

Eine Methode zur Identifizierung von Gitter-Leerstellen in Zeolithen

Citation for published version (APA):

Kraushaar, B., Haan, de, J. W., Ven, van de, L. J. M., & Hooff, van, J. H. C. (1988). Eine Methode zur Identifizierung von Gitter-Leerstellen in Zeolithen. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 564(1), 72-80. <https://doi.org/10.1002/zaac.19885640109>

DOI:

[10.1002/zaac.19885640109](https://doi.org/10.1002/zaac.19885640109)

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1988

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Eine Methode zur Identifizierung von Gitter-Leerstellen in Zeolithen

B. KRAUSHAAR, J. W. DE HAAN, L. J. M. VAN DE VEN und J. H. C. VAN HOOFF*

Eindhoven (Niederlande), Institut für Anorganische Chemie und Katalyse und Institut für Instrumentelle Analyse der Technischen Universität Eindhoven

Inhaltsübersicht. Am Beispiel der Zeolithe ZSM-5 und Y wird gezeigt, wie man Gitter-Leerstellen in Zeolithen identifizieren kann. Terminale Hydroxylgruppen, die auch Gitter-Leerstellen umgeben, werden dabei mit Trimethylchlorsilan (TCS) silyliert und die Produkte mit ^{29}Si -(CP)-MAS-NMR untersucht. Die Anwesenheit von Gitter-Leerstellen wird angezeigt durch die Bildung von Silylierungsprodukten mit drei oder vier Siloxybindungen, die durch Insertion des TCS zwischen drei beziehungsweise vier terminalen Hydroxylgruppen im Zeolithgitter unter sehr milden Reaktionsbedingungen entstehen.

A Method for the Identification of T-Atom Vacancies in the Lattices of Zeolites

Abstract. Silanol groups in the lattices of zeolites can be silylated with trimethylchlorosilane and the products can be characterized by means of ^{29}Si (CP) MAS NMR. T-atom vacancies are indicated by the formation of silylation products with three or four siloxy-linkages under mild reaction conditions as this requires the presence of three or four silanol groups in favourable geometrical arrangements.

1. Einleitung

Terminale Hydroxylgruppen beziehungsweise Silanolgruppen in Zeolithen kann man mit Hilfe der Infrarotspektroskopie im OH-Streckschwingungsbereich und mit der Protonen- Kernresonanzspektroskopie mit Probenrotation um den magischen Winkel (^1H -MAS-NMR) direkt nachweisen. Im Falle von Zeolith ZSM-5 wurde von verschiedenen Autoren gezeigt, daß neben den Silanolgruppen an der Außenoberfläche der Kristalle noch weitere Silanolgruppen in Defektstellen anwesend sein müssen [1, 2]. Vielfach wurde angenommen, daß diese Defekte aus Paaren von Silanolgruppen, also offenen und hydratierten Siloxy-Bindungen, bestehen [3–5].

Auch in dealuminierten Faujasithen vom Typ Y wurden vielfach interne Silanolgruppen nachgewiesen. Insbesondere bei Dealuminierungen mit komplexierenden Reagentien (EDTA), Mineralsäure oder Wasserdampf, bei denen von außen keine Siliciumatome zugeführt werden, wurde die Bildung von Gitter-Leerstellen postuliert [6–9]. Bei der Dealuminierung mit Wasserdampf werden die Leerstellen allerdings rasch mit Siliciumatomen aus dem Zeolithgitter aufgefüllt, wobei größere Hohlräume (Mesoporen) entstehen können [10–12]. Bei der De-

aluminierung mit Siliciumtetrachlorid tritt eine direkte Substitution des Gitteraluminiums durch Siliciumatome aus dem Chlorid auf. Gitter-Leerstellen können jedoch auch hier entstehen, weil beim Waschen der Produkte infolge der Hydrolyse von Aluminiumchlorid-Rückständen eine saure Lösung entsteht, die das Herauslösen von Gitteraluminium bewirken kann [13].

Die anfangs genannten spektroskopischen Methoden, IR und ^1H -MAS-NMR, ermöglichen zwar einen Nachweis der Silanolgruppen in Zeolithen, geben aber keinen direkten Aufschluß über deren räumliche Anordnung im Gitter. Die hier vorgestellte Methode ist eine Kombination aus chemischer Modifizierung und Produktanalyse mittels ^{29}Si -(CP)-MAS-NMR (CP = Kreuz-Polarisation). Silanolgruppen, die Gitter-Leerstellen umgeben, haben — im Gegensatz zu Brønsted-Hydroxylgruppen — eine so günstige räumliche Anordnung, daß Silylierungsreagentien wie Trimethylchlorsilan (TCS) dort unter sehr milden Reaktionsbedingungen angreifen und unter schrittweiser Abspaltung aller Liganden vollständig insertiert werden können. Diese Reaktionsschritte können mittels ^{29}Si -(CP)-MAS-NMR verfolgt werden. Die vorgestellte Methode bietet somit eine Möglichkeit zur Identifizierung von Gitter-Leerstellen in Zeolithen. Eine sorgfältige Analyse der ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren erlaubt zusätzlich eine Differenzierung zwischen Gitter-Leerstellen die isoliert sind und solchen, die Bestandteil größerer Defektstellen sind.

2. Experimente

Die Synthese und Modifizierung von Silikalith (ZSM-5 mit $\text{Si}/\text{Al} > 4000$) sowie die Charakterisierung mittels ^{29}Si -(CP)-MAS-NMR wurde bereits beschrieben [14].

Für die Experimente mit Faujasith wurde NaY (AKZOchemie Ketjen Catalysts, Niederlande) mit 56 Aluminium Atomen per Einheitszelle verwendet. Nach der Überführung in die Ammoniumform (5facher Ionenaustausch mit 1,5 N NH_4NO_3 -Lösung bei Raumtemperatur) wurde der Faujasith mit Wasserdampf nach einer Methode von MCDANIEL u. Mitarb. [15] dealuminiert. Die Reaktion mit SiCl_4 wurde nach einer leicht abgewandelten Methode von BEYER u. Mitarb. [13, 16] durchgeführt. Die Anzahl der Al-Atome im Gitter wurde mittels IR-Spektroskopie im Gerüstschwingungsbereich unter Zuhilfenahme der Korrelationen von FLANIGEN u. Mitarb. [17] ermittelt.

Die Dealuminierung mit Mineralsäure (Säure-Extraktion) erfolgte durch dreimaliges Behandeln mit 0,032 N HCl-Lösung (100 ml/g Zeolith) bei Raumtemperatur. Entsprechend der naßchemischen Analyse enthält das Produkt nur noch 52,6 Al Atome per Einheitszelle.

Die Silylierungsreaktionen und Analysen mittels ^{29}Si -(CP)-MAS-NMR wurden ausgeführt wie bei Silikalith [14], allerdings mit 40 μl TCS auf 500 mg Zeolith.

Röntgendiffraktometrische Messungen ergaben, daß die Silylierungen die Kristallinität der Proben in keiner Weise beeinträchtigen. Bei Raumtemperatur sind die silylierten Zeolithe an Luft monatelang stabil. Erst bei erhöhter Temperatur können die Methylgruppen oxydiert werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Reaktionsverlauf der Silylierung

Die Silylierung von Kieselgelen ist eine bekannte Methode zur Modifizierung von chromatographischen Trägerphasen. Auch monofunktionale Reagentien wie Trimethylchlorsilan (TCS) können dabei in Folgereaktionen Produkte mit mehr als einer Siloxybindung zur Kieselgel-Oberfläche ergeben [18].

Tabelle 1 Produkte der Reaktion von TCS mit Silanolgruppen

Reaktionsschritt	Produkt	δ [ppm] rel. zu TMS ^{b)}
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{HO-Si}\equiv\text{a)} \xrightarrow{-\text{HCl}} (\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}\equiv$	Trimethylsiloxysilan, Primärprodukt	+12
$+ \text{HO-Si}\equiv\text{a)} \xrightarrow{-\text{CH}_4} (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O-Si}\equiv)_2$	Dimethyldisiloxysilan, Sekundärprodukt	etwa -18
$+ \text{HO-Si}\equiv\text{a)} \xrightarrow{-\text{CH}_4} (\text{CH}_3)\text{Si}(\text{O-Si}\equiv)_3$	Methyltrisiloxysilan, Tertiärprodukt	etwa -66
$+ \text{HO-Si}\equiv\text{a)} \xrightarrow{-\text{CH}_4} \text{Si}(\text{O-Si}\equiv)_4$	Si(4Si)-Struktureinheit, Quarternärprodukt	<-104 ^{c)}

a) Silanolgruppe stammend vom Kieselgel bzw. Zeolith.

b) Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf das fettgedruckte Si-Atom.

c) Dieser Wert ist abhängig von der Struktur und vom Si/Al-Verhältnis des silylierten Materials.

In Tab. 1 sind die möglichen Reaktionsschritte zusammen mit den charakteristischen chemischen Verschiebungen der Produkte angegeben. Im ersten Reaktionsschritt reagiert TCS mit Silanolgruppen unter Abspaltung von HCl, wobei als Primärprodukte Trimethylsiloxysilane gebildet werden. Die Folgereaktionen unter Abspaltung von Methan können ablaufen, wenn sich in günstigen Abständen zu den Methylgruppen weitere Silanolgruppen befinden. Je günstiger die räumliche Anordnung der benachbarten Hydroxylgruppen ist, desto milder können die Reaktionsbedingungen sein um die Bildung von Folgeprodukten noch zu gewährleisten. Dabei ist die Entstehung von Tertiärprodukten (Methyltrisiloxysilane) und Quarternärprodukten (nach Abspaltung aller Methylgruppen) besonders aufschlußreich, weil dafür jeweils drei beziehungsweise vier benachbarte Hydroxylgruppen anwesend sein müssen. Während Silylierungsprodukte mit Methylgruppen auch noch in sehr kleinen Konzentrationen durch Anwendung der Kreuzpolarisation nachgewiesen werden können, ist dies bei Quarternärprodukten schwieriger, da sie zum Signal der Si(4Si) Struktureinheit [19] beitragen. Bei Kieselgelen ist die flächige Anordnung der Silanolgruppen so ungünstig, daß nennenswerte Mengen Methyltrisiloxysilane erst bei Reaktionstemperaturen oberhalb 773 K entstehen [18].

3.2. Gitter-Leerstellen in Silikalith

Spektrum A in Abb. 1 ist das ²⁹Si-(CP)-MAS-NMR-Spektrum von templatfreiem Silikalith. Neben dem Signal der Si(4Si) Struktureinheiten bei -113 ppm ist deutlich die Resonanz der Si(3Si, 10H) Struktureinheiten, also der Silanolgruppen, bei -103 ppm zu sehen. Spektrum B wurde von demselben Material nach der Reaktion mit TCS bei 573 K aufgenommen. Es weist zusätzlich zwei intensive Signale bei etwa -18 ppm und bei etwa -66 ppm auf, die zu Sekundär- und

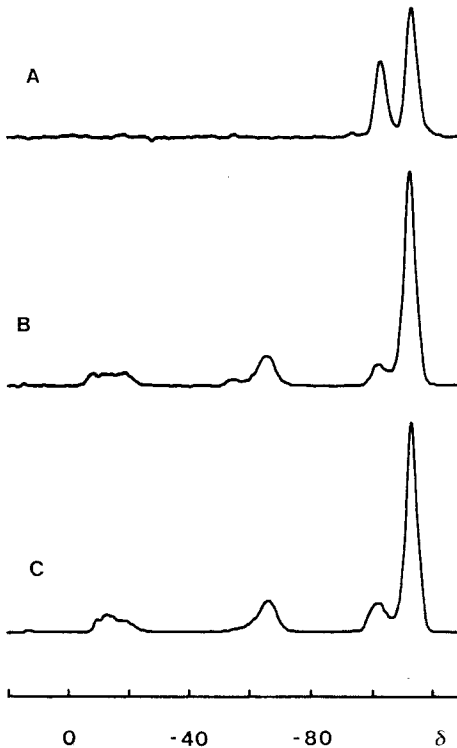


Abb. 1 ^{29}Si -(CP)-MAS-NMR-Spektren von Zeolith ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 4000$).

(A) vor der Reaktion mit TCS, (B) nach der Reaktion (16 h bei 573 K) mit TCS, (C) nach der anschließenden Reaktion mit Kalium-*t*.Butylat; δ -Werte in ppm relativ zu TMS.

Tertiärprodukten gehören. Für eine detaillierte Diskussion der Struktur dieser Signale sei auf [14] verwiesen. Das sehr schwache Signal bei +12 ppm stammt von den Primärprodukten (Trimethylsiloxysilanen). Alle diese Silylierungsprodukte können sowohl an der Außenoberfläche der Zeolithkristalle als auch an internen Defektstellen entstanden sein. In einer früheren Studie haben wir bereits gezeigt, daß man im Falle von ZSM-5 selektiv die Silylierungsprodukte an der Außenoberfläche mit Kalium-*t*.Butylat zerstören kann, weil der nukleophile Angriff der Butylationen auf Siliciumatome in Methylsiloxygruppen innerhalb des Porensystems sterisch gehindert ist [14]. Spektrum C in Abb. 1 wurde von dem silylierten Silikalith nach der Reaktion mit *t*.Butylat aufgenommen. Der Vergleich mit Spektrum B zeigt deutlich, daß der größte Teil der Silylierungsprodukte von der starken Base nicht angegriffen wurde und somit innerhalb des Porensystems gebildet wurde. Die Entstehung von Methyltrisiloxysilanen (Tertiärprodukten) innerhalb des Zeolithgitters weist darauf hin, daß zumindest ein bedeutender Teil der internen Silanolgruppen in Silikalith nicht paarweise, sondern in größeren Gruppen vorkommt, die zu Gitter-Leerstellen gehören.

3.3. Gitter-Leerstellen in dealuminiertem Zeolith Y

Die Säure-Extraktion von Zeolith Y bewirkte eine Abnahme der Al-Atome von 56 auf 52,6 pro Einheitszelle. Man geht davon aus, daß dadurch isolierte Gitter-Leerstellen entstehen, die sich unter den Bedingungen der Säurebehandlung noch nicht zu größeren Defektstellen zusammenschließen können [6, 7]. Abb. 2 zeigt eine Serie von ^{29}Si -(CP)-MAS-NMR-Spektren von Zeolith Y, der nach der Säure-Extraktion unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit TCS silyliert wurde. Mit zunehmender Reaktionstemperatur entstehen mehr Folgeprodukte aus den primär gebildeten Trimethylsiloxysilanen bis schließlich die TCS-Moleküle unter Abspaltung aller Methylgruppen komplett in das Zeolithgitter eingebaut werden.

Der Vergleich der Spektren A2 und C2, die ohne Kreuz-Polarisation aufgenommen wurden, zeigt deutlich, daß dabei erwartungsgemäß die Signalintensität der Si(4Si) Struktureinheit bei -107 ppm gegenüber den Signalintensitäten der Si(nSi) Struktureinheiten mit $n = 0, 1, 2$ und 3 [19] zunimmt. Wie BEIN u. Mitarb.

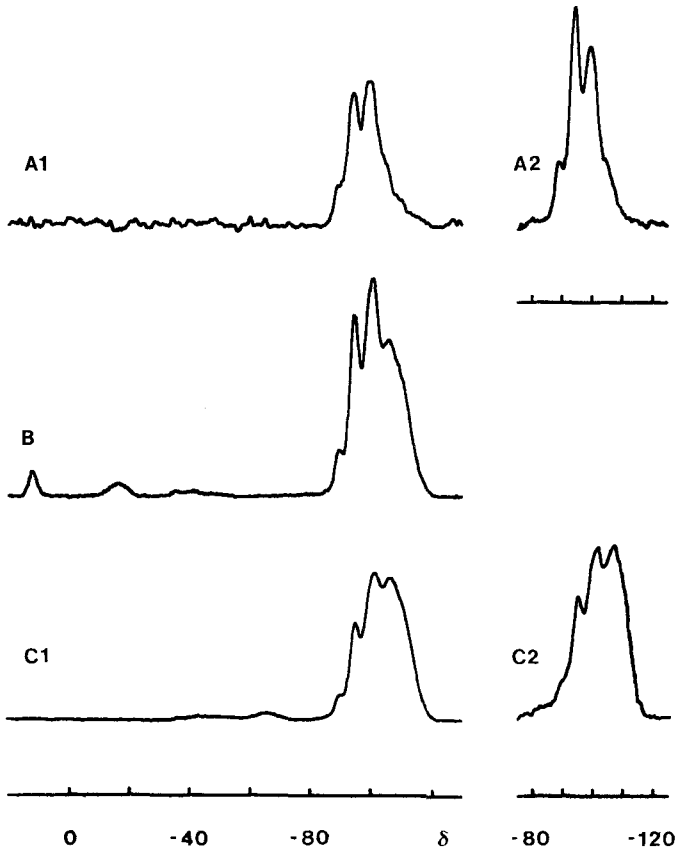


Abb. 2 ^{29}Si -(CP)-MAS-NMR-Spektren von Zeolith Y nach Säure-Extraktion, (A1) mit CP, vor der Reaktion mit TCS, (A2) wie A1 ohne CP, (B) mit CP, nach der Reaktion (16 h bei 473 K) mit TCS, (C1) mit CP, nach der Reaktion (16 h bei 573 K) mit TCS, (C2) wie C1 ohne CP; δ -Werte in ppm relativ zu TMS.

berichten, kann auch an den Brønsted-Hydroxylgruppen in HY eine Reaktion mit TCS unter Bildung von Primärprodukten erfolgen [20]. Die Bildung von Quarternärprodukten an Brønsted-Hydroxylgruppen ist allerdings sehr unwahrscheinlich, da bei dem vorliegenden Si/Al-Verhältnis und unter Berücksichtigung der Löwenstein-Regel der räumliche Abstand zwischen den Brønsted-Hydroxylgruppen zu groß ist. Auch müßten die Signale der Methylsiloxysilane im Falle einer Bindung zu Aluminiumatomen um etwa 5 bis 7 ppm nach niedrigerem Feld verschoben sein. Ein Vergleich der Spektren von silyliertem Silikalith und silyliertem Faujasith zeigt aber, daß dies nicht der Fall ist. Primärprodukte, die an Brønsted-Hydroxylgruppen entstanden sind, werden wahrscheinlich bei höherer Temperatur unter Einwirkung von HCl wieder abgespalten um sich an den Silanolgruppen der Gitter-Leerstellen unter Ausbildung von bis zu 4 Siloxybindungen und der irreversiblen Eliminierung von Methan zu stabilisieren.

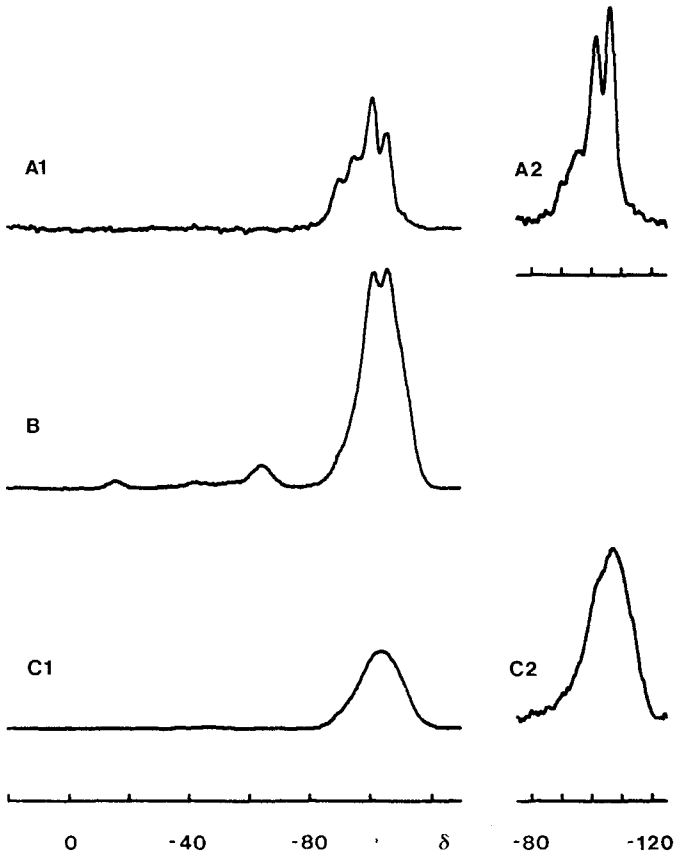


Abb. 3 ^{29}Si -(CP)-MAS-NMR-Spektren von Zeolith Y nach hydrothermischer Dealuminierung. (A1) mit CP, vor der Reaktion mit TCS, (A2) wie A1 ohne CP, (B) mit CP, nach der Reaktion (1 h bei 573 K) mit TCS, (C1) mit CP, nach der Reaktion (16 h bei 573 K) mit TCS, (C2) wie C1 ohne CP; δ -Werte in ppm relativ zu TMS.

An Faujasithen, die mit Wasserdampf dealuminiert wurden, konnte vielfach gezeigt werden, daß während der Reaktion rasch eine Substitution von Si—O—Al-Bindungen durch Si—O—Si-Bindungen erfolgt und gleichzeitig im Gitter größere Hohlräume entstehen [10–12]. Isolierte Gitter-Leerstellen sind also unter diesen Dealuminierungsbedingungen nicht stabil. Abb. 3 zeigt die ^{29}Si -(CP)-MAS-NMR-Spektren von Y mit etwa 50 Al-Atomen per Einheitszelle, der nach der Dealuminierung mit Wasserdampf silyliert wurde. Auch hier kann die Bildung von Tertiärprodukten und die komplette Insertion von TCS in das Gitter unter relativ milden Silylierungsbedingungen erreicht werden. Die Spektren A2 und C2 in Abb. 3 zeigen aber, daß nach der vollständigen Insertion von TCS die Signalgruppe der Siliciumatome im Zeolithgitter jede Struktur verloren hat. Die Si(nSi) Struktureinheiten (mit $n = 0, 1, 2, 3, 4$) sind nicht mehr unterscheidbar. Wenn durch Dealuminierung isolierte Gitter-Leerstellen entstehen, so ergibt sich bei der vollständigen Insertion von TCS nur jeweils genau eine Möglichkeit, wie das Siliciumatom in das Gitter eingebaut wird. Das Siliciumatom kommt auf einen Original-Gitterplatz, und die spektrale Auflösung der Si(nSi) Struktureinheit wird nicht beeinträchtigt oder nimmt eher noch zu. Sind aber wie im vorliegenden hydrothermisch dealuminierten Zeolithen die Gitter-Leerstellen nicht isoliert sondern Bestandteil größerer Defekte, so kann der Einbau von Siliciumatomen in unterschiedlichster Weise erfolgen. Es entstehen Struktureinheiten mit abweichenden Bindungswinkeln und -abständen, die zu einer Verbreiterung der NMR-Signale beitragen. Die Identifizierung von isolierten Gitter-Leerstellen allein durch den Nachweis von Tertiärprodukten nach der Silylierung ist also problematisch. Vielmehr muß die Silylierung bis zum vollständigen Einbau des TCS in das Zeolithgitter beobachtet werden. Wenn die Si(nSi) Struktureinheiten im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum dann gut aufgelöst sind, ist mittels einer Gaußschen Kurvendekonvolution aus den Intensitäten der Si(nSi) Signale die Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses ableitbar [19]. Unter der Voraussetzung, daß alle isolierten Gitter-Leerstellen durch Siliciumatome aus dem Silan aufgefüllt werden, kann auf diese Weise deren Anzahl quantitativ bestimmt werden.

In Abb. 4 sind die ^{29}Si -(CP)-MAS-NMR-Spektren eines Faujasithes zu sehen, der mit SiCl_4 dealuminiert wurde (etwa 18 Al pro Einheitszelle). Bei der Silylierung können Tertiärprodukte (Signal bei -66 ppm in Spektrum B) und Quarternärprodukte (Beitrag zum Signal bei -107 ppm in den Spektren C1 und C2) entstehen. Die Bildung von Quarternärprodukten ist hier begleitet von einer Verminderung der Halbwertsbreite der Signale, also mit einer Verbesserung der spektralen Auflösung, wie aus dem Vergleich der Spektren A2 und C2 zu ersehen ist. Daraus schließen wir, daß dieser Zeolith isolierte Gitter-Leerstellen enthält. Produkte, die wir unter den gleichen Bedingungen aus der Ammoniumform und nicht aus der Natriumform hergestellt haben, enthalten weniger Gitter-Leerstellen. Die Ursache ist wahrscheinlich, daß bei der Verwendung von NH_4Y das freie Aluminiumchlorid entsteht, daß aus den Hohlräumen des Zeolithes leichter sublimieren kann als das Natriumtetrachloroaluminat, das bei der De-

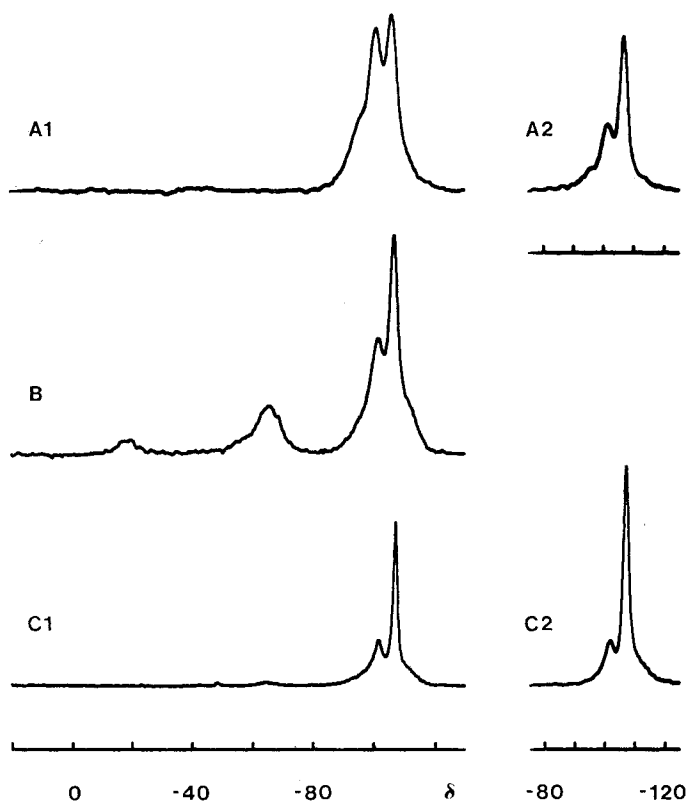


Abb. 4 ^{29}Si -(CP)-MAS-NMR-Spektren von Zeolith Y nach Dealuminierung mit SiCl_4 . (A1) mit CP, vor der Reaktion mit TCS, (A2) wie A1 ohne CP, (B) mit CP, nach der Reaktion (16 h bei 473 K) mit TCS, (C1) mit CP, nach der Reaktion (16 h bei 573 K) mit TCS, (C2) wie C1 ohne CP; δ -Werte in ppm relativ zu TMS.

aluminierung von NaY entsteht. Dies bestätigt die Vermutungen von BEYER u. Mitarb., der die Hydrolyse von NaAlCl_4 -Rückständen für einen zusätzlichen Dealuminierungseffekt verantwortlich macht [13].

Die hier diskutierten Beispiele zeigen, daß die Kombination aus Derivatisierung mit Trimethylchlorsilan und ^{29}Si -(CP)-MAS-NMR eine geeignete Methode zur Charakterisierung von Silanolgruppen und insbesondere zur Identifizierung von Gitter-Leerstellen ist. Wie die Untersuchung vieler anderer Proben ergab, beeinträchtigt nicht das Si/Al-Verhältnis, sondern die Kristallinität des Zeolithen die Interpretierbarkeit der NMR-Spektren. Das ^{29}Si -NMR-Signal von amorphem Siliciumdioxid, das bei Dealuminierungsreaktionen entstehen kann, liegt bei etwa -114 ppm und kann zu einer Verbreiterung des $\text{Si}(4\text{Si})$ Signals des Zeolithen beitragen. Die Derivatisierung ist prinzipiell auch an anderen Zeolithen und mit anderen Silanen durchführbar mit der Einschränkung, daß das Silan in die Poren des Zeolithes passen muß.

Die Autoren danken L. W. GEVERS für die Silylierung etlicher Proben und Prof. Dr. T. BEIN für die Überlassung eines Publikationsvordruckes [20].

Literatur

- [1] HUNGER, M.; FREUDE, D.; FRÖHLICH, T.; PFEIFER, H.; SCHWIEGER, W.: *Zeolites* **7** (1987) 108.
- [2] CHESTER, A. W.; CHU, Y. F.; DESSAU, R. M.; KERR, G. T.; KRESGE, C. T.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 289.
- [3] NAGY, J. B.; GABELICA, Z.; DEROUANE, E. G.; JACOBS, P. A.: *Chem. Lett.* **1982**, 2003.
- [4] BOXHOORN, G.; KORTBEEK, A. G. T. G.; HAYS, G. R.; ALMA, N. C. M.: *Zeolites* **4** (1984) 15.
- [5] DESSAU, R. M.; SCHMITT, K. D.; KERR, G. T.; WOOLERY, G. L.; ALEMANY, L. B.: *J. Catal.* **104** (1987) 484.
- [6] BARBER, R. M.; MAKKI, M. B.: *Can. J. Chem.* **42** (1964) 1481.
- [7] AKPORIAYE, D.; CHAPPLE, A. P.; CLARK, D. M.; DWYER, J.; ELLIOTT, I. S.; RAWLENCE, D. J.: in *Proceedings of the 7th International Zeolite Conference in Tokyo, Tokyo: Elsevier 1980*, S. 351.
- [8] ENGELHARDT, G.; LOHSE, U.; SAMOSON, A.; MÄGI, M.; TARMAK, M.; LIPPMAA, E.: *Zeolites* **2** (1982) 59.
- [9] FREUDE, D.; HUNGER, M.; PFEIFER, H.; SCHELER, G.; HOFFMANN, J.; SCHMITZ, W.: *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984) 427.
- [10] LOHSE, U.; STACH, H.; THAMM, H.; SCHIRMER, W.; ISIRIKJAN, A. A.; REGENT, N. I.; DUBININ, M. M.: *Z. anorg. allg. Chem.* **460** (1980) 179.
- [11] ZUKAL, A.; PATZELOVA, V.; LOHSE, U.: *Zeolites* **6** (1986) 133.
- [12] PATZELOVÁ, V.; JAEGER, N. J.: *Zeolites* **7** (1987) 240.
- [13] BEYER, H. K.; BELENYKAJA, I.; HANGE, F.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **81** (1985) 2889.
- [14] KRAUSHAAR, B.; VAN DE VEN, L. J. M.; DE HAAN, J. W.; VAN HOOFF, J. H. C.: in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam: Elsevier Science Publishers 1988, Bd. 37, S. 167.
- [15] MCDANIEL, C. V.; MAHER, P. K.: in *Molecular Sieves*, Soc. of Chemical Industry, London: 1968, S. 186.
- [16] BEYER, H. K.; BELENYKAJA, I.: in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam: Elsevier Science Publishers 1980, Bd. 5, S. 203.
- [17] FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A.: in *Molecular Sieve Zeolites*, *Adv. Chem. Series* **101** (1971) 201.
- [18] RUTTEN, G.; VAN DE VEN, A.; DE HAAN, J. W.; VAN DE VEN, L. J. M.; RIJKS, J.: *J. High Res. Chrom., Chrom. Commun.* **7** (1984) 607.
- [19] ENGELHARDT, G.; LOHSE, U.; LIPPMAA, E.; TARMAK, M.; MÄGI, M.: *Z. anorg. allg. Chem.* **482** (1981) 49.
- [20] BEIN, T.; CARVER, R. R.; FARLEE, R. D.; STUCKY, G. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4546.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1988.

Anschr. d. Verf.: Dr. B. KRAUSHAAR und Prof. Dr. J. H. C. VAN HOOFF, Laboratory of Inorganic Chemistry and Catalysis, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

Dr. J. W. DE HAAN und L. J. M. VAN DE VEN, Laboratory of Instrumental Analysis, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands