglichen $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ als „austauschbares“ Kation fungiert (Figur 9c zeigt deutlich, daß oktaedrisches $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und restliches tetraedrisches Al im Mengenverhältnis $\approx 1:3$ vorliegen, wie es die Ladungsneutralität erfordert).

Das in Figur 10b wiedergegebene ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum stammt ebenfalls von einer durch SiCl_4 desaluminierten Probe.

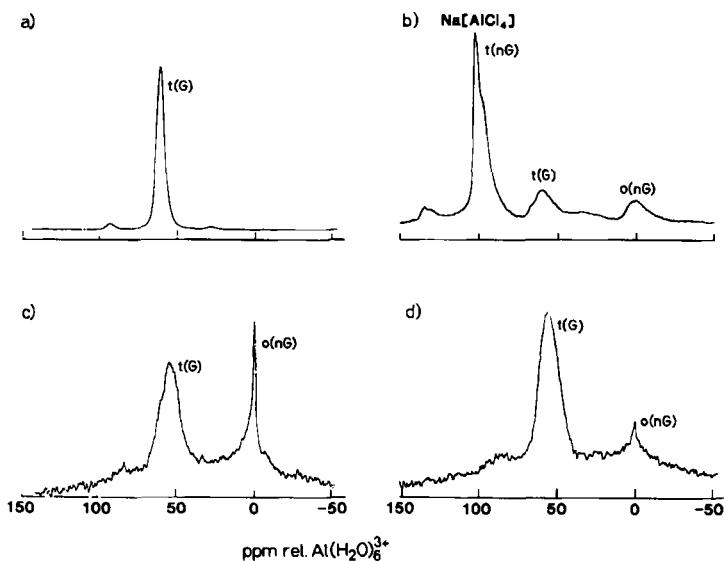


Fig. 9. Untersuchung der Desaluminierung von Zeolith NaY durch SiCl_4 -Dampf mit ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie bei 104.22 MHz: a) Ausgangsmaterial; b) desaluminierte Probe vor dem Waschen; c) nach dem Waschen mit verdünnter Säure; d) nach wiederholtem Waschen. Man beachte, daß das aus dem Zeolith-Gerüst entfernte Aluminium zuerst tetraedrisch gebunden wird (als $\text{Na}^+\text{AlCl}_4^-$, siehe Text), aber nach dem Waschen oktaedrische Koordination annimmt. t(G) = tetraedrisch (Gerüst), t(nG) = tetraedrisch (nicht Gerüst), o(nG) = oktaedrisch (nicht Gerüst).

minierten Na-Y-Probe. Die einzelne Linie dieses Spektrums ist $\text{Si}(0\text{Al})$ zuzuordnen, d. h. den $\text{Si}(\text{OSi})_4$ -Gruppen. Alle anderen Gruppen sind praktisch im Verlauf der Desaluminierung entfernt worden. Die chemische Verschiebung dieser Linie ($\delta = -107.0$) kommt der von Quarz^[56] sehr nahe. Die Schärfe der Linie demonstriert den hohen Grad an Homogenität und Kristallinität des aus Zeolith Y hergestellten Siliciumoxids mit Faujasit-Struktur.

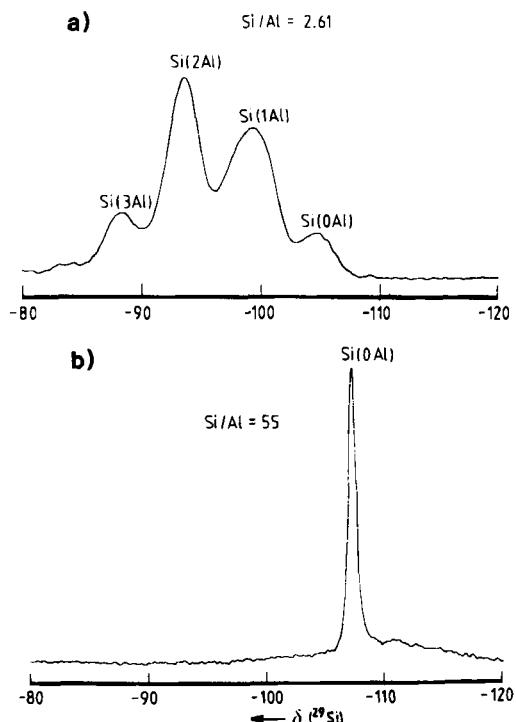


Fig. 10. Untersuchung der Desaluminierung von Zeolith NaY durch SiCl_4 -Dampf mit ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie bei 79.80 MHz: a) Ausgangsmaterial; b) nach „vollständiger“ Desaluminierung (entspricht dem ^{27}Al -Spektrum in Fig. 9d).

Die naßchemische Analyse des Si/Al-Verhältnisses der gesamten Probe ergab den Wert 55. Aber da Aluminium von den Tetraederplätzen entfernt und ein Teil davon schließlich als neutralisierendes oktaedrisch koordiniertes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ zurückbehalten worden war, ist das wahre Si/Al-Verhältnis im Gerüst bedeutend größer als 55. Es ist möglich, die Menge des nicht mehr in das Zeolithgerüst eingebauten Aluminiums direkt anhand der absoluten Intensität des ^{27}Al -NMR-Spektrums zu bestimmen (vgl. Abschnitt 4.3).

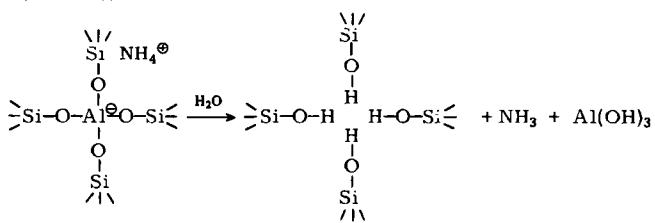
Durch MAS-NMR-Spektroskopie konnten wir jetzt nachweisen^[81a], daß Mordenit, ein anderer industriell wichtiger Zeolith, ebenfalls mit SiCl_4 desaluminierbar ist. Es zeichnet sich bereits ab, daß dieses Verfahren zur Desaluminierung auf viele andere Zeolithe, z. B. Zeolith Omega^[73c], möglicherweise auch auf Tone, Gele sowie amorphe und kristalline Silicium-Aluminium-Oxide anwendbar ist. Von großem kommerziellem Interesse ist der Befund, daß das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von desaluminiertem ZSM-5 dem Spektrum von Silicalit zum Verwechseln ähnlich ist^[81b,c]. Zur Eliminierung von Aluminium aus Gerüstplätzen wurden neuerdings auch andere Reagentien, darunter PCl_3 , TiCl_4 und CrO_2Cl_2 vorgeschlagen^[79b,82].

5.2. Vorgänge bei der Ultrastabilisierung von Zeolithen

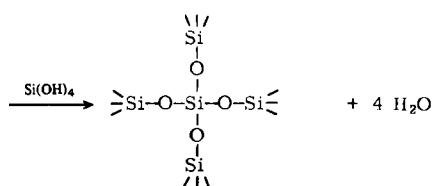
Faujasit-Zeolithe sind gute Crack-Katalysatoren, aber frisch hergestellt zu acid und ungenügend hitzebeständig, um als Hydrocrack-Katalysatoren nutzbar zu sein^[10]. Jedoch führt der Prozeß der Ultrastabilisierung^[83, 84], eine hydrothermale Behandlung von synthetischem Zeolith Y, in dem Na^+ gegen NH_4^+ ausgetauscht wurde, unter genau definierten Bedingungen zu einem Zeolith $\text{H}^+ \text{-Y}$, der die erwünschte thermische Stabilität und große innere Oberfläche aufweist, die ein Hydrocrack-Katalysator braucht. Seit der Entdeckung der Ultrastabilisierung wurde darüber spekuliert^[78b-d], was sich dabei im einzelnen ereignet. Daß Aluminium aus dem Gerüst und Ammoniak aus den NH_4^+ -Ionen eliminiert werden, ist offensichtlich, aber welche Umgestaltung erfährt das Gerüst? Die MAS-NMR-Spektroskopie ermöglicht es jetzt, diese Frage teilweise zu beantworten (vgl. Schema 2).

An einer Reihe von Proben, die auf verschiedene Art hydrothermal behandelt wurden^[67], machen die ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen deutlich (Figur 11), wie Aluminium aus dem Zeolithgerüst entfernt wird und die so erzeugten Leerstellen durch Silicium aus anderen Teilen des Kristalls

1. Schritt



2. Schritt



Schema 2.

wieder besetzt werden (Schema 2). Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren derselben vier Proben zeigen direkt^[67], wie das eingeschlossene oktaedrisch koordinierte Al auf Kosten des tetraedrisch koordinierten zunimmt. Die hydrothermale Desaluminierung wurde mit ^{29}Si -MAS-NMR-Spek-

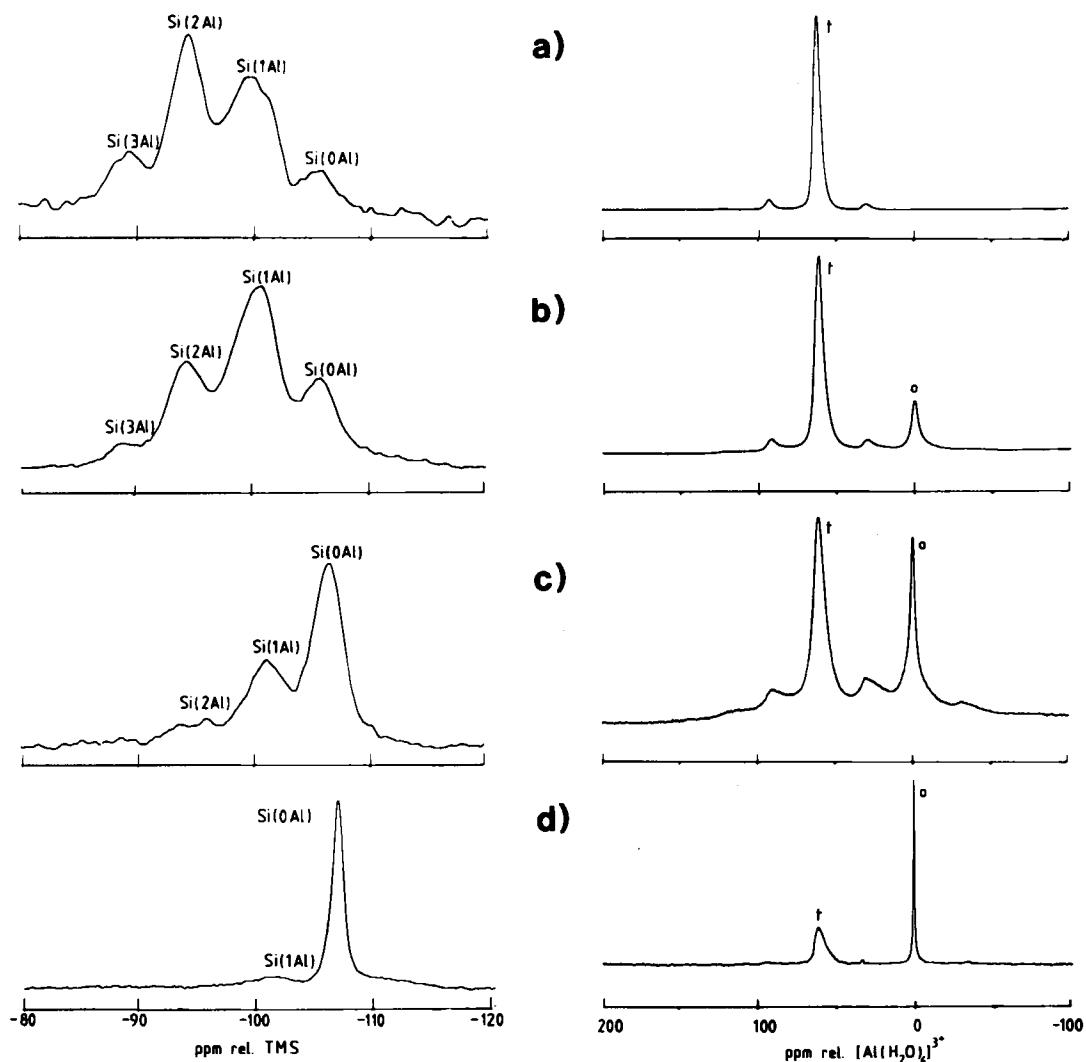


Fig. 11. ^{29}Si -(79.80 MHz) und ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen (104.22 MHz) der Ultrastabilisierung von Zeolith Y: a) Ausgangsmaterial NH_4^+ -Na-Y; b) nach Calcinieren in Luft, 1 h bei 400°C ; c) nach 1 h Erhitzen auf 700°C in Gegenwart von Wasserdampf; d) nach wiederholtem Ionenaustausch, Erhitzen und verlängertem Auslaugen mit Salpetersäure.

troskopie auch von Engelhardt et al.^[60,70] und Maxwell et al.^[66] untersucht. Den Erstgenannten gelang dabei durch Kreuzpolarisations-MAS-NMR-Spektroskopie der Nachweis von „Oberflächen“-Si-Atomen mit einer oder zwei Hydroxygruppen, da die CP-Technik diese Atome wegen ihrer Nähe zu den reichlich vorhandenen ¹H-Spins besonders gut erfaßt. Ihre Signale können dann im „normalen“ Spektrum identifiziert und daraus ihre Konzentrationen abgeschätzt werden (die CP-MAS-NMR-Spektren sind für eine quantitative Auswertung nicht genügend zuverlässig). Abgesehen von Fällen mit großem Si/Al-Verhältnis scheint es, daß die Konzentration der SiOH-Gruppen relativ gering im Vergleich zur Anzahl der entfernten Al-Atome ist. Dies wiederum deutet darauf hin, daß ein Schritt des „Ausheilens“ dem Desaluminierungsschritt folgt (Schema 2).

6. Unterscheidung kristallographisch verschiedener Tetraederplätze in Silicalit und ZSM-5

Die Gerüststruktur eines neuen, thermisch stabilen, porösen, kristallinen Siliciumdioxids, des sogenannten Silicalits, ist der des formselektiven Katalysators ZSM-5 topologisch sehr ähnlich, wenn nicht damit identisch (vgl. Figur 2). Nach früheren Angaben^[17a,85] soll Silicalit kein Aluminium im Gerüst und daher keine austauschbaren Kationen enthalten; eventuell in Silicalit vorhandenes Aluminium sollte als Al₂O₃ vorliegen. Daraus könnte man schließen, daß genaugenommen Silicalit kein Zeolith ist. Wir haben vor kurzem durch MAS-NMR-Experimente gefunden^[69], daß:

- das Aluminium im Silicalit durch ²⁷Al-MAS-NMR-Spektroskopie leicht nachweisbar ist;
- alle Aluminiumatome tetraedrisch mit Sauerstoffatomen koordiniert sind;
- es mindestens zwei verschiedene Arten von tetraedrischen Gerüstplätzen gibt, die das Aluminium besetzt;
- das Si/Al-Verhältnis leicht abgeschätzt werden kann;
- einige kristallographisch verschiedene Si-Plätze im Gitter direkt beobachtet werden können.

Figur 12a zeigt das ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum von Silicalit. Der Bereich der chemischen Verschiebung aller Linien ist charakteristisch für Si(OSi)₄-Gruppen in Si-reichen Stoffen. Die beobachtete Multiplizität wird durch die kristallographisch nicht äquivalenten tetraedrischen Umgebungen der Si(OSi)₄-Plätze hervorgerufen. Das Spektrum kann durch ein Minimum von neun Gauß-Linien simuliert werden, deren Intensitäten (Flächen unter den Linien) sich näherungsweise wie 1:3:2:3:10:1:1:2:1 verhalten (Figur 12b). Normiert man die Intensitäten der gut aufgelösten Linien bei tiefstem und höchstem Feld auf 1, so wird für die Gesamtintensität der Linien des Si(4Si)-Multipletts der Näherungswert 24 erhalten. Dieses Ergebnis legt nahe, daß die Raumgruppe von Silicalit 24 nicht äquivalente Plätze in der Elementarzelle enthält. Insbesondere folgt daraus, daß als Raumgruppe von Silicalit eher Pn₂₁ oder P₂₁/n in Frage kommt als Pnma mit nur 12 verschiedenen Plätzen. Gegenwärtig sind die genaue Struktur und Raumgruppe von ZSM-5 und Silicalit durch Einkristall-Röntgen-Methoden anscheinend nicht befriedigend geklärt, und die MAS-NMR-Befunde stützen diese Ansicht. Unsere Befunde lassen weiterhin vermuten, daß auch andere Raumgruppen, möglicherweise P₂₁2₁2₁, zutreffender sein könnten als die

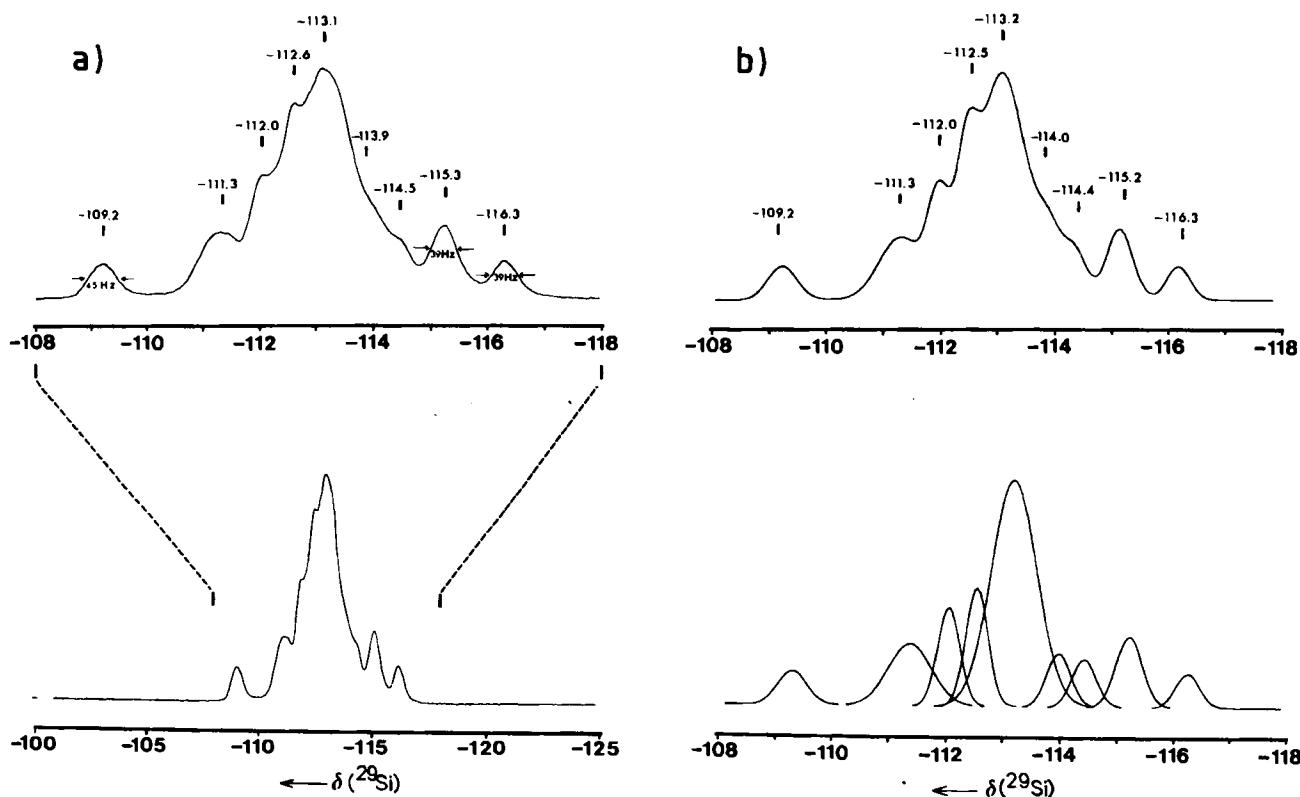


Fig. 12. a) ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum von Silicalit bei 79.80 MHz. 6550 akkumulierte Signale, 5 s Wartezeit. – b) Das in a) dargestellte Spektrum kann durch mindestens 9 Gauß-Linien computersimuliert werden, die einzeln unter dem Spektrum gezeigt werden. Die Flächen der Linien sind, von links nach rechts, im Verhältnis 0.98:2.70:2.19:2.63:10.35:1.30:1.61:1.87:0.82 (siehe Text).

bisher aufgrund der Röntgen-Daten favorisierte Gruppe Pnma.

Das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von Silicalit (Figur 13) weist eine Linie bei $\delta = 55.6$ auf, die für tetraedrische Koordination charakteristisch ist. Dieses Signal zeigt eine Feinstruktur mit mindestens zwei Komponenten und somit die Existenz kristallographisch nicht äquivalenter Plätze für tetraedrisch koordiniertes Aluminium an. Der Aluminiumgehalt ist zwar sehr gering, aber alle anwesenden Al-Atome sind auf Tetraederplätzen in das Gerüst eingebaut und nicht als Al_2O_3 -Verunreinigung eingeschlossen. Denn sämtliche Modifikationen von Al_2O_3 , die wir zum Vergleich untersuchten, zeigen eine intensive MAS-NMR-Linie bei $\delta = 9 \pm 1$ (sie enthalten daher vorwiegend oktaedrisch koordiniertes Al) und in einigen Fällen eine relativ schwache Linie bei $\delta = 71 \pm 3$ (für tetraedrisch koordiniertes Al, wie man es z. B. bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erwartet).

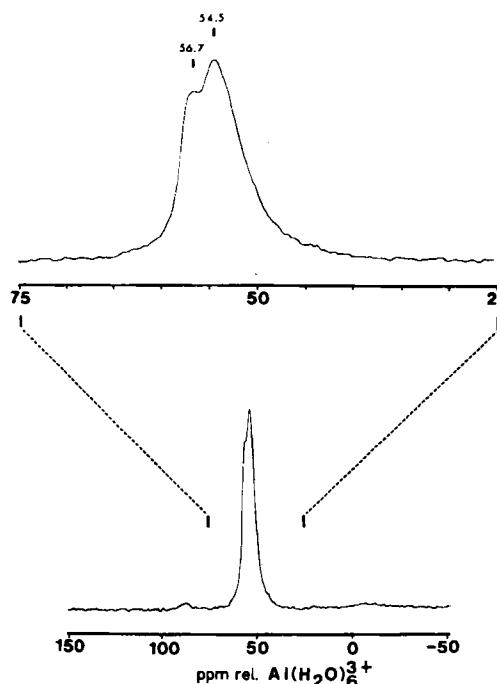


Fig. 13. ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von Silicalit bei 104.22 MHz. 176214 akkumulierte Signale, 0.1 s Wartezeit. Man beachte, daß kein Signal von oktaedrisch koordiniertem Aluminium zu beobachten ist.

Weiters trat im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum eines handelsüblichen Silicalits bei hoher Verstärkung eine Linie bei $\delta = -106$ auf, die Si(1Al) zuzuordnen ist. Eine quantitative Bestimmung des Aluminiumgehalts (vgl. Abschnitt 4.3) in besonders gereinigtem Silicalit ergab ein Si/Al-Verhältnis ≥ 1000 .

7. Die Struktur von Zeolith A

Aus Röntgen-Strukturuntersuchungen an hydratisierten und dehydratisierten Einkristallen von Na-ausgetauschtem Zeolith A wurde auf die kubische Raumgruppe Fm3c geschlossen^[86, 87] und insbesondere darauf, daß Si und Al strikt alternierend auf die Tetraederplätze verteilt sind. Dies entspricht dem sogenannten 4:0-Anordnungsschema:

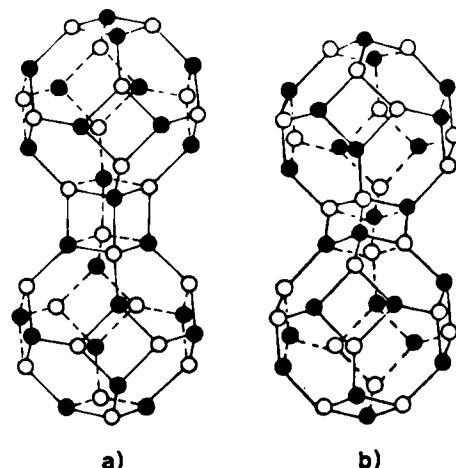


Fig. 14. a) Das ursprüngliche Modell der Struktur von Zeolith A: Zwei Soda-lith-Käfige (Kuboktaeder) sind durch Doppel-Vierringe verbunden. An den Ecken der Kuboktaeder alternieren Si(O) und Al(●) derart, daß 4:0-Koordination resultiert, d. h. jedes Si-Atom ist tetraedrisch über Sauerstoffbrücken – die zur Vereinfachung nicht gezeigt werden – von vier Al-Atomen umgeben. Diese Einheit aus zwei Kuboktaedern ergibt bei dreidimensionaler Wiederholung die kubische Raumgruppe Fm3c. Austauschbare Kationen sind nicht gezeigt. – b) Ein alternatives Modell, bei dem die Kuboktaeder leicht verzerrt sind (nicht gezeigt) und bei dreidimensionaler Wiederholung die rhomboedrische Raumgruppe R $\bar{3}$ entsteht. Die Anordnung im Aluminosilicatgerüst ist derart, daß jedes Si-Atom von drei Al-Atomen und einem Si-Atom und jedes Al-Atom von drei Si-Atomen und einem Al-Atom umgeben ist (3:1-Koordination). Al—O—Al-Brücken sind ein wesentliches Merkmal dieser Struktur. Dieses Modell besitzt Inversionszentren in den Mittelpunkten der Doppel-Vierringe. – Im Gegensatz zu früheren Interpretationen stützen ^{29}Si -MAS-NMR-Befunde das Modell mit 4:0-Koordination.

Jedes Si- oder Al-Atom ist über Sauerstoffbrücken von vier Al- bzw. Si-Atomen tetraedrisch umgeben, und daher ist die Loewenstein-Regel^[76] gültig (Figur 14a). Eines der auffallendsten Ergebnisse der ersten ^{29}Si -MAS-NMR-Experimente an Zeolithen war die Beobachtung^[55, 56], daß das Spektrum von Linde A aus einer einzigen scharfen Linie bei $\delta = -89.0 \pm 1$ besteht. Diesen Befund haben wir^[57, 88a] und andere^[65, 89] bestätigt. Aufgrund der von Lippmaa, Engelhardt et al.^[56] festgestellten Bereiche der chemischen Verschiebung (vgl. Figur 6) deutete dieses Ergebnis eher auf eine 3:1- als auf eine 4:0-Anordnung, d. h. jedes Si-Atom sollte tetraedrisch über Sauerstoffbrücken mit drei Al-Atomen und einem anderen Si-Atom verknüpft sein und vice versa, so daß wegen des unvermeidlichen Auftretens von Al—O—Al-Bindungen in diesem Ordnungsschema die Loewenstein-Regel anscheinend systematisch übertreten wird. Für die 3:1-Anordnung im Zeolith A sprach auch die Tatsache, daß das Resonanzsignal bei $\delta = -89.0 \pm 1$ genau mit dem „3:1-Signal“ von Faujasiten übereinstimmt.

Bei der kritischen Prüfung^[88a] der Grundlagen für das 4:0-Modell der Struktur von Zeolith A wurde entdeckt^[89b], daß beim dehydratisierten Kristall eine geringe, aber unverkennbare rhomboedrische Verzerrung vorlag und deshalb die Zuordnung der Raumgruppe Fm3c nicht korrekt war. Da auch Elektronenbeugungsdiagramme^[88a] sich als unvereinbar mit dem 4:0-Ordnungsschema erwiesen, wurden als Ursache für die rhomboedrische Verzerrung Al—O—Al-Verknüpfungen angenommen. Auch aus rhomboedrischen Einheiten läßt sich eine kubische Struktur (Raumgruppe Pn3n) für Zeolith A aufbauen. Zusätzliche Hinweise^[88b] legten ein neues Strukturmodell (Fig. 14b)^[88] nahe.

Neuere Untersuchungen mit Röntgen-Pulver-Diffraktometrie^[90] zeigten jedoch, daß die Kristallsymmetrie von Na-A eine Funktion der Hydratation und der Temperatur ist: Die rhomboedrische Form wird nur im entwässerten Zustand und bei niedrigen Temperaturen bevorzugt; im hydratisierten Zustand ist die Struktur kubisch. Aus Neutronenbeugungsexperimenten^[43, 44a] ging hervor, daß die im Na-A vorhandene rhomboedrische Verzerrung in dehydratisiertem Tl-A (untersucht wurde dieselbe Probe, nachdem Na^+ weitgehend durch Tl^+ ersetzt worden war) und in dehydratisiertem Ag-A verschwindend gering ist; zur Interpretation der Daten eignete sich die Raumgruppe Fm3c besser als Pn3n. Unabhängige ^{29}Si -MAS-NMR-Experimente^[71, 75] am Zeolith ZK-4^[91a], der das gleiche Aluminosilicatgerüst wie Zeolith A, aber ein Si/Al-Verhältnis > 1 hat, gaben schließlich den Ausschlag zugunsten einer 4:0- anstelle einer 3:1-Anordnung, so daß das in Figur 14a gezeigte Strukturmodell für Zeolith A erneut bestätigt wurde. Auch Cancrinit, bei dem ebenfalls die Loewenstein-Regel zu versagen schien, hat sehr wahrscheinlich die 4:0-Anordnung^[91b].

Angesichts der Tatsache, daß ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie zuerst Zweifel an der Richtigkeit des Strukturmodells von Zeolith A weckte und die gleiche Technik (auf ZK-4 angewendet) später das Modell verteidigt hat, erscheint es lehrreich, hier die wesentlichen Züge der MAS-NMR-Untersuchung von Zeolith ZK-4 zusammenzufassen. Diese Untersuchung hat außerdem zu einer allgemeinen Erweiterung der Bereiche der chemischen Verschiebung für die unterschiedlichen tetraedrischen Gruppen in Zeolithen geführt (Figur 6).

Daß Zeolith A nur ein einziges scharfes ^{29}Si -Resonanzsignal zeigt, bedeutet ausgeprägte Si,Al-Ordnung, wie dies für Zeolith X in Abschnitt 4.2 schon diskutiert worden ist. Aber kann man daraus eine 3:1- oder eine 4:0-Anordnung ableiten? Für Zeolith ZK-4 mit einem Si/Al-Verhältnis > 1 muß das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum wie für die Zeolithe X und Y (vgl. Figur 7) mehrere Resonanzlinien gemäß $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ aufweisen. Eine der Linien im Spektrum von ZK-4 sollte der Linie im Spektrum von Zeolith A entsprechen. (Es ist bereits festgestellt worden, daß bei gegebener Aluminosilicatstruktur die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte von $\text{Si}(\text{OAl})_4$ - und $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$ -Linien nur geringfügig vom Si/Al-Verhältnis abhängen.) Daher ist die Zuordnung der Linie im Spektrum von Zeolith A prinzipiell möglich durch Vergleich mit den Linien im Spektrum von ZK-4, obwohl die Si,Al-Ordnung in beiden Zeolithen verschieden ist. Bestimmt man auf unabhängige Weise das Si/Al-Verhältnis (z. B. mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde), so kann man nachprüfen, ob die Linie bei $\delta = -89$ von einer 3:1- oder einer 4:0-Anordnung herröhrt, indem man das nach Gleichung (3) berechnete $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{NMR}}$ -Verhältnis mit dem aus Röntgen-Emissionsintensitäten der Mikrosonde erhaltenen $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{XRE}}$ -Verhältnis vergleicht.

Das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von ZK-4 enthält in der Tat fünf Linien (Figur 15). Gute Übereinstimmung von $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{NMR}}$ und $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{XRE}}$ resultiert, wenn das Resonanzsignal bei $\delta = -89 \pm 1$ zu $\text{Si}(\text{OAl})_4$ und nicht zu $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$ gehört. Es sei daran erinnert, daß bei den synthetischen Faujasiten X und Y das Signal von $\text{Si}(\text{OAl})_4$ zwischen $\delta = -83.7$ und -84.1 liegt. Wir glauben, daß die relativ große Differenz zwischen diesen beiden $\text{Si}(\text{OAl})_4$ -

Resonanzen durch beträchtliche Spannung im Gerüst von Zeolith A (ZK-4) verursacht wird. Die gespannten doppelten Vierringe, welche zu T—O—T-Winkeln nahe 180° führen, beeinflussen den Wert der chemischen Verschiebung des ^{29}Si -Kerns. Ebenso wie bei Silicalit, wo auch T—O—T-Winkel nahe 180° vorkommen, werden die Resonanzsignale dadurch zu negativen Werten verschoben. Auch Sodalith bietet ein Beispiel für einen solchen Einfluß von Spannungseffekten^[91c]. Dieser kann eventuell die Strukturbestimmung sogar vereinfachen.

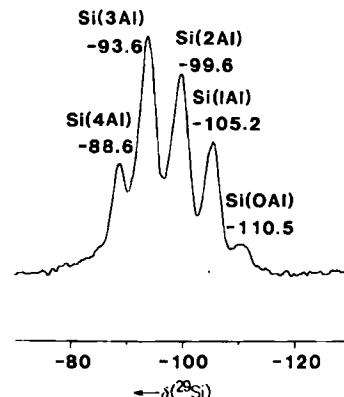


Fig. 15. ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von Zeolith ZK-4 bei 79.80 MHz. Die fünf Linien mit den angegebenen chemischen Verschiebungen entsprechen den ebenfalls angegebenen fünf Si-Umgebungen.

Da nunmehr das ursprüngliche 4:0-Modell der Si,Al-Anordnung untermauert ist, erscheint es erstens notwendig, die Interpretation der Neutronen- und Elektronenbeugungsdaten^[88] von Zeolith A zu verfeinern; zweitens muß die Tabelle der chemischen Verschiebungen für ^{29}Si in Zeolithen revidiert werden. Was die erste Forderung betrifft, wurde ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den T—O-Bindungslängen aus der Rietveld-Analyse der Neutronen-Pulverdaten einerseits und aus den Röntgen-Einkristalldaten andererseits erhalten^[43, 44]. Die Elektronenbeugungsdaten, welche auf eine dreifache Überstruktur im Zeolith A schließen ließen (Blickrichtung (110)-Achse), können leicht durch Zwillingsbildung an den [111]-Ebenen interpretiert werden^[92] (solche Zwillinge sind mit dem Raster-Elektronenmikroskop einfach nachzuweisen). Die zweite Forderung hat uns veranlaßt, eine revidierte Tabelle (Figur 6) vorzulegen, die verdeutlicht, wie sich die bisher angenommenen Bereiche der ^{29}Si -NMR-Signale erweitert haben. Diese Information kann jetzt benutzt werden, um detaillierte Anordnungen in gespannten Strukturen, darunter möglicherweise amorphe oder quasikristalline Aluminosilicate, zu identifizieren.

8. Ausblick

Mit der Multikern-MAS-NMR-Spektroskopie können wahrscheinlich viele andere, gegenwärtig kaum zu klärende Strukturprobleme der Zeolithchemie gelöst werden. Es ist besonders erwähnenswert, daß viele Zeolith-Strukturen sich mit Gerüsten aus Atomen synthetisieren lassen, die alle NMR-aktive Kerne haben: Si, Al, O, Be, B, Ga, Ge, P etc. Obwohl es unwahrscheinlich ist, daß sich die Fülle von Information, die durch ^{29}Si - und in einem gerin-

geren Ausmaß durch ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie erhalten wird, auch mit den Kernen der anderen Elemente erreichen läßt, ist es dennoch bedeutsam, daß eine Sonde für jeden atomaren Bauteil der Gerüststruktur existiert. Weiterhin hat die Mehrheit der austauschbaren Kationen in Zeolithen NMR-aktive Kerne: Fe, Rh, Ag, Cd, Tm, Yb, Pt, Hg, Tl, Pb (alle mit Spin 1/2) und Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Cs, Ba, La (alle Quadrupolkerne). Einige dieser Elemente können auch in die Gerüststruktur eingebaut werden.

Im Falle von Quadrupolkernen mit halbzahligem Spin wie ^{27}Al kann eine bessere spektrale Auflösung durch Probenrotation um Winkel ungleich $54^\circ 44'$ erreicht werden, falls die Quadrupoleffekte die dominierende Wechselwirkung sind^[93]. Erfolgreich wurde diese Technik bei den ^{27}Al -Spektren von Cordierit, der aus seinem glasigen Vorläufer kristallisierte, und von manchen Mineralien, in denen die Quadrupoleffekte sehr viel größer als in den Zeolithen sind, angewendet^[45, 93].

Stereochemische Fragen werden vielleicht allein schon durch die Anwendung von MAS-NMR-Techniken an dem betreffenden Kern zu klären sein. Zusätzlich besitzen viele der Gastmoleküle und Reaktanden, welche sich innerhalb der Hohlräume und Kanäle eines Zeoliths befinden oder an seinen aktiven Zentren gebunden sind, für NMR-Spektroskopie zugängliche Kerne, insbesondere ^{13}C , ^1H , ^{2}H , ^{14}N , ^{15}N und ^{31}P . Die Aussichten, einige bis jetzt im Dunkeln liegende Aspekte der Strukturchemie von Zeolithen zu erhellen, sind daher gut, besonders wenn man bedenkt, daß die ^{13}C -NMR-Untersuchungen von ziemlich beweglichen organischen Gastmolekülen in Aluminosilicaten schon nützliche Information gebracht haben. Zwei in diesem Zusammenhang relevante Untersuchungen sind jene von *Derouane* et al.^[95], die die Umsetzung von Methanol zu Benzin an ZSM-5 in einer simulierten in-situ-Studie verfolgten, und unsere eigene^[96] an in Schichtsilicaten eingelagerten Verbindungen, wobei die Konzentration der eingelagerten Isomere (z. B. Xylol und Ethylbenzol) oder das interlamellare Tautomerengleichgewicht von Acetylaceton quantitativ bestimmt werden konnte.

Mit ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie erwies es sich als möglich, zwei sehr scharfe Signale im Verhältnis 6:4 von relativ unbeweglichem *p*-Xylol in synthetischem Hectorit zu erhalten^[97]. Kombinierte ^1H - und ^2H -MAS-NMR-Spektroskopie sowie ^{13}C -MAS-NMR-Spektroskopie mit und ohne Kreuzpolarisation (CP) sind schon benutzt worden, um die Beschaffenheit und Lage von organischen Basen in ZSM-Zeolithen^[98] und in uncalciniertem Silicalit^[99] zu bestimmen. Inerte Sonden wie N_2 , Xe oder Kr , die ideal geeignet sind, den Umfang der verschiedenen Umgebungen innerhalb der Zeolithe zu erkunden, sind auch in der MAS-NMR-Spektroskopie brauchbar.

Der besondere Vorteil der CP-MAS-NMR-Technik bei der Unterscheidung von Spezies an Oberflächen ist bereits in den Untersuchungen von unbehandeltem und derivatisiertem SiO_2 sowie SiO_2 -Gelen^[100] und ultrastabilisierten Zeolithen^[70] gezeigt worden. Auf diese Weise gelang es, solche Gruppen wie $\text{Si}(\text{OH})_1$, $\text{Si}(\text{OH})_2$ und $\text{Si}(\text{OH})_3$ an inneren Oberflächen von SiO_2 oder Zeolithen zu identifizieren. Durch Einbringen organischer Sondenmoleküle^[101] (die z. B. ^2H , ^{13}C , ^{31}P oder ^{19}F enthalten) an die inneren oder äußeren Oberflächen von Aluminosilicaten kann si-

cherlich aus den entsprechenden MAS-NMR-Untersuchungen sehr viel mehr über die katalytischen Eigenschaften und spezifischen sauren Zentren dieser Stoffe gelernt werden. Die Strukturen einer Reihe neuer, technisch wichtiger Keramiken^[94, 102], die durch Hitzebehandlung aus Zeolith-Vorläufern mit ausgetauschten Kationen hergestellt werden, sind für Multikern-MAS-NMR-Untersuchungen besonders prädestiniert. Der genaue Mechanismus der Desaluminierung der Zeolithe (wobei die Gruppen $\text{Si}(\text{OAl})_4$, $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$ etc. durch SiCl_4 -Dampf mit verschiedenen Geschwindigkeiten entfernt werden) oder der Austausch von Sauerstoff zwischen dem Gerüst und seiner Umgebung unter schonenden Bedingungen können jetzt direkt untersucht werden. Unsere vorläufigen ^{17}O -MAS-NMR-Messungen^[99] zeigen, daß der Sauerstoff in den verknüpften SiO_4^{4-} - und AlO_4^{5-} -Tetraedern der Zeolithe sehr viel labiler ist, als früher vermutet wurde.

Wir danken den Universitäten von Cambridge und Guelph sowie dem B. P. Research Centre, Sunbury, für Unterstützung unserer Arbeiten. C. A. F. dankt auch dem Natural Sciences and Engineering Council of Canada. Vielen Kollegen (die in den Zitaten genannt werden) sind wir für ihre Zusammenarbeit dankbar. Die NMR-Spektren wurden bei der South-Western Ontario High-Field NMR Facility, Leiter Dr. R. E. Lenkinski, aufgenommen.

Eingegangen am 23. Juli 1982 [A 450]
Übersetzt von Dr. Wolf D. Basler, Hamburg

- [1] a) Der Begriff „Porotectosilicate“ ist von *Barrer* vorgeschlagen worden, um jene Klasse Si-reicher kristalliner Stoffe zusammenzufassen, welche sowohl die Zeolithe als auch solche Festkörper enthält, die in ihrer Kristallstruktur den Zeolithen ähnlich, aber nicht zum Ionenaustausch fähig sind. In den sogenannten Tectosilicaten werden die SiO_4 -Tetraeder über alle Ecken zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpft. Vor kurzem wurden neue kristalline mikroporöse Borophosphate (BPO_4) [1b] und Aluminophosphate (AlPO_4) [1c] mit Strukturen gefunden, die denen mancher Zeolithe ähnlich oder sogar gleich sind; da in diesen Stoffen nur wenig oder gar kein Silicium vorkommt, schlagen wir für sie die Sammelbezeichnung „Porotectophosphate“ vor. - b) J. Haber et al., Faraday Society Discussion, Nottingham, September 1981; c) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146.
- [2] M. G. Evans, *Proc. R. Soc. London A134* (1939) 96.
- [3] J. W. McBain: *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, Routledge, London 1932, Kap. 5.
- [4] R. M. Barrer: *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London 1978; *The Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London 1982.
- [5] D. W. Breck: *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York 1974.
- [6] „Zeolite Chemistry and Catalysis“, *ACS Monogr.* 171 (1976).
- [7] „Molecular Sieves - II“, *ACS Symp. Ser.* 40 (1977).
- [8] D. E. W. Vaughan in [22a], S. 294.
- [9] D. Naccache, Y. Ben Taarit, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2175; K. Topchieva in G. K. Boreskov, Kh. M. Minachev: *Applications of Zeolites in Catalysis*, Mir, Moskau 1980.
- [10] J. S. Magee, J. J. Blazek in [6], S. 615; P. A. Jacobs: *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [11] S. M. Csiscery in [6], S. 680; J. A. Rabo in B. Imelik et al.: *Catalysis by Zeolites*, Elsevier, Amsterdam 1980, S. 437; M. L. Poutsma in [6], S. 437.
- [12] C. J. Plank, E. J. Rosinski, W. P. Hawthorne, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 3 (1964) 165; J. Turkevich, *Catal. Rev.* 1 (1967) 1; P. B. Venuto, P. S. Landis, *Adv. Catal.* 18 (1968) 259; H. Heinemann, *Catal. Rev.* 23 (1981) 315.
- [13] a) T. Yashima, N. Yokoi, N. Hara, *Bull. Jpn. Pet. Inst.* 13 (1971) 215; b) M. L. Unland, G. E. Barker in W. R. Moser: *Catalysis of Organic Reactions*, Dekker, New York 1981, S. 51.
- [14] a) R. J. Argauer, G. R. Landolt, US-Pat. 3702886 (1972); b) P. B. Weisz, V. J. Fritelle, R. W. Maatman, E. G. Mower, *J. Catal.* 1 (1962) 307; c) C. D. Chang, A. J. Silvestri, *ibid.* 47 (1977) 249.
- [15] a) S. L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechthaler, P. B. Weisz, *Chemtech* 6 (1976) 86; b) Akronym für Standard Oil Company of New York, die Mobil Company wurde Socony Mobil genannt.

- [16] F. G. Dwyer in W. R. Moser: *Catalysis of Organic Reactions*, Dekker, New York 1981, S. 39.
- [17] a) E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature (London)* 271 (1978) 512; b) G. T. Kokotalo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, *ibid.* 272 (1978) 437.
- [18] P. B. Weisz, *Chemtech* 3 (1973) 498; *Proc. 7th Int. Congr. Catal.*, Tokyo 1980, P1; P. B. Weisz, V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 382.
- [19] W. H. Taylor, *Proc. R. Soc. London A* 145 (1934) 80; W. L. Bragg, *Nature (London)* 125 (1930) 510; W. L. Bragg, C. F. Claringbull: *Crystal Structure of Minerals*, Bell, London 1965; L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- [20] J. V. Smith in [6], Kap. 1.
- [21] a) W. M. Meier, *Z. Kristallogr.* 113 (1960) 430; W. M. Meier, H. Villiger, *ibid.* 129 (1969) 411; W. M. Meier, D. H. Olson: *Atlas of Zeolite Structure Types*, Int. Zeolite Assoc., Juris Druck, Zürich 1978; b) G. T. Kokotalo, J. L. Schlenker, *Adv. X-Ray Anal.* 24 (1981) 49.
- [22] a) "The Properties and Applications of Zeolites", *Spec. Publ. Chem. Soc. London* 33 (1980); b) *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, Naples 1980*, Heyden, London 1980.
- [23] E. Dempsey, G. H. Kühl, D. H. Olson, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 387.
- [24] G. E. Brown, G. V. Gibbs, P. H. Ribbe, *Am. Mineral.* 54 (1969) 1044.
- [25] D. H. Olson, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 2758.
- [26] E. Dempsey in R. M. Barrer: *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., London 1968, S. 293.
- [27] E. Dempsey, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 3660.
- [28] R. J. Mikovsky, J. F. Marshall, *J. Catal.* 44 (1976) 170; 49 (1977) 120; 58 (1979) 489.
- [29] R. Beaumont, D. Barthomeuf, *J. Catal.* 27 (1972) 45.
- [30] H. Kacirek, H. Lechert, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1291.
- [31] E. M. Flanigen in [6], S. 80.
- [32] J. W. Ward in [6], S. 118.
- [33] J. M. Thomas, *Ultramicroscopy* 8 (1982) 13; J. M. Thomas, D. A. Jefferson, *Endeavour, New Ser.* 2 (1978) 127; J. M. Thomas, *New Sci.* 88 (1980) 580; J. M. Thomas, S. Ramdas, G. R. Millward, *ibid.* 96 (1982) 435; J. M. Thomas, D. A. Jefferson, E. S. Crawford, D. J. Smith, *Chem. Scr.* 14 (1978-79) 167; J. M. Thomas, D. A. Jefferson, G. R. Millward, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 7 (1982) 315.
- [34] J. M. Thomas, G. R. Millward, L. A. Bursill, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 300 (1981) 43.
- [35] L. A. Bursill, E. A. Lodge, J. M. Thomas, *Nature (London)* 286 (1980) 111.
- [36] L. A. Bursill, J. M. Thomas, K. J. Rao, *Nature (London)* 289 (1980) 157.
- [37] J. M. Thomas, G. R. Millward, S. Ramdas, L. A. Bursill, M. Audier, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 72 (1981) 346.
- [38] J. M. Thomas, M. Audier, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1221.
- [39] J. M. Thomas, L. A. Bursill, *Angew. Chem.* 92 (1980) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 745.
- [40] L. A. Bursill, L. G. Mallinson, S. R. Elliott, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3004.
- [41] L. A. Bursill, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3007.
- [42] G. R. Millward, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1380; J. M. Thomas, G. R. Millward, S. Ramdas, M. Barlow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* (1983), im Druck.
- [43] A. K. Cheetham, M. M. Eddy, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, *Nature (London)* 299 (1982) 24.
- [44] a) A. K. Cheetham, C. A. Fyfe, J. V. Smith, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 823; b) R. A. Young, P. E. Mackie, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 17; c) A. K. Cheetham, M. M. Eddy, J. M. Thomas, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 23.
- [45] E. R. Andrew, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1 (1981) 195; M. Mehring "High Resolution NMR Spectroscopy in Solids" in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld: *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. II Springer-Verlag, New York 1976.
- [46] R. G. Griffin, *Anal. Chem.* 49 (1977) 951A; R. K. Harris, K. J. Packer, *Eur. Spectrosc. News* 21 (1978) 37; F. P. Miknis, V. J. Bartuska, G. E. Maciel, *Am. Lab.* (Nov. 1979) 19; C. S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 201; J. R. Lyerla, C. S. Yannoni, C. A. Fyfe, *ibid.* 15 (1982) 208; R. Wasylshen, C. A. Fyfe, *Annu. Rev. NMR Spectrosc.*, im Druck.
- [47] J. Schaefer, E. O. Stejskal, *Top. Carbon-13 NMR Spectrosc.* 3 (1979) 283; W. W. Fleming, C. A. Fyfe, R. D. Kendrick, J. R. Lyerla, H. Vanni, C. S. Yannoni in "Polymer Characterization by ESR and NMR", *ACS Symp. Ser.* 142 (1980) 193; J. R. Lyerla, *Contemp. Top. Polym. Sci.* 3 (1979) 143.
- [48] J. Schaefer, E. O. Stejskal, M. D. Sefcik, R. A. McKay, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 299 (1981) 475; A. N. Garroway, D. L. Van der Hart, W. L. Earl, *ibid.* A 299 (1981) 609; G. E. Balimann, C. J. Broomebridge, R. K. Harris, K. J. Packer, B. J. Say, S. F. Tanner, *ibid.* A 299 (1981) 643; S. J. Opella, J. G. Hexem, M. H. Frey, T. A. Cross, *ibid.* A 299 (1981) 665.
- [49] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature (London)* 182 (1958) 1659.
- [50] I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959) 285.
- [51] A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *Chem. Phys. Lett.* 15 (1972) 273.
- [52] J. Schaefer, E. O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1031.
- [53] C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. S. Hartman, R. E. Lenkinski, J. H. O'Brien, E. R. Beane, M. A. R. Smith, *J. Magn. Reson.* 47 (1982) 168.
- [54] E. R. Andrew, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 8 (1971) 1; J. W. Beams, *J. Appl. Phys.* 8 (1937) 795.
- [55] G. Engelhardt, D. Kunath, A. Samoson, M. Tarmak, M. Mägi, E. Lippmaa, Workshop on Adsorption of Hydrocarbons in Zeolites, Berlin-Adlershof, 19.-22. November 1979.
- [56] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4889; G. Engelhardt, M. Mägi, E. Lippmaa, *Abstr. 2nd Workshop Zeolites, Eberswalde* 1982, Vol. 2, S. 1.
- [57] J. M. Thomas, J. Klinowski, C. A. Fyfe, J. S. Hartman, L. A. Bursill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 678.
- [58] S. Ramdas, J. M. Thomas, J. Klinowski, C. A. Fyfe, J. S. Hartman, *Nature (London)* 292 (1981) 228.
- [59] J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe, J. S. Hartman, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2590.
- [60] G. Engelhardt, U. Lohse, E. Lippmaa, M. Tarmak, M. Mägi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 482 (1981) 49.
- [61] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4992.
- [62] C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. S. Hartman, J. Klinowski, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1247.
- [63] G. Engelhardt, E. Lippmaa, M. Mägi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 712.
- [64] J. Klinowski, J. M. Thomas, M. Audier, S. Vasudevan, C. A. Fyfe, J. S. Hartman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 570.
- [65] M. T. Melchior, D. E. W. Vaughan, A. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4859.
- [66] I. E. Maxwell, W. A. van Erp, G. R. Hays, T. Couperus, R. Huis, A. D. H. Clague, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 523.
- [67] J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, *Nature (London)* 296 (1982) 533.
- [68] D. Freude, H.-J. Behrens, *Cryst. Res. Tech.* 16 (1981) K36; D. Müller, W. Gessner, H.-J. Behrens, G. Scheler, *Chem. Phys. Lett.* 79 (1981) 59.
- [69] C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. Klinowski, J. M. Thomas, S. Ramdas, *Nature (London)* 296 (1982) 530.
- [70] G. Engelhardt, U. Lohse, A. Samoson, M. Mägi, M. Tarmak, E. Lippmaa, *Zeolites* 2 (1982) 59.
- [71] J. M. Thomas, C. A. Fyfe, S. Ramdas, J. Klinowski, G. C. Gobbi, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3061; J. Klinowski et al., *Abstr. 2nd Workshop Zeolites, Eberswalde* 1982, Vol. 2, Suppl.
- [72] J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. S. Hartman, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 63.
- [73] a) J. M. Thomas, S. Ramdas, G. R. Millward, J. Klinowski, M. Audier, J. Gonzalez-Calbet, C. A. Fyfe, *J. Solid State Chem.* 45 (1983) 368; b) J. M. Thomas, J. Gonzalez-Calbet, C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, M. F. Nicol, *Geophys. Res. Lett.* 10 (1983) 91; c) J. Klinowski, M. W. Anderson, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, in Druck.
- [74] a) J. Klinowski, S. Ramdas, J. M. Thomas, C. A. Fyfe, J. S. Hartman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 78 (1982) 1025; b) J. M. Thomas, J. Klinowski, C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, S. Ramdas, M. W. Anderson, in "Infrared Chemistry", ACS, im Druck.
- [75] M. T. Melchior, D. E. W. Vaughan, A. J. Jacobson, R. H. Jarman, *Nature (London)*, im Druck.
- [76] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* 39 (1954) 92.
- [77] a) G. H. Kühl, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 3261; b) A. W. Peters, *J. Phys. Chem.* 87 (1983), im Druck; c) R. J. Mikovsky, *Zeolites* 3 (1983), im Druck.
- [78] a) R. M. Barrer, R. G. Jenkins, G. Peeters in [7], S. 258; b) D. W. Breck, G. W. Skeels in [7], S. 271; c) G. W. Skeels, W. H. Flank, *Abstr. Div. Petrol. Chem. ACS Meeting, Las Vegas* 1981, 519; d) J. Schertzer, *J. Catal.* 54 (1978) 285.
- [79] a) H. K. Beyer, I. Belenykaja in B. Imelik et al.: *Catalysis by Zeolites*, Elsevier, Amsterdam 1980, S. 203; b) M. W. Anderson, Certificate of Postgraduate Studies Thesis, University of Cambridge, Juni 1982; c) M. Daubrée, *C. R. Acad. Sci.* 34 (1854) 135; d) L. Troost, P. Hautefeuille, *ibid.* 75 (1872) 1819.
- [80] J. M. Thomas, M. Audier, J. Gonzalez-Calbet, J. Klinowski, S. Ramdas, C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, *Abstr. Div. Petrol. Chem. ACS Meeting, Las Vegas* 1981, 531.
- [81] a) J. Klinowski, J. M. Thomas, M. W. Anderson, C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, *Zeolites* 3 (1983) 5; b) J. M. Thomas, J. Klinowski, M. W. Anderson, M. Barlow, unveröffentlicht; c) C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, unveröffentlicht.
- [82] C. D. Chang, US-Pat. 4273753 (1981).
- [83] C. V. McDaniel, P. K. Maher in R. M. Barrer: *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., London 1968, S. 186.
- [84] C. V. McDaniel, P. K. Maher in [6], S. 285.

- [85] R. W. Grose, E. M. Flanigen, US-Pat. 4061724 (1977).
 [86] V. Gramlich, W. M. Meier, *Z. Kristallogr.* 133 (1971) 134.
 [87] J. J. Pluth, J. V. Smith, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 741.
 [88] a) L. A. Bursill, E. A. Lodge, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2409; b) L. A. Bursill, E. A. Lodge, J. M. Thomas, *Nature (London)* 291 (1981) 265.
 [89] J. B. Nagy, J.-P. Gilson, E. G. Derouane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1129.
 [90] T. Rayment, J. M. Thomas, *Zeolites* 3 (1983) 2.
 [91] a) G. T. Kerr, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1537; b) D. E. W. Vaughan, A. J. Jacobson, unveröffentlicht; c) R. H. Jarman, unveröffentlicht.
 [92] G. R. Millward, J. M. Thomas, S. Ramdas, M. Barlow, *Proc. 6th Int. Conf. Zeolites, Reno 1983*, im Druck.
 [93] E. Oldfield, S. Schramm, M. D. Meadows, K. A. Smith, R. A. Kinsey, J. Ackerman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 919.
 [94] C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. Klinowski, A. Putnis, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, im Druck.
 [95] E. G. Derouane, J. B. Nagy, P. Dejaive, J. H. C. van Hoof, B. P. Spekman, J. C. Vedrine, C. Naccache, *J. Catal.* 53 (1978) 40.
 [96] C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. R. Lyerla, *Angew. Chem.* 93 (1981) 104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 96.
 [97] C. A. Fyfe, J. M. Thomas, unveröffentlicht.
 [98] G. Boxhoorn, R. A. van Santen, W. A. van Erp, G. R. Hays, R. Huis, A. D. H. Clague, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 264; G. R. Hays, A. D. H. Clague, R. Huis, G. van der Velden, *Appl. Surf. Sci.* 10 (1982) 247; J. B. Nagy, Z. Gabelica, E. G. Derouane, *Zeolites* 3 (1983) 43.
 [99] G. C. Gobbi, C. A. Fyfe, J. Klinowski, M. Barlow, J. M. Thomas, unveröffentlicht.
 [100] G. E. Maciel, D. W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7607; S. J. Mann, R. J. P. Williams, G. C. Gobbi, C. A. Fyfe, G. W. Kennedy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, im Druck.
 [101] D. Freude, T. Fröhlich, H. Pfeiffer, G. Scheeler, *Abstr. 2nd Workshop Zeolites, Eberswalde 1982*, Vol. 2, S. 9; V. Bosáček, D. Freude, T. Fröhlich, H. Pfeiffer, H. Schmiedel, *J. Colloid Interface Sci.* 85 (1982) 502.
 [102] D. W. Breck in [2 a], S. 391; J. M. Thomas, J. Klinowski, P. A. Wright, R. Roy, *Angew. Chem.* 95 (1983) und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983), im Druck.

Struktur und Evolution des Atmungsferments Cytochrom-c-Oxidase

Von Bernhard Kadenbach*

Zum Andenken an Otto Warburgs 100. Geburtstag

Vor ca. 50 Jahren erhielt *Otto Warburg* für seine grundlegenden Arbeiten über das „Atmungsferment“ den Nobelpreis. Doch erst gegen Ende der fünfziger Jahre gelang die Isolierung dieses komplizierten Membranenzymes, das für Atmung und Energiegewinnung der meisten Lebewesen auf der Erde unentbehrlich ist. Seitdem wurden intensive Untersuchungen durchgeführt, um den Mechanismus der Sauerstoffreduktion zu Wasser und die daran gekoppelte Protonentranslokation über die Membran, die zur ATP-Synthese dient, zu verstehen. Die Erkenntnisse sind bisher allerdings unbefriedigend, nicht zuletzt deshalb, weil die vier Schwermetall-Redoxzentren an Proteine gebunden sind, deren Struktur zu erforschen erst in jüngster Zeit begonnen wurde. Dabei entdeckte man, daß Cytochrom-c-Oxidase aus Bakterien nur zwei oder drei, der tierische Enzymkomplex dagegen dreizehn Protein-Untereinheiten enthält. In diesem Beitrag werden die möglichen Funktionen der einzelnen Protein-Untereinheiten erörtert; am Beispiel der Cytochrom-c-Oxidase wird gezeigt, daß die biochemische Evolution eine Zunahme an regulatorischer Kapazität mit sich bringt.

1. Historischer Überblick

Die katalytische Wirkung von Eisen bei der zellulären Atmung wurde von *Otto Warburg* 1924 erstmals nachgewiesen. Er fand, daß dieser Prozeß mit einem Wertigkeitswechsel des Metallions verbunden ist: Fe^{3+} wird durch organische Substanz zu Fe^{2+} reduziert, das durch molekularen Sauerstoff zu Fe^{3+} reoxidiert wird^[1]. 1926 entdeckte *Warburg*, daß Blausäure und Kohlenmonoxid die zelluläre Atmung hemmen, und daß die CO-Hemmung durch Licht wieder aufgehoben werden kann. Damit war es ihm möglich, das Wirkungsspektrum des Atmungsferments aufzunehmen; es stimmte weitgehend mit dem von anderen Eisenporphyrinen wie Hämoglobin und den von *Keilin* 1925 entdeckten Cytochromen^[2] überein, enthielt jedoch langwellige Absorptionen; diese verursachten die grüne Farbe der Häminkomponente^[3]. Bis dahin kannte man nur rote

Hämme. *Otto Warburg* erhielt für diese Arbeiten 1931 den Nobelpreis für Medizin und Physiologie.

Das von *Warburg* an intakten Hefezellen gemessene Wirkungsspektrum des Atmungsferments^[3] stimmt erstaunlich gut mit dem Differenzspektrum der isolierten, grünen Cytochrom-c-Oxidase überein^[4].

Zwischen *Warburg* und *Keilin* entstand eine Auseinandersetzung über die Frage, ob die von *Keilin* beschriebenen Cytochrome a, b und c^[2], eine Wiederentdeckung der von *McMunn* 1886 mit einem Handspektroskop erstmals beobachteten Histo- oder Myohämatine^[5,6], direkt an der Oxidation der Atmungssubstrate durch molekularen Sauerstoff beteiligt sind^[7]. Die Kontroverse wurde 1939 durch *Keilins* Entdeckung, daß Cytochrom a aus zwei Komponenten besteht, beendet; eine, Cytochrom a₃ oder Cytochrom-Oxidase genannt, reagiert mit CO und HCN und hat das gleiche Spektrum wie *Warburgs* „sauerstoffübertragendes Ferment“^[8,9].

Nachdem Methoden zur Isolierung der Cytochrom-c-Oxidase in den fünfziger Jahren entwickelt worden waren, konnten die molekularen Eigenschaften des Enzyms im

[*] Prof. Dr. B. Kadenbach

Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg