

RÖNTGENDIFFRAKTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN DES EINBAUS VON SILBERIONEN IN ZEOLITHE DES Y-TYPS

Von

K. VARGA und I. KIRICSI

Lehrstuhl für Angewandte Chemie der Attila-József-Universität, Szeged

und

GY. ARGAY

Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie
der Wissenschaften, Budapest

(Eingegangen am 21. März 1979)

Es wurden AgNaY Zeolithproben von verschiedenen Ag-Gehalten durch Ionenaustausch hergestellt, und auf Grund der Röntgendiffraktogramme dieser Proben wurden die von den Ag^+ -Ionen eingenommenen Positionen *bzw.* die Reihenfolge der Besetzung der gegebenen Ionenpositionen mit der Strukturfaktoranalyse bestimmt. Die von Verfassern ausgearbeiteten Rechenprogramm ist für die Auswertung der Röntgendiffraktogramme jedes Zeolithes des Faujasite-Typs geeignet.

Einleitung

Die katalytischen Eigenschaften der Zeolithe werden entscheidend durch Art und Menge der darin befindlichen Kationen beeinflußt. Von großer Wichtigkeit sind deshalb einerseits die Untersuchung des Ionenaustauschvermögens, andererseits die Analyse der Verteilung *bzw.* Anordnung der darin befindlichen Kationen. Was die erste Frage betrifft, so ist heute schon sehr viel über die Bedingungen des Austauschs einwertiger Kationen bekannt, und auch der Austausch der sich wesentlich komplizierter verhaltenden mehrwertigen Kationen ist zu kontrollieren und zu steuern. Man kann sagen, daß das Ionenaustauschvermögen im wesentlichen als geklärt angesehen werden kann [1].

Der zweite Problembereich, die Frage der Anordnung (der in der Elementarzelle eingenommenen Positionen) der Kationen ist in vielen Fällen noch nicht geklärt, und in vielen Teilfragen weichen die Meinungen der einzelnen Autoren voneinander ab. Verhältnismäßig wenig Kenntnisse haben wir über die sich in den eine komplizierte Struktur aufweisenden Faujasiten abspielenden Ionenaustauschprozesse. Darüber wird auch heute noch gearbeitet, siehe z. B. [2]. In Tab. I sind die früheren Ergebnisse über die Anordnung von durch Ionenaustausch in Y-Zeolith eingebrachten Kationen zusammengefaßt.

Zur Bestimmung der Positionen der sich in der Kristallstruktur der Zeolithe *bzw.* in den Hohlräumen des Zeolithgitters befindlichen austauschbaren Kationen ist die röntgendiffraktometrische Methode am geeignetsten. Die am Einkristall aufge-

Tabelle I

Verteilung der Kationen in der Elementarzelle von Zeolithen des Y-Typs

Kationenpositionen		Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Cu ⁺⁺	Ni ⁺⁺
symbol	anzahl	[3]	[4]	[3]	[5]	[6]
S _I	16	7,5	12	16	3,4	12
S _{I'}	32	19,5	14,2	10,7	10,4	1,1
S _{II'}	32	—	—	—	—	—
S _{II}	32	30	30	28,3	21 Na	21 Na

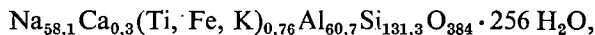
nommenen Diffraktogramme liefern verhältnismäßig viele und genaue Informationen. Die Zeolithe des Y-Typs sind jedoch mikrokristallin, und nur in Ausnahmefällen lassen sich solche Einkristalle erhalten, deren Ausmaße für Röntgeneinkristalluntersuchungen ausreichend sind. Somit kommt bei der röntgendiffraktometrischen Untersuchung von Zeolithen der Pulver-aufnahme-Technik eine besonders große Bedeutung zu [7, 8].

In der vorliegenden Arbeit haben wir den Versuch unternommen, auf Grund der Pulverdiffraktogramme von Zeolithen des Y-Typs mit verschiedenen Ionenaustauschgraden durch Strukturanalyse die Reihenfolge des Einbaus von Kationen und den Besetzungsgrad der Ionenpositionen zu bestimmen.

Wir haben den Eintausch von Silberionen untersucht. Die Wahl dieses Ions ist durch mehrere Umstände gerechtfertigt: alle Kationen des NaY sind durch das einwertige Ag⁺-Ion austauschbar und der Austausch verläuft mit ausreichender Geschwindigkeit. Der Eintausch von Ag⁺-Ionen ist auch hinsichtlich der röntgendiffraktometrischen Untersuchung vorteilhaft, da der atomare Streufaktor verhältnismäßig groß ist.

Herstellung der AgNaY-Proben

Bei der Herstellung der Zeolithe mit verschiedenen Silbergehalten wurde von einem aus der Sowjetunion stammenden NaY-Zeolith ausgegangen, der von L. I. Piguzova (Inst. Neft. Prom., Moskau) synthetisiert wurde. Aus röntgenmikroanalytischen und röntgenfluoreszenzspektroskopischen Daten wurde die Zusammensetzung der Elementarzelle zu



berechnet.

Der Austausch der Na⁺-Ionen des Ausgangszeoliths gegen Ag⁺-Ionen wurde nach BEYER [9] auf folgende Weise ausgeführt: je 10 g NaY-Zeolith wurden einen Tag mit 1000 ml einer 0,1 N, 0,05 N, 0,02 N, 0,08 N bzw. 0,003 N AgNO₃-Lösung äquilibriert. Die Proben wurden danach durch ein Glasfilter filtriert und mit dest. Wasser bis zur Ag⁺-Ionenfreiheit gewaschen, durch Durchsaugen von Luft getrocknet und bis zur Verwendung im Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt. Die Silberkonzentration der Filtrate wurde nach der klassischen Volhard-Methode bestimmt und daraus der Gleichgewichts-Silbergehalt der Zeolithproben berechnet. Es wurden die in Tab. II angeführten AgNaY-Zeolithe erhalten. Mit diesen Proben wurden die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ausgeführt.

Tabelle II
Silbergehalt der Zeolithproben

Probennummer	mval Ag ⁺ /g hydratisierter Zeolith	Ag ⁺ pro Elementarzelle	Ionenaustauschgrad
1	0,0	0,0	0,0
2	0,267	4,66	7,7
3	0,714	12,5	20,5
4	1,59	27,7	46,7
5	2,73	47,6	78,5
6	3,10	54,1	89,1

Aufnahme der Röntgendiffraktogramme

Die Diffraktogramme der Zeolithproben wurden mit einem Phillips-Pulverdiffraktometer im Bereich $2\theta = 3^\circ - 54^\circ$ bei einer Registriergeschwindigkeit von $1^\circ/\text{min}$ aufgenommen. Die Breite (Divergenz) des Strahlenbündels betrug 1° . Die Untersuchungen wurden mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ausgeführt ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) [10].

Die aufgenommenen Diffraktogramme zeigten etwa 40 Reflexionen, aus denen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Parameter der kubischen Elementarzelle berechnet wurden. Es wurde festgestellt, daß der Austausch gegen Silberionen keine Veränderungen der Elementarzellengröße zur Folge hat, die für die in Tab. II. angeführten sechs Zeolithproben erhaltenen Werte streuten um den Wert $a = 24,681 \text{ \AA}$.

Zur Bestimmung der Positionen der eingebauten Silberionen wurde die Intensität der einzelnen Reflexionen durch graphische Integration bestimmt. Diejenigen Reflexionen, denen eindeutig nur ein einziger Gitterebenen-Index zuzuordnen war, sind in Tab. III angeführt, wo die Werte I_{rel} die mit 1000 multiplizierten, auf I_{III} bezogenen gemessenen Intensitäten I_{hkl} bedeuten.

Berechnung der Struktur Faktoren

Die Strukturfaktor-Analyse wurde gemäß der für Pulveraufnahmen gültigen Gleichung

$$I \sim L_p P A_s |F|^2$$

ausgeführt, in der

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} : \text{der trigonometrische Faktor,}$$

P : die Multiplizität,
 A_s : der Absorptionsfaktor,
 F : der Strukturfaktor,
 \sim : das Proportionalitätszeichen
sind.

Tabelle III
Intensitäten und Strukturaktoren der gemessenen Reflexionen

h	k	l	θ	Probe 1		Probe 2		Probe 3		Probe 4		Probe 5		Probe 6	
				I_{rel}	F_{gem}	I_{rel}	F_{gem}	I_{rel}	F_{gem}	I_{rel}	F_{gem}	I_{rel}	F_{gem}	I_{rel}	F_{gem}
1	1	1	3,125	1000	431	1000	431	1000	431	1000	431	1000	431	1000	431
2	2	0	5,10	189	250	258	293	129	207	97	179	58	139	21	83
3	1	1	5,925	88	140	211	218	234	229	119	163	56	112	15	58
3	3	1	7,83	220	295	282	335	190	275	137	233	91	190	33	114
4	4	0	10,18	136	430	158	458	55	273	32	208	0	0	0	0
6	2	0	11,40	46	199	78	259	65	237	51	209	33	168	11	97
5	3	3	11,825	253	485	358	577	280	510	396	607	577	733	236	468
4	4	4	12,50	13	202	10	177	0	0	0	0	20	250	10	177
6	4	2	13,51	161	315	293	425	280	415	208	358	160	314	70	207
7	3	3	14,81	41	247	132	444	77	339	50	273	30	212	24	189
8	4	0	16,22	58	325	165	548	197	599	245	668	258	685	131	488
6	6	4	17,05	66	366	114	481	106	464	106	464	91	430	29	242
9	3	1	17,33	45	217	97	319	86	300	99	322	102	327	47	222

Die Bestimmung des Absorptionsfaktors ist ziemlich umständlich, aber sein Wert ändert sich unter den gegebenen Bedingungen praktisch nicht. Diese Größe wurde deshalb — als konstanter Proportionalitätsfaktor — bei den Berechnungen nicht berücksichtigt. Die Werte für Lp und P wurden dem 1. und 2. Band der International Tables entnommen [11]. Die Werte der gemessenen (relativen) Strukturaktoren konnten damit auf Grund der Gleichung

$$F_{gem} = 10^3 \sqrt{\frac{I_{rel}}{LpP}}$$

erhalten werden (s. Tab. III).

Die zu den einzelnen Kristallgitterebenen gehörenden Strukturaktoren sind auf Grund der Fourier-Analyse nach der Gleichung

$$|F_{hkl}|^2 = \left(\sum_{n=1}^N f_n A_n \right)^2 + \left(\sum_{n=1}^N f_n B_n \right)^2$$

zu berechnen;

- f_n : Streukoeffizienten der einzelnen Atome,
 A_n, B_n : trigonometrische Strukturaktoren,
 N : Anzahl der Atome in der Elementarzelle.

Die Streukoeffizienten sind auf Grund des Zusammenhangs

$$f_n = f_n^0 \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

zu berechnen. Der Temperaturkoeffizient b ist nicht streng konstant. In erster Näherung ist er zwar als konstant zu betrachten ($b=5$), aber im Rechenprogramm tritt er als Veränderliche auf.

Die Werte für f_n^0 wurden den International Tables entnommen [12]. Die Streukoeffizienten für die Silber-, Natrium- und Sauerstoffatome waren direkt in Abhängigkeit von θ angegeben, die Werte für die T-Atome wurden entsprechend dem Si/Al-Verhältnis aus den Streukoeffizienten von Silicium und Aluminium durch Interpolation erhalten.

Die trigonometrischen Strukturaktoren sind Funktionen der (h, k, l) Indizes und daneben auch der die Position der einzelnen Atomarten bestimmenden (x_n, y_n, z_n) — kurz: (x, y, z) — Koordinaten. Im Falle der für die Struktur der Zeolithes des Faujasit-Typs charakteristischen Raumgruppe $Fd3m$ gilt:

$$A_n = 8 \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} \cdot \cos^2 2\pi \frac{k+l}{4} \cdot G \quad \text{und} \quad B_n = 0,$$

wobei G die trigonometrische Funktion von (x, y, z) und (h, k, l) bedeutet [13].

Rechenprogramm

Unter Verwendung der voranstehend angegebenen Beziehungen der Strukturfaktor-Berechnung wurde ein Lösungsalgorithmus und ein entsprechendes FORTRAN-Rechenprogramm aufgestellt. Die Berechnungen wurden mit dem Computer CDC 3300 ausgeführt.

Im INPUT-Teil wurden nach der Eingabe der Zahl der Reflexionen R und der Atomarten M bzw. der Atome N die (hkl) -Indizes für $r=1, \dots, R$ und die Streukoeffizienten ($m=1, \dots, M$) eingegeben, und anschließend noch die Bezeichnung der Atompositionen für $n=1, \dots, N$, die laufende Nummer der Streu-

Tabelle IV

Die in der Elementarzelle von Zeolithen des Faujasit-Typs vorliegenden Atome und Positionen

Laufende Nummer	Bezeichnung des Atoms bzw. der Position	Zahl der Positionen in der Elementarzelle	Ortskoordinaten [8]		
			x	y	z
1	T Si, Al	192	0,0380	0,3050	0,1244
2	01	192	0,0000	-0,1040	0,1040
3	02	192	0,0020	-0,1410	0,0020
4	03	192	0,0780	-0,0360	0,0780
5	04	192	0,0720	0,3250	0,0720
6	OW1 H ₂ O	96	0,0190	-0,2310	0,2690
7	OW2 H ₂ O	96	0,0420	-0,2080	0,3320
8	Na1	96	0,0000	0,0000	0,0000
9	Na2	32	0,0710	0,0710	0,0710
10	Na3	32	0,2120	0,2120	0,2120
11	Ag1 = S _I	16	0,0000	0,0000	0,0000
12	Ag2 = S _{I'}	32	0,0710	0,0710	0,0710
13	Ag3 = S _{II}	32	0,2120	0,2120	0,2120
14	Ag4 = S _{II''}	32	0,2460	0,2460	0,2460
15	Ag5 = S _{II'}	32	0,1770	0,1770	0,1770

Tabelle V
Berechnete Strukturfaktoren

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_{Gitter}	F_{Wasser}	F_{Na}	F_{NaY}	F_{Ag^1}	F_{Ag^2}	F_{Ag^3}	F_{Ag^4}	F_{Ag^5}
1	1	1	-2117	654	-419	-1882	-374	-927	-511	-56	-865
1	2	0	1236	77	-277	1036	0	-903	-314	-3	-940
3	1	1	802	-545	-56	199	372	-392	-18	-18	-615
3	3	1	-1307	-321	79	1548	370	525	537	92	75
4	2	0	-1447	515	286	645	737	66	492	1460	100
6	4	0	455	156	-260	351	0	-514	-670	-11	-444
5	3	3	-1357	-294	15	-1636	368	-712	416	-17	737
4	4	4	-386	412	220	246	736	-14	283	1450	-26
6	4	2	-885	-22	-61	-969	0	109	-387	-11	115
7	3	3	-635	133	224	-278	-369	731	660	238	-330
8	4	0	786	280	162	1229	740	285	-284	1443	333
6	6	4	-795	-19	-170	-985	0	63	-841	-33	55
9	3	1	390	-161	319	548	371	544	546	129	487

koeffizienten und die (x, y, z) -Ortskoordinaten. Die für die Berechnungen benutzten Daten sind in Tab. IV angegeben.

Die *Strukturfaktor-Matrix* hat die Ausmaße $N \times R$. Die Elemente bedeuten die der Reflexion der laufenden Nummer r zuzuschreibenden Strukturfaktorbeiträge des in der n -ten Position, also auf den (x_n, y_n, z_n) -Plätzen befindlichen Atoms. Die Berechnung erfolgt in einem Doppelzyklus: innerhalb des Zyklus $r=1, \dots, R$ wird die Operation $F_n = f_n A_n$ auf Grund der voranstehend angegebenen Zusammenhänge ($B \equiv 0$) für jeden festgelegten (hkl) -Index und $n=1, \dots, N$ ausgeführt. Das Programm bewahrt die Strukturfaktor-Matrix auf.

In Tab. V sind die die Grundlage für die Modellierung darstellenden Strukturfaktoren zusammengefaßt. Das Rechenprogramm speichert selbstverständlich die Strukturfaktoren F_n für jede Atomart und jede Position gesondert, aber der Übersichtlichkeit wegen wurden die Beiträge der T -Atome und der verschiedenen Gittersauerstoffatome in F_{Gitter} , die Beiträge der Sauerstoffatome der Wassermoleküle in F_{Wasser} und die Beiträge der in drei verschiedenen Positionen vorliegenden Na-Ionen in F_{Na} zusammengefaßt. Die Summe aller dieser Beiträge enthält F_{NaY} .

Die Modellierung des Austauschs der Silberionen erfolgte so, daß bei gleichzeitiger Verminderung des Besetzungsgrades der Na-Positionen damit äquivalente Mengen von Ag^+ -Ionen auf die 5 potentiellen Positionen durch Erhöhung der Besetzungsgrade „gebracht“ werden. So werden nach der Berechnung der Strukturfaktor-Matrix auf einer einzigen Karte N Besetzungsgrade eingegeben, und das Programm berechnet für jede Reflexion den Strukturfaktor $F_{\text{ger}} = \sum F_n$. Diejenige Besetzungsgrade-Kombination wird als real akzeptiert, bei der die Werte F_{gem} und F_{ger} für jede gemessene Reflexion praktisch gleich sind.

Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Abb. 1 illustriert die Ergebnisse und zugleich auch das Verfahren. Die ersten Kolonnen repräsentieren die gemessenen Strukturaktoren, die zweiten bzw. dritten Kolonnen (einfach schraffiert) die Strukturaktoren eines gelungenen bzw. offensichtlich schlechten Modells. Die Höhe der mittleren (unschraffierten) Kolonnen folgt gut der Höhe der aus den Meßdaten berechneten (doppelt schraffierten) Kolonnen, nur bei der (733)-Reflexion ist eine geringe Abweichung festzustellen. Die Höhe der dritten Säule weicht dagegen in vier Fällen — bei den Reflexionen (220), (311), (440) und (444) — deutlich von den gemessenen Werten ab und ist auch bei den Reflexionen (840) und (664) zu beanstanden.

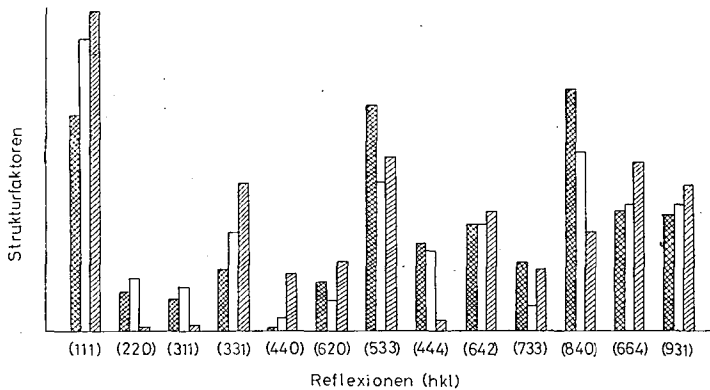


Abb. 1. Der Vergleich der gemessenen Strukturaktoren (doppelt schraffierte Kolonnen) mit der berechneten Strukturaktoren eines gelungenen (einfach schraffierte Kolonnen) bzw. offensichtlich schlechten (unschraffierte Kolonnen) Modells

Dieses herausgegriffene Beispiel zeigt, daß die Silberionen bei vollständigem Austausch alle 16 S_I -Positionen der Elementarzelle des Faujasits einnehmen. Die Ergebnisse der Modellisierung der übrigen Proben führten zu der Schlußfolgerung, daß die S_I -Positionen schon bei geringeren Austauschgraden besetzt werden. Die Silberionen nehmen sogar — unabhängig vom Silbergehalt — S_I -Positionen ein, solange das prinzipiell möglich ist, und erst danach werden die weniger bevorzugten S_{II} - bzw. S_{III} -Positionen besetzt. Diese Tendenz stellt sich auch bei dem Vergleich der in Abb. 2 dargestellten Meßergebnisse und der in Tab. V angegebenen gemessenen Strukturaktoren heraus.

Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß die (840)-Reflexion in Abhängigkeit vom Silbergehalt anfangs stark, danach langsamer ansteigt und schließlich abnimmt, was in Übereinstimmung mit den Werten der Tabelle ist: der berechnete Wert F_{NaY} ist eine große positive Zahl, und wenn der zunächst ebenfalls große Wert F_{Ag1} hinzukommt, so ist eine größere Erhöhung zu erwarten, später dagegen — wenn der kleinere, positive Wert von F_{Ag2} hinzukommt — eine geringere Erhöhung. Schließlich ist auch die Abnahme verständlich, da F_{Ag3} negativ ist. Die (533)-

Reflexion nimmt anfangs — die Meßunsicherheiten in Betracht gezogen — nicht zu, da F_{Ag1} eine kleine positive und F_{NaY} eine große negative Zahl ist, später aber nimmt sie stark zu, da F_{Ag2} ebenfalls eine große negative Zahl ist. Am Ende schließlich fällt die Kurve ab, da F_{Ag3} positiv ist.

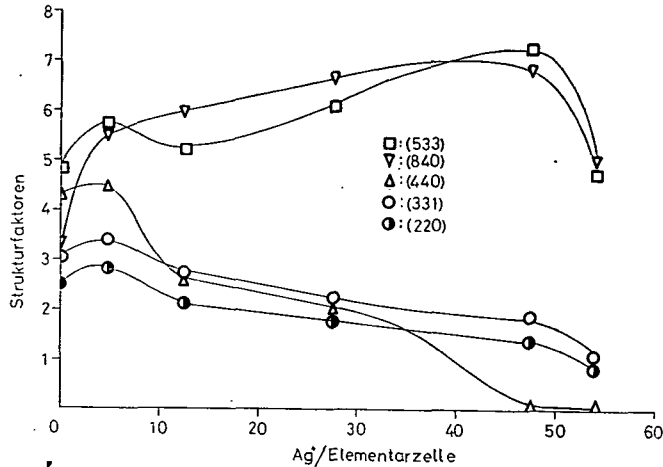


Abb. 2. Die Abhängigkeit der aus den Meßdaten berechneten Strukturfaktoren vom Ag^+ -Gehalt des Zeolithes

Die Abnahme der Reflexionen (220) und (331) mit steigendem Silbergehalt sind auf ähnliche Weise erklärbar. Was das Verhalten der (440)-Reflexion betrifft, so ist die Abnahme verständlich, da F_{NaY} negativ und alle F_{Ag} positiv sind, aber daneben ist auch der einen geringen Anstieg aufweisende mittlere Teil der Kurze zu erklären, da F_{Ag2} ein sehr kleiner Wert ist.

Diese qualitativen Erwägungen können noch verfeinert werden, wenn auch die Strukturfaktoren der im Verlaufe des Austauschs eliminierten Na-Ionen berücksichtigt werden. Die geringeren Anomalien dagegen lassen sich auf die Unsicherheit der Positionen des stets zugegenen Wassers zurückführen.

Die Modellierung kann nach der Berechnung der vollständigen Strukturfaktor-Matrix sehr schnell, also in großer Zahl ausgeführt werden, nur eine vernünftige Vorgabe der Besetzungsgrade der Ionen-positionen ist erforderlich. Unserer Meinung nach sind röntgendiffraktometrische Untersuchungen von entsprechend vorbereitetem Versuchsmaterial (Zeolithproben) geeignet, mit Hilfe gut durchdachter Modellierungsreihen auf zahlreiche solche ungeklärte Fragen Antwort zu geben, die bei der Untersuchung der Ionenaustauscheigenschaften von Zeolithen, insbesondere hinsichtlich der von den Ionen eingenommenen Positionen, auftauchen.

Literatur

- [1] Breck, D. W.: Zeolite Molecular Sieves John Wiley, New York.
- [2] Costenoble, M. L., W. J. Mortier, J. B. Uytterhoeven: J.C.S. Faraday I., 74, 466 (1978).
- [3] Eulenberger, G. R., D. P., Schomaker, J. G. Keil.: J. Phys. Chem., 71, 1812 (1967).
- [4] Uytterhoeven, J. B.: J. Phys. Chem., 76, 650 (1972).

- [5] *Gallezot, P., B. Imelik*: C. R. Acad. Sci. Ser. C, **272**, 261 (1971).
[6] *Gallezot, P., B. Imelik*: J. Catal., **26**, 481 (1972).
[7] *Gallezot, P., Y. Ben Taarit, B. Imelik*: J. Catal. **26**, 295 (1972).
[8] *Fichtner-Schmittler, H.*: Proc. of 8th Hung. Diffr. Conf., 1976, Tihany, p. 66.
[9] *Beyer, H. K., P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven*: J.C.S. Faraday I., **42**, 647 (1976).
[10] *Kálmán, A.*: Mérés és automatika, **8**, 215, 322 (1960); **11**, 41, 80 (1963).
[11] International Tables for X-ray Crystallography The Kynoch Press, Birmingham,
Band I, S 32—33 (1952);
Band II, S 268 (1959).
[12] loc. cit. [11], Band IV. S 71 (1974).
[13] loc. cit. [11], Band I. S 519 (1952).

ИЗУЧЕНИЕ РЕНТГЕНО-ДИФРАКЦИОННЫМ МЕТОДОМ ВНЕДРЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА В ЦЕОЛИТЫ ТИПА У.

К. Варга, И. Киричи и Дь. Аргаи

Авторы приготовили образцы AgNaY цеолитов с различным содержанием серебра и на основании рентгено-дифрактограм с применением структурно-факторного анализа установили места и очередность внедрения ионов Ag^+ . Разработанная авторами программа для ЭВМ пригодна для расчета дифрактограм любых фаузитного типа цеолитов.