

Kristalline und amorphe Phasen im System der P-Zeolithe mit Gismondin-Gerüst

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Mahboobeh Dashti Ardakani
aus Teheran/ IRAN

Gießen, 2005

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Frau Prof. Dr. B. Albert im Zeitraum von Oktober 2000 bis Dezember 2005 am Fachbereich Chemie der Justus-Liebig Universität Gießen angefertigt.

Dekan:

Prof. Dr. J. Mayer

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. B. Albert

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. M. Fröba

Danksagung

Meiner verehrten Lehrerin Frau Prof. Dr. B. Albert danke ich herzlich für die Überlassung des Themas und die stetige Bereitschaft zur Diskussion anstehender Fragestellungen und Unterstützung bei der Fertigstellung der Arbeit.

Frau Dr. K. Hofmann gilt ebenfalls mein Dank für kritische Anmerkungen und für ihre Hilfe bei der Auswertung und Interpretation der anfallenden Ergebnisse.

Ferner bin ich Herrn Prof. Dr. M. Fröba zu Dank verpflichtet, da er mir in seinem Arbeitskreis die Möglichkeit gegeben hat, den praktischen Teil meiner Arbeit zu Ende zu führen.

Herrn Dr. M. Serafin, Frau Dipl. Chem. Ch. Kapfenberger und Herrn Dipl. Chem. Denis Fofanov danke ich herzlich für die Hilfsbereitschaft.

Bei allen Mitarbeiter der Institute für Anorganische Chemie in Gießen, Bonn und Hamburg, die mir bei der Anfertigung der IR-, FK-NMR-, ICP-OES- sowie der DTA/TG- und XAS-Messungen behilflich waren, möchte ich mich ebenfalls herzlich bedanken.

Für „Ramina“

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Geschichte, Definition und Struktur der Zeolithe	1
1.2	Eigenschaften und Anwendungen	5
1.3	Gismondin und Zeolith P	6
1.4	Amorphisierung von Zeolithen	10
1.5	Synthese und Charakterisierung von Zeolithen	12
1.6	Aufgabestellung und Zielsetzung	13
2	Allgemeiner Teil	15
2.1	Arbeitstechniken und Apparaturen	15
2.1.1	Strategien zur Zeolithsynthese und Amorphisierung	15
2.1.1.1	Autoklaven und Arbeitsgefäße	16
2.1.1.2	Öfen	16
2.1.2	Handhabung luftempfindlicher Substanzen	16
2.1.2.1	Arbeiten an der Schutzgasanlage	16
2.1.2.2	Standardumfüllapparatur	18
2.1.2.3	Handschuhkasten	19
2.2	Analysemethoden	20
2.2.1	Charakterisierung durch klassische Methoden	20
2.2.1.1	Acidimetrische NH_4^+ - Bestimmung nach Kjeldahl	20
2.2.1.2	Bestimmung des Wassergehalts	21
2.2.1.3	Dichtebestimmung	22
2.2.2	Elementaranalyse (ICP-OES)	24
2.2.3	Infrarotspektroskopie	27
2.2.4	Festkörper NMR-Spektroskopie	28
2.2.5	Elektronenenergieverlustspektroskopie	30
2.2.5.1	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	30
2.2.6	Röntgenabsorptionsspektroskopie	33
2.2.7	Röntgenpulverdiffraktometrie	34

2.2.7.1	Prinzip	34
2.2.7.2	Strukturlösung und -verfeinerung aus Pulverdaten	37
2.2.7.3	Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie	42
2.2.8	Thermische Analyse	43
2.2.8.1	Thermogravimetrie	43
2.2.8.2	Differenz Thermoanalyse (DTA)	44
2.2.8.3	Massenspektrometrie	45
3	Spezieller Teil	48
3.1	Einführung	48
3.2	Synthese von P-Zeolithen	48
3.2.1	Synthese von Na-P	48
3.2.2	Ionenaustausch zu Ca-P	49
3.2.3	Ionenaustausch zu Na/NH ₄ -P und NH ₄ -P	49
3.3	Charakterisierung von P-Zeolithen	50
3.3.1	Na-P: Identifizierung mittels Infrarotspektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie und Hochtemperaturverhalten	50
3.3.2	Ca-P: Identifizierung mittels Infrarotspektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie und Hochtemperaturverhalten	53
3.3.3	Na/NH ₄ -P und NH ₄ -P	57
3.3.3.1	Identifizierung und Bestimmung des Gehaltes an Ammonium-Ionen	57
3.3.3.2	Bestimmung des Wassergehaltes	58
3.3.3.3	Hochtemperaturverhalten (DTA/TG-MS)	58
3.3.3.4	Infrarotspektroskopie	62
3.3.3.5	Festkörper-NMR-Spektroskopie	64
3.3.3.6	ICP-OES Untersuchung von NH ₄ -P	68
3.3.3.7	Pulverdiffraktometrie	69

3.3.3.8	Strukturuntersuchungen von NH ₄ -P	71
3.3.3.9	Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von NH ₄ -P bei Tieftemperatur	72
3.3.3.10	Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion	76
3.3.3.11	Temperaturabhängige Diffraktometrie von NH ₄ -P	81
3.3.3.12	Strukturuntersuchungen der Hochtemperaturphase von NH ₄ -P	82
3.3.3.13	Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von NH ₄ -P bei Hochtemperatur	85
3.3.3.14	Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion	88
3.3.3.15	Pulverdiffraktometrie von NH ₄ /Na-P	92
3.3.3.16	Rietveld Verfeinerung von NH ₄ /Na-P	95
3.3.4	Schlussfolgerung	100
3.4	Amorphisierung von P-Zeolithen	102
3.4.1	Wissensstand	102
3.4.2	Dehydratisierung von Na-P	102
3.4.2.1	Thermoanalytische Untersuchung	102
3.4.2.2	Pulverdiffraktometrische Untersuchung	104
3.4.3	Dehydratisierung von Ca-P	107
3.4.3.1	Pulverdiffraktometrische Untersuchung	107
3.4.3.2	Thermoanalytische Untersuchungen	107
3.4.3.3	Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchung von Ca-P	110
3.4.4	Dehydratisierung und Deammonisierung von NH ₄ -P zu H-P	113
3.4.4.1	Charakterisierung von H-P durch Pulverdiffraktometrie	113
3.4.4.2	Thermoanalytische Untersuchung	114
3.4.4.3	Elementaranalyse	115
3.4.4.4	NH ₄ ⁺ - und H ₂ O-Gehalt	115
3.4.5	Dehydratisierung und Deammonisierung von NH ₄ /Na-P	116
3.4.5.1	Charakterisierung von H/Na-P durch	

Pulverdiffraktometrie	116
3.4.6 Spektroskopische Untersuchungen zur Identität amorpher P-Zeolithe	117
3.4.6.1 Infrarotspektroskopie	117
3.4.6.2 Festkörper NMR-Spektroskopie	120
3.4.7 Schlussfolgerung	124
3.5 Weitere untersuchte Zeolith Systeme	126
3.5.1 Fragestellung	126
3.5.2 Synthese	126
3.5.3 Versuche zum Einbau von Bor in Zeolithe	129
3.5.4 Na-Sodalith mit $[B(OH)_4]^-$ Templat	135
3.5.4.1 Einführung	135
3.5.4.2 Identifizierung und Charakterisierung	136
3.5.4.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $Na_8Al_6Si_6O_{24}[B(OH)_4]_2$	144
4 Zusammenfassung und Ausblick	151
5 Literaturverzeichnis	157

1 Einleitung

1.1 Geschichte, Definition und Struktur der Zeolithe

Die Zeolithe sind primär natürlichen Ursprungs. Bereits 1756 berichtete der schwedische Chemiker und Mineraloge Axel Friedrich Cronstedt über die Eigenschaft eines Gesteins, sich beim Erhitzen vor dem Lötrohr ohne Zerfall des Kristallgefüges aufzublähen und das in Hohlräumen gespeicherte Wasser abzugeben (zitiert in [1]). Er bezeichnete diese Silikat-Mineralien dem Griechischen „zein = kochen“ und „lithos = Stein“ entsprechend als Zeolithe. Entstanden sind sie durch hydrothermale Umwandlungen aus vulkanischen Gläsern bzw. aus Tuffhaltigen Ablagerungen [2].

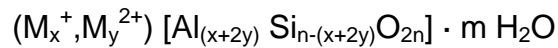
Unter dem Begriff „Zeolithe“ werden kristalline hydratisierte Silicate zusammengefasst, die im Strukturaufbau neben Silicium durch heteroionischen Austausch Aluminium eingelagert haben. Die Aufrechterhaltung der Elektroneutralität wird dabei durch die zusätzlich in der wasserhaltigen Kristallstruktur vorhandenen Alkali- und/oder Erdalkali-Kationen erreicht. Die Zeolithe gehören somit zur Klasse der Alumosilicate. Dabei erfolgt der Aufbau durch eine dreidimensionale Anordnung von SiO_4 - und AlO_4^- -Tetraedern, die durch die Sauerstoff-Atome zu einem locker gepackten Gerüst verbunden sind.

Die erste Kristallstrukturbestimmung eines Zeolithen erfolgte 1930 an Analcim durch Taylor [3]. In der Folge schloss 1930 Hey [4], dass Zeolithe im Allgemeinen Aluminosilicat-Gerüste mit lose gebundenem Alkali- oder Erdalkalimetall-Kationen haben. Wassermoleküle nehmen in den Hohlräumen des Gerüsts Positionen ein. Mit Hilfe der empirischen Formel wies er darauf hin, dass die molaren Verhältnisse $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} = 1$ und $\text{O} : (\text{Si} + \text{Al}) = 2$ sein müssen [5].

Die Primärbaueneinheiten verknüpfen sich über gemeinsame Sauerstoffatome (Brückenatome) zu Tetraedergruppen oder Ringen, die ihrerseits zu einem dreidimensionalen Netz kondensieren können. Die dadurch resultierenden Porengrößen eines solchen Ringes prägen die Eigenschaften eines Zeolithen. So erlaubt ein großer Ring (z. B. Single 12-Ring: S12R) einen Einschluss größerer Moleküle, während ein kleiner S6R z. B. deren Diffusion blockiert. Man nennt dies die „formselektive“

Eigenschaft der Zeolithe [6]. Über die Kristallstrukturen der einzelnen Zeolithe hat Barrer ausführlich berichtet [7]. Danach hängt die Porengröße der Zeolithe außer von den unterschiedlichen Kristallstrukturen auch von den eingebauten Kationen ab.

Die Zeolithe werden auch als Gerüst- oder Tektosilikate bezeichnet. Ihre allgemeine Zusammensetzung entspricht folgender Formel [8]:



In der Abbildung 1.1 ist der SiO_4 - bzw. AlO_4^- - Tetraeder als Primäreinheit eines Zeolithen sowie seine Vernetzung zum Gerüstsilikat dargestellt.

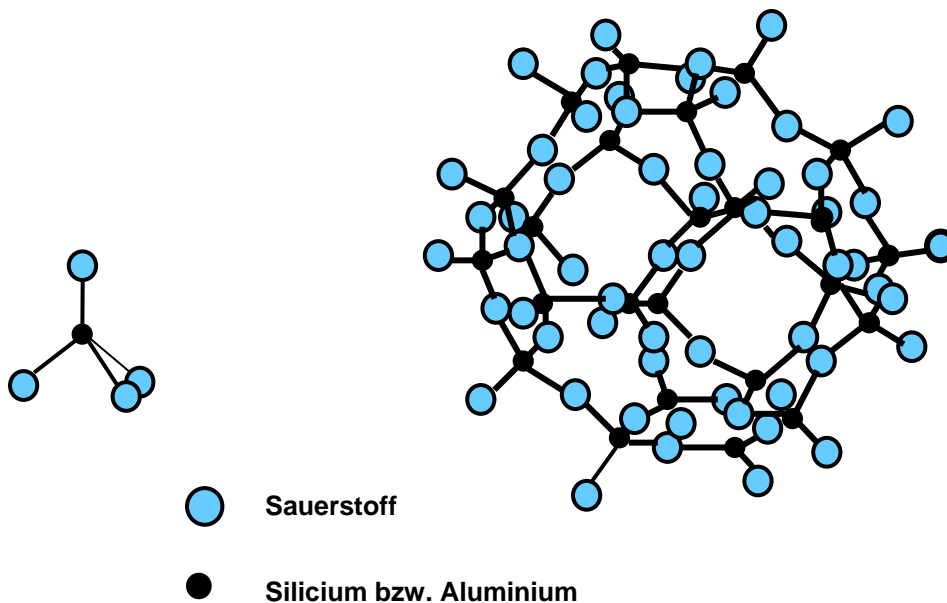


Abb. 1.1: Primärstruktur eines mit Sauerstoff koordiniertem Silicium- bzw. Aluminium-Tetraeders (links) und dessen Vernetzung zur dreidimensionalen Gerüststruktur eines Alumosilikates (rechts) (modifiziert nach [9])

Dabei entsprechen (M^+/M^{2+}) dem austauschbaren Anteil der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle und m der Zahl der adsorbierten Wasser-Moleküle in der Struktur. Das Verhältnis von Si zu Al wird bei den meisten Zeolithen zwischen 1 und 100 angegeben [8]. In der idealisierten Formel entspricht die Anzahl von tetraedrisch gebundenem Al^{3+} der Summe der positiven Ladungen $(x+2y)$ an austauschbaren Kationen. Die theoretische Kationenaustausch-Kapazität (CEC: cation exchange

capacity) ist hauptsächlich eine Funktion der Ladungen der anionischen Struktur, z. B. Grad des Austausches von Si^{4+} durch Al^{3+} . Je größer die Al^{3+} -Substitution ist, desto mehr Kationen werden benötigt, um die elektrische Neutralität beizubehalten und umso größer ist der CEC [10]. Im hydratisierten Zustand des Zeoliths sind diese Kationen frei beweglich und lassen sich daher leicht austauschen. Einige der Zeolithe sind elektrisch leitfähig. Die Leitfähigkeit beruht auf der Beweglichkeit der Kationen innerhalb des Zeolithgerüsts und hängt von der Kationengröße, der Porengröße und sehr stark vom Wassergehalt ab.

Als nächsthöhere Einheit erhält man durch Verknüpfen dieser SiO_4^- und AlO_4^- -Tetraeder die sogenannten sekundären Baueinheiten (SBU: Secondary Building Units) [11]. Man unterscheidet heute 18 verschiedenen Bausteine, die in Abbildung 1.2 zusammengestellt sind. Je nachdem, welche SBUs bevorzugt vorkommen, lassen sich Zeolithe in verschiedene strukturelle Klassen einteilen. Durch unterschiedliche Verknüpfungen der Polyeder lassen sich verschiedene Strukturen aufbauen. Zur Veranschaulichung der Porenstruktur der Zeolithe sind in Abbildung 1.3 die durch Sauerstoffatome gebildeten Poren als Ringe dargestellt. Man unterscheidet engporige Zeolithe (mit Poren aus achteckigen Ringen), mittelporige Zeolithe (mit Poren aus zehneckigen Ringen) und weitporige Zeolithe (mit Poren aus zwölfeckigen Ringen).

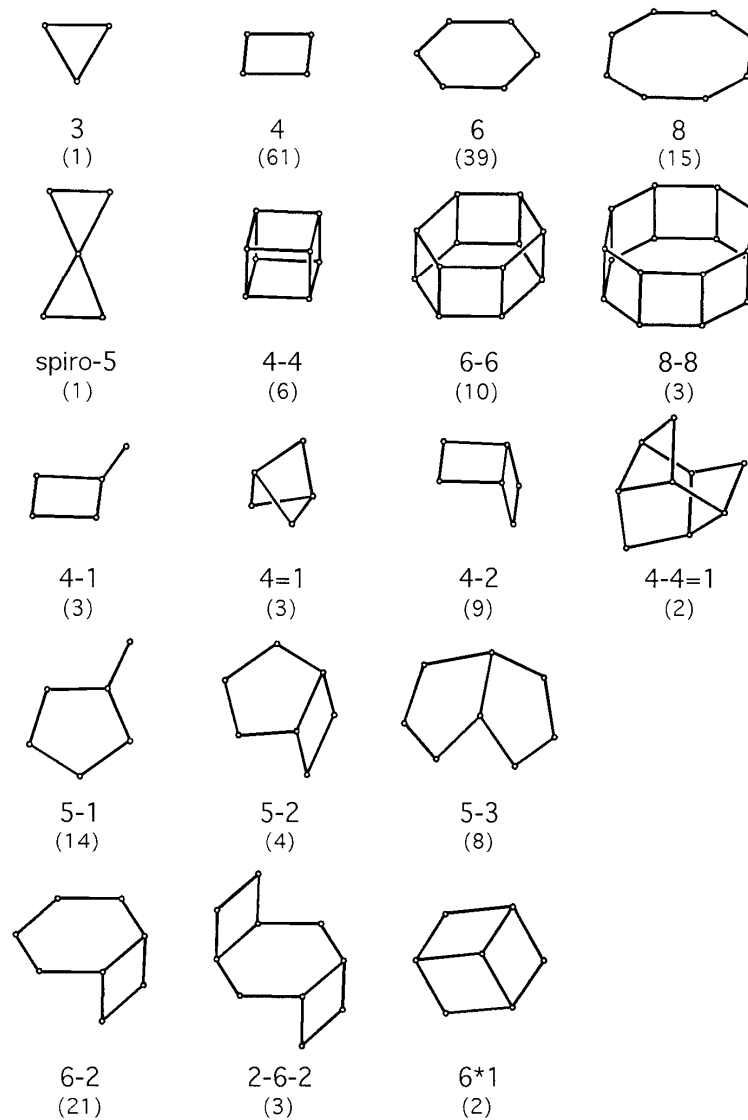


Abb. 1.2: Sekundärbausteine (SBU) und ihre Symbole; Nummer in Klammern: Periodizität [11]

Durch die selektiven adsorptiven und desorptiven Eigenschaften haben die Zeolithe industriell eine sehr große Bedeutung erlangt. Da die natürlichen Zeolithe jedoch teils Verunreinigungen und unregelmäßigen Aufbau aufweisen, ist man bereits 1905 dazu übergegangen, synthetische Produkte herzustellen (u. a. [12]).

Für Zeolithe gibt es mehrere Definitionen, die sich aber nicht wesentlich unterscheiden. Dabei trifft am besten die Definition von IMA (International Mineralogical Association) 1998 zu: „ein Zeolith ist eine kristalline Substanz mit einer Gerüststruktur von verknüpften Tetraedern aus vier Sauerstoffionen, die um ein Kation angeordnet sind. Das Gerüst enthält offene Poren in Form von Kanälen und Käfigen. Diese enthalten zumeist Wassermoleküle und weitere Kationen, die

normalerweise austauschbar sind. Die Kanäle sind so groß, dass sie eine Diffusion von Gastmolekülen gestatten. Die wasserhaltigen Zeolithe können in der Regel bei Temperaturen unterhalb von 400 °C reversibel dehydratisiert werden. Das Gerüst kann durch Hydroxylgruppen oder Fluoridionen unterbrochen sein, die Plätze an den Ecken der Tetraeder besetzen, die nicht mit anderen Tetraedern verknüpft sind.“ [13].

1.2 Eigenschaften und Anwendungen

Die poröse Struktur der Zeolithe mit ihren verschiedenen Porenöffnungen und unterschiedlichen Kanälen bringt interessante Eigenschaften und zahlreiche Anwendungen.

Zeolithe lassen sich durch Ionenaustausch, Adsorption oder chemische Behandlung modifizieren. Das Ziel solcher Modifizierungen ist die Veränderung der katalytischen und der adsorptiven Eigenschaften sowie eine Erhöhung der thermischen, chemischen und hydrothermalen Beständigkeit der Zeolithstruktur [1,14]. Ionenaustausch wurde erstmals in der Mitte des 19. Jahrhunderts wissenschaftlich erkannt. Thomson und Way beobachteten 1850, dass Ackerböden die Fähigkeit besitzen, Ammonium-Ionen gegen Calcium- und Magnesium-Ionen auszutauschen. Lemberg zeigte 1870, dass eine Reihe von natürlichen Mineralien, z. B. Zeolithe, fähig sind, Ionen auszutauschen. Gans erhielt 1905 die ersten synthetischen Ionenaustauscher. Ionenaustauschende Eigenschaften von bestimmten Kunstharzen wurden 1933 von Adams und Holms entdeckt [15]. Beim Ionenaustausch lassen sich z. B. Übergangsmetalle oder Edelmetalle in die Hohlräume einbringen. Mit Protonensäuren kann man bei den säurestabilen Zeolithen stark saure Zentren erzeugen. Von den gegen Säure instabilen Zeolithen wird die saure Form über den Umweg des Ammoniumaustausches und anschließende thermische Behandlung hergestellt. Dabei wird gleichzeitig Aluminium aus dem Zeolithgerüst herausgelöst, was wiederum die Struktur stabilisiert. Man erhält so ultrastabile Zeolithe (z. B. aus der Gruppe MFI, ZSM-5 [14], der als Katalysator Anwendung findet). Durch den Austausch gegen reduzierbare Metallionen und anschließende Reduktion oder durch Adsorption von Metallcarbonylen und deren anschließende Zersetzung lassen sich in die Zeolith-Hohlräume hochdisperse Metallteilchen einlagern [16]. Auch die Synthese

von Metallkomplexen in den Hohlräumen wird bei Ionenaustauscheigenschaft möglich (Ionenaustausch und katalytische Eigenschaften der Zeolithe). Wegen der Selektivität der Ionenaustauscher aus Zeolithen (sowohl natürlichen, als auch synthetischen) auf bestimmte Kationen wie Cs^+ , Sr^{2+} und NH_4^+ , sind die Zeolithe auf ihre potentielle Verwendung in der Reinigung von radioaktiv belasteten, städtischen und industriellen Abwässer untersucht worden.

Ein großes Anwendungsgebiet, die Katalyse, spielt in der Technik eine wichtige Rolle. Das katalytische Kracken (FCC: Fluid Catalytic Cracking) hat in den sechziger Jahren die Erdölaufbereitung revolutioniert.

Für die katalytische Aktivität der Zeolithe sind vor allem die sauren Gruppen auf der inneren Oberfläche sowie das elektrostatische Feld im Innern der Hohlräume und Kanäle verantwortlich. Die vielfältigen Möglichkeiten, Zeolithe durch Ionenaustausch, Dealuminieren, Einbringen von Metallkomplexen etc. zu modifizieren, erlauben es, Katalysatoren mit bestimmten Eigenschaften „maßzuschneidern“ [17, 18]. Zeolithische Katalysatoren haben eine Reihe von Vorteilen. Es können gezielt Brönsted- oder Lewis-Säurezentren eingebaut werden, entweder bei der Synthese oder durch nachträglichen Ionenaustausch. Die Anzahl der sauren Zentren kann über den Aluminiumgehalt gesteuert werden. Im Innern der zeolithischen Hohlräume können nur solche Moleküle umgesetzt werden, welche die Zeolith-Poren passieren können und in die Hohlräume des Katalysators passen (Formselektivität). Durch Ionenaustausch mit unterschiedlich geladenen Kationen kann das elektrostatische Feld im Innern der Hohlräume beeinflusst werden.

1.3 Gismondin und Zeolith P

Die Gismondin-Familie ist nach dem Zeolith Gismondin benannt, diese wiederum hat seinen Namen nach dem italienischen Mineralogen Carlo Giuseppe Gismondi (1762-1824). Alle Verbindungen der Gismondin-Familie haben die gleiche Topologie. Die Symmetrie der Gerüste unterscheidet sich jedoch wegen der Fähigkeit, unterschiedliche Verknüpfungen der tetraedrischen Baueinheiten auszubilden. So kristallisieren beispielsweise das Mineral Gismondin ($\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$) in der Raumgruppe $P2_1/a$ [19]; Amicit ($\text{K}_4\text{Na}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) in $I2$ [20]; Garronit ($\text{NaCa}_{2,5}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$) in $\bar{4}m2$ [21]; und Gobbinsit

($\text{Ca}_{0,6}\text{Na}_{2,6}\text{K}_{2,2}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) in $Pmn2_1$ [22]. Es gibt zahlreiche synthetische Alumosilicate und Phosphate mit Gismondin-Gerüst: P-Zeolithe (z. B. Na-P: High-Silica Na-P [23], Low-Silica Na-P (MAP) [24], Na-P1 und Na-P2 [25, 26]; synthetischer Garronit, Amicit und Gobbinsit [27], sowie SAPO-43 [28], [Al-Co-P-O]-Gis [29], MAPO-43 [30], [Co-Ga-P-O]-Gis [31], [Co-Al-P-O]-Gis [32], Co-P-O]-Gis [33]; synthetischer Ca-Garronit [34], [Ga-Si-O]-Gis [35]; [Mg-Al-P-O]-Gis [32], [Zn-Ga-P-O]-Gis [36], $[(\text{NH}_4)_4][\text{Zn}_4\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{32}]$ -Gis [37], $[\text{Rb}_4][\text{Zn}_4\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{32}]$ -Gis [37], $[\text{Cs}_4][\text{Zn}_4\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{32}]$ -Gis [37], TMA(Tetramethylammonium)-Gismondin [38] und MAPSO-43 [39].

Das Gis-Typ-Gerüst kann als ein dreidimensionaler Verband aus zwei senkrecht zueinander angeordneten doppelten Ketten von Tetraedern beschrieben werden (Abbildung 1.3) [11]. In diesem Gerüst lassen sich deutlich Käfige mit Achtgliedriger-Ringen erkennen, die Poren werden durch ein dreidimensionales Kanal-System mit 8-Ring-Öffnungen von Traedern verbunden. Die 8-Ringe haben freie Durchmesser von ca. $3,1 \times 4,5 \text{ \AA}$ (Abbildung 1.4) [11]. Der große Bereich von Werten für die Gitterparameter und die vielen Raumgruppen, die man für GIS-Typ Zeolithen beobachtet, zeigen, dass dieses Gerüst sehr flexibel ist.

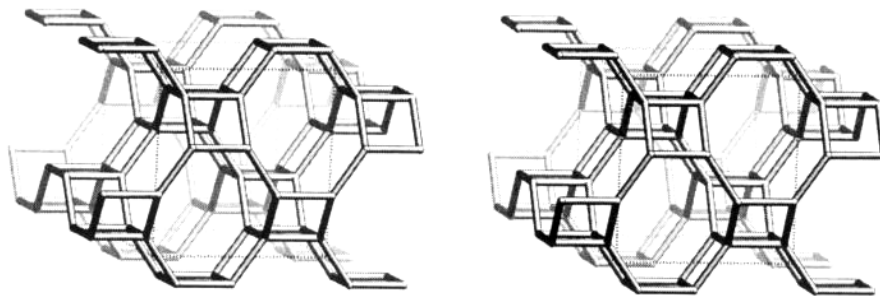


Abb. 1.3: Stereoskopische Darstellung der Gerüststruktur von Gismondin, Blickrichtung entlang [100] (Bild aus [11])

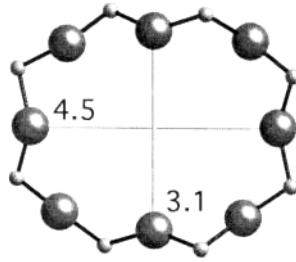


Abb. 1.4: Achtgliederiger Ring, Blickrichtung entlang $[100]$: $3,1 \times 4,5 \text{ \AA}$ (Bild aus [11])

1956 haben Breck et al. über einen Zeolith, „sehr ähnlich zu Gismondin“ berichtet [40]. Später wurde angenommen, dass diese Zeolithe zur Harmotom-Phillipsit Familie gehören, sie wurden P- oder B-Zeolithe genannt [41], d. h. die mit dem Gismondin verwandten synthetischen Phasen, die in hydrothermalen Natrium-Aluminium-Silicat-Systemen auftreten, sind die P-Zeolithe. Die erste Kristallstrukturbestimmung eines P-Zeolithen erfolgte 1972 an Na-P durch Baerlocher et al. mit der vorgeschlagenen Summenformel $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [25]. Sie konnten zeigen, dass die P-Zeolithe topologische Eigenschaften und Gerüststrukturen wie Gismondin haben [42]. P-Zeolithe haben nicht nur Na^+ als Kation, sie können auch K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ etc. enthalten. Die Na-Form ist als Ionenaustauscher technisch bedeutsam [23-26]. Zeolith P ist dafür bekannt, dass seine Symmetrie (abhängig von Hydratisierung und Kationen-Gehalt) wechseln kann. Zum Beispiel verändert er seine Symmetrie von pseudo-kubisch zu pseudo-tetragonal bei dem Ersatz von Na^+ - durch K^+ - Ionen. Die Symmetrieänderung wird von einem Schrumpfen der Elementarzelle begleitet, die mit dem niedrigeren Grad an Hydratisierung der K-Form erklärt wird.

Abbildung 1.5 zeigt eine Ansicht der Elementarzelle von Na-P.

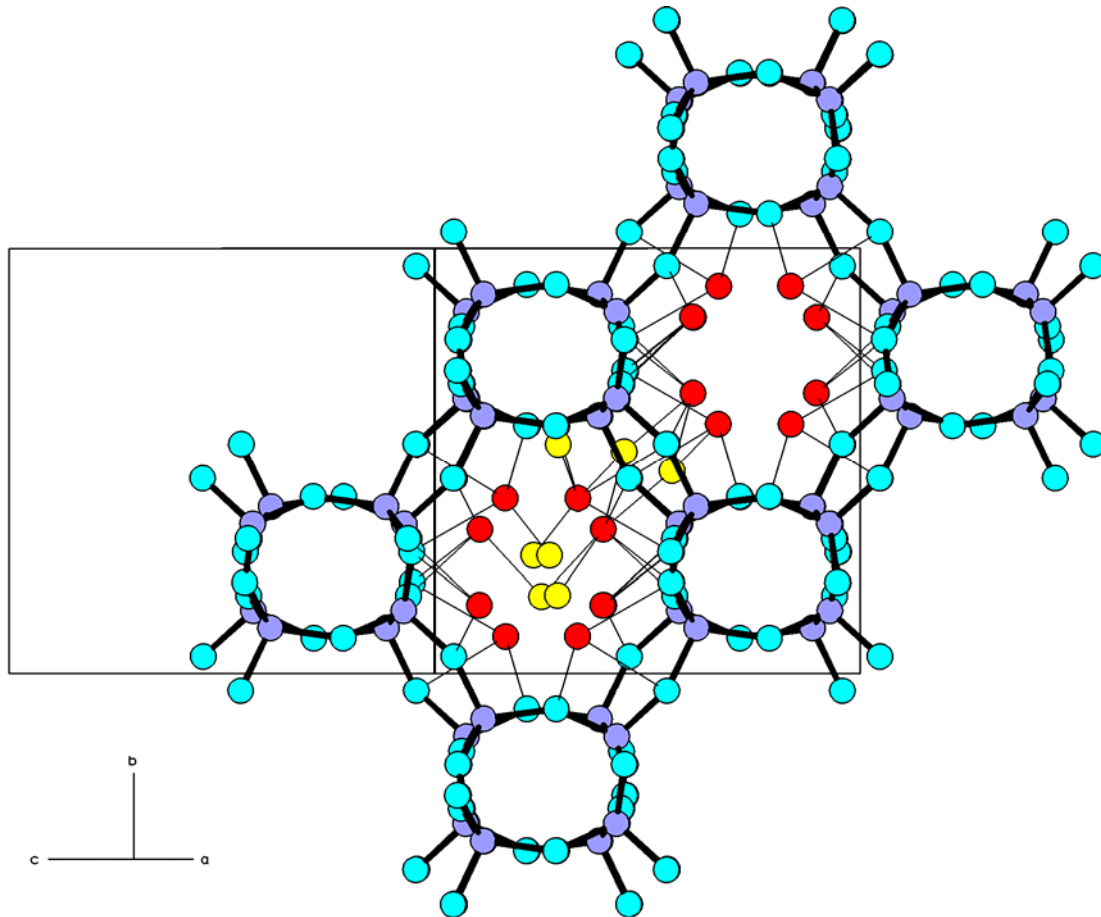


Abb. 1.5: Ansicht der Elementarzelle von Na-P [24]

Die Struktur von natürlichem Gismondin selbst $[\text{Ca}_4 (\text{H}_2\text{O})_{16-18}][\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$ ist seit 1963 bekannt [43]. Sie wurde von Artioli et al. [44] mit Neutronbeugung bei 15 K für $\text{Ca}_{3,91}\text{Al}_{7,77}\text{Si}_{8,22}\text{O}_{32} \cdot 17,6 \text{ H}_2\text{O}$ bestätigt. Synthetisches Ca-P, welches durch Ionenaustausch aus synthetischem Na-P (Si/Al: 1) erhalten wird [45], hat ähnliche Struktur und Gitterkonstanten wie natürlicher Gismondin. Unterschiede konnten mit der abweichenden Temperatur während der Daten-Erfassung erklärt werden. Nicht nur die Positionen der Kationen sind im Wesentlichen die gleichen wie in Gismondin, sondern ebenso ist die Koordination von Ca mit Sauerstoff sehr ähnlich.

1.4 Amorphisierung von Zeolithen

Die Amorphisierung von Festkörpern ist Thema intensiver Studien und Forschungen. Sie findet u. a. Anwendung bei Mehrfachbeschichtungen, wobei die Schichten aus verschiedenen Metallen bestehen, bei Legierungen, die aus Pulvern verschiedener Metalle mechanisch hergestellt wurden, bei bestrahlten Kristallen, bei natürlichen und synthetischen Zeolithen sowie bei keramischen Sinter-Prozessen [46].

Ein Kristall ist ein anisotroper homogener Körper, der eine dreidimensional periodische Anordnung besitzt. Er weist somit eine geordnete Struktur auf. Die Materie strebt bei entsprechender Temperatur erfahrungsgemäß zum kristallinen Zustand hin, da er der feste Aggregatzustand kleinster Energie ist. Es gibt aber Stoffe wie z. B. Gläser, die ihn nicht erreichen. Stoffe ohne Translationssymmetrie nennt man *amorph*. Amorph bedeutet „ohne Gestalt“. Diese Körper können keine ebene Begrenzungsflächen oder Polyeder ausbilden, weil ihnen der innere geordnete Aufbau fehlt [47].

Bis heute sind die physikalischen Mikromechanismen der Festkörperamorphisierung nicht in allen Details bekannt und vollständig verstanden. Gleichzeitig sind diese Mikromechanismen von großer Bedeutung bei der Entwicklung von Anwendungen, die sich aus der Festkörperamorphisierung ergeben. Neueste Arbeiten haben ergeben, dass die Defekte in der Zeolithstruktur bei der Amorphisierung der Kristalle eine große Rolle spielen, und dass die amorphe Phase im Allgemeinen andere Eigenschaften als der Kristall zeigt [48]. Im Fall amorphisierter Zeolithe können die Unterschiede in der unterschiedlichen Partikelgröße, der spezifischen Oberfläche, der kleineren Ionenaustausch-Kapazität, der Homogenität, der Ab- oder Zunahme der Kapazität der Wasser-Übertragung (Dehydratisierungs-/Rehydratisierungseigenschaften), den thermischen Eigenschaften (z. B. sind amorphe Zeolithe thermisch stabiler, aber empfindlicher gegen Luft und Feuchtigkeit), der Diffusion, Adsorption und Desorption, dem Porensystem, der Lösungskinetik in alkalischen Lösungen und der Wasserenthärtung beobachtet werden [49]. Obwohl die Amorphisierung von Festkörpern durch viele verschiedene Methoden (z. B. durch Druck, Temperatur, Vakuum, Zerkleinern in der Kugelmühle, Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen) zum Einsatz kommt, bleibt sie nur ein schlecht verstandenes Phänomen und ist bislang noch nicht in allen Details

bekannt. Dies kann man zum Teil auf die Struktur, aber auch auf die komplexe Natur der porösen Materialien zurückführen [50]. Im Fall der Zeolithen, ist die Amorphisierung eine Folge vom Brechen der externen Si-O-Si und Si-O-Al Bindungen der Zeolithstruktur [51].

Eine Größe zur Beschreibung des Phasenübergangs heißt „Threshold level“ für die Amorphisierung, ρ_α [52, 53, beispielhaft]. Der Bereich, in dem die Summe der interstitiellen Konzentration ρ_l und Leerstellenkonzentration ρ_v größer als ρ_α ist, wird als vollkommen amorph betrachtet. Die Defekt-Konzentrationen, die den Phasenübergang bestimmen, können durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben werden:

$$\rho_v + \rho_l > \rho_\alpha \quad \text{Material ist amorph} \quad (1.1)$$

$$\rho_v + \rho_l < \rho_\alpha \quad \text{Material ist kristallin} \quad (1.2)$$

In schwach sauren Lösungen werden die Zeolithe instabil, da das Aluminium sehr leicht aus dem Gerüst herausgelöst werden kann, was einen Zusammenbruch der kristallinen Struktur zur Folge hat.

Die isomorphe Substitution der Zeolithe, d. h. der Ersatz bestehender T-Atome durch andere Ionen, ist insofern interessant, als dieser Prozess ebenfalls zu (Teil-) Amorphisierung führen kann. Derartige isomorphe Substitutionen wurden für das Faujasit-System bereits beschrieben [54]. Die neuen Materialien, die durch isomorphe Substitution produziert werden, zeigen neuartige Eigenschaften.

Im allgemeinen wird isomorphe Substitution in Zeolithen auf zwei synthetischen Wegen erreicht: Aufnahme des gewünschten Ions durch Kristallisierung unter hydrothermalen Bedingungen oder Modifizierung eines bestehenden Gerüsts durch „postsynthetische“ (sekundäre Synthese) Reaktionen wie z. B. die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Reaktion einer NH_4 -Form von Zeolith P mit verschiedenen Mengen von NH_4BF_4 . Beide Wege führen zu neuen Produkten, die nicht natürlich vorkommen.

Der Einbau von Bor in Zeolith-Gerüste ist seit 1980 ein Feld der Zeolith-Forschung gewesen: In diesem Jahr haben *Taramasso et al.* Zeolithe, die Boratome anstelle von Siliciumatomen auf Tetraederplätzen im Gerüst haben, als Boralite bezeichnet

[55]. Auch in Zeolithen vom Faujasit-Typ (Y) kann Al isomorph durch B ersetzt werden, was mit zunehmendem B-Gehalt mit einem Verlust an Kristallinität einhergeht [56]. Es gibt einige Postulate, um den Kristallinitätsverlust zu erklären. So sollen Bor-haltige Spezies durch heteroionischen Austausch von Gerüst-Al³⁺ den Zeolithen dealuminieren. Es wird mehr Al³⁺ aus dem Gerüst entfernt, als durch B³⁺ ersetzt. Das Alumosilikat-Poren-System von Zeolithen ist nicht fähig, mit den kleineren B³⁺ Ionen das Gerüst zu erhalten. Die Neigung von Bor, sich mit Sauerstoff entweder trigonal-planar oder tetraedrisch zu umgeben, ist ein anderer Grund für den Zusammenbruch des Zeolith-Gerüsts nach dieser isomorphen Substitution. Das Ergebnis der Charakterisierung (z. B. Festkörper-NMR) im Fall NH₄-Y Zeolith postuliert, dass einige B³⁺ Ionen eingebaut werden und ein partieller Zusammenbruch des Gitters notwendig ist, um das übrige Bor im Gerüst zu stabilisieren [54, 56].

1.5 Synthese und Charakterisierung von Zeolithen

Die Zeolithe in dieser Arbeit werden über Hydrothermalsynthesen im alkalischen Medium hergestellt. Das Ergebnis dieser Synthesen sind weiße Pulver. Aufschluss über die vielfältigen Eigenschaften der Produkte geben eine Reihe von chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden [57]. Sie stützen sich auf die quantitative und qualitative Analytik von Zeolithen mittels klassischer Analysenmethoden, Dichtebestimmung, Wassergehaltbestimmung durch Gravimetrie sowie Ammoniumgehaltsbestimmung nach Kjeldal. Zur strukturellen Untersuchung der Zeolithe bieten sich insbesondere Beugungsmethoden an [40, 58, 59]. Die kristallinen Ausgangsverbindungen wurden röntgenpulverdiffraktometrisch analysiert. Im Falle neuer Phasen erfolgte eine Strukturbestimmung und Rietveldanalyse auf Basis von Synchrotrondaten. Mit Hilfe von Berechnungsprogrammen geben die Diffraktogramme Aufschlüsse über die Ordnung des Zeoliths, also über die topologischen Eigenschaften. Durch moderne Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie sind wichtige Informationen (wie z. B. Si/Al-Verhältnis, Auftreten tetraedrisch oder oktaedrisch koordinierter Al-Atome) erhältlich [60, 61]. Die IR-Spektroskopie kann zur Charakterisierung von Zeolithen herangezogen werden [41], da die IR-Banden jeder Zeolithstruktur einen typischen Fingerprint repräsentieren.

Thermische Verfahren (TG-MS, DTA) können neue Informationen über Wasser- bzw. Ammoniumgehalt, Stabilitätsgrenze und Umwandlungen geben und die Ergebnisse der klassischen Methoden vervollkommen. Elementaranalyse (ICP-OES), Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und Röntgenabsorptionsspektroskopie sind andere denkbare Analysemethoden die in der vorliegenden Arbeit die Ergebnisse anderer Methoden bestätigen und/oder ergänzen.

1.6 Aufgabestellung und Zielsetzung

Alumosilicate, die poröse Gerüste aufweisen, wie es die Zeolithe tun, zugleich aber amorph sind, d. h. keine Fernordnung aufweisen und durch strukturelle Unregelmäßigkeiten gekennzeichnet sind, sind bislang wenig untersucht. Es kann vermutet werden, dass sie ein interessantes Eigenschaftsprofil aufweisen und anwendungstechnisch reizvoll sein könnten. Primäre Aufgabe bei der Beschäftigung mit solchen chemischen Systemen ist jedoch zunächst die reproduzierbare Synthese definierter Phasen, ihre weitgehende Charakterisierung und das Verständnis ihrer strukturellen Besonderheiten. Da der Mechanismus der Amorphisierung von Alumosilikaten weitgehend unverstanden ist, interessiert auch der Aufbau kristalliner Modellsubstanzen, die man möglicherweise auf dem Weg zum amorphen Produkt erhält.

Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend von einer Zeolith-Familie mit bekanntermaßen besonders flexibler Gerüststruktur sowohl den Weg der Amorphisierung durch isomorphen Ersatz von Gerüstatomen als auch durch postsynthetische Modifizierung (Kationenaustausch, Dehydratisierung u. ä.) zu erproben. Bei der ausgewählten Zeolith-Familie handelte es sich um die der Gismondin-verwandten P-Zeolithe. Aber auch andere Zeolithe sollten zum Vergleich herangezogen werden. Angestrebt wurde zum einen der Einbau von Boratomen in das Gerüst, da diese aufgrund ihrer geringen Größe und ihrer Tendenz, sich auch in trigonal-planarer Koordination stabilisieren zu lassen, besonders vielversprechende „Störstellen“ für die dreidimensional unendliche periodische Anordnung zu werden versprochen. Zum anderen sollte aus der wohlbekannteren Na-Form des P-Zeolithen über die Ammonium-Form die H-Form erhalten werden, wobei vermutet wurde, dass durch

Verlust der koordinierenden Wirkung der Alkalimetallionen und der raumerfüllenden Wirkung der Wassermoleküle, die die Alkalimetallionen hydratisieren, ebenfalls eine Amorphisierung erwirkt werden kann.

Teilziele waren also die Synthese borhaltiger Zeolithe, die Synthese eines NH_4 -P-Zeolithen, dessen Deammonisierung und Dehydratisierung und die Charakterisierung aller am Prozess beteiligten Phasen. Fernziel ist es, einen wohldefinierten porösen Zeolithen ohne Fernordnung zu erhalten.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Arbeitstechniken und Apparaturen

2.1.1 Strategien zur Zeolithsynthese und Amorphisierung

Zur Herstellung von Zeolithen geht man von alkalischen, wässrigen Lösungen reaktionsfähiger Silicium- und Aluminiumverbindungen aus. Die Lösungen werden in einem hydrothermalen System bei Temperaturen kristallisiert, die von Raumtemperatur bis zu ungefähr 175 °C variieren. In einigen Fällen werden höhere Temperaturen bis zu 300 °C gewählt. Die Zeit, die für die Kristallisation benötigt wird, variiert von einigen Stunden bis zu mehreren Tagen. Im Allgemeinen können die Zusammensetzung der Reaktionsmischungen, die Art der Reaktionen, die Reaktionstemperatur, die Alkalinität (pH-Wert) und die Kristallisationsdauer sowie die Vorbehandlungen der Art des Zeoliths, der gebildet wird, seine Eigenschaften beeinflussen [62].

2.1.1.1 Autoklaven und Arbeitsgefäße

Die Synthese erfolgte in Stahl-Autoklaven mit Tefloneinsatz oder in Teflonflaschen. Die Teflonflasche (Fa. Roth, 100 ml) hat einen Schraubdeckel, der bis zu Temperaturen ≤ 100 °C dicht ist. Der Autoklav (Fa. Parr Instrument, Bomb Nummer 4748) besteht aus einem Druckkörper, welcher aus Stahl gefertigt ist und ein mit Deckel versehenes Tefloninnengefäß hat. Der Autoklav kann bis zu Drücken von 1800-1900 Psi (1 Psi = 0,0689476 bar oder 0,068046 atm) und Temperaturen bis maximal 250 °C benutzt werden. Er hat ein Innenvolumen bis 125 mL, und eine Kapazität für ca. 5,0 g anorganischen Probenmaterials.

2.1.1.2 Öfen

Die Versuche wurden bei Temperaturen bis zu 650 °C in Rohröfen der Fa. HTM Reetz GmbH, Berlin (Typ LOSA 600-40-180) durchgeführt. Für die Versuche bis

maximal 1050 °C steht ein Rohrofen mit Kanthaldraht-Wicklung zur Verfügung. Dieser Ofen ist über einen Metallschlauch an eine Schutzgasanlage angeschlossen und mit einem gasdichten Aluminiumoxidrohr ausgestattet, welches zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren evakuiert und mit Argon geflutet werden kann. Es ist ebenfalls möglich, während der gesamten Amorphisierungsdauer einen konstanten Argonstrom durch das Rohr strömen zu lassen. Die Temperaturregelung erfolgte mit Pt-Rh/Pt Thermoelementen. Die Synthesen, die bei Temperaturen bis zu 100 °C ablaufen, wurden im Trockenschrank (Heraeus, Typ T 5042, Nenntemperatur 250 °C) durchgeführt.

2.1.2 Handhabung luftempfindlicher Substanzen

Alle amorphen Phasen, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden, sind gegen Feuchtigkeit empfindlich. Aus diesem Grund ist für die Handhabung dieser Substanzen, die mit Arbeiten zur Reinigung, Darstellung und analytischen Charakterisierung verbunden sind, eine Schutzgastechnik zwingend erforderlich.

Die Arbeiten mit den luftempfindlichen Substanzen erfolgten unter Einsatz einer modifizierten Schlenkrohrtechnik [63]. Dabei wurden die verschließbaren Glasgefäße zuerst evakuiert, mit einer Bunsenbrennerflamme mehrmals ausgeheizt und danach mit getrocknetem Argon als Schutzgas geflutet. Jetzt konnte nach Einstellung eines leichten Argonüberdruckes das Gefäß geöffnet werden und im nachströmenden Gas die Substanz gehandhabt werden. Bei nicht-Anwendbarkeit der modifizierten Schlenkrohrtechnik bediente man sich eines Handschuhkastens („glove-box“).

2.1.2.1 Arbeiten an der Schutzgasanlage

Die Möglichkeit des Evakuierens und der Bereitstellung des Schutzgases ist durch eine Vakuum- und Schutzgasanlage gegeben (Abbildung 2.1). Die Anlage besteht aus einem Verteiler in Verbindung mit einem Vakuumpumpstand und einer Gasreinigungsanlage. Der Verteiler besteht aus Duranglas. Es ist möglich, die an die Abgriffe angeschlossenen Apparaturen wahlweise zu evakuieren oder mit Argon (Schutzgas) zu fluten. Zur Druckmessung dient ein Wärmeleitfähigkeitsmanometer

(Fa. Edwards). Von den 2 Abgriffen (NS 14,5) führen Glasspiralen oder flexible, vakuumdichte Gummischläuche zu weiteren Apparaturen.

Als Schutzgas wird handelsübliches Argon (Fa. Messer Griesheim) in der Reinheitsstufe 4.6 (entspricht: 99,996%) verwendet. Getrocknet wird es durch mehrere hintereinander geschaltete Trockentürme. Die Trockentürme sind mit KOH, Blaugel, Molekularsieb (Porengroße 3Å) und Phosphorpentoxid auf Trägermaterial gefüllt (Abbildung 2.2). Den Trockentürmen nachgeschaltet ist ein mit Titanschwamm gefülltes Quarzrohr, welches in einem Röhrenofen auf ca. 800 °C temperiert wird. Hier reagieren noch vorhandene Spurengase, wie N₂ und O₂ mit dem Titan quantitativ ab. Zur Druckkontrolle in der Anlage dient ein Quecksilbermanometer mit Überdrucksicherung.

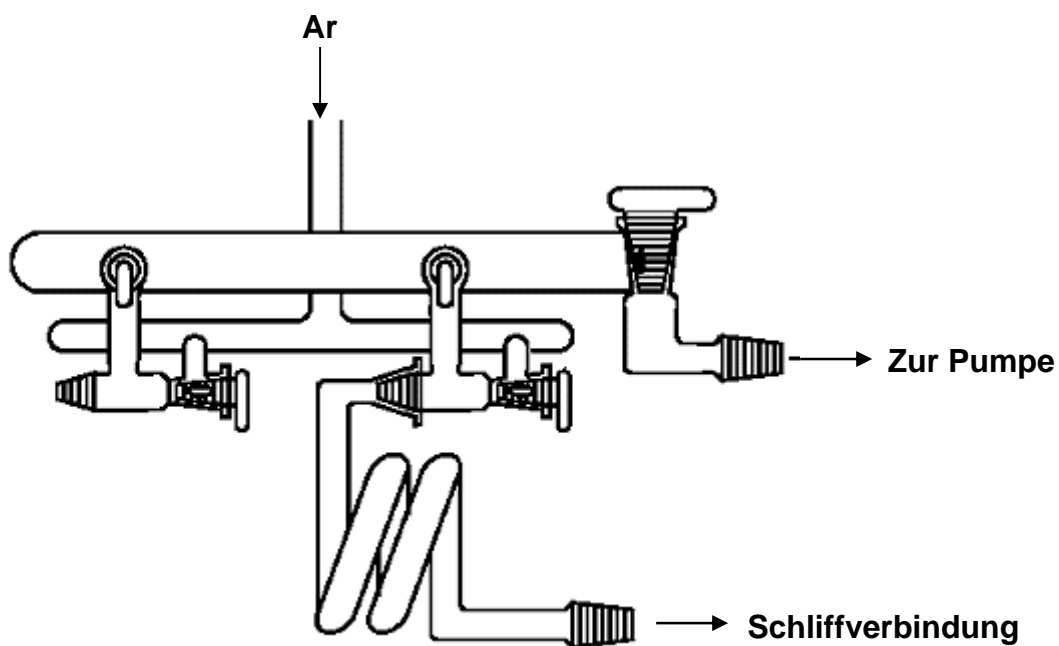
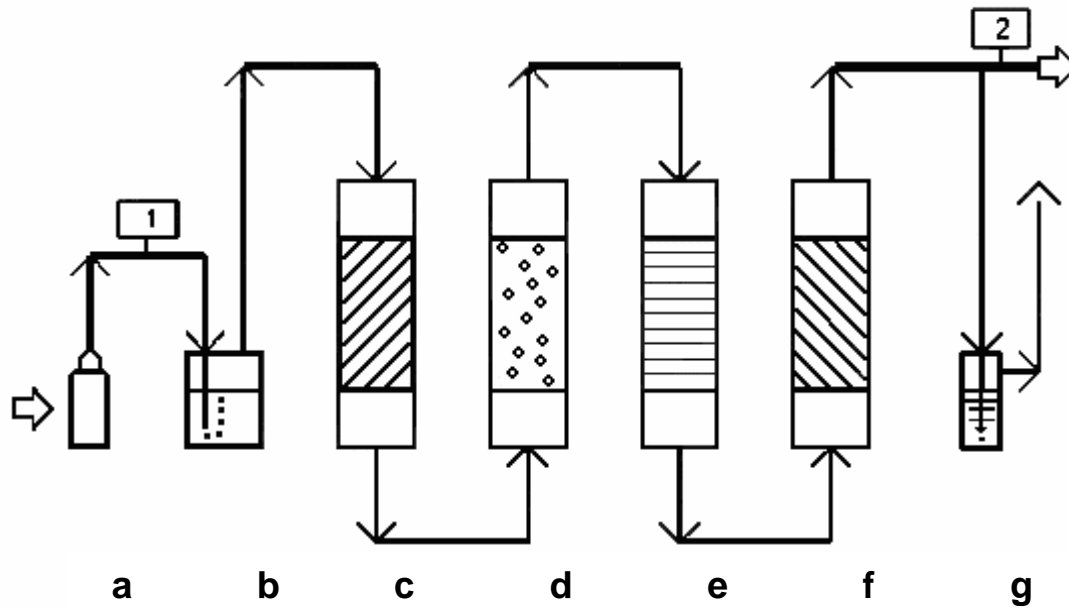


Abb. 2.1: Vakuum- und Schutzgasanlage



2.2: Gasreinigungsanlage bestehend aus: a) Gasflasche b) Blasenzähler c) Kaliumhydroxid d) Blaugel e) Molsieb 3Å f) Sicapent g) Quecksilbermanometer

2.1.2.2 Standardumfüllapparatur

Bei der Arbeitstechnik an der Schutzgasanlage handelt es sich um eine Weiterentwicklung der Schlenkrohrtechnik. Die Apparaturen werden über Glasschliffverbindungen, die mit Ramsay-Fett Weich gefettet werden, an die Schutzgasapparatur angeschlossen. Zur Entfernung letzter an den Glaswänden anhaftender Feuchtigkeitsspuren werden die Apparaturen mit der nichtleuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners ausgeheizt und evakuiert.

Die Portionierung, Homogenisierung, Trocknung und Abfüllung der Substanzen wird in sogenannten Umfüllapparaturen vorgenommen. Durch die Verwendung spezieller Kapillarröhrchenansätze ist es darüberhinaus möglich, auch Substanzen für röntgenographische Untersuchungen abzufüllen. Pulverpräparate werden im Argon-Gegenstrom bei geöffneter Schliffkappe aus einer Ampulle in die Umfüllapparatur überführt.

Bei Bedarf können die Substanzen mit speziell geformten Glasstäben bearbeitet werden, die zuvor sorgfältig ausgeheizt werden. Durch Drehen und Kippen der Apparatur werden die Substanzen in die seitlichen Ansätze überführt. Anschließend

werden die Ampullen bzw. Kapillaren mit einem Erdgas-Handbrenner luftdicht abgeschmolzen.

Eine Weiterentwicklung der Umfüllapparatur sind die Rohre, die für die Amorphisierung benutzt werden. Der Körper ist länger als diejenige eine Umfüllapparatur, und es ist nur ein NS 14,5 Kern als Abgriff vorhanden, an den wahlweise ein Ampullen- oder ein Kapillarröhrchenansatz angeschlossen werden kann. Diese Konstruktion ermöglicht das Trocken, Temperieren und Zersetzen luftempfindlicher Substanzen unter inerten Bedingungen (Schutzgas oder Vakuum).

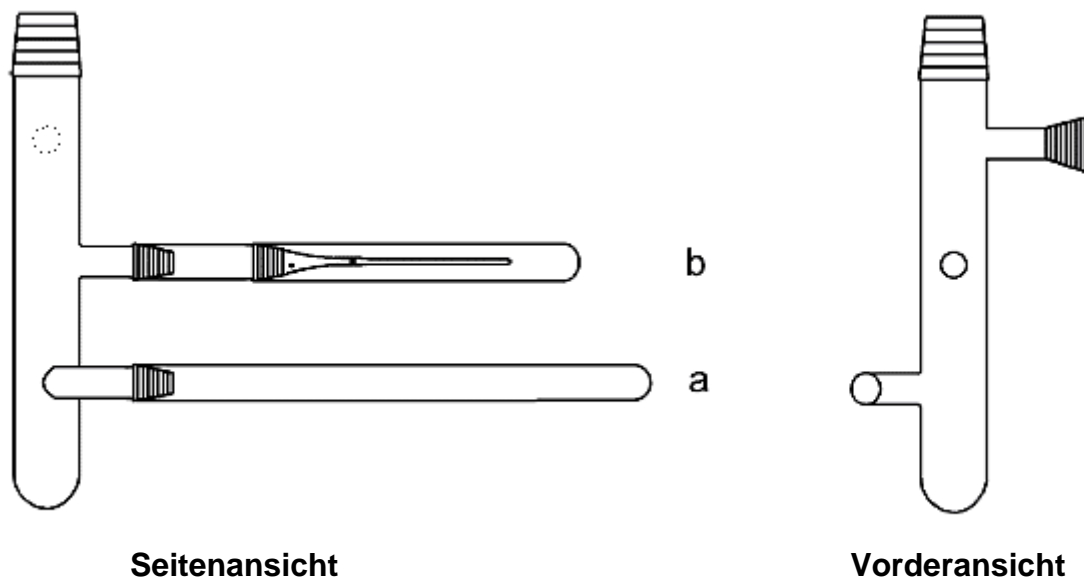


Abb.2.3: Umfüllapparatur mit a) Ampullenansatz b) Markröhrchenansatz

2.1.2.3 Handschuhkasten

Trotz vieler Vorzüge der Schlenkrohrtechnik gibt es doch einige Arbeitsschritte, die die Verwendung eines Handschuhkastens erfordern. Zur Entfernung von Feuchtigkeit wird beim Handschuhkasten der Fa. Braun, Garching (Modell MB120-G) ein Molekularsieb und zur Entfernung von Sauerstoff ein Kupferkontakt verwendet. Die Schutzgasatmosphäre wird kontinuierlich über die Gasreinigung umgewälzt, so dass der Wassergehalt auf 0,02 ppm und der Sauerstoffgehalt auf

0,2-0,4 ppm gehalten wird. Die Zusammensetzung der Schutzgasatmosphäre wird durch Gasanalysatoren überwacht. Proben werden über eine Schleuse, die dreimal 10-20 Minuten lang evakuiert und anschließend mit Schutzgas geflutet wird, in die Präparationskammer des Handschuhkastens eingebracht.

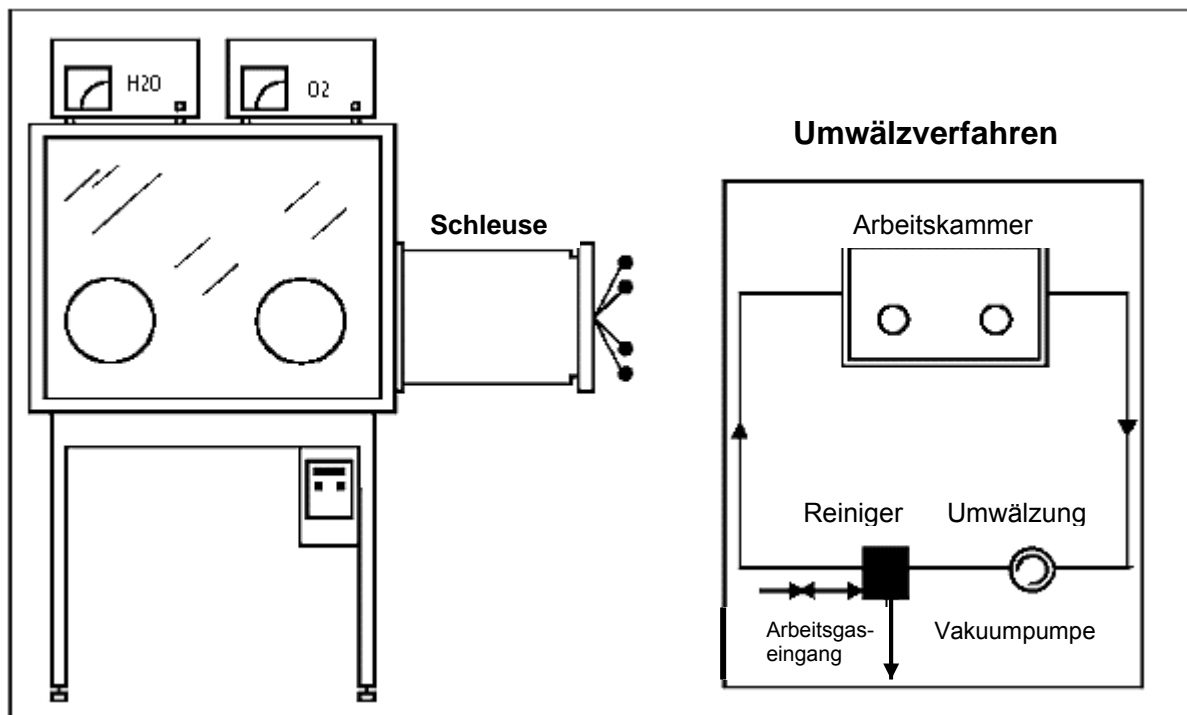


Abb.2.4: Schematischer Aufbau des Argon-Handschuhkastens

2.2 Analysemethoden

2.2.1 Charakterisierung durch klassische Methoden

2.2.1.1 Acidimetrische NH₄⁺- Bestimmung nach Kjeldahl

Die acidimetrische Ammoniumbestimmung wurde nach der Kjeldahl-Methode vorgenommen. Im vorliegenden Fall wurden dazu Kjeldahl-Kolben mit Tropftrichter und Hahn, Tropfenfänger, Liebigkühler und Adsorptionsgefäß (mit Salzsäure) verwendet.

Der Methode liegt die Säure-Base-Titration zu Grunde. Dabei wird der aus dem $\text{NH}_4\text{-P}$ Zeolith durch Zugabe von Natronlauge freigesetzte Ammoniak mittels eines Argonstroms in das eine eingestellte HCl -Lösung enthaltene Adsorptionsgefäß geleitet, s. Abbildung 2.5.

Durch anschließende Titration der verbleibenden Salzsäure lässt sich der Ammoniakgehalt durch Differenzrechnung bestimmen.

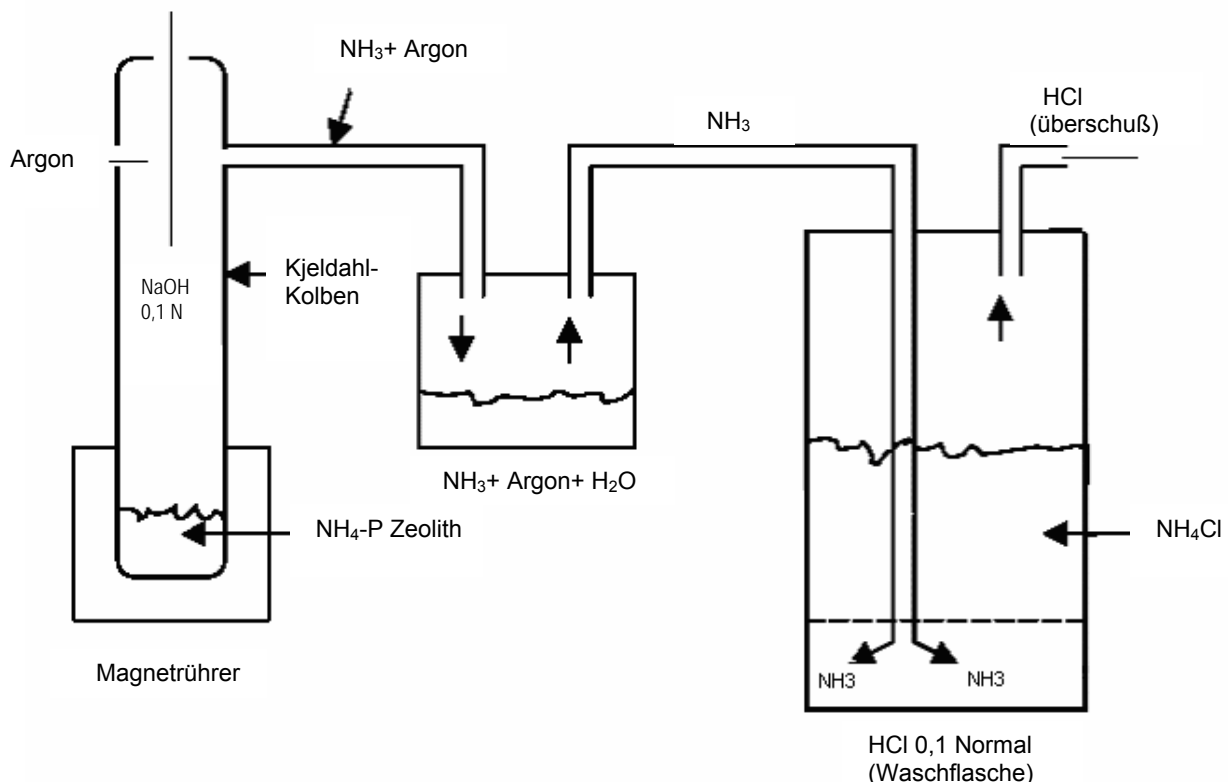


Abb. 2.5: Schematische Darstellung einer Kjeldahl-Apparatur (NH_4^+ -Bestimmung)

2.2.1.2 Bestimmung des Wassergehalts

Der Wassergehalt wurde wie folgt ermittelt: Die Zeolith-Probe wurde nach der Wägung unter Schutzgas in ein Glasgefäß eingebracht. Durch Erhitzen abgespaltene Gase wurden in ein zweites Gefäß mit getrocknetem Molekularsieb geleitet. Dessen Massendifferenz vor und nach der Adsorption lieferte die Summe thermisch abspaltbare Gase, wobei die freigesetzte Menge Wassers nur grob bestimmt werden konnte. Abbildung 2.6 zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur. Das wasserfreie Produkt wurde zur weiteren Analyse unter Argon aufbewahrt.

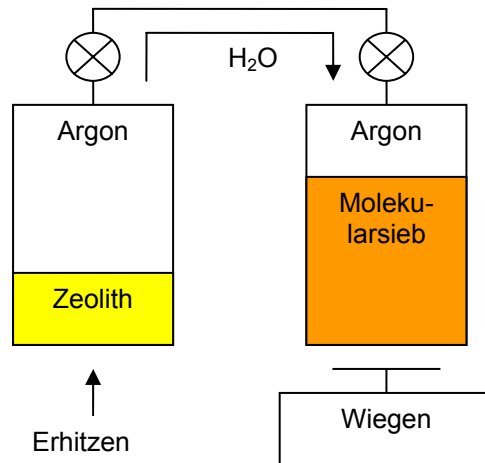


Abb. 2.6: Schematischer Aufbau einer Apparatur zur Bestimmung des Wassergehaltes

2.2.1.3 Dichtebestimmung

Mit Hilfe der Masse m in g und dem Volumen V in cm^3 kann die Dichte ρ in g/cm^3 errechnet werden.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Bestimmung der Dichte pyknometrisch. Das Volumen des verwendeten Pyknometers wurde mit entsalztem Wasser bei $25,0 \pm 0,1$ °C bestimmt. Als Sperrflüssigkeit diente über Natriumdraht destilliertes Petroleum (p. a.; Fa. Merck). Seine Dichte wurde in dem gleichen Pyknometer bestimmt. Es resultierten folgende Werte:

$$V_{\text{Pyk.}}^{25^\circ\text{C}} \quad 0,982195 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{\text{Petroleum}}^{25^\circ\text{C}} \quad 0,785756 \text{ g}/\text{cm}^3$$

und folgender Wert aus der Literatur [64]:

$$\rho_{\text{Wasser}}^{25^\circ\text{C}} \quad 0,997048 \text{ g}/\text{cm}^3$$

Das Einfüllen der amorphen Proben muss unter Schutzgas erfolgen. Dazu stand eine Umfüllapparatur (Abb. 2.7) zur Verfügung, die an die Vakuum-/ Schutzgasanlage angeschlossen werden konnte. Das Pyknometer wurde in die von Argon

durchströmte Umfüllapparatur gestellt und die Substanz konnte mit einem Trichter eingefüllt werden. Da die Substanz nun unter einem Argonpolster stand, konnte das Pyknometer mit dem Kapillarstopfen verschlossen und gewogen werden. Das Gewicht des leeren Pyknometers war bekannt, so dass die Menge an eingefüllter Substanz sich aus der Differenz der Wägungen ergab. Nach der Wägung gab man das Pyknometer ohne den Kapillarstopfen zurück in die Umfüllapparatur und setzte soviel Petroleum zu, dass dieses die Substanz etwa 5 mm hoch überschichtete. Die der Probe anhafteten Gasreste wurden durch ca. dreißigminütiges Evakuieren unter gleichzeitigem Klopfen entfernt. Damit das Petroleum nicht verdampfte, wurde die gesamte Umfüllapparatur von außen mit strömenden Leitungswasser gekühlt. Danach kalibrierte man das vollständig mit Petroleum aufgefüllte Pyknometer in einem Thermostaten auf die Messtemperatur $25,0 \pm 0,1$ °C. Nach jeweils zehn bis fünfzehn Minuten erfolgte eine Wägung. Aus zwölf Wägungen wurde der Mittelwert gebildet. Die Dichte errechnet sich nach folgender Formel [65]:

$$\rho_{Pyk.} = \frac{m_2 - m_1}{V_{Pyk.} - \frac{m_3 - m_2}{\rho_{Petroleum} - \rho_{Luft}}} + \rho_{Luft} \quad (2.2)$$

mit:

$\rho_{Pyk.}$	Pyknometrische Dichte
m_1	Masse des leeren Pyknometers
m_2	Masse des Pyknometers mit Substanz
m_3	Mittelwert der zwölf Wägungen
$V_{Pyk.}$	Volumen des Pyknometers
ρ_{Luft}	Dichte der Luft ¹

¹ Die Dichte der Luft wurde für den jeweiligen Messtag der gültigen aktuellen meteorologischen Angabe entnommen.

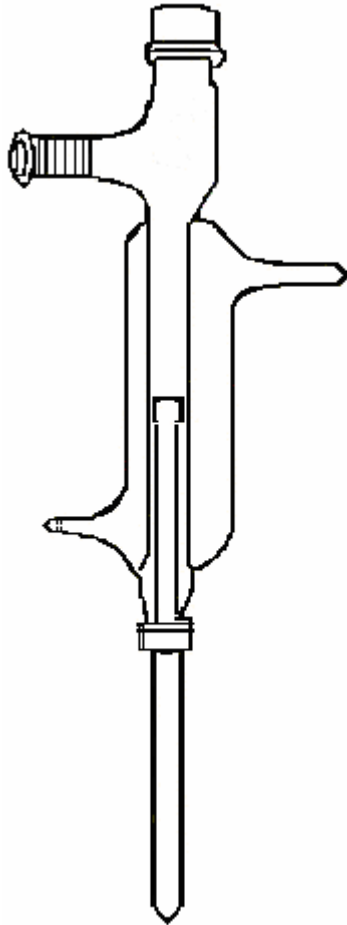


Abb. 2.7: Die für die Dichtebestimmung der Zeolithe verwendete Apparatur

2.2.2 Elementaranalyse (ICP-OES)

Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES: Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) ist eine bedeutende Technik [66], die sich insbesondere für die Elementaranalyse der Zeolithe anbietet. Sie macht sich die Eigenschaft der Elemente zunutze, dass Atome aus einem induktiv gekoppelten Plasma Energie aufnehmen können, dabei angeregt werden und unter Abgabe einer charakteristischen Strahlung wieder in ihren Grundzustand zurückfallen. Die Registrierung dieser Strahlung ermöglicht die quantitative Analyse einer Probe. Die quantitative Bestimmung erfolgt auf der Grundlage der Proportionalität von Strahlungsintensität und Elementkonzentration in Eich- und Analysenproben. Es handelt sich um ein Relativverfahren.

Das ICP-OES-Gerät besteht aus einem Injektionssystem für die Probeaufgabe, einem IC Plasmabrenner, um das Signal zu erzeugen, und optischen Einheiten, um dieses Signal zu messen. Bei der ICP-OES-Analyse wird das Probenmaterial mittels eines Nebulisators in das induktiv erzeugte Argonplasma zerstäubt und durch die hohe thermische Energie bis etwa 10.000 °C ionisiert, wobei die Valenzelektronen in höhere Energiezustände angeregt werden. Das bei der Rückkehr der Elektronen in den Grundzustand emittierte Spektrum wird in der Optik des Spektrometers in die einzelnen Wellenlängen zerlegt. Dabei sind ein Prisma und ein Gitter hintereinander geschaltet, um eine zweidimensionale Aufspaltung zu erzielen. Die Intensitäten der Spektrallinien werden mit einem CID-Halbleiterdetektor gemessen. Geeicht wird mit kommerziell erhältlichen Standardlösungen. Die Verneblung der Probe in der Sprühkammer ergibt Tröpfchen mit einem aerodynamischen Durchmesser von ca. 5 µm [67].

Die ICP-OES ist eine äußerst selektive und sensitive Analysetechnik, die Spuren einer Großzahl von Elementen in allen Proben-Matrizes bis in den unteren ppb Bereich bestimmen kann. Typische Nachweisgrenzen bei der ICP-OES sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Als erfassbarer Konzentrationsbereich werden einige µg/L bis 2% in Lösung bzw. 1 µg/g bis 100% in Feststoffen mit 1-3% Genauigkeit für Hauptelemente bzw. ± 10-30% für die Spuren angegeben.

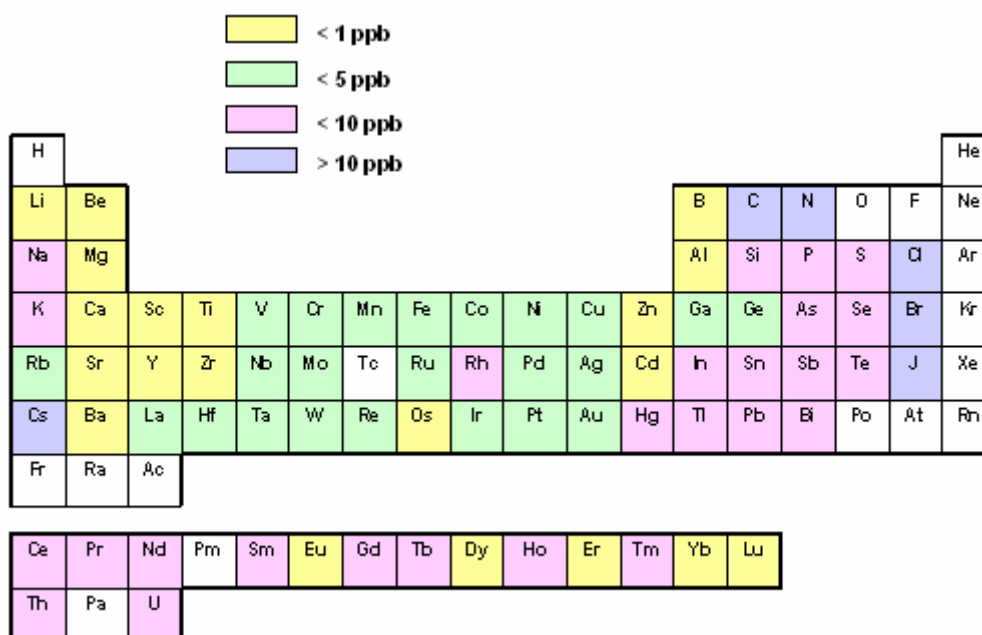


Abb. 2.8: ICP-OES Nachweisgrenzen [68]

Zur Probenvorbereitung festen Probenmaterials werden Aufschlussmethoden wie z. B. Mikrowellen-, Schmelz- und Säureaufschlüsse eingesetzt. Die ICP-OES-Untersuchungen in dieser Arbeit erfolgten am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn. Das verwendete Gerät der ICP-OES ist ein IRIS-Advantage der Firma Thermo, Spektrometer mit Echelle-Optik und CID-Halbleiterdetektor, axiale und radiale Betrachtung, Wellenlängenbereich 165-900 nm mit simultaner Messung (Abbildung 2.9). Die Probevorbereitung erfolgte mit mikrowellenunterstütztem Säureaufschluss mit HF/H₂O₂, in der die Zeolithe gut löslich sind.

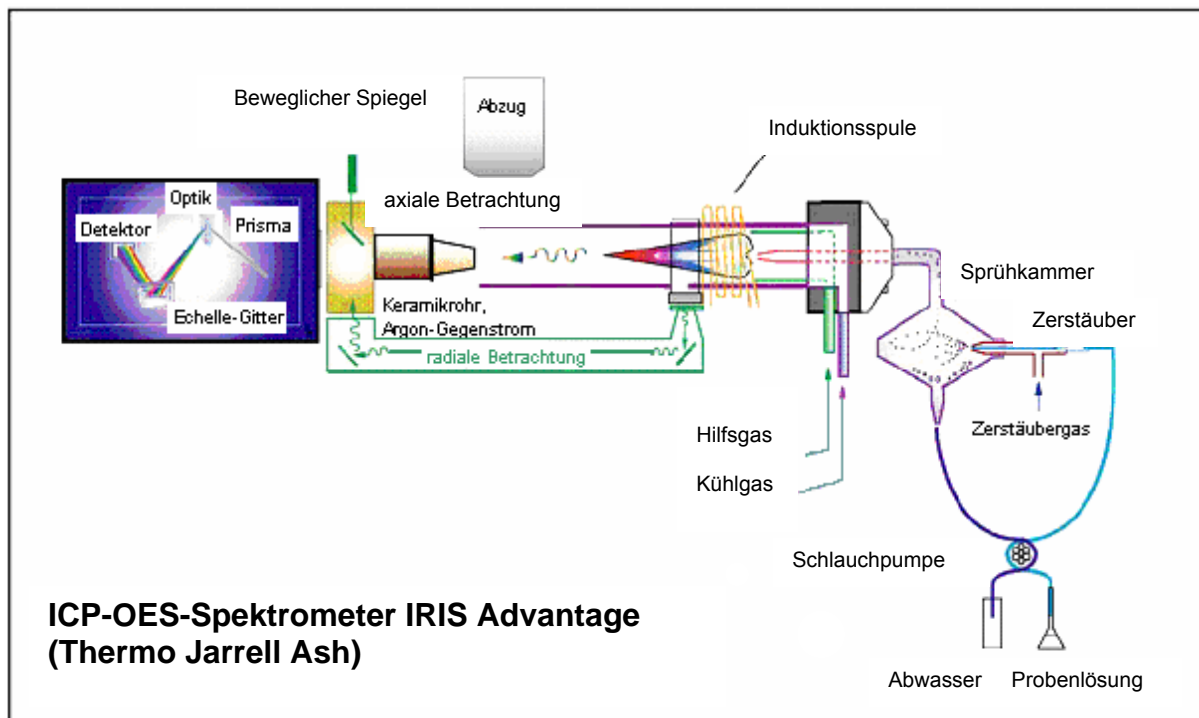


Abb. 2.9: Schematische Darstellung des ICP-OES Geräts (Abbildung aus dem Manual des verwendeten Gerätes IRIS Advantage gemäß Angaben der Firma Thermo, Universität Bonn)

2.2.3 Infrarotspektroskopie

Molekülschwingungen und -rotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Dieser schließt sich an den sichtbaren Bereich nach längeren Wellen an [68]. Molekülschwingungen können in einem IR-Spektrum dargestellt und gemessen werden.

Die Lage einer Absorptionsbande im IR-Spektrum wird in Einheiten der Wellenlänge λ des absorbierten Lichtes bzw. der reziproken Wellenlänge, der sogenannten Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}), ausgedrückt, wobei:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.3)$$

mit $\lambda = 2,5 - 15 \mu\text{m}$

ist. Der normale Bereich eines IR-Spektrums erstreckt sich dann von 5000 cm^{-1} bis etwa 400 cm^{-1} . Die Tatsache, dass viele funktionelle Gruppen durch ihre charakteristischen Schwingungsfrequenzen identifiziert werden können, macht die IR-Spektroskopie zu einem einfachen und schnell durchführbaren Messprinzip, um eine Substanz ihre Verbindungsklasse zuzuordnen.

Das Spektrometer besteht aus einer Lichtquelle, die den gesamten Frequenzbereich der Schwingungsbanden der Moleküle erfasst. Diese Strahlung wird in zwei Lichtbündel gleicher Intensität geteilt, von denen eines durch die zu messende Probe tritt. Der zweite Strahl dient als Referenzstrahl. Eine Lichtabsorption des Moleküls tritt dann ein, wenn die Schwingungsfrequenz des Moleküls identisch mit der Lichtfrequenz ist. Das Spektrum wird deshalb durch Vergleich der Intensitäten der beiden Lichtbündel aufgenommen, nachdem der Messstrahl die Probe passiert hat. Die Wellenlänge wird dabei mit Hilfe eines Prismas oder Gitters variiert. Dabei wird das Spektrum so angeordnet, dass die Banden nach unten zeigen, d. h. die Absorption gegen die Wellenlänge oder Frequenz aufgetragen ist.

Die IR-Spektroskopie erlaubt das Vermessen fester, flüssiger sowie gasförmiger Verbindungen. Feste Materialien werden zu Kaliumbromid-Presslingen präpariert, die direkt vermessen werden können, da Kaliumbromid keine zusätzlichen IR-Banden erzeugt.

Für die vorliegende Arbeit wurden IR-Spektren von Proben im festen Zustand aufgenommen. Dazu wurden die Proben mit Kaliumbromid (1:100) innig vermischt und in einer hydraulischen Presse unter Vakuum zu einem Pressling verarbeitet. Da die amorphen Proben hygroskopisch reagierten, mussten sie schnell vermessen werden. Die Aufnahmen sämtlicher IR-Spektren in dieser Arbeit erfolgten an einem Bruker-FT-Spektrometer IFS 25.

2.2.4 Festkörper NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-Kernresonanzspektroskopie ist eine wichtige Methode, um die Struktur und das dynamische Verhalten kondensierter Phasen zu untersuchen [69]. Da diese Methode unmittelbar die Eigenschaften eines spezifischen Elements erfasst, bietet sie oft deutliche Vorteile gegenüber Beugungsmethoden und der Schwingungsspektroskopie. Seit Veröffentlichung der ersten systematischen Studie zum ^{29}Si -NMR-Verhalten von anorganischen Festkörpern durch Lippmaa et al. [70], hat die Anwendung von Festkörper-NMR-spektroskopischen Methoden drastisch zugenommen. Probleme bezüglich anorganischer Festkörper, auf die die NMR angewendet wird, sind die Strukturen amorpher und schlecht kristallisierter Materialien sowie kristalliner Phasen, die zu feinkörnig sind, um mit Einkristallbeugungsmethoden untersucht werden zu können (z. B. Gläser, Gele, Zeolithe, Tone). Ferner sind durch die NMR-Methode die Untersuchung von Ordnungs-/Unordnungsphänomenen in Kristallen sowie von Reaktionsmechanismen möglich [71]. Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie ist eine Form der Absorptionsspektroskopie, dessen Phänomen mit Hilfe von klassischen und quantenmechanischen Theorien beschrieben werden kann. Ein Resonanzspektrum entsteht durch Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Atomkerne, die ein magnetisches Kernmoment ($\mu \neq 0$) besitzen und sich in einem äußeren statischen Magnetfeld befinden. Hier hat dieser Atomkern mehrere Orientierungsmöglichkeiten, die durch die magnetische Kernspinquantenzahl m_I bestimmt werden. Wirkt auf den Kern zusätzlich ein elektromagnetisches Wechselfeld ein, dessen magnetischer Vektor senkrecht auf dem statischen Magnetfeld steht, kann eine Umorientierung der Kernmomentachsen erzwungen werden. Dabei wird Energie aus dem Hochfrequenzfeld aufgenommen. Diese Energie (ΔE) und die ihr entsprechende

Frequenz der absorbierten Strahlung hängt von den magnetischen Eigenschaft des Atomkerns ab und ist proportional zur Stärke des äußeren Magnetfelds H_0 :

$$\Delta E = h\nu = \frac{\mu_I H_0}{I} \quad (2.4)$$

mit:

h Plancksches Wirkungsquantum ($6,62607 \cdot 10^{-34}$ Js)

ν Frequenz der absorbierten Strahlung / Hz

μ_I magnetisches Kernmoment

H_0 äußeres Magnetfeld / T

I Kernspin

Die genaue Resonanzfrequenz eines Atomkerns wird durch die jeweilige Kernumgebung vorgegeben. Die effektive Magnetfeldstärke unterscheidet sich von H_0 durch das induzierte Feld σH_0 :

$$H_{eff} = H_0 - \sigma H_0 \quad (2.5)$$

σ wird als Abschirmungskonstante (dimensionslos) bezeichnet. Das Resonanzsignal erscheint erst in einer gegenüber dem nicht abgeschirmten Kern größeren äußeren Feldstärke. Dieser Effekt wird als chemische Verschiebung bezeichnet, da er von der elektronischen, d. h., chemischen Umgebung des Kerns abhängt. Die chemische Verschiebung wird in der Praxis auf das Resonanzsignal einer Standardsubstanz bezogen. Man erhält so Frequenzdifferenzen, die dem äußeren Magnetfeld bzw. den Sendefrequenzen, proportional sind. Um eine von der Feldstärke des angewandten Magnetfeldes bzw. von der Sendefrequenz unabhängige Maßzahl für die chemische Verschiebung zu erhalten, teilt man die Feldstärke- bzw. Frequenzdifferenzen durch H_0 bzw. ν_0 und erhält:

$$\delta_i = \frac{H_s - H_i}{H_0} = \frac{\nu_i - \nu_s}{\nu_0} \quad (2.6)$$

mit:

H_s, ν_s Resonanzfeldstärke bzw. Resonanzfrequenz der Standardsubstanz

H_i, ν_i Resonanzfeldstärke bzw. Resonanzfrequenz der untersuchten Substanz

δ_i ist dimensionslos und liegt in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-7} . Die chemische Verschiebung wird daher in Einheiten von 10^{-6} (ppm) angegeben. Da ^{29}Si und ^{27}Al die Nuklide mit ungerader Massenzahl sind (^{29}Si und ^{27}Al weisen einen Kernspin von $I \geq \frac{1}{2}$ auf: ^{29}Si : $I = \frac{1}{2}$, natürliche Häufigkeit 4,67% und ^{27}Al : $I = \frac{5}{2}$, natürliche Häufigkeit 100%), sind sie von größtem Interesse für die Festkörper-NMR-Spektroskopie. Nuklide mit gerader Massenzahl und gerader Kernladungszahl wie ^{12}C und ^{16}O haben keinen Spin und sind daher für die NMR-Spektroskopie ungeeignet. Die Nuklide mit gerader Massenzahl und ungerader Kernladungszahl wie ^2H und ^{14}N haben ganzzahligen Spin und sind in Festkörpern oft schwer zu untersuchen.

Die Aufnahmen der NMR-Spektren in dieser Arbeit erfolgten am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn mit Hilfe eines Festkörper-NMR-Spektrometers der Firma Varian mit der Modellbezeichnung Infinityplus. Es wurden die Probenköpfe der Firma Chemmagnetics und zwar 2,5 und/oder 4 mm benutzt.

2.2.5 Elektronenenergieverlustspektroskopie

2.2.5.1 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Transmissionselektronenmikroskope (TEM) werden zur Analyse von Mikrostrukturen von Festkörpern in einem Bereich auf der Subnanometer-Bereich eingesetzt. Das TEM funktioniert ähnlich wie ein Durchlichtmikroskop. Die Photonen sind durch stark beschleunigte Elektronen (>100 keV) und die optischen Linsen durch magnetische Linsen ersetzt. Der Strahl passiert im Mikroskop die Probe, die so beschaffen sein muss, dass die Elektronen nicht absorbiert werden können.

Am Fluoreszenzschirm sieht der Betrachter ein stark vergrößertes Bild seiner Probe, welches auf einen hochauflösenden Film übertragen werden kann. Während das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops auf einige Mikrometer beschränkt ist, wird durch den Einsatz von Elektronen die Auflösung auf ca. 0,2 nm herabgesetzt.

Um die Elektronenausbeute zu optimieren, werden Linsen und Blendensysteme benützt. Mittels eines TEM lassen sich Elektronen mit Energien von 200 keV auf einen kleinen Bereich der Probe fokussieren. Dies löst eine Reihe von Prozessen aus, die in der Elektronenmikroskopie genützt werden können. Der dem TEM nachgeschaltete Analysator modifiziert den aus unterschiedlichen Energien bestehenden Elektronenstrahl derart, dass er vom Detektor nachgewiesen werden kann. In der Regel geschieht das mit Hilfe eines Magnetfeldes. Elektronen mit höherer Geschwindigkeit werden weniger stark abgelenkt, als solche mit niedrigerer Geschwindigkeit. Dadurch erfolgt eine räumliche Trennung, die im Detektor elementspezifisch angezeigt wird. Als Detektor wurde ein über eine Glasfaseroptik mit einer Reihe von 1024 parallel angeordneten Halbleiterdioden verbundener YAG - Szintillator verwendet.

Das Prinzip von Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: electron energy loss spectroscopy: EELS) beruht auf dem Verlust von Energie, den schnelle Elektronen erfahren, wenn sie mit festen Substanzen unelastisch wechselwirken. Verschiedene Wechselwirkungen in der Probe führen dazu, dass Elektronen Energie abgeben [72]. Dadurch verringern sie ihre Geschwindigkeit und werden im Analysator stärker abgelenkt, wobei sie nach ihrem Energiegehalt räumlich getrennt und detektiert werden können.

EELS ist eine weitverbreitete Technik zur chemisch-spektroskopischen Untersuchung bezüglich der genauen Zusammensetzung und Reinheit von pulverförmigen, einkristallinen und amorphen Materialien im Hinblick auf eine qualitative und (semi-) quantitative Analyse. Nach dem Durchstrahlen dünner Proben im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wird der Energieverlust hochenergetischer Primärelektronen gemessen. Man erhält elementspezifische Ionisationskanten, weil der Energieverlust mit dem Energiebedarf für die Entfernung kernnahe Elektronen aus dem Kernpotential korreliert. Er ist deshalb charakteristisch für das betrachtete Element. Diese Methode ermöglicht darüber hinaus Aussagen über elektronische Konfiguration der Atome, da die Ionisationskanten eine ausgeprägte Feinkantenstruktur aufweisen. Sie spiegelt die Zustandsdichte oberhalb der Fermi-Energie wider. Aus den gemessenen Energien und deren Häufigkeiten können im Computer Spektren erzeugt werden, die Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe, aber auch über die darin vorliegenden

chemischen Bindungen geben können. Mit der Methode können alle Elemente außer Wasserstoff nachgewiesen werden [73].

Von den aus dem EEL-Spektrum ableitbaren Merkmalen wie dem Nullverlustpeak, der Plasmonen, der Ionisationskante sowie den Feinstrukturkanten und mehrfach gestreuten Elektronen ist für diese Arbeit die Ionisationskante (des Boratoms, B_K -Kante) allein aussagekräftig. Bei Feinstrukturen unterscheidet man zwischen der Nahkantenfeinstruktur (engl.: energy loss near edge structure, ELNES) und der Kantenfernefeinstruktur (engl.: extended energy loss fine structure, EXELFS). Die Ionisationskanten geben typische Elementinformationen wieder. Die im Spektrum auftretenden Elementkanten liegen oberhalb 50 eV. Bei Vorliegen einer chemischen Verbindung sind die Ionisationskanten des entsprechenden Elements im Spektrum verschoben. Die EEL-Untersuchung in dieser Arbeit wurde an einem PEELS 666 der Fa. Gatan in Verbindung mit dem Transmissionselektronenmikroskop CM30-ST der Fa. Philips durchgeführt. Der schematische Aufbau dieses Geräts ist in Abbildung 2.10 gezeigt.

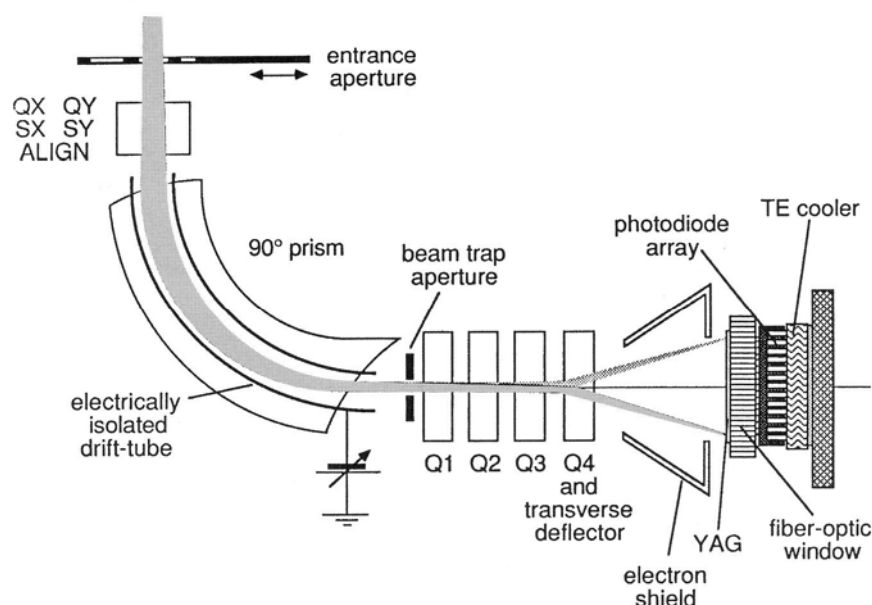


Abb. 2.10: Schematischer Aufbau des Gatan 666 PEEL Spektrometers [73]

2.2.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie handelt es sich um ebenfalls eine Methode, mit der es möglich ist, die Nahordnung um ein Atom elementspezifisch zu untersuchen. Dabei kann man z. B. interatomare Abstände, Art und Anzahl der Nachbaratome bestimmen, sowie Aussagen zur statischen und thermischen Unordnung machen. Die Methode liefert also Informationen über unbesetzte elektronische Zustände und ermöglicht die Untersuchung der strukturellen Umgebung des Absorberatoms.

In der Röntgenabsorptionsspektroskopie nutzt man die Anregung der sogenannten Rumpfelektronen der einzelnen Atome im Molekül. Röntgenspektren sind daher Linienspektren. Das von der Absorptionskante der K-Schale ausgehende Spektrum zeigt eine sinusförmige Feinstruktur, die durch Interferenzen zwischen den auslaufenden und den von Nachbaratomen zurückgestreuten Wellen des beim Zusammenstoß entstandenen Photoelektrons zustande kommt [74].

Die elementspezifischen charakteristischen Absorptionskanten bzw. deren Feinstrukturen geben Auskunft über die chemische Zusammensetzung der Probe. Die chemische Umgebung eines Emitteratoms wird durch XANES- oder auch gleichbedeutend NEXAFS-Spektroskopie charakterisiert (XANES: X- Ray Absorption Near Edge Structure, NEXAFS: Near Edge X- Ray Absorption Fine Structure). Bei der XANES-Spektroskopie wird der Nahkantenbereich innerhalb der ersten 50 eV oberhalb der Absorptionskante analysiert. Röntgenabsorptionsspektroskopie wird auf verschiedene Weise durchgeführt (siehe z. B. [75]).

Die XANES-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an der ANKA Angströmquelle Karlsruhe, Institut für Synchrotronstrahlung (ISS) durchgeführt. Ein schematischer Aufbau dieses Geräts ist in Abbildung 2.11 gezeigt.

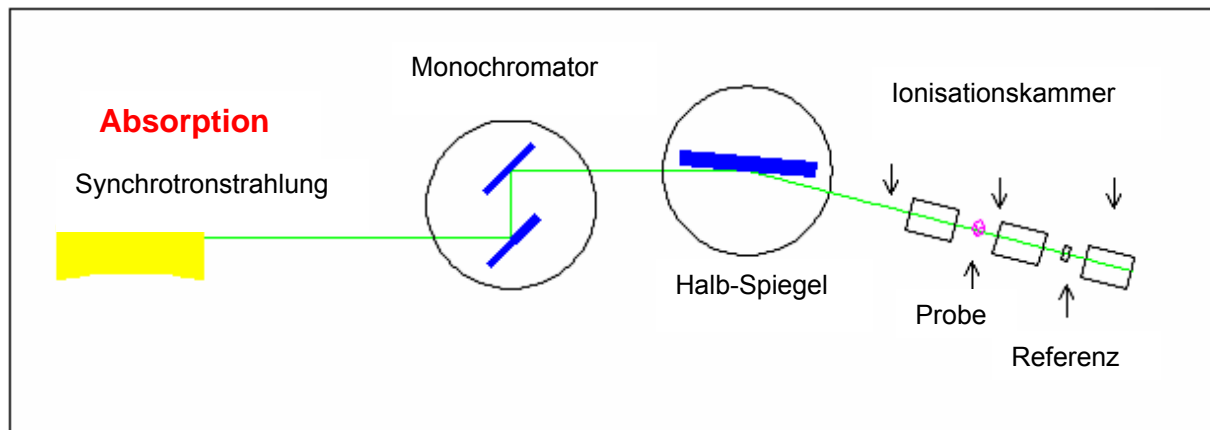


Abb. 2.11: Schematischer Aufbau des XANES Experiments (ANKA Synchrotronzentrum)

2.2.7 Röntgenpulverdiffraktometrie

2.2.7.1 Prinzip

Die Strukturaufklärung kristalliner, anorganischer Festkörper erfolgt mit Hilfe der Röntgenbeugung. Die Wellenlänge von Röntgenstrahlen und der Abstand der Atome in Kristallen sind ähnlich groß. Aus diesem Grund können Röntgenstrahlen an Kristallgittern gebeugt werden. Ein Röntgenstrahl, der einen Kristall durchdringt, tritt mit den Atomen des Kristalls in Wechselwirkung, so dass jedes Atom zum Ausgangspunkt einer Kugelwelle mit unveränderter Wellenlänge λ wird. Die einzelnen Kugelwellen überlagern sich und interferieren miteinander. Dabei löschen sich alle Kugelwellen, die nicht in Phase sind, d. h., deren Gangunterschied nicht einem ganzzahligen Vielfachen von λ entspricht, gegenseitig aus. Bei Beugungsmaxima verlaufen die Wellen in Phase, d. h., der Gangunterschied ist ein ganzzahliges Vielfaches von λ .

Vereinfacht kann die Röntgenbeugung am Kristall als Reflexion an den Netzebenen des Kristalls aufgefasst werden. Dies wird durch die *BRAGG*'sche Gleichung beschrieben:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.8)$$

- mit:
- d Netzebenenabstand der jeweils „reflektierenden“ Netzebenen­schar
 - θ „Reflektionswinkel“, der Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl und der jeweiligen Netzebenen­schar
 - n Laufzahl, gibt die Ordnung der Beugung an [76]

Man unterscheidet zwischen Röntgenbeugung an Einkristallen und an polykristallinen Pulvern. Die Pulverdiffraktometrie dient zunächst zur Identifikation von Substanzen und der Bestimmung der Metrik, kann jedoch mit Hilfe der Rietveldmethode auch zur vollständigen Strukturaufklärung dienen.

Mithilfe eines Monochromators, bestehend aus einem gebogenen Germaniumeinkristall, wird der aus einer Kupfer-Röntgenröhre austretende Strahl monochromatisiert und auf den Goniometerkreis fokussiert. In dessen Mittelpunkt trifft die Cu-K α_1 Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) auf die Probe, die sich in einem Lindemann-Kapillarröhrchen befindet. Das Pulverpräparat enthält kleine Kristallite, die gleichmäßig verteilt und in alle Raumrichtungen ausgerichtet sind. In einer solchen Pulverprobe sind die verschiedenen Netzebenen in jeder möglichen Orientierung vorhanden. Für jede Netzebenen­schar sind zumindest einige Kristallite im Braggwinkel θ zum Primärstrahl orientiert, so dass Beugungsmaxima auftreten können.

Die zwei in einem Pulverdiagramm enthaltenen Informationsquellen sind die Position der Reflexe und ihre Intensitäten. Die Kenntnis der Reflexlagen ermöglicht die Bestimmung der Gitterkonstanten und der Laue-Gruppe.

Die Intensität der Reflexe in einem Diffraktogramm ist festgelegt durch die Art und Lage der Atome in der Elementarzelle; sie kann aber durch andere Faktoren, wie Absorption, Extinktion oder bevorzugte Orientierung von Teilchen in der Probe beeinflusst werden. Die Reflexformen in einer Pulveraufnahme sind bedingt durch ein komplexes Zusammenwirken von verschiedenen Eigenschaften der Probe und des Messinstruments und können deswegen, je nach Aufnahmegeometrie und Art der Probe, sehr stark variieren. Die reinen Beugungsmaxima haben natürliche Profile, welche stark von der Verteilung, der Größe der Kristallite, Verzerrung der Kristallstruktur und der spektralen Verteilung der einstrahlenden Strahlung abhängen. Reflexintensitäten sind aus zwei Gründen von Bedeutung. Zum einen kann man durch quantitative Messung der Intensitäten der Reflexe die Kristallstruktur

unbekannter Substanzen bestimmen und verfeinern. Zum anderen kann man durch Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit Pulver- sowie Einkristalldaten der ICSD-Datenbank (Inorganic Crystal Structure Database) bekannte Phasen identifizieren. Anschließend werden die Gitterkonstanten nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate (least squares) verfeinert. Die Intensität der Reflexe ist durch Gleichung 2.9 gegeben:

$$I_{hkl} = H \cdot PLG \cdot |F_{c(hkl)}|^2 \cdot A \cdot T \quad (2.9)$$

mit:	$I_{(hkl)}$	Intensität
	H	Flächenhäufigkeitsfaktor
	PLG	Polarisations-, Lorenz- und Geometriefaktor
	$F_{c(hkl)}$	berechneter Strukturfaktor
	A	Absorptionsfaktor
	T	Temperaturfaktor

Die beobachtete Intensität im Diffraktogramm besteht aus einem Beitrag von Bragg-Reflexion und einem Beitrag des Untergrunds. Für den Untergrund sind Fluoreszenz der Proben, Detektorrauschen, thermische Streuung der Probe, ungeordnete oder amorphe Phasen in der Probe, inkohärente Streuung oder Streuung der Röntgenstrahlung durch Luft oder Probenträger verantwortlich.

Im Rahmen dieser Arbeit angefertigte Diffraktogramme wurden auf einem Pulverdiffraktometer Stadi P (Fa. Stoe & CIE, Darmstadt), ausgestattet mit Ge(111) Monochromator, linearem PSD (Position Sensitive Detector) und Tieftemperatureinrichtung (Oxford Cryosystem) vermessen. Das Diffraktometer hat Debye-Scherrer-Geometrie. Messdatensammlung und -auswertung erfolgten mit Hilfe des Programms WinXpow (Stoe). Außerdem wurden auf einem Pulverdiffraktometer mit Guinier-Geometrie (Typ G644, Fa. Huber, Monochromator: Quarz oder Germanium, Detektor: Szintillationszähler) Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Den schematischen Aufbau und prinzipiellen Strahlengang kann man der Abbildung 2.12 [77] entnehmen.

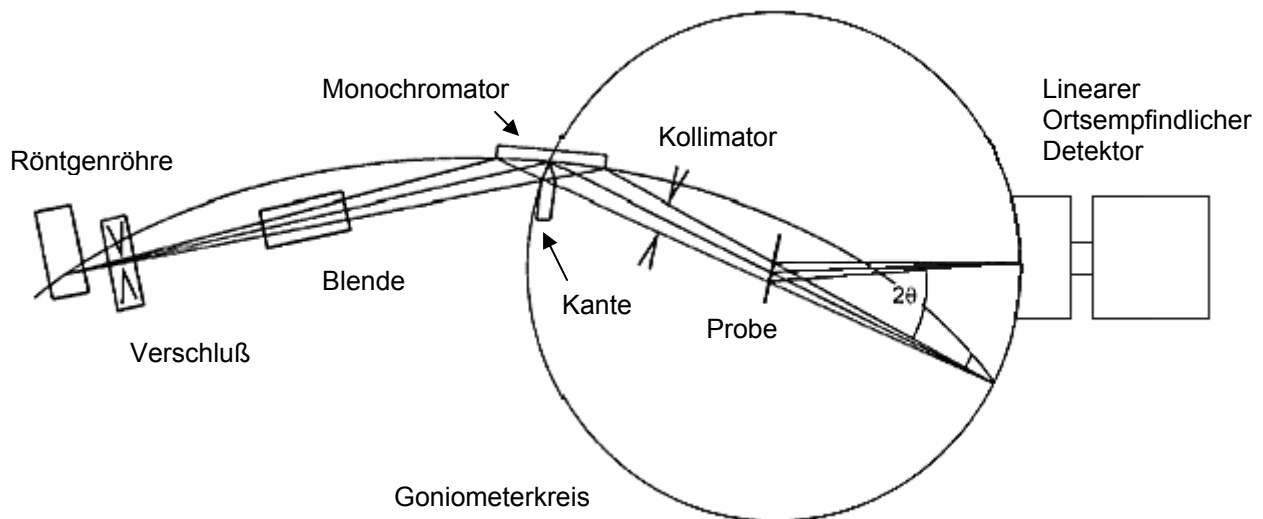


Abb.2.12: Schematischer Aufbau des Pulverdiffraktometers

2.2.7.2 Strukturlösung und -verfeinerung aus Pulverdaten

Pulverdiffraktogramme sind eindimensionale Projektionen des dreidimensionalen reziproken Gitters. Entsprechend komplex gestaltet sich die Strukturbestimmung aus Pulverdaten, da sich einerseits viele Reflexe überlagern können, andererseits Probleme bei der exakten Bestimmung ihrer Intensitäten bestehen, die zudem noch durch Textureffekte erschwert werden kann. Bei einer röntgenographischen Kristallstrukturbestimmung geht es um die Ermittlung der Punktlagen x_i , y_i , z_i der Atome innerhalb der Elementarzelle. Wäre es möglich, den Strukturfaktor zu messen:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \cdot e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\phi} \quad (2.10)$$

und neben seinem Betrag auch die Phase ϕ zu bestimmen, so würden sich für die Ermittlung der Struktur keine prinzipiellen Probleme ergeben. Dann könnte man durch Fouriersynthesen die Elektronendichtefunktion $\rho(x, y, z)$ und daraus die Kristallstruktur ermitteln. Der Messung zugänglich sind aber nur die Beträge der Strukturamplituden, nicht deren Phasen. Das ist das zentrale Problem der Röntgenstrukturanalyse [77]. Wenn man ein Strukturmodell kennt, das zumindest für die wichtigsten Teile der Struktur konkrete Atomlagen x_i , y_i , z_i bezogen auf eine bestimmte Raumgruppe enthält, lassen sich Strukturfaktoren F_c berechnen:

$$F_c = \sum_i [f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) + i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \quad (2.11)$$

Diese berechneten Phasen werden nun auf die gemessenen F_o -Werte übertragen und man gelangt im Idealfall durch eine Fouriersynthese zur gesamten Kristallstruktur. Bei der Differenzfourier-Analyse zieht man an jedem Punkt der Fourier-Darstellung vom Ergebnis der Summation der beobachteten F_o Werte das Ergebnis einer analogen Summation der berechneten F_c -Werte des Modells ab. Es treten nun an den Stellen deutliche Elektronendichtemaxima auf, an denen im Strukturmodell Abweichungen von der tatsächlichen Elektronendichte auftreten. Die Differenzfourier-Analyse ist eine übliche Methode, um ein Strukturmodell schrittweise zu vervollständigen [78].

Zur Analyse komplizierter Pulverdiffraktogramme entwickelte Rietveld in den Jahren 1967-1969 eine Kurvenanpassungsmethode [79]. Dabei wird die Differenz zwischen dem gesamten gemessenen und dem gesamten berechneten Profil nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate minimiert. Zur Vermeidung von Intensitätsverfälschungen in Folge der Überlappung mehrerer Reflexe wird aus den Einzelintensitäten der Messpunkte ein Reflexprofil erstellt.

$$Y_{ic} = Y_{ib} + \sum_{k=k_1}^{k_2} G_{ik} I_k \quad (2.12)$$

mit: Y_{ic} berechnete Intensität am Punkt i
 Y_{ib} Untergrundintensität
 G_{ik} Normalisierte Peakprofilfunktion
 I_{ik} Bragg-Intensität des k-ten Reflexes
 $k_1 \dots k_2$ Reflexe, die Intensität am Punkt i beisteuern

Es werden die Gitterkonstanten, die Atompositionen, die Untergrundkoeffizienten, die Profilparameter, der Skalierungsfaktor sowie die Temperatur- und Besetzungsfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate so lange variiert, bis beobachtetes und berechnetes Pulverdiffraktogramm möglichst genau übereinstimmen. Dabei wird folgende Kostenfunktion minimiert:

$$R = \sum_i w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad \text{mit} \quad w_i = \frac{1}{\sqrt{Y_{io}}} \quad (2.13)$$

mit: w_i Wichtungsfaktor des i-ten Messpunktes
 Y_{ic} berechnete Intensität des i-ten Punktes
 Y_{io} beobachtete Intensität des i-ten Messpunktes

Voraussetzungen für die Anwendung der Rietveldmethode sind ein gutes Strukturmodell, das die Startparameter für die Verfeinerung liefert, sowie die Auswahl einer geeigneten Profilfunktion, die die Form und Breite und systematischen Fehler der Bragg-Reflexe in Abhängigkeit des Beugungswinkels 2θ beschreibt.

Die Güte der Strukturverfeinerung wird schließlich durch sogenannte Residualwerte (R-Werte) ausgedrückt:

Der Profil-R-Wert

$$R_p = \frac{\sum |Y_{io} - Y_{ic}|}{\sum Y_{io}}$$

(2.14)

Der gewichtete Profil R-Werte: $R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum w_i Y_{io}^2}}$ (2.15)

mit Wichtungsfaktor w_i des i-ten Schrittes: $w_i = \frac{1}{Y_i}$ (2.16)

Der Bragg-R-Wert: $R_B = \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}}$ (2.17)

mit: I_{ko} beobachtete integrierte Intensität des k-ten Reflexes
 I_{kc} berechnete integrierte Intensität des k-ten Reflexes

Der erwartete R-Wert: $R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i \cdot Y_{io}^2}}$ (2.18)

mit: N Anzahl der Messpunkte
 P Anzahl der freien Parameter

sowie der „Goodness of Fit“, *Goof*:

$$Goof = \frac{\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{N - P} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (2.12)$$

oder

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{N - P} \quad (2.13)$$

Er soll im Idealfall den Wert 1 annehmen, das bedeutet, dass die Verfeinerung eine Güte erreicht hat, die abhängig von der Güte der Messung zu erwarten war.

Im Programm GSAS (General Structure Analysis System) [80], welches im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist es möglich, Fouriersynthesen zu berechnen und eine Rietveldverfeinerung durchzuführen, und deswegen kann im Idealfall die Struktur einer Verbindung bestimmt und dann verfeinert werden.

Zur Strukturbestimmung und Verfeinerung mit dem Programm GSAS empfiehlt sich die im Folgenden beschriebene Vorgehensweise:

Zu Beginn einer Verfeinerung werden drei Untergrundparameter und ein Skalierungsfaktor vorgegeben und dann verfeinert. Anschließend erhöht man die Zahl der Untergrundparameter und kontrolliert visuell den Fortschritt der Anpassung durch Vergleich der gemessenen mit der berechneten Kurve. Innerhalb des Programmpakets GSAS besteht die Möglichkeit, das Profil zu Beginn einer Strukturrechnung mit Hilfe einer „whole Pattern fitting“ Technik (Le Bail-Fit) anzupassen. Dabei handelt es sich um eine rein mathematische Beschreibung des Profils, ohne dass ein Strukturmodell benötigt wird. Die Reflexlagen basieren auf der gewählten Raumgruppe und den Gitterkonstanten, die z. B. aus einem Indizierungsprogramm erhalten wurden.

Nachdem der Untergrund zu Beginn der Rechnung gut angepasst wurde, kann auf die Le Bail-Methode umgeschaltet werden. Hier können nun das Profil, der Nullpunkt und die Gitterparameter angepasst werden. Im Idealfall wird eine sehr gute Anpassung des Profils erreicht, und man kann den Nullpunkt und die Gitterkonstanten vorläufig festsetzen und im normalen Modus weiter rechnen. Ist ein Teil der Struktur bereits bekannt, können Differenzfourierschnitte die Orte größter Elektronendichte zeigen. Die Positionen dieser Elektronendichten können einer Liste

entnommen und nach und nach mit Atomen besetzt werden. Wenn sämtliche Positionen besetzt sind und deshalb nicht mehr genügend Restelektronendichte für eine sinnvolle Besetzung mit möglichen Atomen vorhanden ist, kann schrittweise mit der Strukturverfeinerung fortgefahren werden. Dazu verfeinert man nach und nach die Position, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren der Atome, beginnend mit den schwereren Atomen. Wenn diese Parameter gemeinsam freigegeben werden können und sich nicht mehr verändern, können Gitterparameter, Nullpunkt, Profilparameter, Skalierungsfaktor und Untergrundparameter abschließend verfeinert und angepasst werden.

GSAS hat mehrere Programme zur Bearbeitung und Analyse von Einkristall- und Pulverdaten auf Grundlage von Röntgen- oder Neutronbeugungsexperimenten. Mithilfe dieses Programms können auch die Strukturen mehrerer Phasen in einem Phasengemenge gleichzeitig verfeinert werden.

Die Teilprogramme, die für diese Arbeit verwendet wurden, sind:

EXPEDT (Experiment-Editor): Dieses Programm dient der Eingabe der bekannten strukturellen und instrumentellen Parameter.

POWPREP (Powder Data Preparation): Die Pulverdaten werden für das Kleinste-Fehlerquadrate (least squares) Verfahren vorbereitet. Die Hauptaufgabe von POWPREP ist es, eine Verbindung zwischen den Positionen der Reflexe, der Schrittweite des Detektors und der Gewichtung der Verfeinerung herzustellen. Außerdem wird eine vollständige Liste aller symmetrieerlaubten Reflexe auf Basis der Raumgruppeninformationen für jede Phase in der Probe generiert.

GENLES Es handelt sich hier um ein „least squares“ Verfeinerungsprogramm. GENLES gibt auch eine Zusammenfassung der Ergebnisse über eine Datei aus und generiert eine neue Version der Eingabedatei.

POWPLOT: Das Grafik-Programm, stellt das Plot der Diffraktogramme dar.

FORSRH: Hier handelt es sich um eine interaktive Suchroutine für Fourier-Peaks. Es werden die Positionen und Höhen der Peaks, welche in den Fourier-Schnitten gefunden wurden, aufgelistet. Die Fourier-Schnitte können mithilfe des Programms

FORPLOT betrachtet werden.

DISAGL Das Programm berechnet interatomare Abstände und Winkel.

2.2.7.3 Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Untersuchung von Materialien mit Hilfe von temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine nützliche Methode in den Materialwissenschaften, um Informationen über die Natur von z. B. Phasenübergängen, Phasenumwandlungen oder Festkörperreaktionen zu erhalten [81]. Strukturelle Veränderungen werden z. B. durch die den Verlust von Wassermolekülen hervorgerufen. Abkühlen bzw. Auftauen eines Festkörpers kann aufgrund von Änderungen der Abstände und Winkel zu Änderungen der Kristallstruktur und des Pulverdiffraktogramms führen. Durch temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme kann man auf die Übergangstemperatur, auf Änderungen in der Symmetrie, der Raumgruppe und den Gitterkonstanten, auf Überstrukturreflexe, auf Stabilitätsgrenzen und auf Verunreinigungen schließen. Daneben kann die Koexistenz von zwei oder mehr Phasen bei bestimmten Temperaturen untersucht und entdeckt werden.

Bei Zeolithen treten temperaturabhängige Phasenumwandlungen auf. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie bei Tief- (-173 °C) bzw. Raumtemperatur (bzw. bis 27 °C) verfolgt. Zur Verfolgung der Phasenumwandlungen und um den Charakter von Phasenübergängen einzuschätzen, wurden zusätzlich Aufnahmen bei -173 - 27 °C bzw. 60 - 340 °C (15 Aufnahmen mit jeweils 20 °C Temperatur-Intervallen) gemacht und die erhaltenen Diffraktogramme miteinander verglichen. Pulverdiffraktometrie bei mittleren Temperaturen, bevor die Substanz zu Abspaltung erster Anteile kommt, wurde ebenso durchgeführt. Bei höheren Temperaturen verlieren die P-Zeolithe ihr Kristallwasser und fangen an, zusammen zu brechen. Dieses Phänomen wurde auch durch Pulverdiffraktometrie verfolgt.

2.2.8 Thermische Analyse

Das Entwickeln neuer synthetischer Produkte erfordert genaue Auskunft über das thermische Verhalten des Materials unter verschiedenen Bedingungen. Die thermische Analyse umfasst eine Reihe von Meßmethoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder eines Reaktionsgemisches als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden. Dabei wird die Probe einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen. Aufheizung und Abkühlung (dynamisch), isotherme Phasen oder beliebige Kombinationen daraus sind programmierbar.

Alle Instrumente zur thermischen Analyse haben einige Merkmale gemeinsam [82]. Die thermische Analyse, die im Rahmen dieser Arbeit als analytische Methode genutzt wurde (TG und DTA), erfolgt normalerweise kontinuierlich, und die Heizrate verläuft oft, aber nicht notwendigerweise, linear mit der Zeit. Das Ergebnis einer solchen Analyse ist eine Kurve und die Merkmale dieser Kurve (Peaks, Diskontinuitäten, Änderungen der Steigung etc.) werden zu thermischen Ereignissen in der Probe in Beziehung gesetzt. Wenn eine einzelne reine feste Substanz A in einer inerten Atmosphäre aufgeheizt wird, kann die resultierende Zunahme an molekularer, atomarer oder ionischer Bewegung zu Änderungen der Kristallstruktur, zum Sintern, Schmelzen oder Sublimieren führen. Alle Änderungen werden beinahe immer von Enthalpie-Veränderungen begleitet. Dadurch ist es möglich, gleichzeitig Analysen von mehr als einer Eigenschaft wie z. B. Fragen zum Wassergehalt, zum Umwandlungspunkt oder zum Strukturzerfall, vorzunehmen.

2.2.8.1 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Masse oder die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit (isotherm) gemessen. Die Probe wird dabei einem geregelten Temperaturprogramm innerhalb einer festgelegten Atmosphäre unterworfen. Mit dieser Methode können daher Vorgänge untersucht werden, die mit einer Änderung der Probenmasse einhergehen. Dies sind in der Regel Reaktionen, bei denen die Probe mit einem sie umgebenden Gas reagiert oder bei denen die Probe ein Gas zur Umwandlung bzw. zu Verdampfungen

abgibt. Mit der TG können also sowohl physikalische Phänomene wie das Verdampfen und Kondensieren als auch chemische Reaktionen wie Zersetzungsreaktionen wie z. B. Dehydratisierungen, Deammonisierungen, Decarboxylierungen oder Oxidationen untersucht werden. Ist das Temperaturprogramm derart gewählt, dass eine stetige Änderung der Temperatur stattfindet, kann die Thermogravimetrie mit der Differenzthermoanalyse (DTA) oder der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK bzw. DSC) gekoppelt werden, siehe 2.2.8.2. Diese Methode ist geeignet, Reaktionsabfolgen zu ermitteln und Änderungen der Masse sowie die Umwandlungstemperaturen zu bestimmen. Die Methode benötigt nur kleine Probenmengen, um in kurzer Zeit Informationen über Stabilität, Oxidationsverhalten und Kinetik ablaufender Reaktionen im untersuchten Material zu erhalten. Da die Thermogravimetrie Änderungen der Probenmassen äußerst empfindlich anzeigt, ist eine sensible Thermowaage wichtigster Teil der Messanordnung [82]. Die wesentlichen Bestandteile einer Thermowaage bestehen aus dem Ofen mit dem Temperaturregler, der eigentlichen Waage sowie einer Vorrichtung, um die gewünschte Atmosphäre im Probenraum herzustellen. Die resultierenden Messwerte werden rechnergesteuert aufgezeichnet und ausgewertet.

2.2.8.2 Differenzthermoanalyse (DTA)

Bei der Differenz-Thermoanalyse (DTA) wird die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer Vergleichsprobe als Referenz gemessen, während beide einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm innerhalb einer definierten Atmosphäre unterworfen werden. Mit dieser Methode lassen sich Vorgänge untersuchen, bei denen es innerhalb des vorgegebenen Temperaturbereichs zu thermischen Ereignissen wie z. B. Energieabgabe bzw. -aufnahme sowie Änderung der Molwärme innerhalb des Probenmaterials kommt. Dies können Phasenumwandlungen 1. und 2. Art sein, aber auch exo- bzw. endotherme Reaktionen. Als Referenzmaterial wird häufig Korund verwendet, das bis zu seinem Schmelzpunkt bei 2045 °C keinerlei Phasenumwandlungen unterzögert. Die Temperaturen von Probe und Referenz werden mit Hilfe von Thermoelementen gemessen. Zur Ermittlung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz wird durch eine Differenzschaltung der Thermoelemente die Differenz der zugehörigen Thermospannungen erfasst. Diese Spannungsdifferenz wird auch als

Messsignal bezeichnet. Das Messdiagramm entsteht, indem das sogenannte Messsignal gegen die Temperatur des Referenzmaterials oder gegen die Messzeit aufgetragen wird. Herrscht Isothermie zwischen Probe und Referenz, entsteht so eine waagerechte Linie, die so genannte Basislinie. Treten dagegen thermische Ereignisse im Probenmaterial auf, werden diese als Peaks, die bezüglich der Basislinie nach oben bzw. unten zeigen, sichtbar.

Ziel der Untersuchungen ist es in erster Linie, die Ermittlung von Phasenumwandlungs- oder Reaktionstemperaturen zu klären, oder der Frage nachzugehen, ob eine Reaktion ein- oder mehrstufig abläuft. Auch ist es bedingt möglich, über die Peakintegration die mit den untersuchten Phänomenen verbundenen Enthalpieänderungen zu bestimmen. Der Unterschied zur Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) besteht darin, dass nur qualitative oder - nach entsprechender Kalibrierung - halbquantitative Messungen durchgeführt werden können, da nur die Temperaturdifferenz, nicht aber die umgesetzten Wärmemengen gemessen werden. Messbare physikalische und chemische Größen sind der Massenverlust in Abhängigkeit von der Temperatur, die spezifische Wärmekapazität, die Umwandlungswärmen und -temperaturen, die Identifikation von Phasenübergängen sowie die Gasanalytik über Massenspektrometer.

Die Aufnahmen der DTA/TG in dieser Arbeit erfolgten an einem STA 409 C/MS der Firma Netzsch mit gekoppeltem Massenspektrometer QMS 421 von Firma Blazer.

2.2.8.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie dient vorwiegend zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen. Bei der Massenspektrometrie wird die zu untersuchende Substanz mit einem energiereichen Elektronenstrahl bombardiert, um sie zu fragmentieren. Die entstehenden positiv geladenen Fragmente (Kationen und Radikalkationen) werden im Hochvakuum durch ein elektrisches Feld beschleunigt und anschließend auf der Basis ihrer Masse/Ladungs-Verhältnisse aufgetrennt. Da der Hauptteil der Ionen, die im Massenspektrometer erzeugt werden, nur eine einzige positive Ladung trägt, ist das Masse/Ladungs-Verhältnis gleichzusetzen mit dem molaren Gewicht des Fragmentes. Die Analyse der massenspektroskopischen Information beinhaltet die

Rekombination der Fragmente, um so auf das ursprüngliche Molekül schließen zu können. Eine schematische Darstellung eines Massenspektrometers ist in Abbildung 2.13 gezeigt.

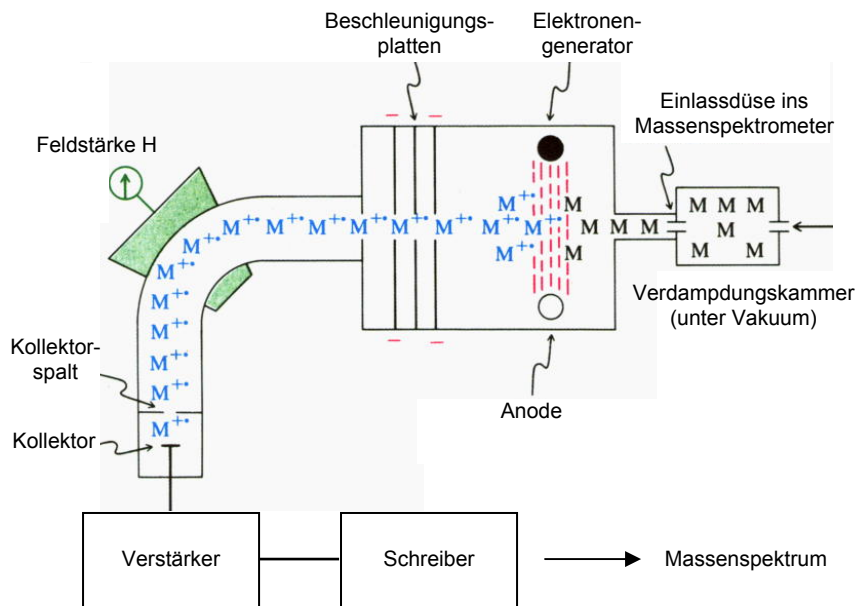


Abb. 2.13: Schematische Darstellung eines Massenspektrometers [83]

Es bedarf nur einer sehr geringen Konzentration von Proben-Molekülen, die in die Ionisationskammer gelangen, in der sie bombardiert werden. Die Bahn der geladenen Moleküle wird durch ein angelegtes Magnetfeld gekrümmt. Ionen mit niedriger und hoher Masse werden durch dieses Feld verschieden stark abgelenkt, so dass sie unterschiedlich auf die Wand des Analysators auftreffen. Lediglich Ionen mit dem passenden Masse/Ladungs-Verhältnis werden der Bahn des Analysators folgen, aus dem Austrittsschlitz austreten und auf den Kollektor auftreffen. Dadurch erzeugen sie hier einen elektrischen Strom, der verstärkt und detektiert wird. Durch Variation der Magnetfeldstärke kann das zu analysierende Masse/Ladungs-Verhältnis kontinuierlich variiert werden.

Die Massenspektren zeigen die Auftragung der relativen Intensität gegen das Masse/Ladungs-Verhältnis. Der intensivste Peak des Spektrums wird *Basispeak*

genannt, alle anderen werden relativ zu dessen Intensität aufgelistet. Die einzelnen Peaks sind üblicherweise sehr scharf und werden daher oft einfach als senkrechte Linien dargestellt.

Der Prozess der Fragmentierung folgt einfachen und vorhersehbaren chemischen Pfaden. Die entstandenen Ionen repräsentieren die stabilsten Kationen und Radikalkationen, die das Ausgangsmolekül bilden kann.

Das Peak der Spezies mit dem höchsten Molekulargewicht wird typischerweise das Ausgangsmolekül -vermindert um ein Elektron- repräsentieren. Es wird *Molekülion* (M^+) genannt.

Darüberhinaus werden auch kleinere Peaks über dem errechneten Molekulargewicht beobachtet, was mit dem natürlichen Vorkommen von Isotopen (^{13}C , ^2H , usw.) zusammenhängt.

3 Spezieller Teil

3.1 Einführung

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Herstellung der Zeolithe im wässrigen System durch Reaktion der entsprechenden Ausgangsmaterialien Natriumhydroxid, Aluminium- und Siliciumoxid in den gewünschten stöchiometrischen Verhältnissen. Versuche, über diesen Syntheseweg Bor - eingesetzt als Natriumtetrahydroborat, Borsäure oder Natriumtetraborat (Borax) - in das Zeolithgerüst einzubauen, verliefen erfolglos. Der pH-Wert des Reaktionsmediums wurde durch Natriumhydroxid auf ca. 10 eingestellt. Die Reaktionstemperatur betrug 100 °C. Die sich dabei anfangs bildenden viskosen Suspensionen wurden thermisch behandelt, wodurch eine dünnflüssige Lösung mit einem weißen kristallinen Bodenkörper entstand.

Bei dem kristallinen Bodenkörper handelt es sich um Zeolith, der Ausschließend durch Ionenaustausch von Natriumionen gegen Calcium- und Ammoniumionen modifiziert wurde.

3.2 Synthese von P-Zeolithen

3.2.1 Synthese von Na-P

In einer typischen Synthese wurden äquimolare Mengen einer Natriumaluminat-Suspension (hergestellt aus 4,1 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fluka, 4,8 g NaOH, Merck und 37,5 ml deionisiertem Wasser) zuerst bei Raumtemperatur 24 Stunden lang gerührt, dann ungerührt bei 100 °C über einen Zeitraum von 76 Stunden aufbewahrt. Danach wurde diese Suspension mit Natriumsilicat-Suspension (hergestellt aus 3,9 g SiO_2aq , Fluka, 4,8 g NaOH, Merck, und 37,5 ml deionisiertem Wasser, gerührt 24 Stunden bei Raumtemperatur) bei 60 °C gemischt und in einer Teflon-Flasche 5 Tage bei 100 °C erhitzt. Das Präzipitat wurde abfiltriert, mit wässriger NaOH-Lösung vom pH-Wert 10 gespült und im Vakuum getrocknet.

3.2.2 Ionenaustausch zu Ca-P

Das Austauschexperiment wurde in einer wässrigen CaCl_2 -Lösung durchgeführt. Vorher wurde Na-P für den Austauschprozess vorbereitet. Die Probe wurde zunächst drei Tage im Exsikkator mit definierter Wasser-Atmosphäre (gesättigte KCl-Lösung) bei konstanter Luftfeuchtigkeit aufbewahrt. 1 g Probe wurde danach in einem Stahl-Autoklaven mit Tefloneinsatz zusammen mit 20 ml einer 0,1 M CaCl_2 -Lösung (Merck, hergestellt unter Argon-Atmosphäre, enthält $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 10) 96 Stunden bei 100 °C erhitzt, das Produkt unter Argon-Atmosphäre abfiltriert, gespült, im Vakuum getrocknet und wieder unter konstanter Luftfeuchtigkeit äquilibriert.

3.2.3 Ionenaustausch zu Na/ NH_4 -P und NH_4 -P

Der Na/Ca-P-Ionenaustausch-Prozess und die Eigenschaften von zweiphasigen $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{-P}$ wurde bereits früher untersucht. Dieser Ionenaustausch ist wichtig wegen seiner Anwendung in der Wasserenthärtung und Waschmittelindustrie [84, 85]. Von Ammonium-ausgetauschten P- Zeolithen ($\text{NH}_4/\text{Na-P}$ oder $\text{NH}_4\text{-P}$) liegen derzeit keine Daten vor.

Das Austauschexperiment wurde in einer wässrigen Lösung von NH_4NO_3 (0,04 mol/L) durchgeführt, wobei jeweils 100 ml der Ionenaustauschlösung pro 3 g des Zeoliths verwendet wurden. Die Mischungen wurden so langsam wie möglich mit einem Magnetrührer bis zu einer Woche gerührt, um die Kristallite nicht mechanisch zu beschädigen. Anschließend wurden sie filtriert und mit 100 ml deionisiertem Wasser pro 10 ml Ionenaustauschlösung gewaschen. Das Endprodukt wurde bei Raumtemperatur getrocknet und unter definierter Feuchtigkeit (Exsikkator mit gesättigter KCl - Lösung) gehalten. Der pH-Wert der Ionenaustauschlösungen wurde mit Ammoniumacetat im Bereich 10 bis 12 eingestellt, um einen Zerfall des Zeolithgerüsts in zu saurem Medium zu vermeiden. Der Austausch von Natrium durch Ammonium führt zu verschiedenen Produkten mit verschiedenen Gehalten an NH_4^+ , in Abhängigkeit von der Austauschzeit. Bei den Proben, die bis 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurden, konnten 47,5% Na^+ -Kationen durch NH_4^+ ausgetauscht werden. Die 4 bis 4,5 Stunden gerührten Proben enthielten 58% bis 67% NH_4^+ . Rühren von Na-P mit der Austauschlösung über 48 Stunden führte zu

einem Produkt, in dem mehr als 99% seiner Na^+ -Kationen durch NH_4^+ ausgetauscht wurden.

Der Gehalt an NH_4^+ wurde nasschemisch durch Titration (Kjeldahl-Methode) bestimmt. Für die ausgewählten Proben wurden verschiedene Analysen durchgeführt. Das Produkt mit 47,5% NH_4^+ -Gehalt wurde $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ genannt und beispielhaft für das neue $(\text{NH}_4)_x\text{Na}_{8-x}$ -System untersucht. Der neue Zeolith P mit NH_4^+ -Kationen, $\text{NH}_4\text{-P}$, ist eine reine Phase, die im Rahmen dieser Arbeit sorgfältig untersucht wurde.

3.3 Charakterisierung von P-Zeolithen

3.3.1 Na-P: Identifizierung mittels Infrarotspektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie und Hochtemperaturverhalten

Das Infrarotspektrum, das bei Raumtemperatur erhalten wurde, zeigt in Übereinstimmung mit der Literatur [24] die folgende Absorptionen [cm^{-1}]: 3550,5; 3434,6; 1646,8; 1093,7; 984,3; 738,2; 667,8; 608,3 und 442,6 (Abb. 3.1).

Das Infrarotspektrum zeigt, dass Na-P zwei verschieden gebundene Arten von H_2O enthält (3550,5 und 3434,6 cm^{-1}). Die Gerüst-Banden (Si-O- und Al-O-Streckschwingungen, innere Tetraeder-Schwingung) sind gut aufgelöst (1093,7 und 984,3 cm^{-1}) und vergleichbar mit den bei Flanigan et al. angegebenen Daten für den Zeolith-P bei 1105 und 995 cm^{-1} [39]. Die gemessenen Banden bei 738,2, 667,8, 608,3 und 442,6 cm^{-1} entsprechen denen von Flanigan et al. publizierten bei 738, 670, 600 und 435 cm^{-1} .

Die zwei Peaks bei 2361,4 und 2339,8 cm^{-1} gehören zu kleinen Verunreinigungen CO_2 .

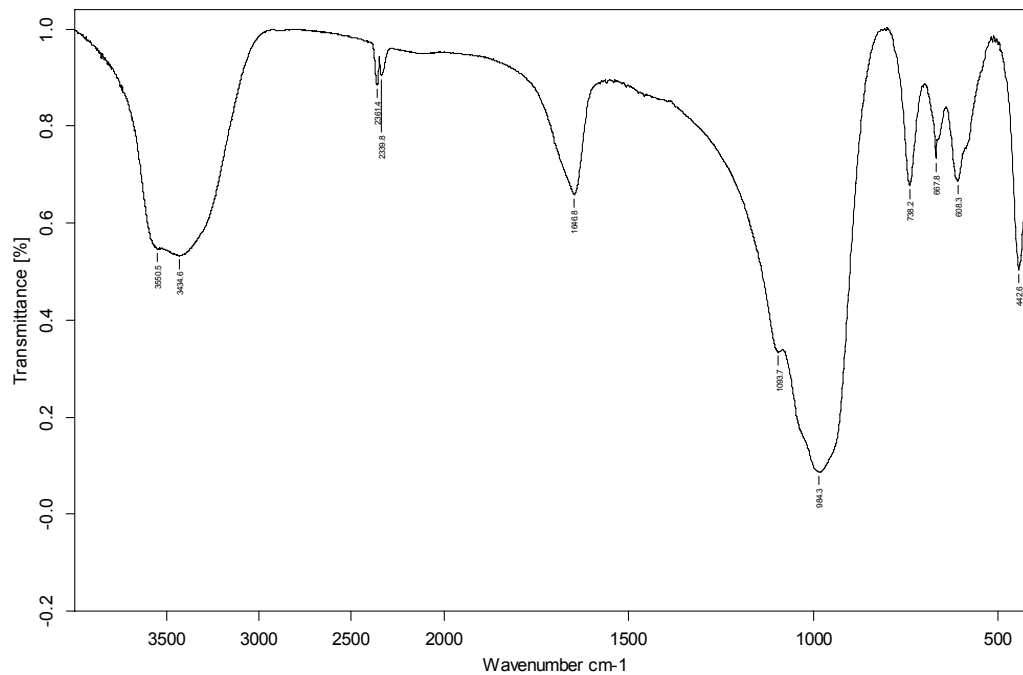


Abb. 3.1: Infrarotspektrum von Na-P ($\text{Na}_8\text{Si}_8\text{Al}_8\text{O}_{32} \cdot 15,2 \text{H}_2\text{O}$)

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von Na-P zeigt bei Raumtemperatur das in Übereinstimmung mit der Literatur das erwartete Reflexmuster (Abbildung 3.2). Es bestätigt die hohe Kristallinität des erhaltenen Na-P-Pulvers. Bei Raumtemperatur ist Na-P eine reine Phase, die sich indizieren lässt. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit temperaturabhängige Röntgenuntersuchungen von 0 °C 450 °C durchgeführt. Diffraktogramme, die zwischen 0 und 200 °C erhalten wurden, zeigen ein unverändertes Muster und die gleiche Intensität der Linien (Abb. 3.2). Na-P keine Phasenumwandlung bis 200 °C. Die beim Erhitzen des Na-P von 200 bis 450 °C im Diffraktogramm auftretenden Änderungen werden in 3.4.2.2 diskutiert.

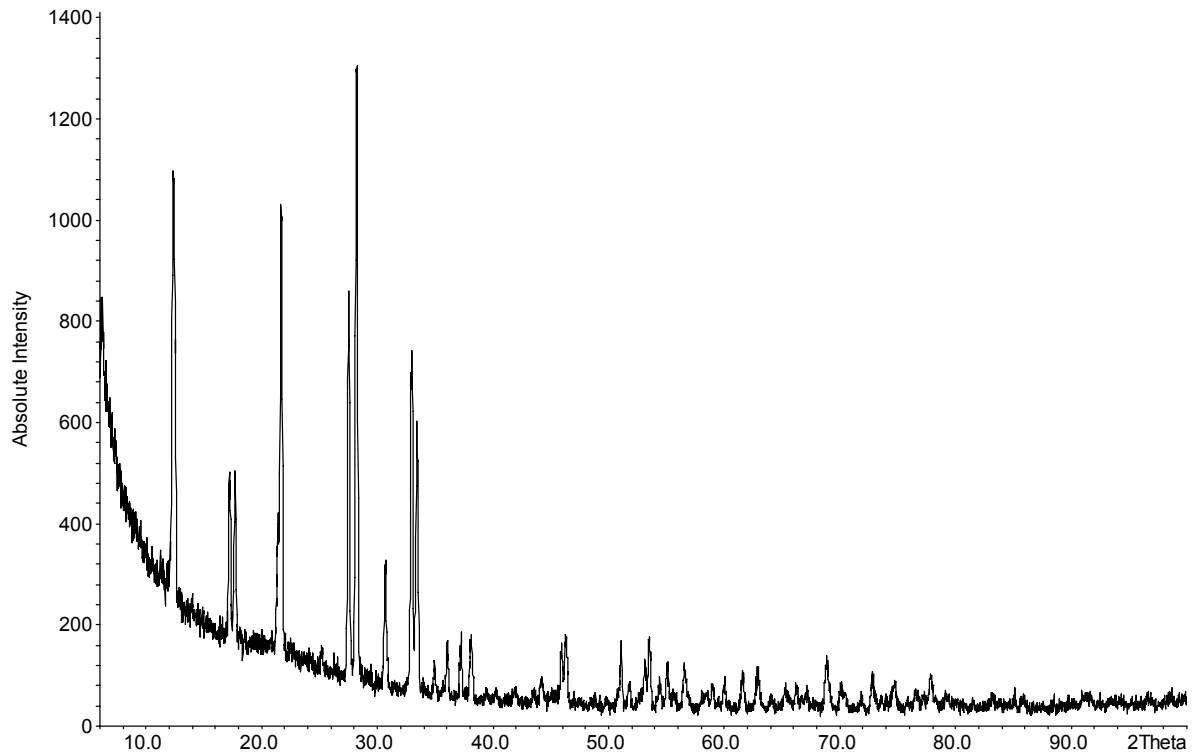


Abb. 3.2: Pulverdiffraktogramm von Na-P

Na-P enthält wie alle Zeolithe Wasser in den Gerüst-Kanälen. Das Erhitzen von Na-P in Argon führt zu einem schrittweisen Verlust von Wasser. Dieser Prozess verläuft bis zu einer Temperatur von ca. 300 °C reversibel, was in Kapitel 3.4.2.1 näher diskutiert wird (Abbildung 3.33).

Das DTA-Diagramm stimmt nur teilweise mit dem in der Literatur überein: Statt eines endothermen Peaks bei 350 °C, tritt hier ein exothermer Peak bei 345 °C auf sowie ein weiterer exothermer Peak bei 523,6 °C. Die ersten zwei endothermen Peaks bei 142,2 °C und 236,3 °C stimmen aber überein und gehören zu zwei Wasserverlustschritten. Die in der Literatur untersuchte Form von Na-P hat einen Wassergehalt von 19,41% [24]. Dem DTA/TG-Diagramm (Abb. 3.3) der in dieser Arbeit untersuchten Probe zufolge werden bis 1400 °C 19,75% flüchtige Bestandteile abgespalten.

Der in der Literatur angegebene Umwandlungspunkt von Na-P zu Nephelin beträgt 875 °C. Im Gegensatz dazu findet eine Umwandlung des im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Probenmaterials bei 1239,6 °C statt. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass die Probe Natriumcarbonat als Verunreinigung enthält und bei dieser

Temperatur in Anwesenheit von Carbonat eine Umwandlung zu Cancrinit stattfindet. Die Bestimmung der Dichte von kristallinen Na-P erfolgte pyknometrisch. Es wurde eine Dichte von $\rho = 2,1340 \text{ gcm}^{-3}$ ermittelt.

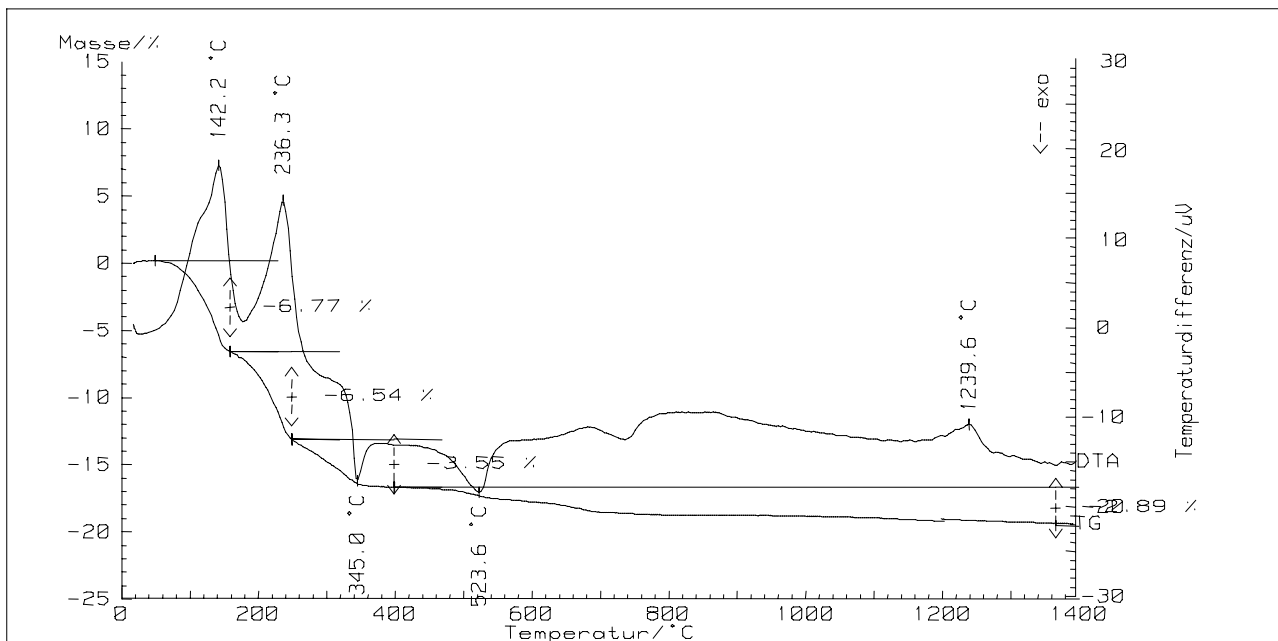


Abb. 3.3: DTA/TG-Diagramm von Na-P

3.3.2 Ca-P: Identifizierung mittels Infrarotspektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie und Hochtemperaturverhalten

Die Struktur von synthetischem Ca-P, $\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{Al}_8\text{O}_{32} \cdot 18,9 \text{ H}_2\text{O}$ [45], welcher im Rahmen dieser Arbeit durch Ionenaustausch aus Na-P erhalten wurde, ist fast identisch mit der von Gismondin, die von Artioli et al. bestimmt worden ist [44]. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm zeigt, dass Ca-P im monoklinen System (Raumgruppe $P2_1/c$) kristallisiert.

Zeolith Ca-P enthält Wasser. Das IR-Spektrum bestätigt die Anwesenheit der Wassermoleküle: eine breite Bande bei 3441 cm^{-1} . Die innere Tetraederschwingung zeigt sich wie bei Na-P durch eine breite Absorption bei $990,6 \text{ cm}^{-1}$ und eine Schulter

bei $1093,5 \text{ cm}^{-1}$. Die zwei schmalen Absorptionen bei $579,7$ und $446,9 \text{ cm}^{-1}$ sind typische Banden von Zeolithen, deren offene Kanäle eine Si-O-Al-Streckschwingung erlauben (Abbildung 3.5).

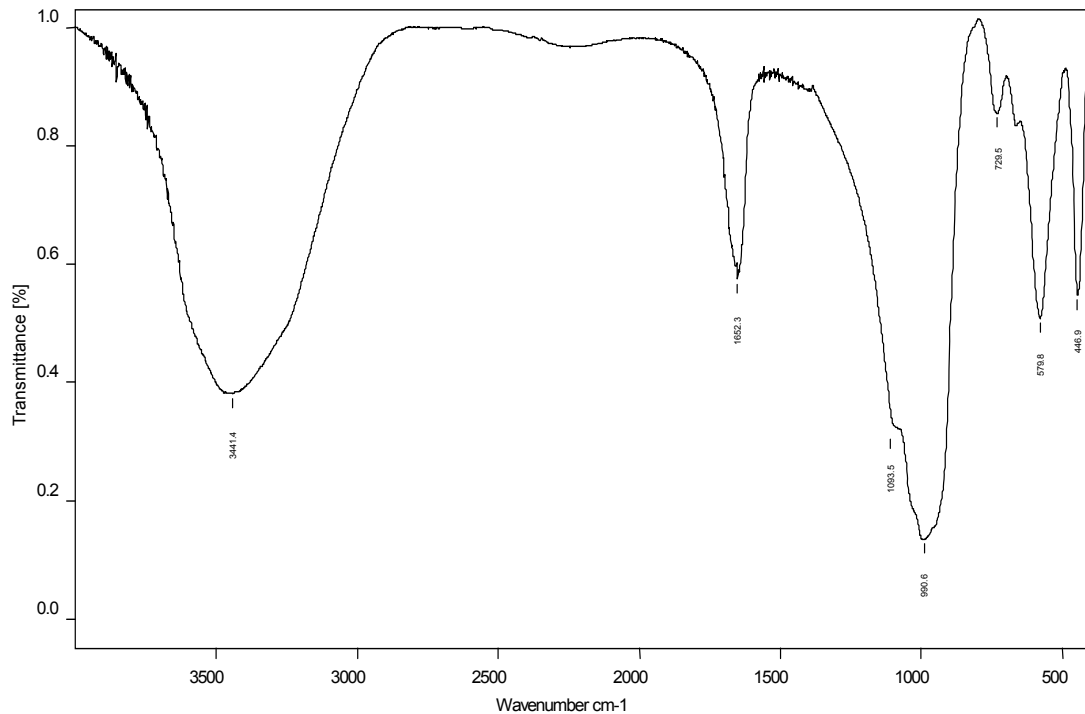


Abb. 3.5: IR-Spektrum von Ca-P ($\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 18,9 \text{ H}_2\text{O}$)

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Ca-P-Probe ist eine reine Phase. Sie wurde bei Raumtemperatur (Abbildung 3.6, oben) sowie bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 3.6, unten) röntgenographisch untersucht. Die Diffraktogramme zeigen das gleiche Muster und stehen in Übereinstimmung mit der Literatur [45].

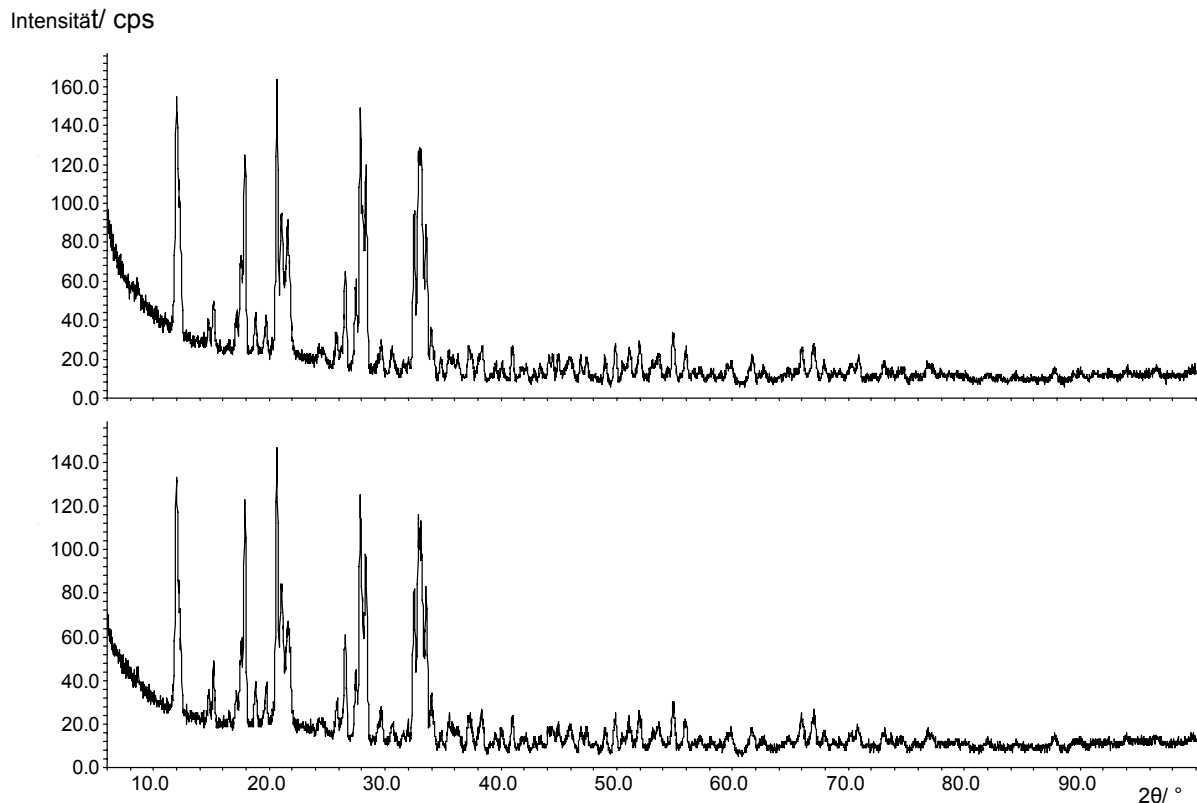


Abb. 3.6: Pulverdiffraktogramm von Ca-P bei Raumtemperatur (oben) und bei 0 °C (unten)

Bei höheren Temperaturen (ab 116 °C) verliert Ca-P schrittweise das Kristallwasser und bei 600 bis 615 °C kollabiert die Kristallstruktur. Dies wurde in 3.4.3 diskutiert. So konnte aus den DTA/TG-Diagrammen entnommen werden, dass ab ca. 100 °C flüchtige Komponenten abgespalten werden und somit eine Änderung im Pulverdiffraktogramm zu erwarten ist. Dadurch ist eine Vergleichbarkeit der bei Raumtemperatur und 100 °C aufgenommenen Pulverdiffraktogramme nicht gegeben.

Die DTA-Experimente mit Ca-P zeigen drei endotherme Peaks bei 116,2, 176,3 und 1302,4 °C (Abbildung 3.7). Während die ersten beiden Peaks mit dem Wasserverlust zusammenfallen, zeigt der dritte Peak für eine Umwandlung ohne Änderung der Masse an. Wie die TG-Kurve zeigt, verliert die Substanz bis 600 °C 16,1% ihrer Masse.

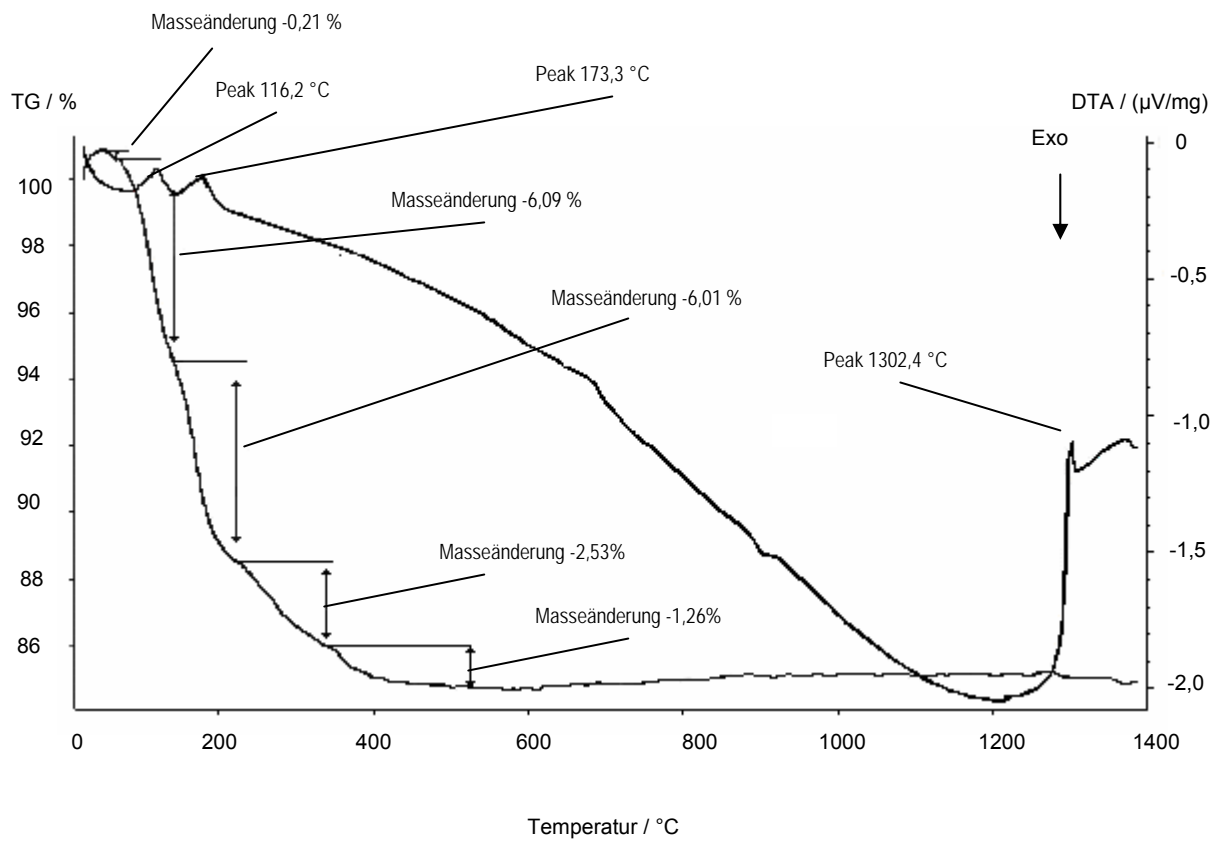


Abb. 3.7: DTA/TG-Diagramm von Ca-P

Die Dichtebestimmung dieser Phase erfolgte ebenfalls pyknometrisch. Es resultierte eine Dichte von $\rho = 2,1495 \text{ gcm}^{-3}$.

3.3.3 NH₄-P und NH₄/Na-P

3.3.3.1 Identifizierung und Bestimmung des Gehaltes an Ammonium-Ionen

Der NH₄⁺-Gehalt der Ammonium-ausgetauschten Proben ist in Abhängigkeit von der Austauschzeit unterschiedlich und wurde durch chemische Analyse bestimmt. Vorher wurden alle Proben auf einem eventuell vorhandenen NH₄⁺-Gehalt untersucht. Dazu wurden 0,5 g Probenmaterial in Röhrchen bis ca. 95 °C vorsichtig erwärmt, und die abgespalteten Gase mit pH-Papier (Merck, Universalindikator, pH 0-14 und/oder Tritest MN, pH 1-12) auf Alkalität geprüft.

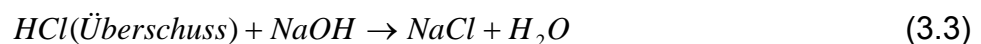
1 g NH₄⁺ ausgetauschter P-Zeolith wurde im Argonstrom mit 50 ml einer 0,1 molaren Natronlauge (Fa. Grüssing, p. a.) gemischt und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt:



NH₃ wurde dann mit einem Ar-Strom durch eine Waschflasche, die 100 ml 0,1 molaren HCl-Lösung (Fa. Drüssing, p. a., Genauigkeit ± 0,2%) enthält, geleitet. Dabei reagiert der Ammoniak mit der Salzsäure nach folgender Gleichung:



Der Überschuss an HCl lässt sich durch Rücktitration mit Phenolphthalein als Indikator bestimmen:



Die NH₄⁺-Gehalte verschiedener Produkte wurden in Abhängigkeit von der Austauschzeit bestimmt.

Tab. 3.1: Abhängigkeit des Ammoniumgehaltes [%] von NH₄-P- und Na/NH₄-P-Zeolithen von der Austauschzeit jeweils nach dem ersten und dritten Versuchstag

Probenmaterial	NH ₄ -P		NH ₄ /Na -P	
	1	3	1	3
NH ₄ ⁺ -Gehalt [%]	98,8	99,0	47,3	47,5

Wie aus Tabelle 3.1 ersichtlich ist, ergeben sich keine signifikanten Unterschiede in dem NH_4^+ -Gehalt der Proben. Da sich nach dem ersten und dritten Tag der gleiche NH_4^+ -Gehalt nachweisen lässt, kann man sagen, dass ein Reaktionsgleichgewicht erreicht wurde.

3.3.3.2 Bestimmung des Wassergehaltes

Der Wassergehalt wurde durch Bestimmen des Massenverlustes beim Trocknen der Probe in Massenprozent ermittelt. Es wurden 10 g Molekularsieb (3 Å) 75 Stunden im Vakuum (10^{-3} mbar) bei 300 °C getrocknet und zur weiteren Verwendung unter Argon aufbewahrt. 1 g $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ bzw. $\text{NH}_4\text{-P}$ wurde in einer Apparatur wie Abbildung 2.6 unter Argon-Atmosphäre stufenweise auf 100, 200, 300, 400 und 450 °C erhitzt, die Probe wurde langsam abgekühlt, Probe und Molekularsieb wurden bei Raumtemperatur gewogen. $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ verliert 24,36 - 24,40 % seiner Masse ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Das Molekularsieb weist eine Adsorption von 19,43 - 19,48 % Wasser auf. Mittels der gravimetrischen Methode errechnete sich der Wassergehalt von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ auf 15-15,5 H_2O Moleküle pro Formeleinheit, was eine Summenformel von $(\text{NH}_4)_{3,8}(\text{Na})_{4,2}\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 15,2 \text{H}_2\text{O}$ ergibt. $\text{NH}_4\text{-P}$ verliert 20,5 - 21% (Ammoniak und Wasser). Davon wird die Hälfte (11-11,5%) an Molekularsieb adsorbiert. Somit wird eine Summenformel von $(\text{NH}_4)_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 8\text{-}9 \text{H}_2\text{O}$ für $\text{NH}_4\text{-P}$ abgeleitet. Die Ergebnisse der gravimetrischen Wassergehaltbestimmung stehen in Übereinstimmung mit den DTA/TG-Ergebnissen.

3.3.3.3 Hochtemperaturverhalten (DTA/TG-MS)

Auch $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ wurde thermisch analysiert (Abbildung 3.8). Das Ergebnis der DTA-Analyse bestätigt die Summenformel $(\text{NH}_4)_{3,8}\text{Na}_{4,2}\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 15,2\text{H}_2\text{O}$ und ist vergleichbar mit dem von Na-P (Abbildung 3.3). Bei den ersten zwei Stufen (endotherm, 99,8 und 145,1 °C) verliert die Probe 6,45 % und bis 550 °C 21,8 % der Masse. Entsprechend der angenommenen Summenformel sollte diese Probe einen NH_4^+ -Gehalt von 5% und Wassergehalt von 20% haben. Beim Erhitzen wurden Wasser bzw. NH_4^+ (als NH_3) abgespalten. Eine kleine exotherme Stufe ist bei 841,7 °C sichtbar, woraus Rückschlüsse auf eine weitere Umwandlung gezogen werden

können. Das Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Materials weist nach dem Erhitzen keine Kristallinität auf, siehe 3.4.4.

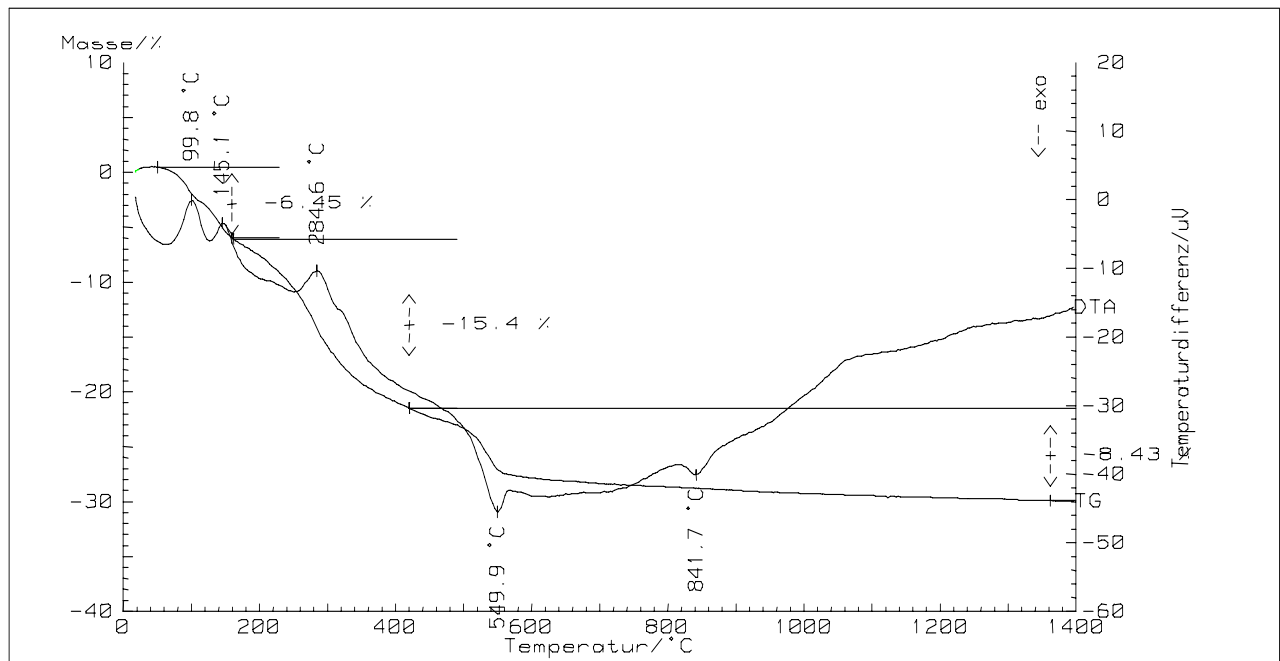


Abb. 3.8: DTA/TG-Diagramm von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$

Zwischen 440 und 1400 °C verliert die Probe ca. 8% der Masse. Die Probe erfährt also nach Verlust sämtlichen Ammoniaks bzw. Kristallwassers zwei weitere Umwandlungen bei Temperaturen von 549,9 und 841,7 °C.

Für $\text{NH}_4\text{-P}$ wurden die thermogravimetrischen und differenzthermoanalytischen Untersuchungen unter gleichzeitiger Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte (Wasser und Ammoniak) mittels Massenspektrometrie vorgenommen.

Die DTA/TG-Ergebnisse stimmen gut mit denen der klassischen Methoden und theoretischen Berechnungen überein. Wie man in Abbildung 3.9 sieht, verliert die Probe von Raumtemperatur bis 1400 °C 23,99 % ihrer Masse: in der ersten Stufe 4,53 % (das DTA-Diagramm zeigt hier einen endothermen Peak bei 103,1 °C), in der zweiten Stufe 4,07 % (mit einem endothermen Peak bei 299,8 °C) und in der dritten Stufe 12,12 %. Im Temperaturbereich von 994,4 bis 1010 °C mit einem exothermen

Peak bei 1006,4 °C wurde eine Umwandlung vollzogen. Ab ca. 435 bis 1400 °C verliert die Probe 3,27 % Wasser. Anhand des Massenverlustes der $\text{NH}_4\text{-P}$ -Probe kann ein Kristallwassergehalt von 8-9 Molekülen berechnet werden.

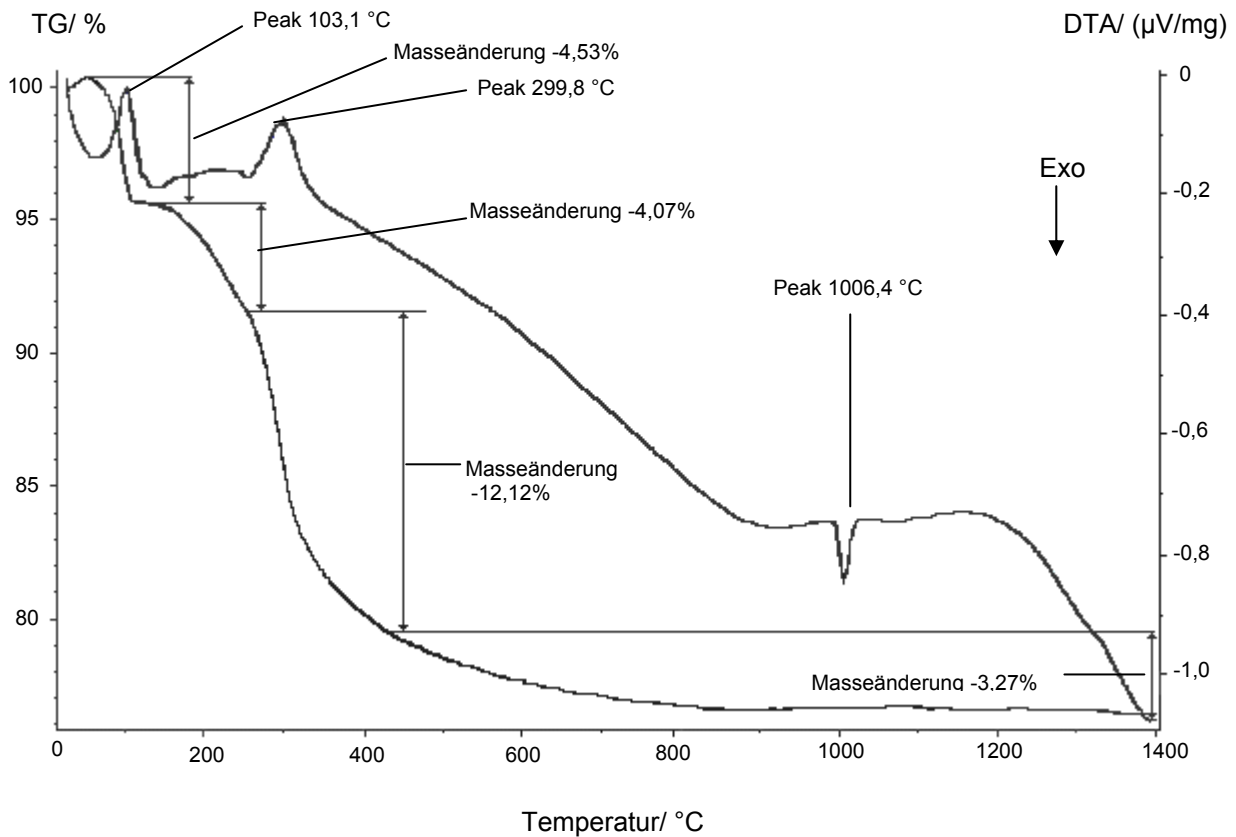


Abb. 3.9: DTA/TG-Diagramm von $\text{NH}_4\text{-P}$

Das in Abbildung 3.11 dargestellte Massenspektrum von $\text{NH}_4\text{-P}$, lässt auf eine Abspaltung von NH_3 (Masse 17), H_2O (Masse 18) und CO_2 (Masse 44) schließen. In Abbildung 3.10 sind die MS-Kurven und die DTA/TG-Kurven zur Vergleich gegeneinander aufgetragen.

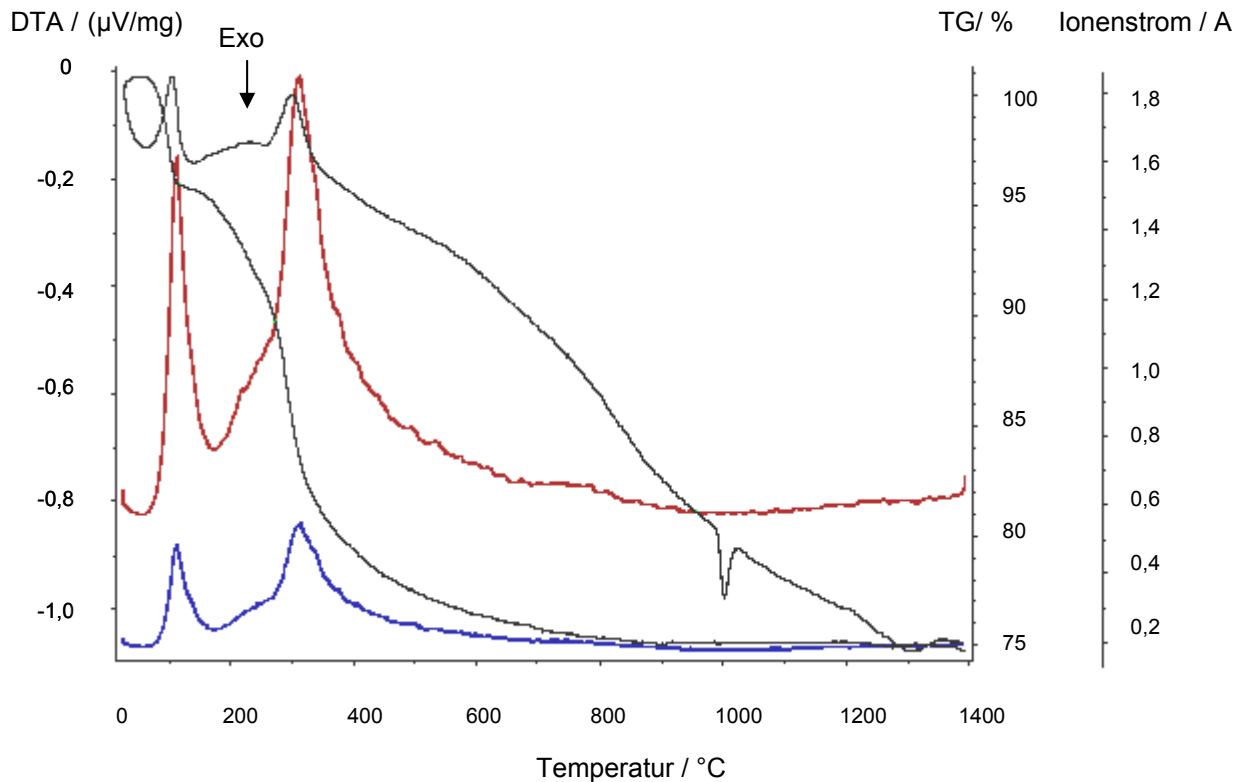


Abb. 3.10: DTA/TG-Diagramm von $\text{NH}_4\text{-P}$ (schwarze Kurven) kombiniert mit massenspektrometrischer Detektion von Teilchen der Masse 18 (rot) und der Masse 17 (blau)

Abbildung 3.10 zeigt, dass bei der ersten (103,1 $^\circ\text{C}$) wie bei der zweiten Stufe (299,8 $^\circ\text{C}$) eine Umwandlung gleichzeitig mit der Wasser- bzw. Ammoniak-Abspaltung eintritt. Die Umwandlung zu der bei 995 $^\circ\text{C}$ erfolgten Phase verläuft ohne Abspaltprodukte. Der kleine Peak (Abbildung 3.11) bei ca. 300 $^\circ\text{C}$ mit der Masse 44 deutet eine Abspaltung von CO_2 in Spuren an, d. h., dass kleine Anteile eines Carbonats als Fremdphase zugegen sind. Kein aufgetretendes Fragment der Masse 15 (N-H) bedeutet, dass NH_3 ohne Zersetzung abgespalten wurde.

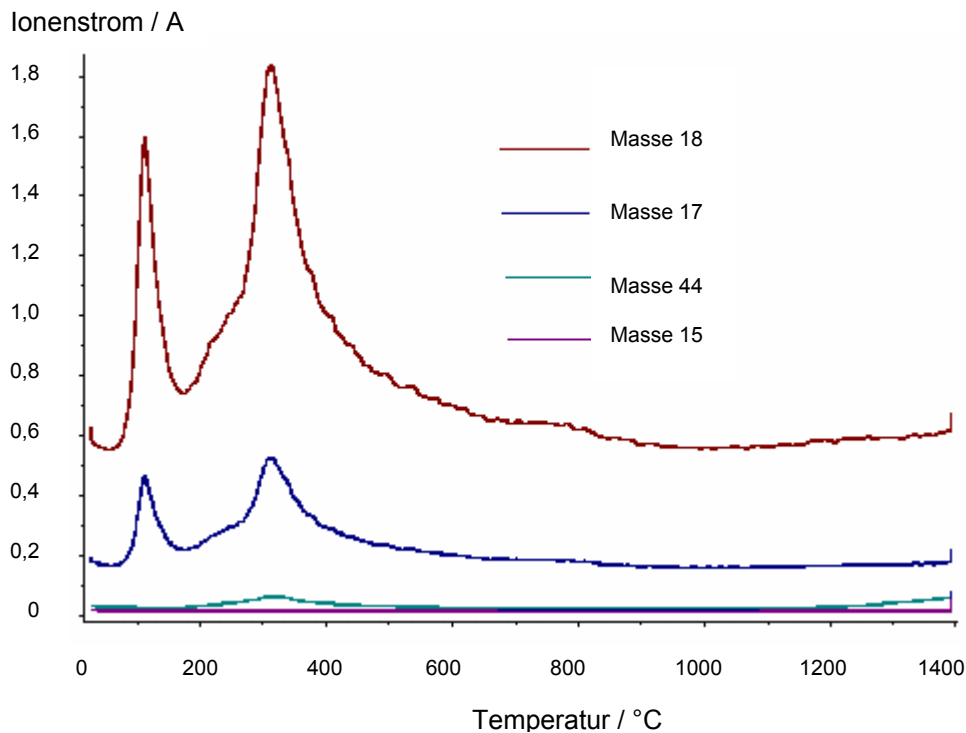


Abb. 3.11: Massenspektrometrische Detektion von NH_3 (Masse 17), H_2O (Masse 18) und CO_2 (Masse 44) bei der Zersetzung von $\text{NH}_4\text{-P}$

3.3.3.4 Infrarotspektroskopie

Das Infrarotspektrum von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ (Abbildung 3.12) bestätigt die Anwesenheit von NH_4^+ : N-H-Schwingungen, die normalerweise zwischen 3500 und 3300 cm^{-1} eine breite Absorption zeigen, sind hier mit der mittleren Intensität sichtbar und überlappen mit O-H-Schwingungen bei $3600\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ [69]. H-N-H-Schwingungen (in NH_3 oder NH_4^+) zeigen sich zwischen $1730\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$, das Band sieht man im IR-Spektrum von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ bei $\tilde{\nu} = 1637,5\text{ cm}^{-1}$. Eine Verunreinigung von NO_3^- Ionen ist verantwortlich für das mittlere Band bei 1431 cm^{-1} (N=O-Schwingungen).

Gerüstspezifische Banden, die sich in der Nähe von 1000 (hier $968,7$) und 650 (hier $659,5$) cm^{-1} zeigen, sind ersichtlich, ebenso interne Tetraederschwingungen zwischen $734,3$ und $447,1\text{ cm}^{-1}$, die die Anwesenheit der Zeolithstruktur bestätigen [86].

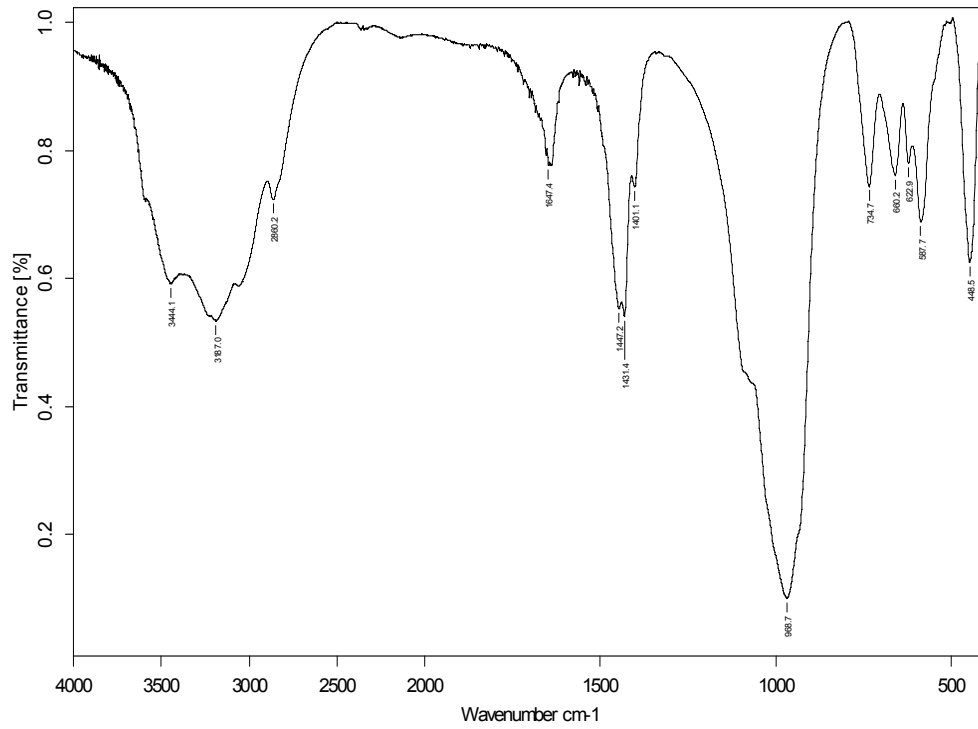


Abb. 3.12: IR-Spektrum von NH₄/Na-P

Das Infrarotspektrum von NH₄-P (Abbildung 3.13) bestätigt ebenso die Anwesenheit von Wasser, NH₄⁺ und die Zeolithstruktur.

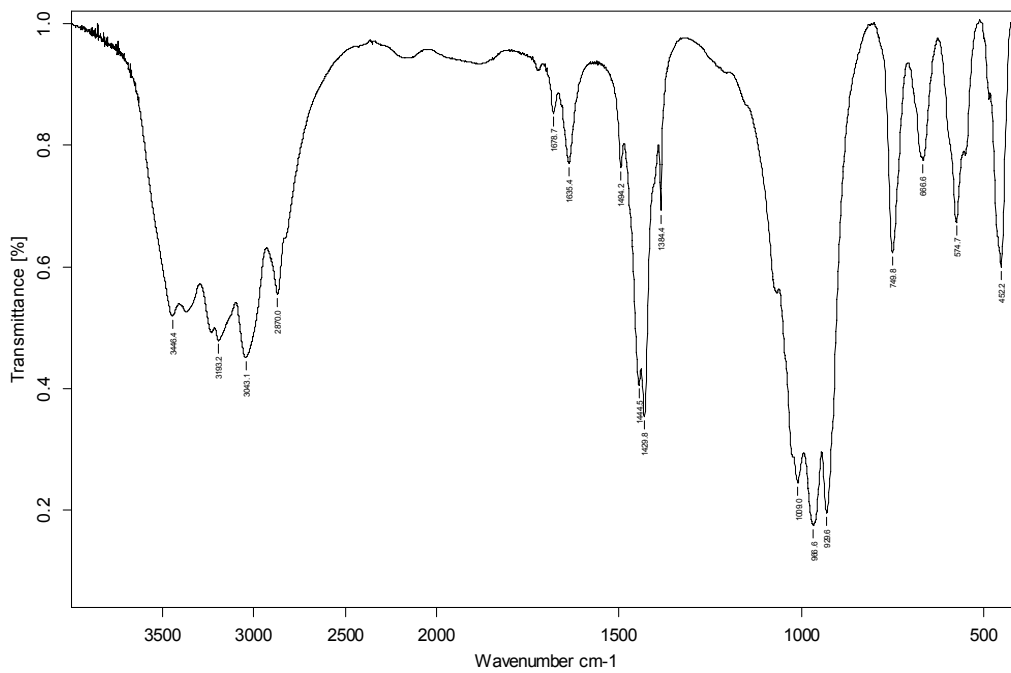


Abb. 3.13: IR-Spektrum von NH₄-P

Im Vergleich mit dem IR-Spektrum von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ sind hier die N-H-Schwingungen schärfer, die die Anwesenheit mehrere N-H Banden andeuten. Bei 3446,4; 3193,2; 3043,1 und 2870,0 cm^{-1} sind die O-H- und N-H-Schwingungen, die mit $-\text{NH}_4^+$ Banden überlappen, sichtbar; ähnlich bei 1678,7 und 1636,4 cm^{-1} Schwingungen von $-\text{NH}_4^+$. Das starke Band bei 1444,5 cm^{-1} deutet auf eine $-\text{N}=\text{O}$ -Schwingung hin. Ursache ist vermutlich eine Verunreinigung der Probe mit NH_4NO_3 (Ionenaustauschmittel). Die starke Banden von 1009 bis 929,6 cm^{-1} sind die gerüstspezifische externe Banden, die sich immer in der Nähe von 1000 cm^{-1} zeigen. Die für Zeolithe typischen Tetraederschwingungen von 749,8 bis 401,7 cm^{-1} bestätigen die Existenz der Zeolithstruktur von $\text{NH}_4\text{-P}$.

3.3.3.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie kann Information zur Umgebung der Kerne ^{29}Si und ^{27}Al in der Zeolithstruktur liefern. Das ^{29}Si -Spektrum für die beiden Proben $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ und $\text{NH}_4\text{-P}$ zeigt jeweils ein Signal: für $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ bei -84,9 und für $\text{NH}_4\text{-P}$ bei -85,1 ppm (Abbildung 3.14). Dieses Signal ist vergleichbar mit dem ^{29}Si -Signal von Na-P in der Literatur, welches sich bei -86,5 ppm auftritt [24].

Es gibt fünf mögliche tetraedrischen Gruppen: $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ mit $n = 0$ bis 4 im Zeolithgerüst. Das Si/Al-Verhältnis im Alumosilikat-Gerüst lässt sich aus den relativen Intensitäten der Signale im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum unter der Voraussetzung ermitteln, dass in Zeolithen keine Al-O-Al-Verknüpfungen vorliegen (Löwenstein-Regel). Im Fall der in dieser Arbeit synthetisierten Proben von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ bzw. $\text{NH}_4\text{-P}$ findet man nur ein Signal für $\text{Si}(\text{OAl})_4$; d. h., alle Siliciumatome haben die gleiche Umgebung. Das Einzelsignal von ^{29}Si zeigt ein Si/Al-Verhältnis in der Nähe von 1 [87].

Die ^{27}Al -NMR-Spektren für $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ bzw. $\text{NH}_4\text{-P}$ zeigen ebenso nur ein Signal bei 58,7 ppm ($\text{NH}_4/\text{Na-P}$) und 58,5 ppm ($\text{NH}_4\text{-P}$, Abbildung 3.15). Die Lage ist mit dem in der Literatur angegebenen Einzelsignal von ^{27}Al -MAS-NMR von Na-P (59,1 ppm) vergleichbar [24].

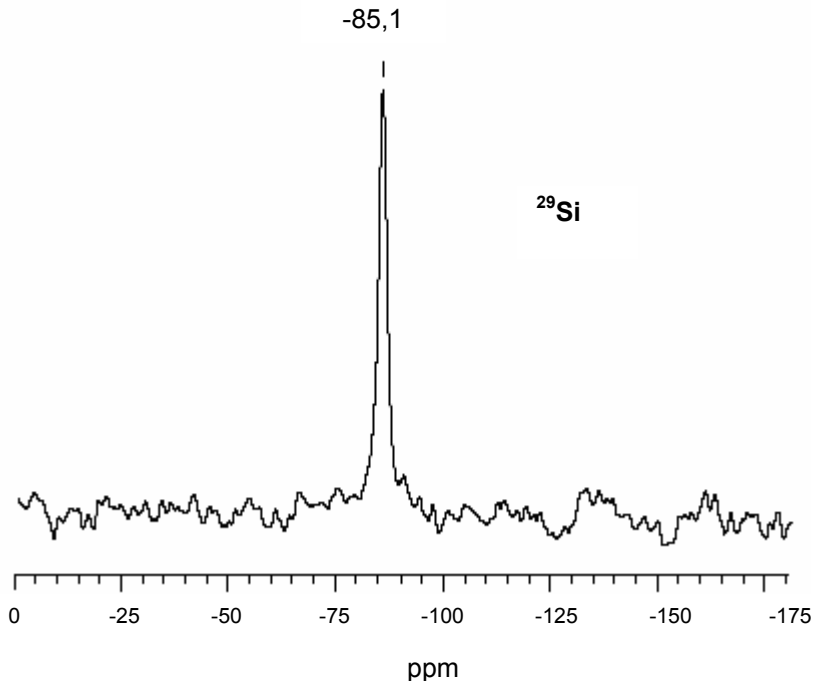
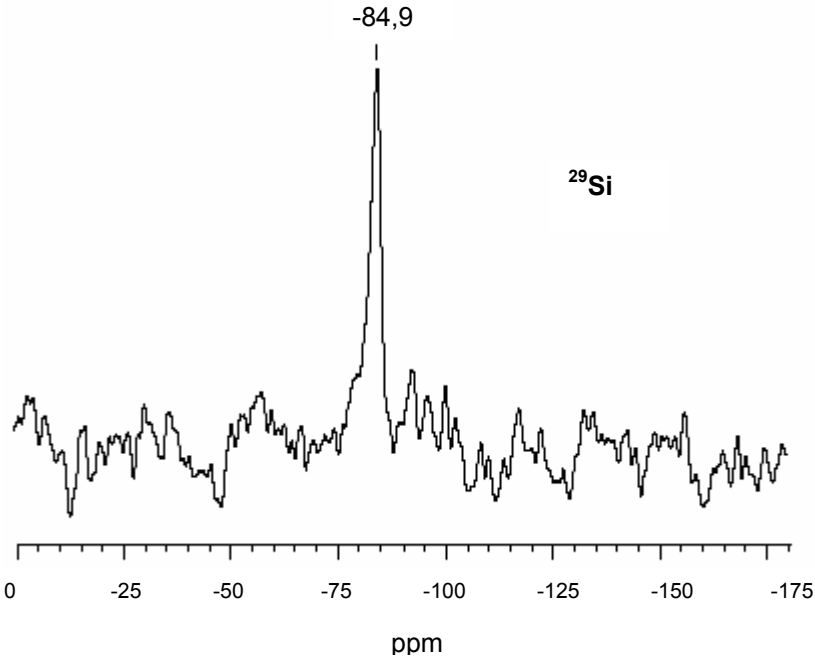


Abb. 3.14: ^{29}Si -Spektren für $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ (oben) und $\text{NH}_4\text{-P}$ (unten)

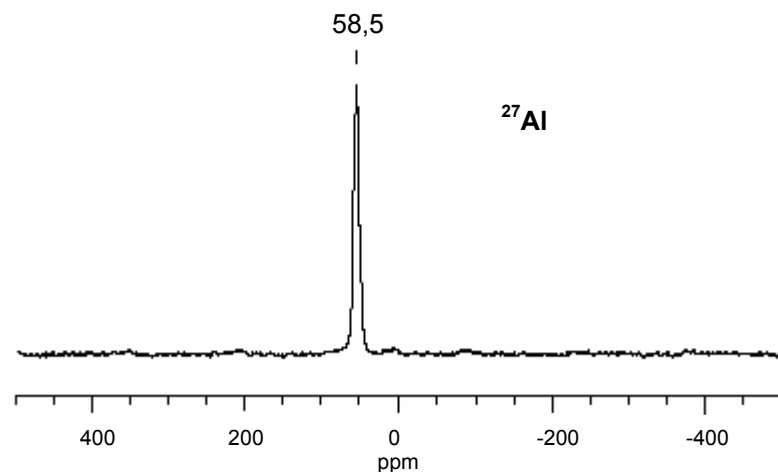
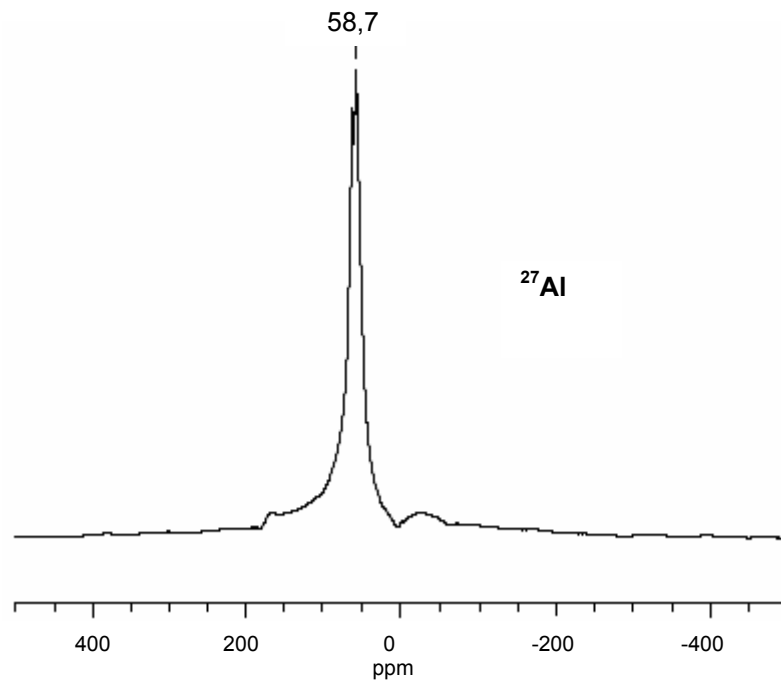


Abb. 3.15: ^{27}Al -Spektren für $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ (oben) und $\text{NH}_4\text{-P}$ (unten)

Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie erlaubt es, zwischen tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Al-Atomen zu unterscheiden. Da das Aluminium im Zeolithgerüst tetraedrisch koordiniert ist, lässt sich oktaedrisch koordiniertes Aluminium, welches in den Zeolith-Hohlräumen eingeschlossen ist, leicht nachweisen. Im Fall $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ bzw. $\text{NH}_4\text{-P}$ sind alle Al Atome tetraedrisch koordiniert und haben die gleichen Umgebung. Deshalb zeigen die ^{27}Al -Spektren jeweils nur ein Signal.

Das erhaltene ^1H -Spektrum von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ bzw. $\text{NH}_4\text{-P}$ zeigt ebenso nur ein einfaches Signal bei 7,4 bzw. 8,0 ppm (Abbildung 3. 16).

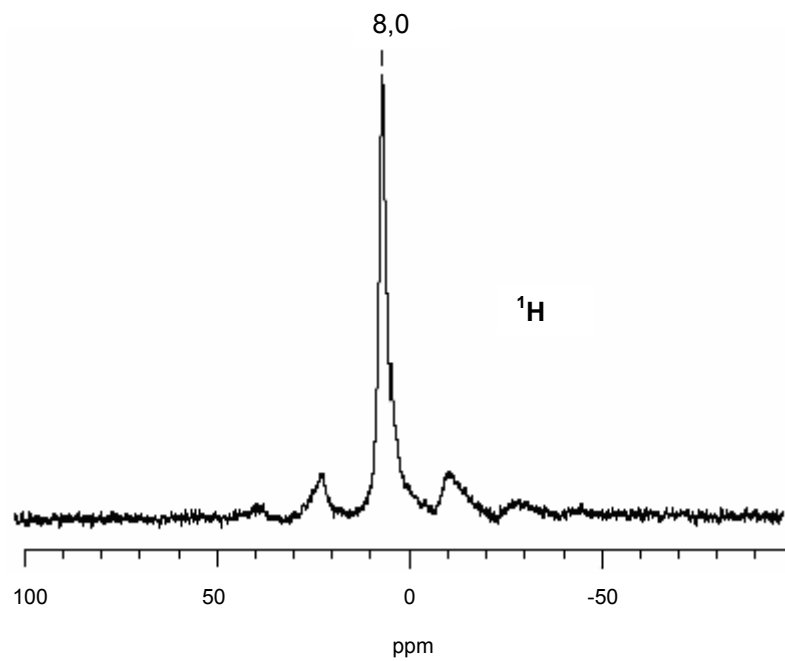
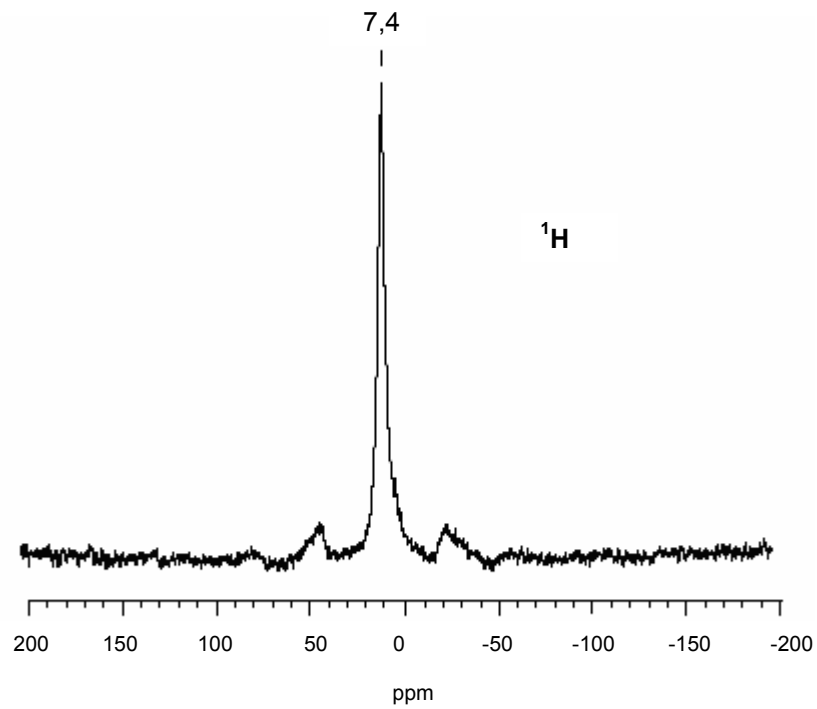


Abb. 3.16: ^1H -Spektren für $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ (oben) und $\text{NH}_4\text{-P}$ (unten)

3.3.3.6 ICP-OES Untersuchung von NH₄-P

Die erhaltenen Ergebnisse der Elementaranalysen bestätigen in etwa die Summenformel und die Menge von Al und Si für NH₄-P (Tabelle 3.2). Die Probe wurde mit mikrowellenunterstütztem Säureaufschluss mit HF/H₂O₂ vorbereitet. Ausgewertete Linien sind Mittelwert von Al (394,4/396 nm) und Si (251 nm). Die Ergebnisse, die von Albit als Referenzmessung vorliegen, zeigen die zu erwartenden Abweichungen der theoretischen Berechnungen. NH₄-P weist einen leichten Si-Überschuss auf, der jedoch röntgenographisch und FK-NMR-spektroskopisch nicht detektiert werden konnte.

Tab. 3.2: Ergebnisse der Elementaranalyse für eine Referenz (oben) und die Probe NH₄-P (unten)

Theoretische Formel	M	Theoret. wt% Al	Theoret. wt% Si
NaAlSi₃O₈	262,2230	10,29	32,13

gefunden:

Probe	mg	ppm Probe gesamt	gef. ppm Al	gef. ppm Si	wt% Al	wt% Si
1	10,679	213,58	22,2	68,95	10,40	32,30

Theoretische Formel	M	Theoret. wt% Al	Theoret. wt% Si
(NH₄)₈Si₈Al₈O₃₂ · 8H₂O	1240,9352	17,42	18,11

gefunden:

Probe	mg	ppm Probe gesamt	gef. ppm Al	gef. ppm Si	wt% Al	wt% Si
1	13,368	272,76	46,96	53,41	17,22	19,58
2	13,046	260,92	44,74	50,02	17,15	19,17
	13,207	266,84	45,85	51,71	17,19	19,38

3.3.3.7 Pulverdiffraktometrie von NH₄-P

Bei NH₄-P handelt es sich um eine bislang nicht beschriebene Phase. Abbildung 3.17 zeigt die bei Raum- (oben) bzw. bei Tieftemperatur (-173 °C, unten) erhaltenen Diffraktogramme von NH₄-P. Beide Diffraktogramme sind mit dem Stadi P-Gerät ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) gemessen.

Ein Abkühlen der Probe auf -173 °C führt zu einer Tieftemperaturphase (TT), die bei der Pulverdiffraktometrie im Vergleich mit der Raumtemperaturphase (RT) schärfere und weiter aufgespaltene Reflexe zeigt. Die TT- bzw. RT-Phase weisen im Pulverdiffraktogramm große Ähnlichkeiten auf. Beide Phasen unterscheiden sich allein in zusätzlichen Reflexen bei ca. 27 ° (2 θ), 31 ° und 34 °. Ein Reflex, der sich bei RT bei ca. 27 ° zeigt, spaltet sich bei TT-Messung in zwei scharfe Reflexe bei 27,1047 und 27,3212 ° auf. Der bei RT auftretende Reflex bei ca. 32 ° spaltet im TT-Diffraktogramm in zwei Reflexe bei 32,0673 und 32,4823 ° auf. Ebenso der bei ca. 33,5 ° auftretendem Reflex in RT-Phase spaltet bei TT-Messung in zwei scharfe Reflexe bei 33,5271 und 33,8641 °. Die Aufspaltung der obengenannte Reflexe ist möglicherweise auf NH₄⁺-Kationen zurück zu führen, die infolge von Temperaturerhöhung in dem Zeolith-Hohlräumen rotieren. Sie deuten auf eine Phasenumwandlung hin, die jedoch keine große Änderung in Gitterkonstanten und Symmetrie bewirkt.

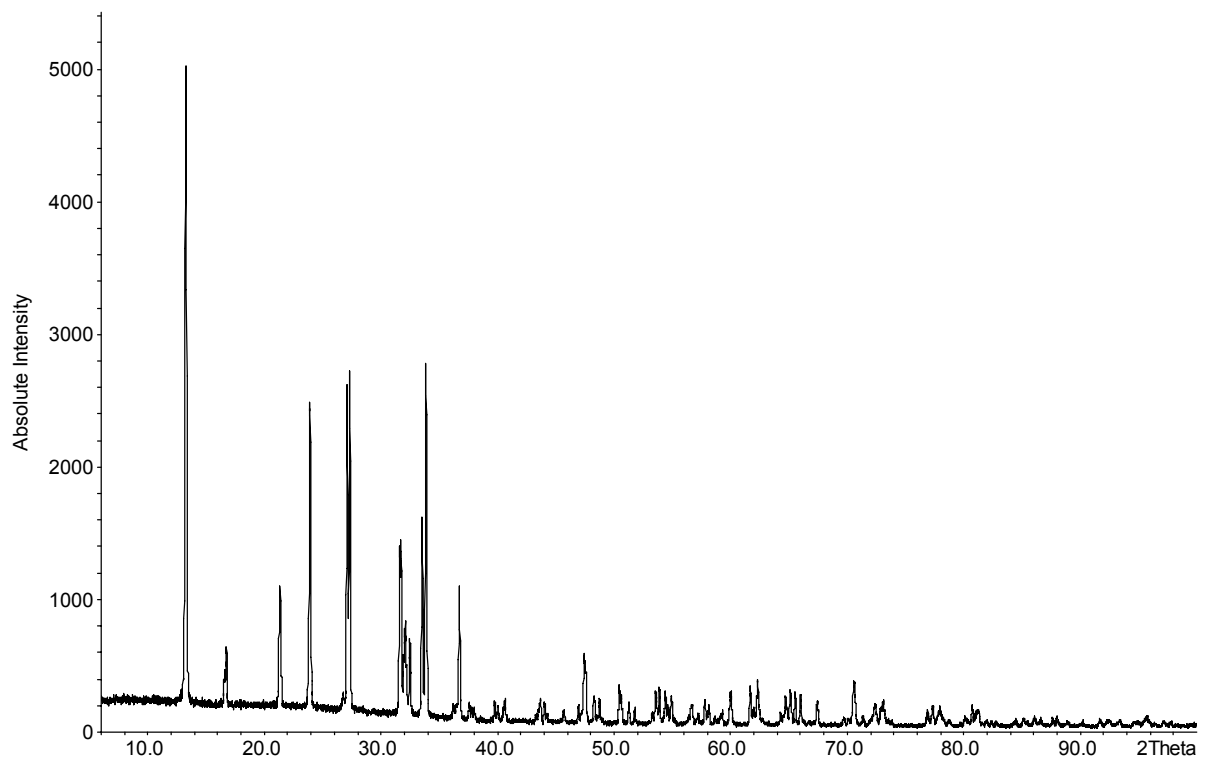
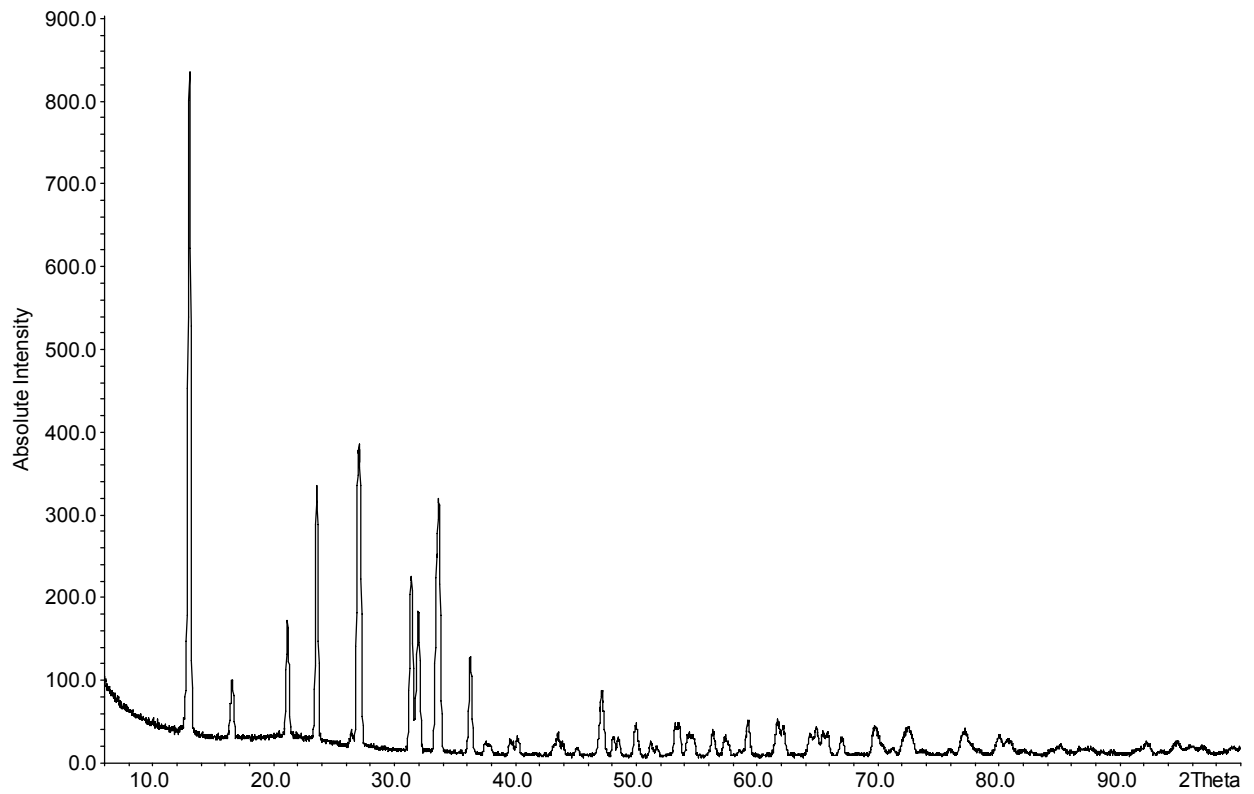


Abb. 3.17: Pulverdiffraktogramm von $\text{NH}_4\text{-P}$ bei Raumtemperatur (oben) und bei -173°C (unten)

3.3.3.8 Strukturuntersuchungen von $\text{NH}_4\text{-P}$

Für die Strukturuntersuchung des $\text{NH}_4\text{-P}$ bei Tieftemperatur wurde eine Indizierung des Pulverdiffraktogramms im monoklinen Kristallsystem vorgenommen. Tabelle 3.3 zeigt die resultierenden Miller-Indizes sowie die Reflexlagen, basierend auf einer Elementarzelle mit $a = 15,08(1)$, $b = 8,551(9)$, $c = 10,599(7)$ Å und $\beta = 134,89(5)^\circ$. Diese Daten ähneln denen, die für das Na-P-Ausgangsmaterial beschrieben worden sind [24]. (Albert et al. Zeigten, dass Na-P im monoklinen System mit $a = 14,2386(5)$, $b = 9,9836(3)$, $c = 10,0069(3)$ Å und $\beta = 134,217(1)^\circ$ kristallisiert). Für das $\text{NH}_4\text{-P}$ -Gerüst wird eine gleiche Symmetrie angenommen wie für $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 15,2 \text{H}_2\text{O}$. Daher war es naheliegend, eine Isotypie beider Verbindungen vorauszusetzen und eine Strukturlösung in der Raumgruppe $C2/c$ zu versuchen. Die gewählte Raumgruppe $C2/c$ konnte mittels der LeBail-Anpassung bestätigt werden.

In Abbildung 3.18 sind die dem gemessenen Pulverdiffraktogramm entsprechenden indizierten Reflexe gegenübergestellt. Die Abbildung zeigt, dass alle Reflexe indiziert werden können.

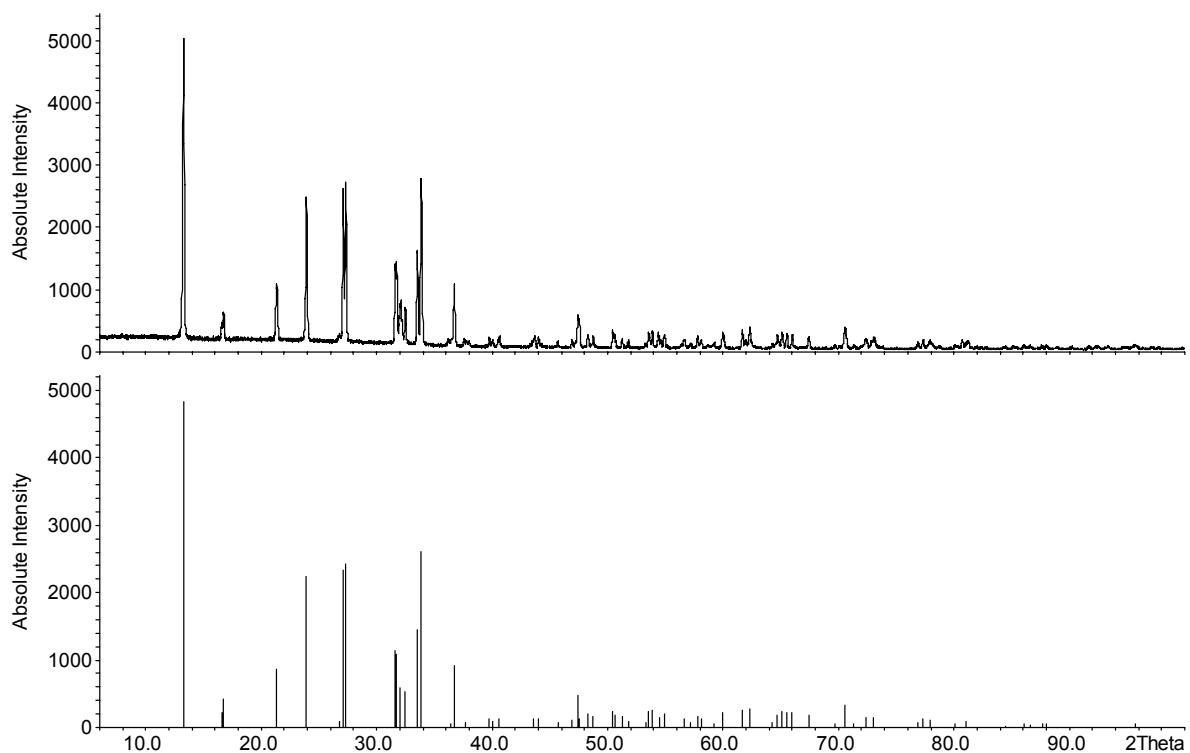


Abb. 3.18: Bei -173°C aufgenommenes Pulverdiffraktogramm von $\text{NH}_4\text{-P}$ mit den zugehörigen indizierten Reflexen

Tab. 3.3: Indizierte Reflexe des bei Tieftemperatur (-173 °C) erhaltenen NH₄-P Pulverdiffraktogramms (Mittlere Abweichung (2θ) 0,019 °, maximale Abweichung (2θ) = 0,045 °)

N	2Th[beob.]	H	K	L	2theta		d[beob.]	d[berech.]	
					2Th[berech.]	beob. - berech.			
1	13.265	1	1	-1	13.293	-0.028	6.66903	6.65529	
		1	1	0	13.250	0.016			6.67697
2	16.583	2	0	0	16.577	0.006	5.34147	5.34348	
3	16.736	2	0	-2	16.716	0.020	5.29308	5.29937	
4	21.334	1	1	1	21.336	-0.020	4.16154	4.16116	
		3	1	-2	21.361	-0.270			4.15635
5	23.912	0	2	1	23.930	-0.019	3.71845	3.71560	
		2	2	-1	23.904	0.007			3.71935
6	26.746	2	2	-2	26.769	-0.023	3.33042	3.32765	
7	27.105	3	1	0	27.095	0.011	3.28711	3.28840	
8	27.322	3	1	-3	27.291	0.031	3.26157	3.26523	
9	31.609	4	2	-2	31.611	-0.010	2.82826	2.82814	
		0	2	2	31.690	0.038			2.81800
11	32.066	1	1	2	32.064	0.002	2.78904	2.78918	
		5	1	-3	32.040	0.025			2.79118
12	32.486	1	3	-1	32.501	-0.016	2.75395	2.75266	
		1	3	0	32.483	0.003			2.75418
13	33.527	4	0	0	33.514	0.013	2.67076	2.67174	
14	33.864	2	2	1	33.826	0.039	2.64490	2.64784	
15	36.374	5	1	-4	36.417	-0.043	2.46797	2.46513	
16	36.726	1	3	-2	36.763	-0.038	2.44514	2.44273	
		1	3	1	36.713	0.012			2.44593
		3	3	-2	36.728	-0.003			2.44496
17	37.698	2	0	2	37.743	-0.045	2.38429	2.38155	
18	39.763	4	2	0	39.750	0.012	2.26510	2.26577	
19	40.035	4	2	-4	39.999	0.036	2.25033	2.25227	
20	40.607	3	3	-3	40.636	-0.028	2.21991	2.21843	

3.3.3.9 Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von NH₄-P bei Tieftemperatur

Eine Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte im monoklinen System, Raumgruppe C2/c (Nr. 15) auf Basis des Strukturmodells von Na-P aus [24]. Zur Strukturlösung wurden als Startparameter die Ausgangswerte des Na-P-Gerüsts zugrunde gelegt. Die Gerüstatom-Positionen wurden frei verfeinert. Die Positionen der Ammonium-Ionen bzw. Wassermoleküle wurden aus den Differenzelektronendichte-Karten ermittelt. Verschiedene Differenz-Fourier-Schnitte

wurden graphisch dargestellt, um so die Regionen größter Elektronendichte lokalisieren zu können. Die Positionen dieser Elektronendichten wurden nach und nach mit Stickstoff- (vom NH_4^+ -Kation) und Sauerstoffatomen (vom Kristallwasser) so weit besetzt, bis die Restelektronendichte für eine weitere Besetzung nicht mehr ausreichend war.

Für Aluminiumatome bzw. Siliciumatome konnten jeweils nur eine Position in der Elementarzelle bestimmt werden. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der FK-NMR-Spektroskopie, die ebenfalls jeweils eine Position für diese Gerüst-Atome zeigt (siehe Abbildungen 3.14 und 3.15).

Bei dem hier synthetisierten Material konnte einem Kation zuzuordnende N-Position bzw. eine dem Wasser zuzuordnende O-Position mit dem Besetzungsfaktor 1 lokalisiert werden. Daraus leitet sich für die vorliegende Struktur eine Summenformel von $(\text{NH}_4)_8\text{Si}_8\text{Al}_8\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ab. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter wurden individuell für jedes Atom verfeinert. Bei der Verfeinerung der Besetzungsfaktoren für die Gerüst-Atome ebenso wie für Stickstoff im NH_4^+ -Kation und Sauerstoff im Wassermolekül wurden Werte nahe 1 gefunden und als 1 in der Verfeinerung zugrunde gelegt.

Die Synchrotrondaten ($\lambda = 1,1396 \text{ \AA}$) bestätigten die Kristallstrukturanalyse aus den Labordaten. Das Ergebnis der Verfeinerung ist in Abbildung 3.19 dargestellt. In Tabelle 3.4 sind die Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Struktur auf Basis der Labordaten aufgelistet. Die Daten von Verfeinerung auf Basis von Synchrotrondaten sind zum Vergleich ebenfalls angegeben (Abbildung 3.20).

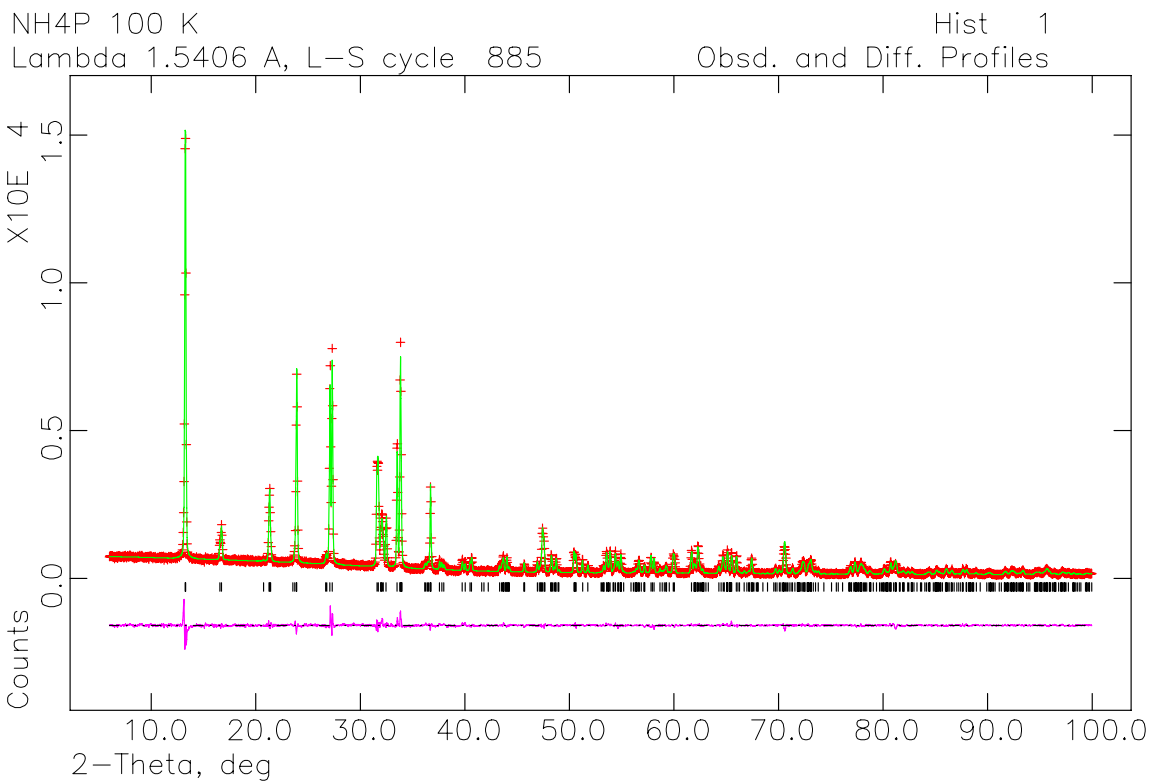


Abb. 3.19: Beobachtetes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm von $(NH_4)_8Al_8Si_8O_{32} \cdot 8H_2O$, darunter die Differenzkurve.

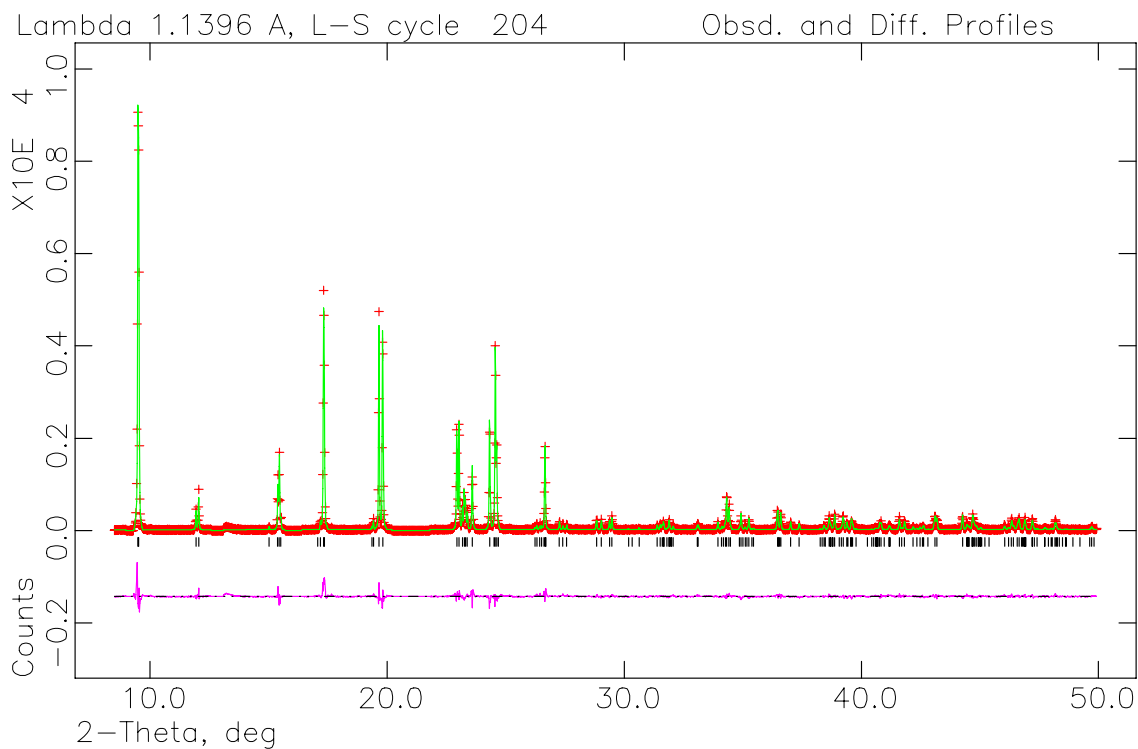


Abb. 3.20: Beobachtetes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm auf Basis von Synchrotrondaten von $(NH_4)_8Al_8Si_8O_{32} \cdot 8H_2O$, darunter die Differenzkurve.

Tab. 3.4: Kristallographische Daten von $(\text{NH}_4)_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Tieftemperaturphase

	Labordaten	Synchrotrondaten
Molekulargewicht / g mol^{-1}		1240
Messtemperatur / $^{\circ}\text{C}$		-173
Wellenlänge / Å	1,54056	1,13961
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		C2/c (Nr. 15)
a / Å	15,0878(1)	15,0914(1)
b / Å	8,55263(7)	8,5470(6)
c / Å	10,68294(7)	10,6861(5)
$\beta / ^{\circ}$	135,449(1)	135,454(4)
V / 10^6Å^3	967,092	966,888
$D_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$	2,089	2,090
$D_{\text{pyk.}} / \text{g cm}^{-3}$		2,125 ($^{25}^{\circ}\text{C}$)
Diffraktometer	Stadi P	Huber ¹
Messbereich $2\theta / ^{\circ}$	6-100	8,5-50
Verwendeter 2θ Bereich / $^{\circ}$	8,5-100	10-50
Verfeinerte Parameter	20	14
Anzahl der verfeinerten Untergrundparameter	12	6
R_{wp}	0,0658	0,172
R_{p}	0,0498	0,116
D_{wd}	0,829	0,644
χ^2	2,056	3,380

¹ Gemessen in Reflexion auf Si-Träger

3.3.3.10 Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur entlang [001] ist in Abbildung 3.21 wiedergegeben. Die offenen Kanäle dieses Zeolithen sowie die achtegliedrigen Ringe des Gismondin-Gerüsts sind sichtbar. Die Position der Kationen und Wassermoleküle kommt in Abbildung 3.22 deutlicher zum Ausdruck.

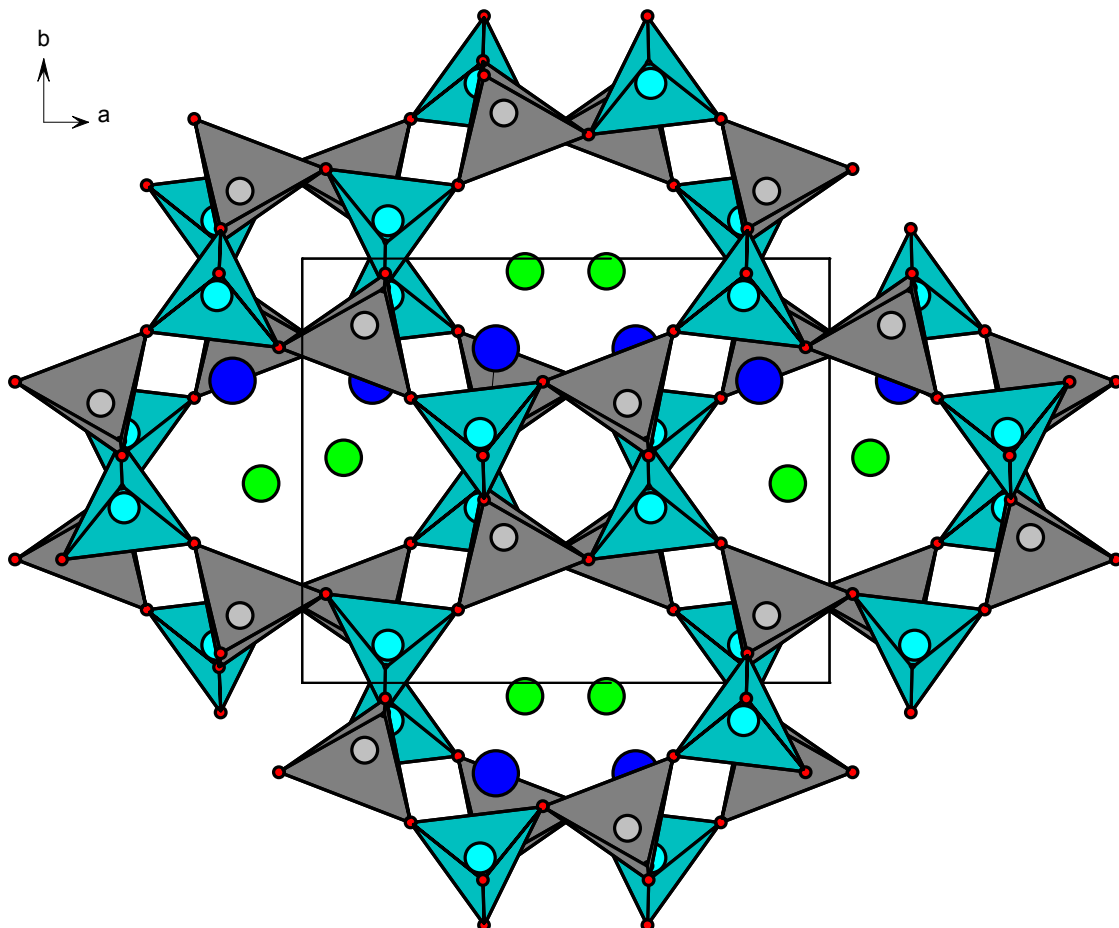


Abb. 3.21 Ansicht der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Al (grau), Si (hellblau), O (rot), O (H_2O , grün) und N (NH_4^+ , dunkelblau)

Abbildung 3.21 zeigt ebenso, wie die (graue) $[\text{AlO}_4]^-$ - und die (hellblaue) $[\text{SiO}_4]^-$ -Tetraeder aneinander verbunden sind. Zentralatom im jeden Tetraeder ist sichtbar. Große P-Zeolith-Hohlräume (bestehen aus acht verbundenen Tetraeder) sowie kleine (bestehen aus vier verbundenen Tetraeder) sind ebenso zu sehen.

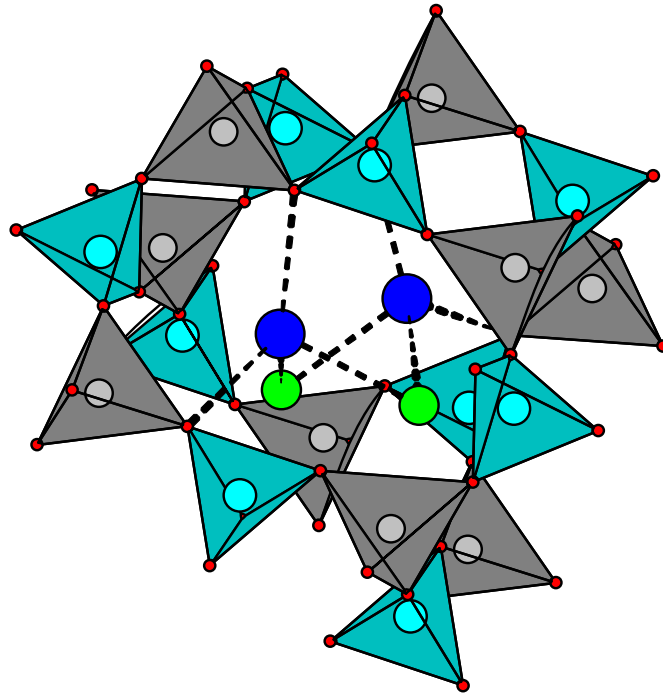
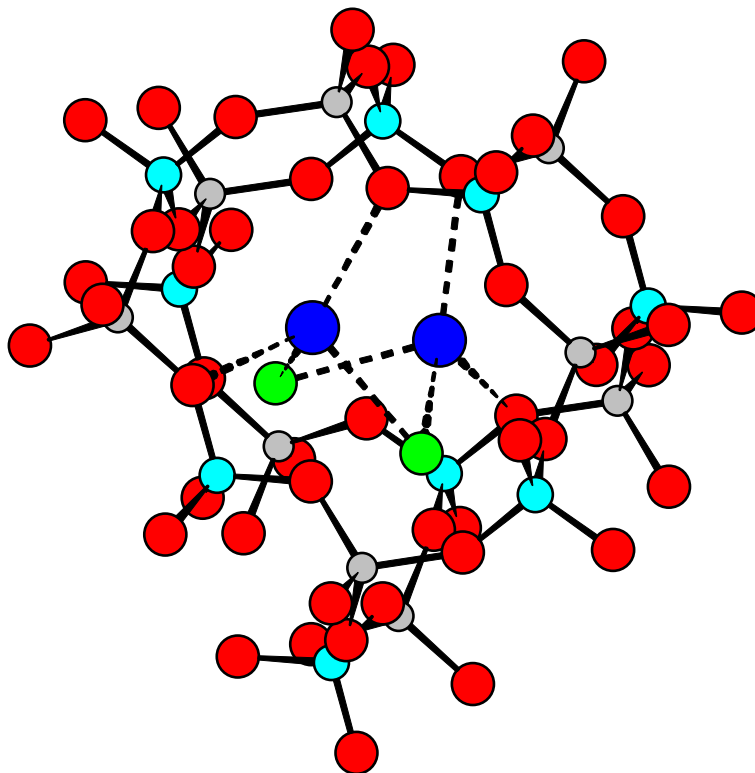


Abb. 3.22, oben und unten: Ansicht der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mit Al (grau), Si (hellblau), O (rot), O (H_2O , grün) und N (NH_4^+ , dunkelblau)



In Tabelle 3.5 sind die Verfeinerungsergebnisse (Punktlagen, Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter) auf Basis der Labordaten (Normalschrift) und auf Basis der Synchrotrondaten (kursiv) angegeben. Ausgewählte Abstände und Winkel zeigt Tabelle 3.6.

Die mittleren Abstände Al-O (1,74 Å) bzw. Si-O (1,62 Å) sind vergleichbar mit denen von Na-P [24] bzw. Ca-P [45]. Typische Tetraederwinkel und einander sehr ähnliche Al-O- bzw. Si-O-Bindungslängen bestätigen, dass das dreidimensionale Gismondin-Gerüst im NH₄-P (Tieftemperaturphase) nur sehr wenig verzerrt ist. Trotz der vielen Ähnlichkeiten zwischen NH₄-P und Na-P gibt es Unterschiede z. B. bezüglich des Durchmessers der Poren, der Position und Koordination der NH₄⁺-Kationen und der Wassermoleküle.

Die Porengröße der achtegliedrigen Ringe des Gismondins in Blickrichtung entlang [100] wurde mit 4,5×3,1 Å angegeben [44]. Die Porengröße von Na-P in Blickrichtung [001] (entspricht [100] in Gismondin) beträgt 6,5×6,5 Å [24]. Die Tieftemperaturphase von NH₄-P zeigt eine Porengröße entlang [001] von 6,3×6,3 Å und entlang einer Achse senkrecht zu bc von 6,1×6,1 Å (auf Basis der O-O-Abstände). Im Vergleich zum Ausgangsmaterial Na-P sind die Poren von NH₄-P also kleiner. Das Verhältnis von Al//Si ist (in Übereinstimmung mit der Löwenstein-Regel) mit eins maximal.

Die im Vergleich zum Na⁺ größeren NH₄⁺-Kationen besetzen Positionen in den Hohlräumen (Besetzungsfaktor 1). Das Stickstoffatom koordiniert zwei Gerüst-Sauerstoffatome mit einem mittleren Abstand von 2,85 Å sowie die Sauerstoffatome zweier Wassermoleküle (mit einem mittleren Abstand von 2,89 Å, Tabelle 3.6). Das Koordinationspolyeder ähnelt einem Tetraeder, wie man in Abbildung 3.22 sehen kann.

Tabelle 3.5: Punktlagen, Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter von $(\text{NH}_4)_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ auf Basis der Labordaten (Normalschrift) und auf Basis von Synchrotrondaten (kursiv). Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle.

Atom	Punktlage	x/a	y/b	z/c	Uiso/Å ²
Al	8f	0,8821(1)	0,1581(1)	0,2883(2)	0,0046(5)
		<i>0,8837(2)</i>	<i>0,1600(3)</i>	<i>0,2887(3)</i>	<i>0,0478(8)</i>
Si	8f	0,8378(1)	0,0884(1)	0,9676(2)	0,0048(4)
		<i>0,8400(2)</i>	<i>0,0890(3)</i>	<i>0,9728(3)</i>	<i>0,0493(8)</i>
O1	8f	-0,0444(3)	0,2096(3)	0,0538(4)	0,0028(9)
		<i>-0,0404(4)</i>	<i>0,2011(5)</i>	<i>0,0605(5)</i>	<i>0,036(1)</i>
O2	8f	0,6575(3)	0,4637(3)	0,8795(4)	0,0086(9)
		<i>0,6578(4)</i>	<i>0,4548(5)</i>	<i>0,8811(5)</i>	<i>0,034(1)</i>
O3	8f	0,2950(3)	0,8280(3)	0,1983(4)	0,0030(9)
		<i>0,2915(4)</i>	<i>0,8325(5)</i>	<i>0,1950(6)</i>	<i>0,040(1)</i>
O4	8f	0,1552(2)	0,0696(3)	0,1070(3)	0,0042(9)
		<i>0,1547(4)</i>	<i>0,0696(5)</i>	<i>0,1107(5)</i>	<i>0,047(2)</i>
N	8f	0,3672(3)	0,2125(3)	0,1971(4)	0,0031(3)
		<i>0,3598(6)</i>	<i>0,2141(8)</i>	<i>0,1830(8)</i>	<i>0,026(2)</i>
O (H ₂ O)	8f	0,4219(2)	0,0311(3)	0,0293(4)	0,028(1)
		<i>0,4173(5)</i>	<i>0,0307(7)</i>	<i>0,0323(7)</i>	<i>0,061(2)</i>

Tabelle 3.6: Mittels Labordaten verfeinerte, ausgewählte Abstände [Å] sowie Winkel [°] für $(\text{NH}_4)_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle.

Al-Si	3,057 (2)	Si-Al	3,057 (2)
Al-O1	1,772 (4)	Si-O1	1,658 (3)
Al-O2	1,773 (3)	Si-O2	1,644 (3)
Al-O3	1,721 (3)	Si-O3	1,611 (4)
Al-O4	1,742 (3)	Si-O4	1,609 (3)
N-O _{Wasser}	2,90 (1)	O _{Wasser} -Al	3,60 (4)
N-O _{wasser}	2,80 (1)	O _{Wasser} -Si	3,85 (2)
N-O2	2,87 (1)		
N-O4	2,84 (1)		
O1-Al-O2	110,4 (2)	O1-Si-O2	110,2 (2)
O1-Al-O3	108,1 (2)	O1-Si-O3	109,6 (2)
O1-Al-O4	111,0 (2)	O1-Si-O4	112,1 (2)
O2-Al-O3	110,8 (2)	O2-Si-O3	110,4 (2)
O2-Al-O4	111,3 (2)	O2-Si-O4	107,0 (2)
O3-Al-O4	105,1 (2)	O3-Si-O4	107,3 (2)

3.3.3.11 Temperaturabhängige Diffraktometrie von $\text{NH}_4\text{-P}$

Um weitere Temperatureinflüsse auf die $\text{NH}_4\text{-P}$ -Struktur zu untersuchen, wurden Diffraktogramme Temperaturabhängig in Intervallen von 20 °C beginnend bei 60 °C und endend bei 340 °C aufgenommen. Sie sind in Abbildung 3.23 dargestellt.

Bis 80 °C gleichen die Diffraktogramme dem bei Raumtemperatur aufgenommenen (Abbildung 3.17). Eine weitere Erhöhung auf 100 °C bewirkt eine deutliche Änderung im Diffraktogramm, d. h., zwischen 80 und 100 °C findet eine weitere Phasenumwandlung statt. Daraus ist zu schließen, dass die Verbindung oberhalb 100 °C in einer anderen Kristallstruktur vorliegt, die bis 240 °C beibehalten wird. Ab 260 °C ist anhand der resultierenden Diffraktogramme von einer Amorphisierung der Verbindung auszugehen.

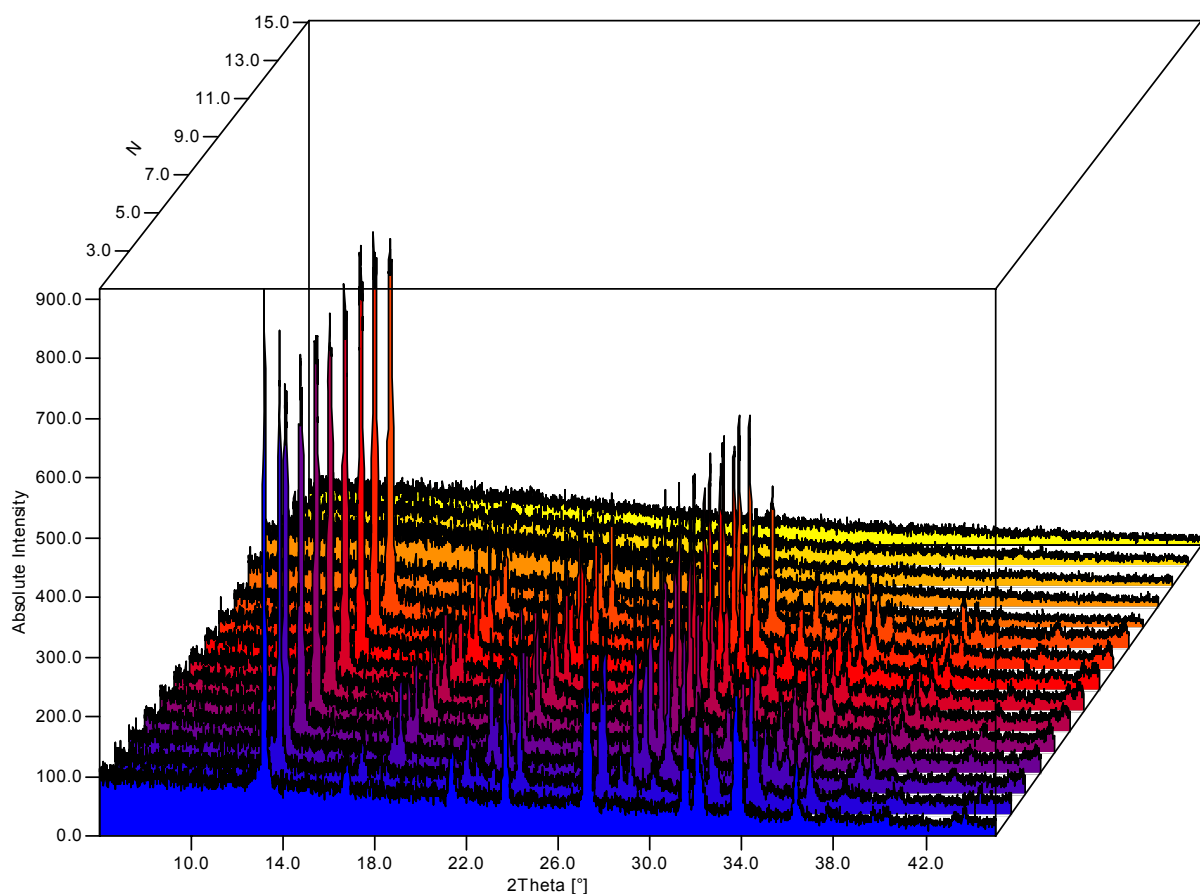


Abb. 3.23: Röntgenpulverdiffraktometrische Messungen von $\text{NH}_4\text{-P}$ zwischen 60 und 340 °C

Die hochaufgelösten Diffraktogramme, die in Abbildung 3.24 dargestellt sind, wurden mit einer Wellenlänge von 1,13961 Å am Synchrotron aufgenommen. Bei 80 °C liegen die Raum- und die Hochtemperaturphase zu gleich vor. Die Hochtemperaturphase unterscheidet sich von den Tief- und Raumtemperaturphase in Lage und Anzahl der Reflexe sowie deren Intensitäten.

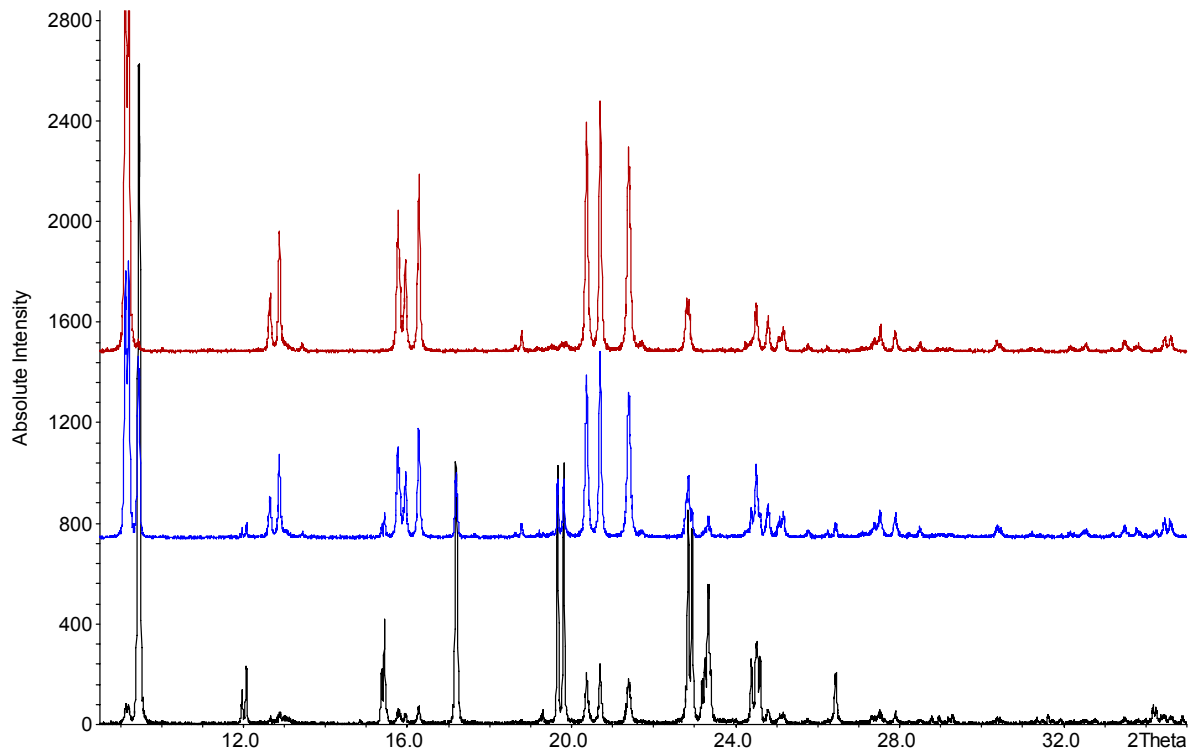


Abb. 3.24: Synchrotron-Diffraktogramme von NH₄-P bei 60, 80 und 100 °C (von unten)

3.3.3.12 Strukturuntersuchungen der Hochtemperaturphase von NH₄-P

Die Pulverdiffraktogramme von NH₄-P bei 100 bis 240 °C zeigen, dass eine Hochtemperaturphase vorliegt. Infolge der Temperaturerhöhung beobachtet man deutliche Veränderungen der Gitterkonstanten und der Symmetrie, was notwendigerweise eine neue Indizierung des Diffraktogramms und Strukturbestimmung zur Folge hat. Aus Abbildung 3.9 wurde ersichtlich, dass ab einer Temperatur von 103,1 °C eine Abspaltung flüchtiger Komponenten stattfindet. Daraus resultiert naturgemäß eine andere Summenformel der Hochtemperaturphase, die durch eine Strukturbestimmung abgesichert werden konnte.

Die Indizierung der Messung ergibt eine C-zentrierte monokline Elementarzelle mit $a = 14,164(2)$, $b = 9,536(1)$, $c = 9,954(1)$ Å und $\beta = 134,339(6)^\circ$. Die Tabelle 3.7 zeigt die resultierenden Miller-Indizes sowie die Reflexlagen.

Tab. 3.7: Indizierung für das bei 100 °C erhaltenen Pulverdiffraktogramm von $\text{NH}_4\text{-P}$ (Mittlere Abweichung (2θ) 0,00 °, maximale Abweichung (2θ) = 0,01 °)

N	2Th[beob.]	H	K	L	2theta		d[beob.]	d[berech.]
					2Th[berech.]	beob. - berech.		
1	12.430	0	0	1	12.440	-0.010	7.10946	7.11532
2	12.507	2	0	-1	12.497	-0.010	7.07175	7.07753
3	12.759	1	1	0	12.749	-0.010	6.93269	6.93822
4	12.866	1	1	-1	12.856	-0.010	6.87518	6.88061
5	17.512	2	0	0	17.504	-0.008	5.06024	5.06260
6	17.825	2	0	-2	17.817	-0.008	4.97205	4.97432
7	18.261	0	2	0	18.613	-0.008	4.76117	4.76320
8	21.745	1	1	1	21.739	-0.007	4.08372	4.08494
9	21.823	3	1	-1	21.816	-0.007	4.06939	4.07060
10	21.937	1	1	-2	21.930	-0.007	4.04849	4.04968
11	22.014	3	1	-2	22.007	-0.007	4.03453	4.03571
12	22.450	0	2	1	22.444	-0.006	3.95705	3.95817
13		0	2	-1	22.444			3.95817
14	22.488	2	2	-1	22.482	-0.006	3.95052	3.95163
15	25.015	0	0	2	25.009	-0.005	3.55693	3.55766
16	25.150	4	0	-2	25.145	-0.005	3.53805	3.53877
17	25.663	2	2	0	25.658	-0.005	3.46844	3.46911
18	25.822	2	2	-2	25.877	-0.005	3.43965	3.44031
19	27.850	2	0	1	27.856	-0.004	3.20089	3.20135
20	27.942	4	0	-1	27.938	-0.004	3.19055	3.19099
21	28.029	3	1	0	28.025	-0.004	3.18087	3.18131
22	28.254	2	0	-3	28.250	-0.004	3.15603	3.15646
23	28.345	4	0	-3	28.341	-0.004	3.14611	3.14653
24	28.480	3	1	-3	28.477	-0.004	3.13146	3.13188
25	29.459	1	3	0	29.456	-0.004	3.02959	3.02995
26	29.508	1	3	-1	29.504	-0.004	3.02474	3.02511
27	31.361	0	2	2	31.358	-0.003	2.85012	2.85036
28		0	2	-2	31.358			2.85036
29	31.471	4	2	-2	31.468	-0.003	2.84038	2.84061
30	33.330	1	1	2	33.328	-0.002	2.68607	2.68621

Tab. 3.7 (Fortsetzung): Indizierung für das bei 100 °C erhaltenen Pulverdiffraktogramm von $\text{NH}_4\text{-P}$

N	2Th[beob.]	H	K	L	2theta		d[beob.]	d[berech.]
					2Th[berech.]	beob. - berech.		
31	33.487	5	1	-2	33.485	-0.002	2.67386	2.67399
32	33.546	1	1	-3	33.544	-0.002	2.66931	2.66944
33	33.701	5	1	-3	33.700	-0.002	2.65733	2.65745
34	33.707	2	2	1	33.706	-0.002	2.65687	2.65700
35	33.785	4	2	-1	33.783	-0.002	2.65095	2.65107
36	34.048	2	2	-3	33.046	-0.002	2.63105	2.63117
37	34.125	4	2	-3	34.125	-0.002	2.62531	2.62541
38	34.487	1	3	1	34.485	-0.001	2.59857	2.59868
39	34.538	3	3	-1	34.536	-0.001	2.59487	2.59497
40	34.613	1	3	-2	34.611	-0.001	2.58942	2.58953
41	34.663	3	3	-2	34.662	-0.001	2.58576	2.58586
42	35.434	4	0	0	35.433	-0.001	2.53125	2.53130
43	36.084	4	0	-4	36.084	-0.001	2.48712	2.48716
44	37.742	0	4	0	37.742	-0.000	2.38159	2.38160
45	37.793	3	1	1	37.793	0.000	2.37849	2.37848
46	37.887	5	1	-1	37.887	0.000	2.37283	2.37281
47	37.904	0	0	3	37.904	0.000	2.37179	2.37177
48	38.114	6	0	-3	38.114	0.000	2.35920	2.35918
49	38.371	3	1	-4	38.371	0.000	2.34401	2.34399
50	38.463	5	1	-4	38.464	0.000	2.33859	2.33857
51	38.910	3	3	0	38.910	0.000	2.31277	2.31274
52	38.249	3	3	-3	38.249	0.001	2.29375	2.29354
53	39.839	2	0	2	39.840	0.001	2.26093	2.26087
54	39.884	0	4	-1	39.885	0.001	2.25849	2.25845
55		0	4	1	39.885			2.25845
56	39.906	2	4	-1	38.907	0.001	2.25727	2.25723
57	40.018	6	0	-2	40.019	0.001	2.25123	2.25116
58	40.282	2	0	-4	40.283	0.001	2.23710	2.23703
59	40.315	4	2	0	40.316	0.001	2.23534	2.23527
60		6	0	-4	40.461			2.22762
61	40.899	4	2	-4	40.900	0.001	2.20477	2.20470
62	41.884	2	4	0	41.886	0.002	2.15513	2.15505
63	42.027	2	4	-2	42.028	0.002	2.14817	2.14809
64	42.544	0	2	3	42.546	0.002	2.12323	2.12313
65		0	2	-3	42.546			2.12313
66	42.735	6	2	-3	42.737	0.002	2.11419	2.11408
67	43.034	1	3	2	43.036	0.002	2.10020	2.10009
68	43.160	5	3	-2	43.162	0.002	2.09435	2.09424
69	43.207	1	3	-3	43.210	0.002	2.09215	2.09205
70	43.333	5	3	-3	43.336	0.002	2.08637	2.08626
71	44.310	2	2	2	44.313	0.003	2.04260	2.04247
72	44.475	6	2	-2	44.478	0.003	2.03544	2.03530
73	44.717	2	2	-4	44.720	0.003	2.02498	2.02484
74	44.880	6	2	-4	44.883	0.003	2.01799	2.01786

3.3.3.13 Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{NH}_4\text{-P}$ bei Hochtemperatur

Unter Zugrundelegung der in 3.3.3.12 erhaltenen Gitterkonstanten ist eine Vergleichbarkeit von Hoch- und Tieftemperaturphase sowie von Na-P als Ausgangsmaterial gegeben. Die Strukturbestimmung erfolgte deshalb in der Raumgruppe $C2/c$. Die gewählte Raumgruppe konnte mittels einer Le Bail - Anpassung bestätigt werden. Die Überprüfung anderer C-zentrierter monokliner Raumgruppen wurde durchgeführt, ergab aber keine bessere Anpassung der berechneten an die beobachteten Profile.

Die Strukturbestimmung orientierte sich daher an der Tieftemperaturphase als Strukturmodell mit den entsprechenden Gerüst-Atomlagen. Die Lagen der im Gerüst eingeschlossenen NH_4^+ - bzw. H_2O -Moleküle konnten durch Differenzelektronendichte-Karten festgelegt werden. Bei der Temperaturerhöhung bis $240\text{ }^\circ\text{C}$ wird ca. 8,6% der Masse abgespalten. Der restliche Anteil verbleibt im Gerüst. Da diese Moleküle bei der Temperaturerhöhung vergleichsweise deutlich stärker ihre Position verändern können, weisen sie im Gegensatz zu den Gerüstatomen erwartungsgemäß andere Lagen auf. Für das Stickstoffatomen ergab sich ein Besetzungsfaktor von 1 (Punktlage 8f) und für das Sauerstoffatom von Kristallwasser einer von nahe 1 (Punktlage 4e). Für die Hochtemperaturphase resultiert deshalb eine Summenformel von $(\text{NH}_4)_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Diese Formel lässt sich durch die erhaltenen DTA/TG-Ergebnisse bestätigen, wonach bei einer Temperatur bis $100\text{ }^\circ\text{C}$ ca. 4,5% der flüchtige Anteile (die vier Wassermoleküle) freigesetzt werden (Abbildung 3.9).

Abbildung 3.25 zeigt das Ergebnis dieser Verfeinerung. Die auf Basis von Synchrotrondaten erhaltenen Ergebnisse der Verfeinerung sind der Abbildung 3. 26 zu entnehmen.

In Tabelle 3.8 sind die Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Struktur auf Basis der Labordaten aufgelistet. Die Daten von Verfeinerung auf Basis von Synchrotrondaten sind zum Vergleich ebenfalls angegeben.

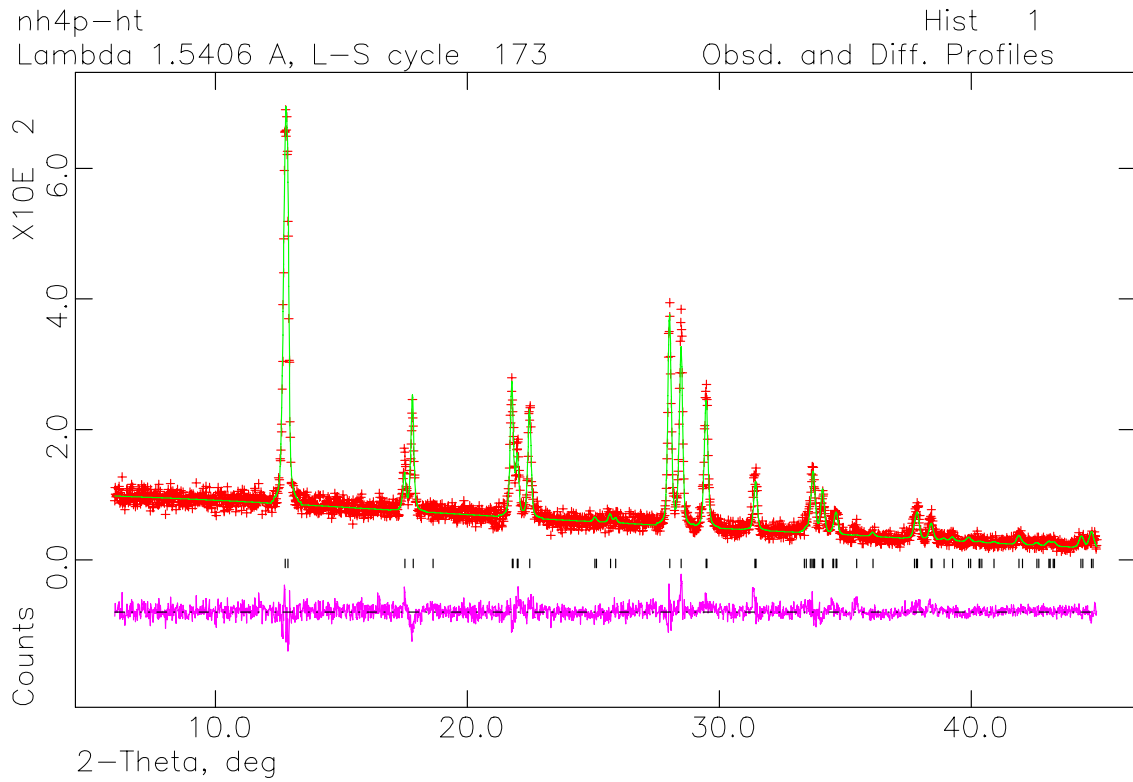


Abb. 3.25: Beobachtetes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm der Hochtemperaturphase von NH₄-P: (NH₄)₈Al₈Si₈O₃₂ · 4H₂O, darunter die Differenzkurve.

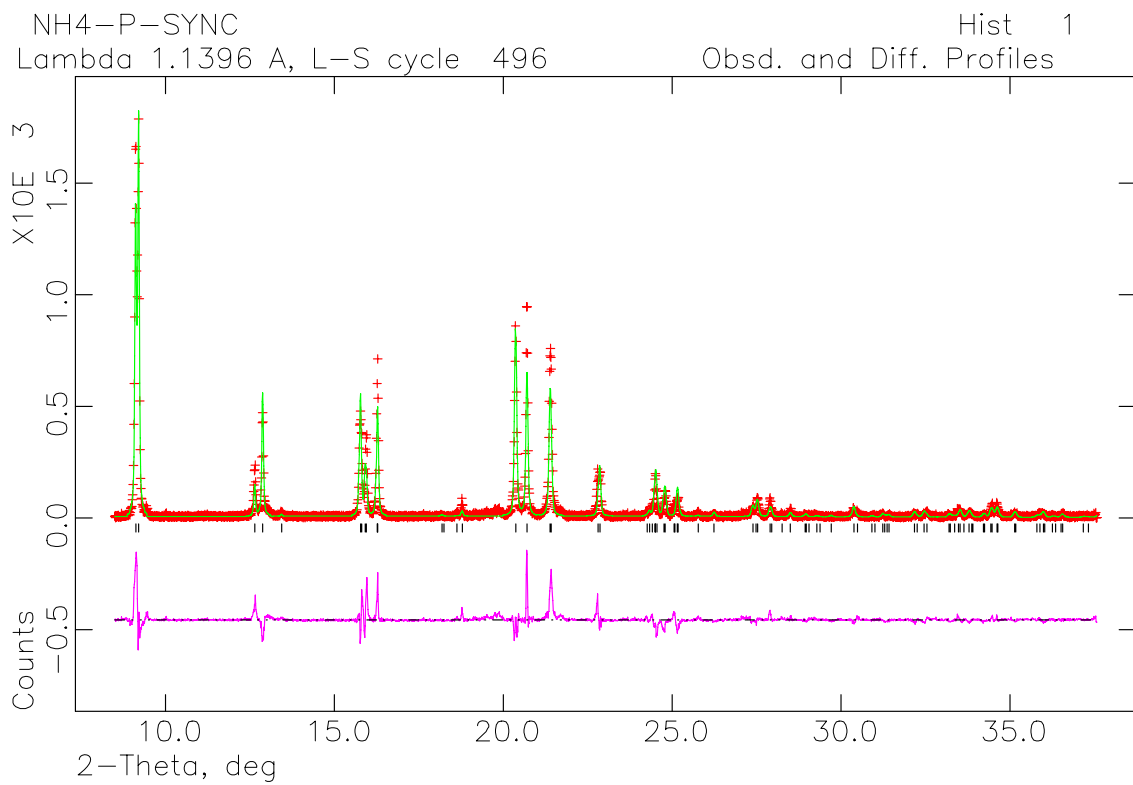


Abb. 3.26: Beobachtetes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm der Hochtemperaturphase von NH₄-P: (NH₄)₈Al₈Si₈O₃₂ · 4H₂O, darunter die Differenzkurve.

Tab. 3.8: Kristallographische Daten von Hochtemperatur-NH₄-P: (NH₄)₈Al₈Si₈O₃₂ · 4H₂O

	Labordaten	Synchrotrondaten
Molekulargewicht /g mol ⁻¹		1168
Messtemperatur / °C		100
Wellenlänge / Å	1,54056	1,13961
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	
a / Å	14,228(1)	14,1904(6)
b / Å	9,5395(6)	9,5262(3)
c / Å	9,9602(5)	9,9295(2)
β / °	134,554(4)	134,581(2)
V / 10 ⁶ Å ³	963,29(3)	956,05(2)
D _{ber.} / gcm ⁻³	1,945	1,967
Diffraktometer	Stadi P	Huber ²
Messbereich 2θ / °	6-50	6-40
Verwendeter 2θ Bereich / °	6-50	6-40
Verfeinerte Parameter	45	45
Anzahl der verfeinerten Untergrundparameter	6	6
R _{wp}	0,12	0,31
R _p	0,92	0,23
D _{wd}	1,470	0,551
χ ²	1,046	3,549

² Gemessen in Reflexion auf Si-Träger

3.3.3.14 Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion

Zwei Ausschnitte der Struktur dieser Phase sind in Abbildung 3.27 und 3.28 dargestellt, die die Positionen der Wasser-Moleküle und Kationen zeigen. Deutlich sichtbar sind die achtgliedrigen Ringe sowie die offenen Kanäle des P-Zeolith-Gerüsts. Die Abbildungen verdeutlichen ferner, dass im Vergleich mit der Tieftemperaturphase wesentlich weniger Wasser-Moleküle im Zwischenraum der Kanäle und Ringe vorhanden sind.

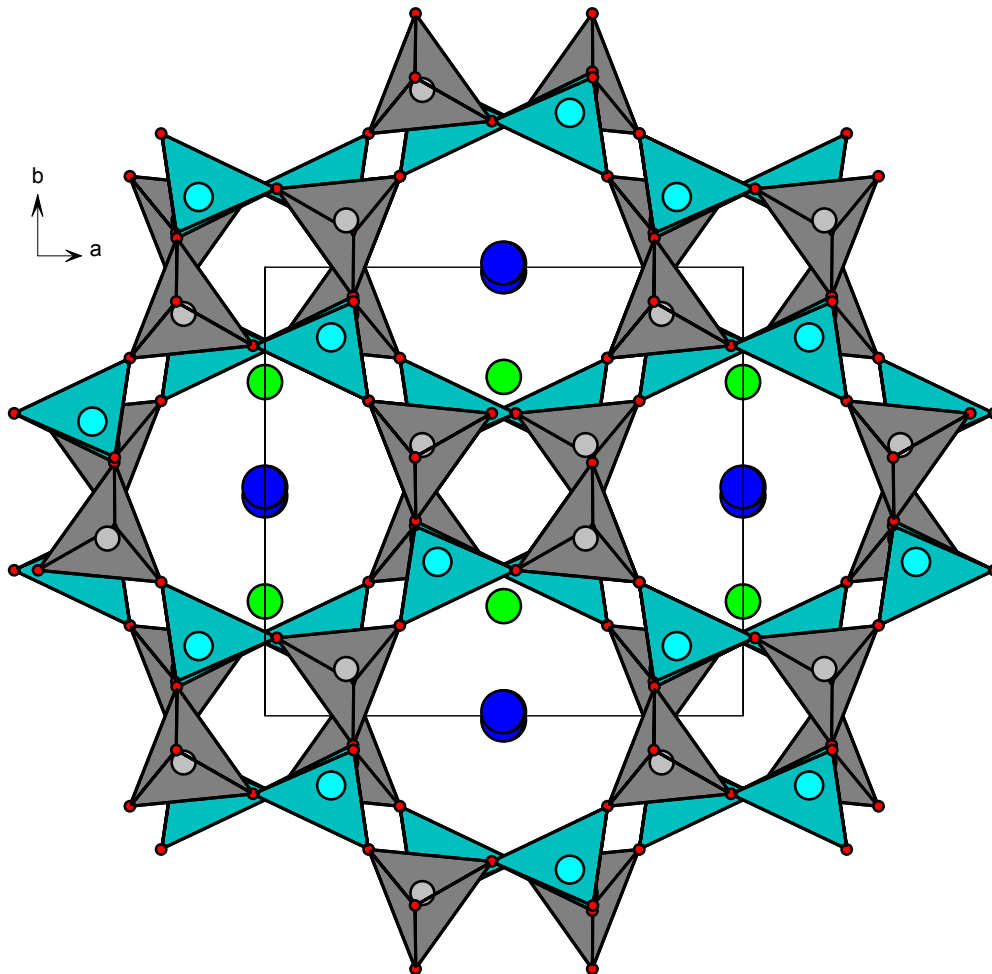


Abb. 3.27: Ansicht der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Al (grau), Si (hellblau), O (rot), O (H_2O , grün) und N (NH_4^+ , dunkelblau)

In beiden Abbildungen sind ebenso die große (bestehen aus acht verbundenen $[\text{AlO}_4]^-$ - bzw. $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder) sowie kleine (bestehen aus vier verbundenen $[\text{AlO}_4]^-$ - bzw. $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder) P-Zeolith-Hohlräume sichtbar.

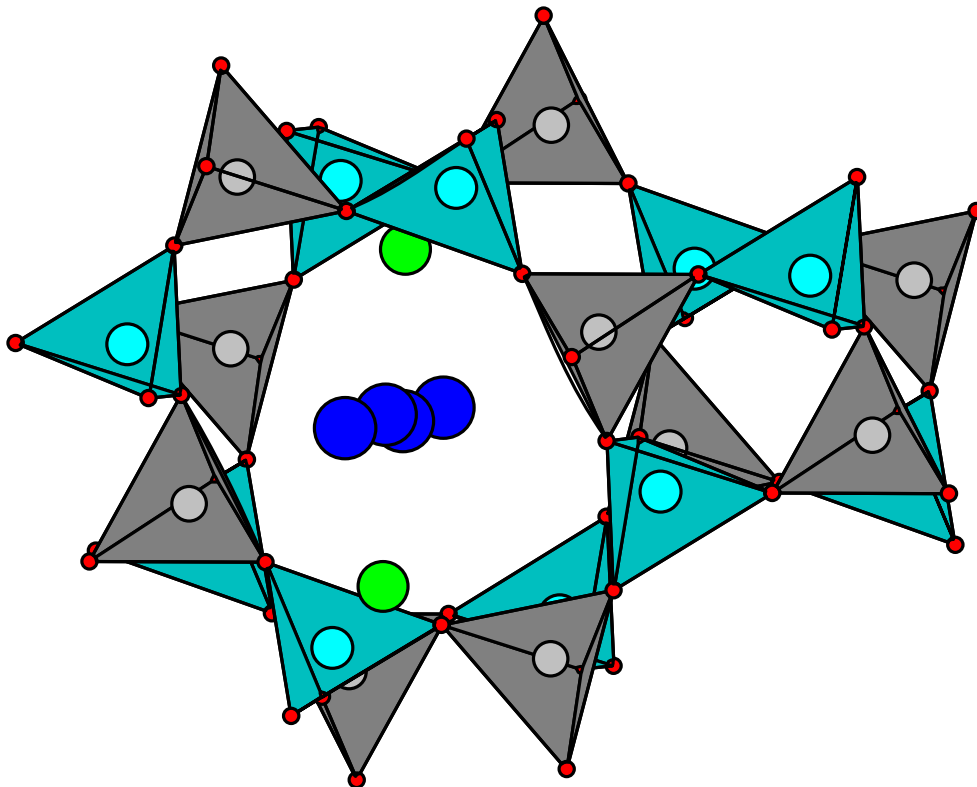


Abb. 3.28: Ansicht der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Al (grau), Si (hellblau), O (rot), H_2O (grün) und NH_4^+ (dunkelblau)

In Tabelle 3.9 sind die Verfeinerungsergebnisse (Punktlagen, Lageparameter und isotropen thermischen Auslenkungsparameter) auf Basis von Labordaten (Normalschrift) und auf Basis von Synchrotrondaten (kursiv) angegeben.

Die Bindungslänge und -winkel entsprechen denen, wie sie in der tetraedrischen Form des $[\text{AlO}_4]^-$ bzw. $[\text{SiO}_4]$ im Gismondin-Gerüst vorliegen. Die jeweiligen Abstände und Winkel enthält Tabelle 3.10.

Tabelle 3.9: Punktlagen, Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter von $(\text{NH}_4)_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf Basis der Labordaten (Normalschrift) und auf Basis der Synchrotrondaten (kursiv). Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle.

Atom	Punktlage	x/a	y/b	z/c	Uiso/Å ²
Al	8f	0,830(4)	0,102(3)	0,951(4)	0,0071(4)
		<i>0,8331(5)</i>	<i>0,107(6)</i>	<i>0,946(8)</i>	<i>0,063(3)</i>
Si	8f	0,860(3)	0,160(3)	0,282(5)	0,0279(3)
		<i>0,8623(5)</i>	<i>0,1521(6)</i>	<i>0,2869(8)</i>	<i>0,063(3)</i>
O1	8f	-0,023(7)	0,170(3)	0,052(7)	0,00701(2)
		<i>-0,021(1)</i>	<i>0,1700(8)</i>	<i>0,050(1)</i>	<i>0,044(3)</i>
O2	8f	0,689(3)	0,431(3)	0,908(6)	0,00701(2)
		<i>0,6824(9)</i>	<i>0,4176(8)</i>	<i>0,905(1)</i>	<i>0,0068(3)</i>
O3	8f	0,811(2)	0,937(2)	0,865(4)	0,00701(2)
		<i>0,808(1)</i>	<i>0,916(1)</i>	<i>0,890(2)</i>	<i>0,098(1)</i>
O4	8f	0,716(3)	0,194(5)	0,764(5)	0,00701(2)
		<i>0,721(1)</i>	<i>0,205(1)</i>	<i>0,775(1)</i>	<i>0,024(6)</i>
N	8f	0,000(4)	0,476(3)	0,414(5)	0,00075(2)
		<i>0,0016(1)</i>	<i>0,490(3)</i>	<i>0,425(3)</i>	<i>0,0220(1)</i>
O (H ₂ O)	4e	0,5	0,249(2)	0,25	0,0128(1)
		<i>0,5</i>	<i>0,252(9)</i>	<i>0,25</i>	<i>0,067(5)</i>

Tabelle 3.10: Mittels Labordaten verfeinerte und ausgewählte Abstände [Å] sowie Winkel [°] für $(\text{NH}_4)_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle.

Al-Si	3,015 (2)	Si-Al	3,015 (2)
Al-O1	1,69 (4)	Si-O1	1,65 (5)
Al-O2	1,64 (2)	Si-O2	1,72 (2)
Al-O3	1,72 (3)	Si-O3	1,68 (4)
Al-O4	1,64 (4)	Si-O4	1,63 (3)
N-O _{Wasser}	2,84 (1)	O _{wasser} -Si	3,51 (2)
N-O1	3,21 (1)	O _{wasser} -Al	3,53 (1)
N-O2	-		
N-O3	3,28 (1)		
N-O4	3,68 (1)		
O1-Al-O2	116,2 (2)	O1-Si-O2	109,5 (2)
O1-Al-O3	110,5 (3)	O1-Si-O3	108,5 (2)
O1-Al-O4	107,0 (3)	O1-Si-O4	115,0 (4)
O2-Al-O3	100,8 (3)	O2-Si-O3	105,6 (3)
O2-Al-O4	117,3 (3)	O2-Si-O4	116,6 (3)
O3-Al-O4	104,1 (2)	O3-Si-O4	100,1 (3)

Hochtemperaturphase von $\text{NH}_4\text{-P}$ (HT- $\text{NH}_4\text{-P}$) hat vergleichbare Gitterkonstanten mit der Tieftemperaturphase). Die Al-O- bzw. Si-O-Abstände und entsprechende Winkel sind ebenso vergleichbar mit der Tieftemperaturphase. Die Porengröße der Hochtemperaturphase von $\text{NH}_4\text{-P}$ entlang [001] beträgt $5,8 \times 5,8 \text{ \AA}$, ist also im Vergleich zu Tieftemperaturphase kleiner. In den kleineren Hohlräumen von Hochtemperaturphase befinden sich im Vergleich zum Tieftemperaturphase weniger Ammonium-Kationen bzw. Wasser-Moleküle. Die Stickstoffatome, die die zur Verfügung stehende Position nur zur Hälfte besetzen, zeigen keine nahen Kontakte

zu Gerüst-Sauerstoffatomen (Abstände von 3,28 bis 3,68 Å), hingegen koordinieren sie an die Sauerstoffatome des Kristallwassers (Abstand kürzer als 2,85 Å, Tabelle 3.10).

Da beim Temperaturanstieg etwa die Hälfte von Kristallwasser abgespalten wird, (Summenformel $(\text{NH}_4)_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) wurde dieser Zeolith ebenso als wasserarm bezeichnet.

3.3.3.15 Pulverdiffraktometrie von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$

Abbildung 3.29 zeigt das bei Raumtemperatur erhaltene Pulverdiffraktogramm von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$. Das bei Tieftemperatur (-173 °C) aufgenommene Pulverdiffraktogramm weist das gleiche Muster bezüglich der Anzahl und Positionen sowie der Intensitäten der Reflexe wie das bei Raumtemperatur aufgenommene Diffraktogramm auf, ebenso wie das bei 50 °C erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 3.30). Da $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ bei $99,8\text{ °C}$ flüchtige Anteile abspaltet (siehe DTA/TG-Diagramm, Kap. 3.3.3.3) unterscheiden sich die ab 100 °C gemessenen Pulverdiffraktogramme zwangsläufig von den gezeigten, sollen jedoch hier nicht weiter diskutiert werden.

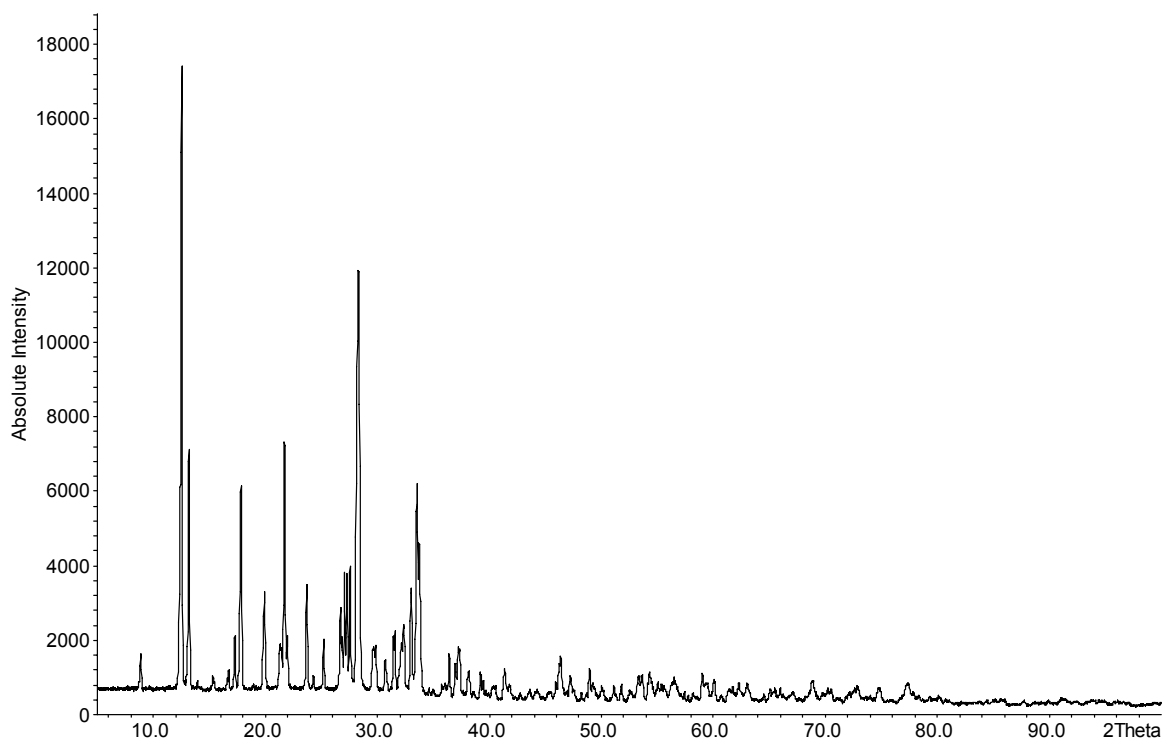


Abb. 3.29: Pulverdiffraktogramm von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ bei Raumtemperatur

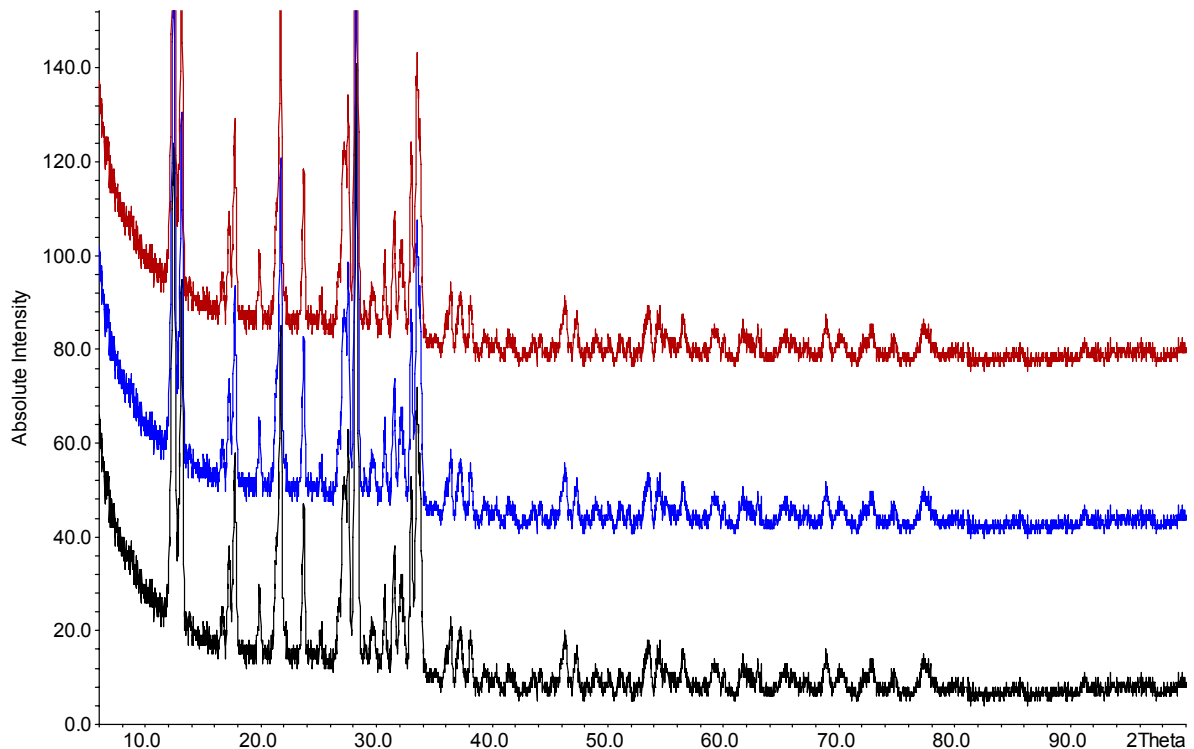


Abb. 3.30: Pulverdiffraktogramme von NH₄/Na-P bei -173, 27 und 50 °C (von unten)

NH₄/Na-P ist ein Gemisch von ca. 50% Na-P und NH₄-P. In den bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Pulverdiffraktogrammen von NH₄/Na-P sieht man die Reflexe, die auf die Anwesenheit der Na- und der NH₄-P-Phase hinweisen. Abkühlen und Auftauen der Probe von -173 bis 50 °C bewirkt keine Veränderung der Struktur der Phasen, der Positionen der Kationen und der Wassermoleküle. Der Vergleich der drei Diffraktogramme bestätigt die Koexistenz von zwei Phasen in NH₄/Na-P, die einerseits mit Natrium- und andererseits mit Ammonium-Ionen angereichert sind. Eine Zuordnung der Diffraktogramme ist leicht möglich (Abbildung 3.31).

Für NH₄/Na-P wurde eine Dichte von $\rho = 2,1289 \text{ gcm}^{-3}$ ermittelt.

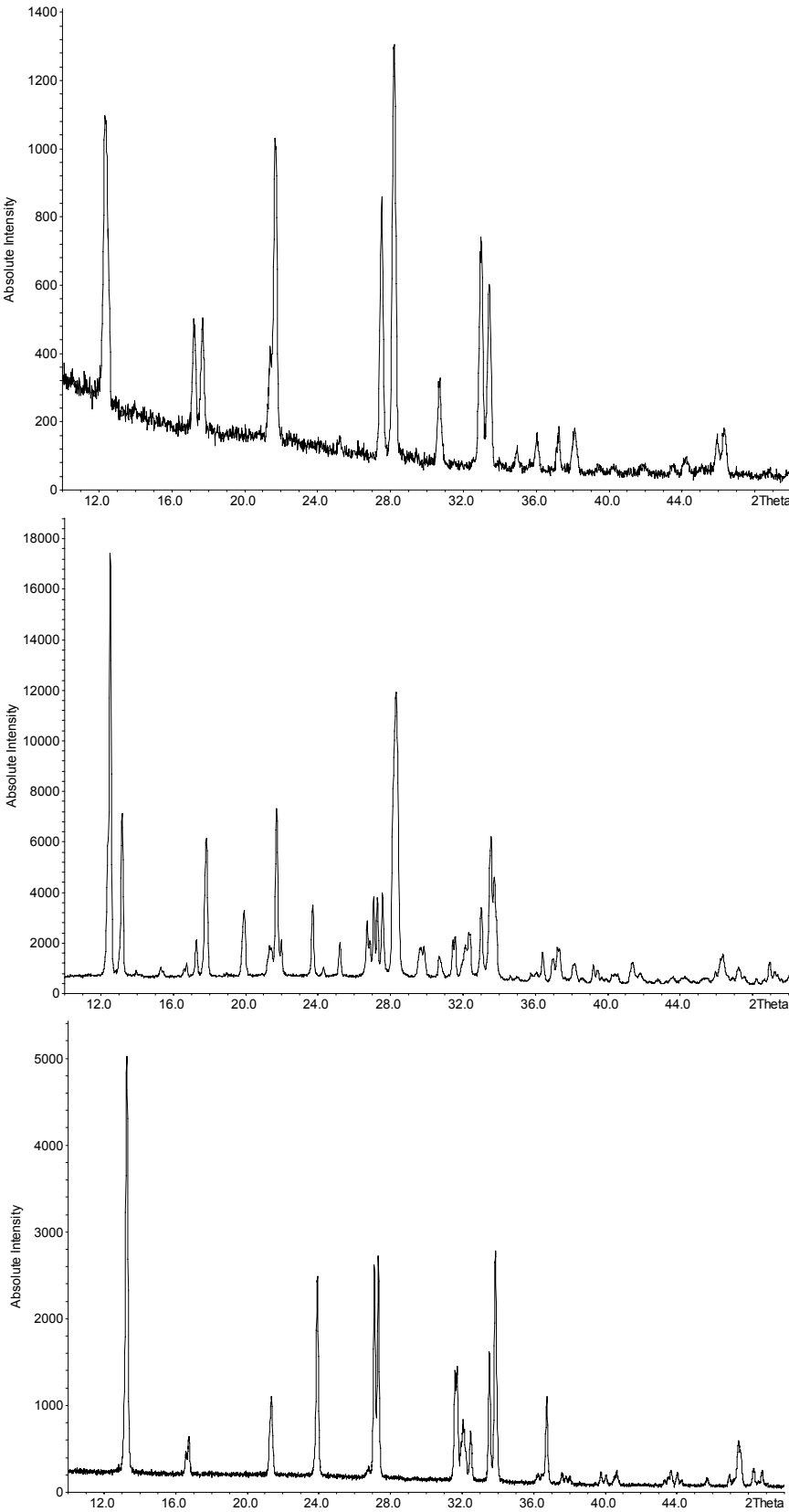


Abb. 3.31: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von Na-P, NH₄/Na-P, und NH₄-P (von oben)

3.3.3.16 Rietveld-Verfeinerung von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$

Für das zweiphasige $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ -System wurde eine Rietveld-Verfeinerung auf Basis der Röntgendaten ($\text{Cu-K}\alpha_1$, 1,54056 Å) durchgeführt. Die Ergebnisse der Strukturanalyse und Verfeinerung sind in Abbildung 3.32 und Tabelle 3.11 dargestellt.

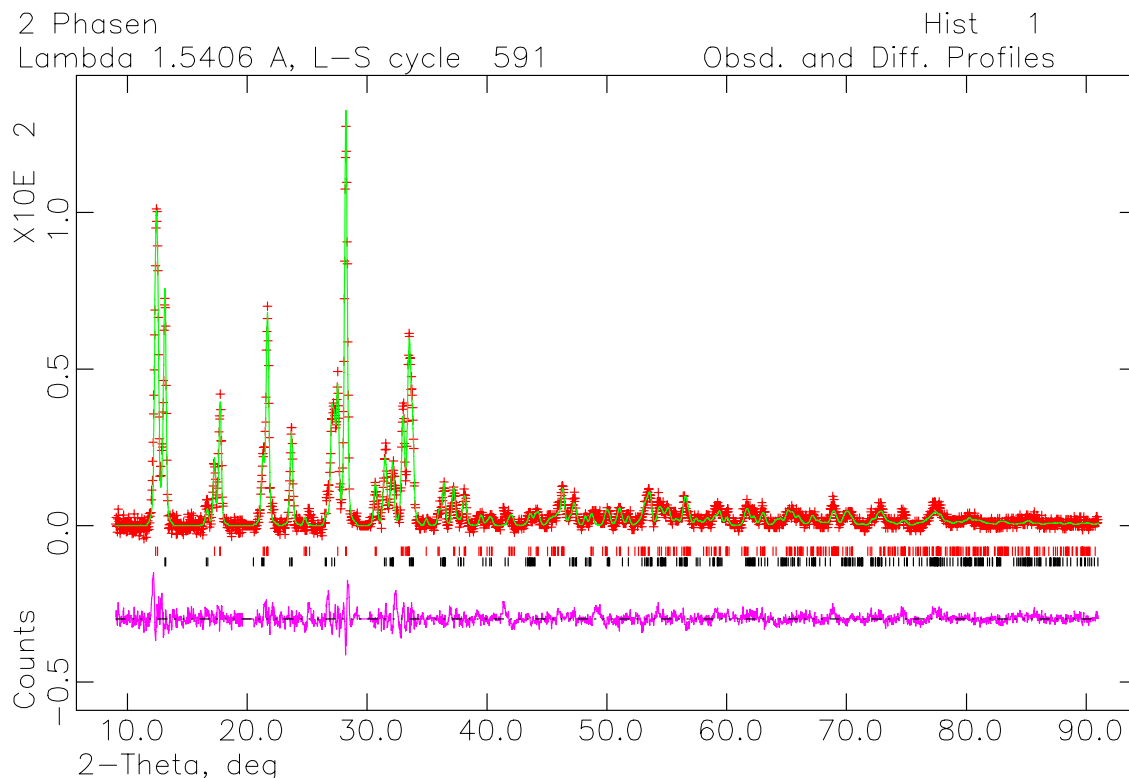


Abb. 3.32: Beobachtetes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm auf Basis der Labordaten von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ mit der darunter abgebildeten Differenzkurve. Zwei Bereiche wurden herausgeschnitten, da diese auf die Fremdflexe von Verunreinigungen zurückzuführen waren.

Die bei ca. 20 und 30 ° in 2θ auftretenden Linien resultieren aus Verunreinigungen des Probenmaterials durch Carbonat, da Vergleichsdiffraktogramme von Carbonat in diesem Linienbereich ausgeprägte Reflexe aufweisen. So zeigt z. B. Natriumcarbonat in der bekannten monoklinen Form zwei Haupt-Reflexe bei 19,639 bzw. 29,119 ° (2θ) [88, beispielhaft].

Die für die reinen Phasen $\text{NH}_4\text{-P}$ und Na-P erhaltenen Strukturmodelle dienen als Grundlage der Rietveld-Verfeinerung. Als Startparameter wurden die Werte der Gitterkonstanten, Atompositionen, Besetzungsfaktoren sowie die isotropen

thermischen Auslenkungsparameter vom reinen Na-P bzw. $\text{NH}_4\text{-P}$ verwendet. Die Gitterkonstanten der zwei Phasen sowie die Atompositionen, die isotropen thermischen Auslenkungsparameter und die Besetzungsfaktoren sowohl für die Gerüstatome als auch für die Außergerüst-Kationen und Wassermoleküle wurden verfeinert. Dabei konnte ein signifikanter Unterschied bei den genannten Parametern nach der Verfeinerung mit den Parametern der einphasigen Strukturmodellen nicht beobachtet werden. Ebenso konnten aus der Differenz-Fourier-Karten keine zusätzliche besetzte Positionen, d. h. neue Atompositionen detektiert werden.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten und Zellvolumina von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ mit den von $\text{NH}_4\text{-P}$ (Tabelle 3.4) bzw. Na-P [24] zeigt keine großen Unterschiede, was bedeutet, dass die zwei Phasen, ohne sich ineinander zu lösen, koexistieren, sodass die Lage der Atome sowie die Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter vergleichbar bleiben. Deshalb sind die Al-O- bzw. Si-O-Abstände und Al-O-Si-Winkel, d. h., die SiO_4 bzw. $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder im beiden Gerüsten vergleichbar mit denen von Na-P und $\text{NH}_4\text{-P}$.

In Tabellen 3.12 (für den Phasenteil $\text{NH}_4\text{-P}$) und 3.13 (für den Phasenteil Na-P) sind die Verfeinerungsergebnisse (Punktlagen, Lageparameter und isotropen thermischen Auslenkungsparameter) auf Basis von Labordaten angegeben.

Tab. 3.11: Kristallographische Daten von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$

	Labordaten	
	$\text{NH}_4\text{-P-Phase}$	Na-P-Phase
Molekulargewicht / g mol^{-1}	1055,98	
Messtemperatur / $^{\circ}\text{C}$	22	
Wellenlänge / Å	1,54056	
Diffraktometer	Huber Guinier System G644	
Messbereich $2\theta / ^{\circ}$	50-100	
Verwendeter 2θ -Bereich / $^{\circ}$	10-90	
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)	$C2/c$ (Nr. 15)
$a / \text{Å}$	14,217(1)	14,1919(6)
$b / \text{Å}$	9,5314(7)	9,5259(3)
$c / \text{Å}$	9,9508(6)	9,9294(3)
$\beta / ^{\circ}$	134,567(5)	134,590(2)
$V / 10^6 \text{Å}^3$	960,67(4)	955,97(2)
$D_{\text{ber.}} / \text{gcm}^{-3}$	2,069	
$D_{\text{pyk}} / \text{gcm}^{-3} (25^{\circ}\text{C})$	2,1289	
Anzahl der verfeinerten Untergrundparameter	18	
R_{wp}	0,1011	
R_{p}	0,0830	
D_{wd}	1,087	

Tabelle 3.12: Punktlagen, Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter von Phasen-Anteil $\text{NH}_4\text{-P}$ der Mischphase ($\text{NH}_4/\text{Na-P}$) auf Basis der Labordaten. Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle.

Atom	Punktlage	x/a	y/b	z/c	Uiso/Å ²
Al	8f	0,8837(2)	0,1602(9)	0,2905(2)	0,0174(1)
Si	8f	0,8319(8)	0,0872(3)	0,9616(3)	0,0266(2)
O1	8f	-0,0335(5)	0,2092(3)	0,0619(2)	0,0524(2)
O2	8f	0,6680(4)	0,4460(5)	0,8768(4)	0,0249(1)
O3	8f	0,3057(4)	0,8413(5)	0,2050(1)	0,0376(9)
O4	8f	0,1510(4)	0,0683(3)	0,1099(3)	0,0045(8)
N	8f	0,3783(6)	0,2202(3)	0,1900(4)	0,0066(2)
O _{Wasser}	8f	0,4205(9)	0,0269(4)	0,0333(7)	0,0673(2)

Tabelle 3.13: Punktlagen, Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter von Phasen-Anteil Na-P der Mischphase (NH₄/Na-P) auf Basis der Labordaten. Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle.

Atom	Punktlage	x/a	y/b	z/c	Uiso/Å ²
Al	8f	0,8585(3)	0,1110(5)	0,9540(6)	0,0548(1)
Si	8f	0,8553(3)	0,1516(2)	0,2805(5)	0,0261(5)
O1	8f	-0,0174(3)	0,1763(7)	0,0625(5)	0,0173(1)
O2	8f	0,6711(2)	0,4196(4)	0,8771(3)	0,0337(6)
O3	8f	0,8179(6)	0,9533(2)	0,8388(2)	0,0024(1)
O4	8f	0,7226(6)	0,2145(1)	0,7750(4)	0,0250(1)
Na1	8f	0,3267(2)	-0,0046(5)	-0,0277(1)	0,1450(3)
Na2	8f	0,6182(6)	0,1308(6)	0,2244(4)	0,08613(3)
O _{Wasser1}	4e	0	0,8183(2)	0,25	0,0025(1)
O _{Wasser2}	8f	0,0163(9)	0,4662(5)	0,4450(8)	0,0572(4)
O _{wasser3}	8f	0,2568(7)	0,3234(5)	0,0005(1)	0,0488(2)
O _{wasser4}	8f	0,4574(9)	-0,0483(1)	0,1289(4)	0,0824(4)
O _{wasser5}	8f	0,0897(5)	0,2592(6)	0,8105(1)	0,0330(3)

3.3.4 Schlussfolgerung

Ein Ziel dieser Arbeit war es, einen neuen Zeolithen mit Ammonium als Kation zu synthetisieren und seine Struktur anhand der gängigen Analysemethoden zu charakterisieren.

Ausgangsmaterial zu Synthese von $\text{NH}_4\text{-P}$ war das zunächst hergestellte Na-P . Die Umwandlung von Na-P zu $\text{NH}_4\text{-P}$ erfolgte im alkalischen Medium durch Ionenaustausch mit Ammoniumnitrat.

Die wichtigsten Hinweise zur Strukturbestimmung der kristallinen Ausgangsverbindung sind aus der Röntgenpulverdiffraktometrie abzuleiten. Daneben geben die aus der IR, Festkörper-NMR, ICP-OES sowie DTA/TG/MS weitere relevante Informationen zum Strukturaufbau.

Ferner erfolgte eine Strukturbestimmung und Rietveld-Analyse bei Tieftemperatur (-173 °C) auf Basis von Pulverdaten, sowohl mittels Synchrotron als auch mithilfe auf Basis konventionelle Pulverdiffraktogramm. Eine Strukturbeschreibung, die in Übereinstimmung mit allen experimentellen Ergebnissen wie z. B. ^{27}Al - bzw. ^{29}Si -Festkörper-NMR steht, wurde in der Raumgruppe $C2/c$ entwickelt. In diesem Strukturmodell ist eine Aluminium-, eine Silicium-, eine Stickstoff- sowie eine Sauerstoff-Position des Kristallwassers besetzt. Die genaue Zusammensetzung der Tieftemperaturphase des $\text{NH}_4\text{-P}$ lautet deshalb $(\text{NH}_4)_8\text{Si}_8\text{Al}_8\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Zusätzlich wurden diffraktometrische Untersuchungen unter Variation der Messtemperatur zwischen -173 °C und 240 °C durchgeführt. Die temperaturabhängigen pulverdiffraktometrischen Untersuchungen von $\text{NH}_4\text{-P}$ zeigten, dass diese Verbindung einen Phasenübergang zwischen 60 °C und 100 °C erfährt. Aus diesem Grund ist eine Strukturbestimmung und -verfeinerung auf Basis von Labordaten und ebenso Synchrotrondaten für die Hochtemperaturphase vorgenommen worden. Die Lösung und Aufklärung der Kristallstruktur wurde in der Raumgruppe $C2/c$ entwickelt. Die DTA/TG/MS - Ergebnisse zeigten, dass bis 240 °C ca. die Hälfte der flüchtigen Anteile (Kristallwasser bzw. Ammoniak) abgespalten werden. Eine Summenformel für die Hochtemperaturphase des $\text{NH}_4\text{-P}$, die in Übereinstimmung mit DTA/TG/MS - Ergebnissen steht, lautet $(\text{NH}_4)_4\text{H}_4\text{Si}_8\text{Al}_8\text{O}_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde außerdem versucht, eine kristalline Mischphase von Na-P und $\text{NH}_4\text{-P}$ zu synthetisieren. Stattdessen wurde ein zweiphasiges System erhalten, das ebenfalls mittels IR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie mit der DTA/TG/MS untersucht wurde. Eine Rietveld-Verfeinerung an diesem System erfolgte auf Basis von Labordaten. Sie ergab dass keine signifikanten Abweichungen in den Gitterkonstanten, dem Zellvolumen sowie der Atomlagen jeder Phase auftreten. D. h., die zwei Phasen liegen nebeneinander vor, ohne gegenseitige Lösungs- oder Diffusionstendenzen zu zeigen. Beide Verbindungen koexistieren deswegen als reine Phasen miteinander.

3.4 Amorphisierung von P-Zeolithen

3.4.1 Wissensstand

Die Amorphisierung verschiedener Zeolithe [89, 90, 91, 92, beispielhaft] mittels Hochdruck [93, 94], Hochenergie-Kugelmahlen [95, 96] oder Elektronenstrahlung [97, 98] wurde bereits erforscht. Über die Eigenschaften der erhaltenen amorphen Substanzen, z. B. die katalytischen Eigenschaften [99], Kationenaustausch-Kapazität [96, 100], thermoanalytische Eigenschaften [90, 101] und Positionen der Säuregruppen [102] wurde berichtet. Ebenso wurde über den Einfluss von Kationen auf den Grad der Amorphisierung [103], die Veränderung der Struktur [104], den reversiblen oder nicht-reversiblen Verlauf der Amorphisierung [105, 106, 107] verschiedener Zeolithe publiziert.

Über Amorphisierung von P-Zeolithen durch Dehydratisierung unter Vakuum und bei erhöhter Temperatur liegen keine Hinweise vor. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle erhaltenen P-Zeolithe amorphisiert und untersucht. Die Charakterisierung der erhaltenen amorphen Produkte erfolgte mittels verschiedener Methoden wie z. B. Röntgenpulverdiffraktometrie, Röntgenabsorptionsspektroskopie, ^{27}Al - und ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, thermische Analyse, Elementaranalyse und Dichtebestimmung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Amorphisierungen im Allgemeinen im Vakuum ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) durchgeführt. Wurde die Amorphisierung unter Argon-Strom durchgeführt, wird das im Text erwähnt. Die Temperatur und die Dauer des Erhitzens wurden in Abhängigkeit vom Material variiert.

3.4.2 Dehydratisierung von Na-P

3.4.2.1 Thermoanalytische Untersuchung

Na-P wurde durch Präzipitation aus wässriger Suspension erhalten und enthält 15-16 Wassermoleküle, die durch Erhitzen abgespalten werden können. Wegen der besonderen Flexibilität des Gismondin-Gerüsts wunderte es nicht, dass im Zuge der Dehydratisierung zunächst mehrere Phasenumwandlungen und schließlich auch

eine Amorphisierung der Substanz beobachtet wurde. In Abbildung 3.33 wird das DTA/TG-Diagramm von im Vakuum erhitzten Na-P ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar; 300 °C über ein Zeitraum von 12 h) gezeigt. Im Vergleich zum hydratisierten Na-P (Abbildung 3.3, Kap. 3.3.1) zeigt das DTA/TG-Diagramm bis ca. 500 °C keinen Massenverlust. Zwei Phasenumwandlungen treten bei 521 und 1229 °C auf, vergleichbar mit kristallinen Na-P (523 und 1239 °C, Abb. 3.3). Die Substanz spaltet bis 1400 °C 1,80 % ihrer Masse ab.

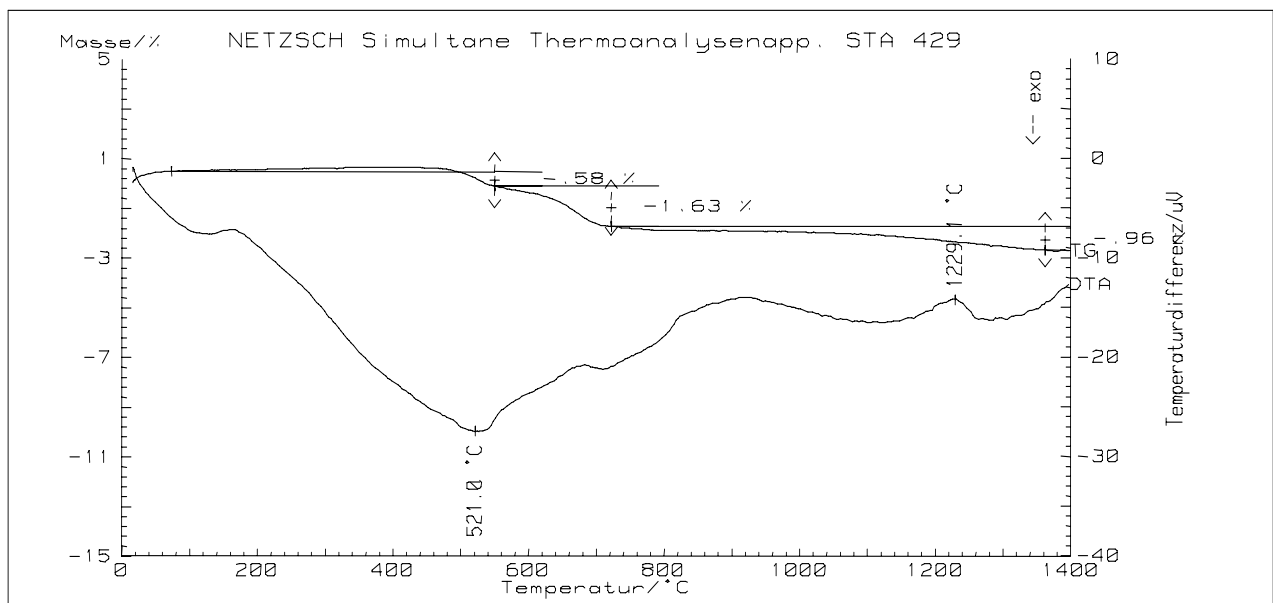


Abb. 3.33: DTA/TG-Diagramm vom amorphisierten Na-P

Die thermoanalytische Untersuchung des von Na-P-Zeolith ergab darüber hinaus, dass die stufenweise Dehydratisierung bis 300 °C reversibel verläuft. Proben, die im Argon-Strom erhitzt worden sind, konnten im Exsikkator während einer Woche über gesättigter KCl-Lösung rehydratisiert werden und zeigen in einem zweiten DTA/TG-Experiment ein zur Ausgangssubstanz (Abbildung 3.3) identisches Verhalten (Abb. 3.34). Erhitzen auf mehr als 300 °C unter vollständiger Dehydratisierung erwies sich als nicht reversibel. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das Gismondin-Gerüst bei Verlust sämtlichen Kristallwassers kollabiert.

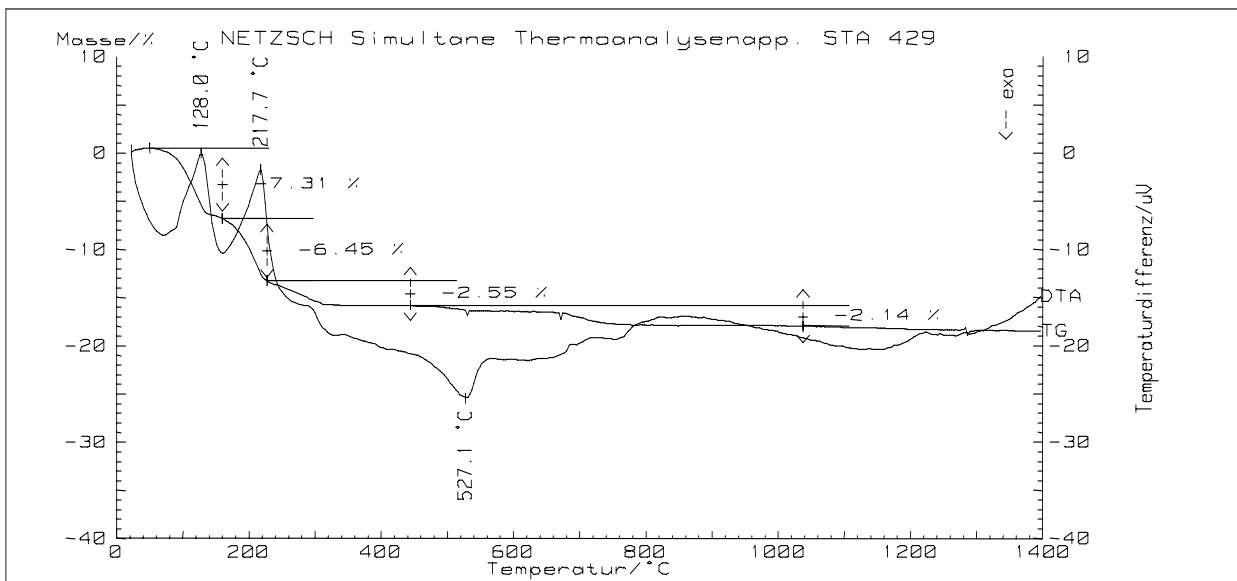


Abb. 3.34: DTA/TG-Diagramm von Na-P nach Dehydratisierung (300 °C) und Rehydratisierung

3.4.2.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung

Zur Amorphisierung von Na-P wurde die Probe schrittweise für jeweils 12 Stunden auf 150, 200, 250, 300, 350, 400 und 450 °C im Vakuum erhitzt. Die röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen zeigen, dass die Kristallinität der Probe mit Verlust des Kristallwassers abnimmt (Abbildung 3.35). Bei 450 °C sind keine Bragg-Reflexe mehr zu erkennen. Die Versuche unter Argon-Strom ergeben gleiche Ergebnisse wie im Vakuum.

Synthetisiert man allerdings Na-P nicht unter Argon, sondern in Luft, so weisen die Diffraktogramme nach der Amorphisierung bei 450 °C weiterhin kristalline Anteile, was durch Messung mit energiereicher Ag-Strahlung besonders deutlich wird (Abbildung 3.36). Ursache hierfür sind wiederum carbonatische Verunreinigungen.

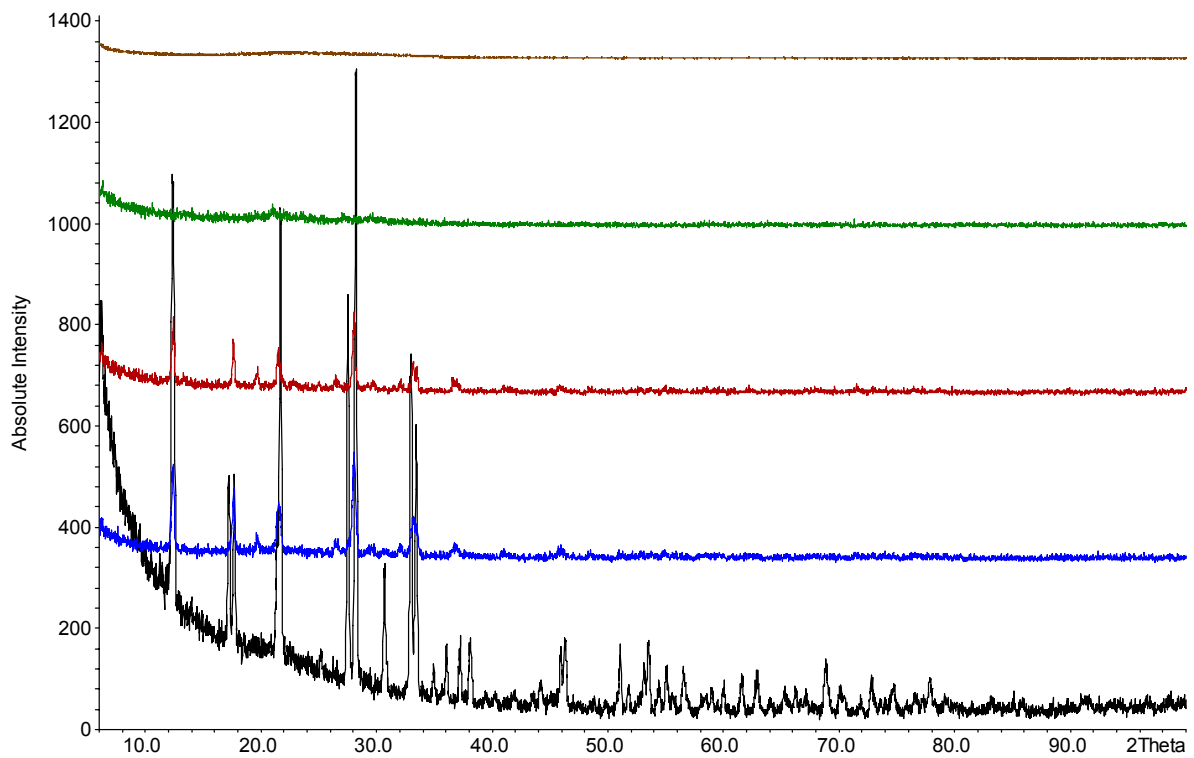


Abb. 3.35: Pulverdiffraktometrische Messungen von Na-P bei Raumtemperatur und nach Amorphisierung bei 250, 300, 400 und 450 °C (von unten)

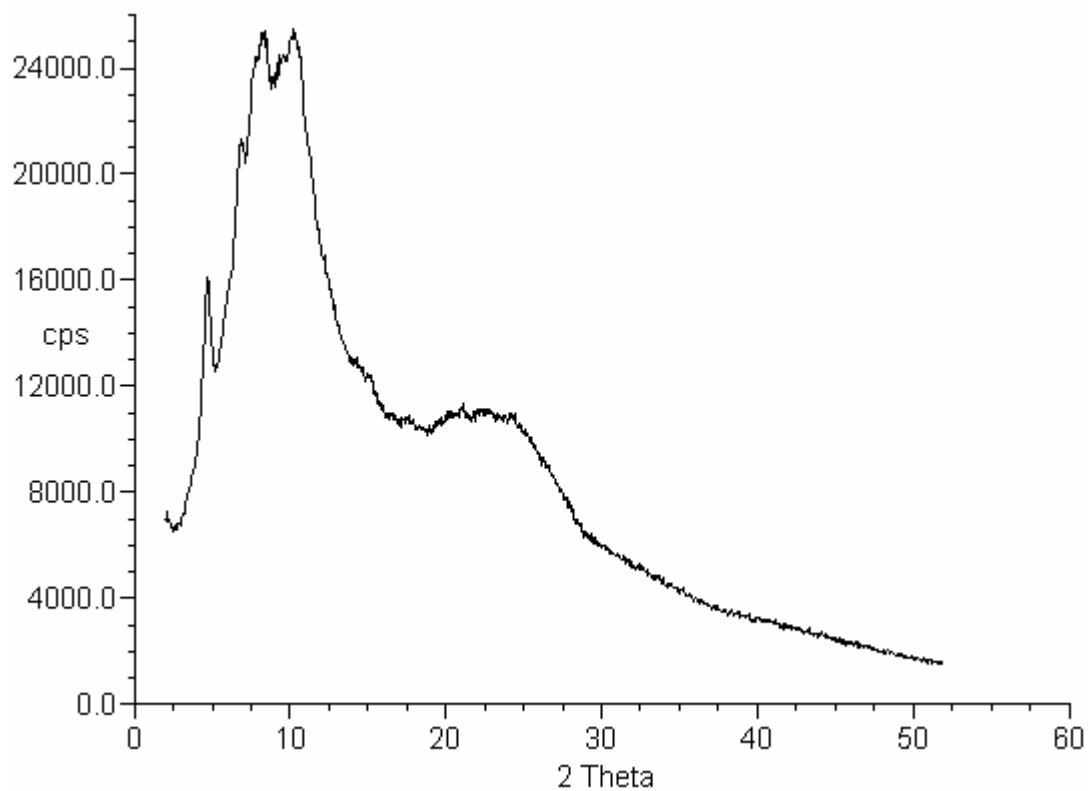


Abb. 3.36: Pulverdiffraktometrische Messung von amorphisiertem Na-P bei 450 °C, gemessen bei Ag-Strahlung

Diese Carbonat können auch in IR-Spektrum nachgewiesen werden. Durch Vergleich der Reflexe im Pulverdiffraktogramm eine bei 450 °C amorphisierten Na-P-Probe mit Literaturdaten, konnte Cancrinit $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3$ [108] als vermutlich vorliegende Phase identifiziert werden (Abbildung 3.37).

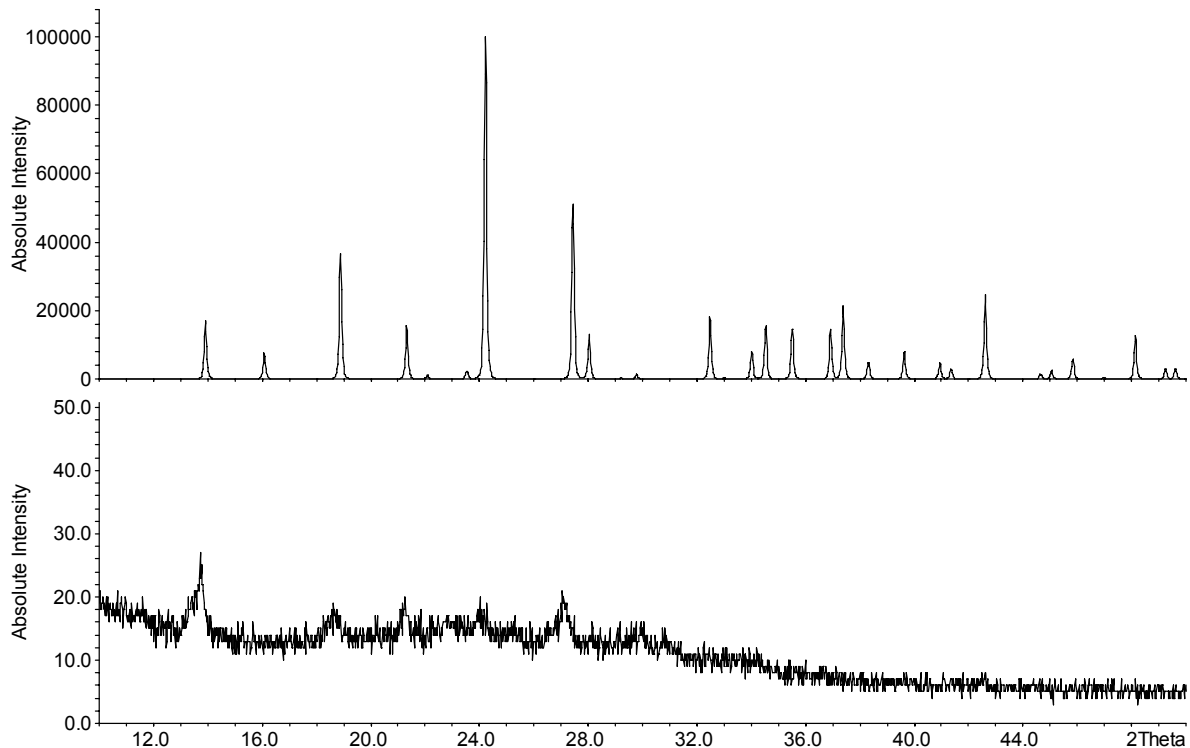


Abb. 3.37: Pulverdiffraktogramm von Cancrinit ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3$) (oben) und bei 450 °C amorphisierten Na-P, welches während der Synthese Carbonat als Nebenprodukt bildet.

Für Reines Ausgangsmaterial berichteten Albert et al. über eine nicht-reversible Umwandlung von Na-P bei 875 °C in Nephelin, ein dichtes Alumosilicat [24]. Diese Umwandlung findet hier wegen unerwünschter Anwesenheit von Cancrinit nicht statt.

Die Dichte der amorphisierten Phase von Na-P wurde pyknometrisch mit $\rho = 2,1932 \text{ gcm}^{-3}$ bestimmt. Sie ist im Vergleich mit der Phase ($\rho = 2,1340 \text{ gcm}^{-3}$) $0,0592 \text{ gcm}^{-3}$ größer, was auf den geringen Wasser-Gehalt zurückzuführen ist. Leider lässt das auch den Schluss zu, dass die Porosität des Materials zumindest teilweise verloren ist.

3.4.3 Dehydratisierung von Ca-P

3.4.3.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die Amorphisierung von Ca-P wurde ebenfalls durch Erhitzen im Vakuum durchgeführt. Das stufenweise Erhitzen auf 500, 600, 615 und 650 °C für jeweils 24 Stunden führte zwischen 600 und 615 °C zum Zusammenbruch der Kristallstruktur. Die Dehydratisierung von Ca-P reagierte mit Verlust der Fernordnung, wie man in Abbildungen 3.38 sieht.

Erhitzen von Ca-P im Vakuum ohne Abbruch auf 650 °C über einen Zeitraum von 24 Stunden führt zur Bildung einer amorphen Phase, die keine Bragg-Reflexe mehr zeigt. Die gebliebene Teil-Kristallinität beruht auf kleinen Mengen von CO_3^{2-} , das aus dem CO_2 der Luft stammt und bei der Synthese und während des Ionenaustauschs eingeschlossen wurde.

Die Amorphisierung von Ca-P ist ein nicht-reversibler Prozess. Unterhalb 600 °C behält die Probe die Kristallinität bei. Oberhalb 600 °C verliert die Probe sämtliches Kristallwasser und kollabiert (siehe 3.4.3.2). Eine Rehydratisierung in definierter Wasseratmosphäre über gesättigter KCl-Lösung im Exsikkator konnte innerhalb von 24 Stunden bis zu einer Woche nicht erreicht werden.

3.4.3.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Die TG-Kurven von amorphisiertem Ca-P zeigen wie erwartet keinen stufenweisen Massenverlust. Das bedeutet, dass durch die Amorphisierung bei 600 bis 650 °C sämtliches Kristallwasser aus der Probe entfernt wurde. Eine Umwandlung in eine dichte Phase findet bei 1290,1 °C ohne Verlust der Masse statt. Sie ist durch einen endothermen Peak (vergleichbar mit kristallinem Ca-P: 1302,4 °C, Abbildung 3.7) in Abbildung 3.39 ersichtlich.

Für die Dichte vom amorphisierten Ca-P ließt sich ein Wert von $\rho = 2,2428 \text{ gcm}^{-3}$ ermitteln. Im Vergleich mit kristallinem Ca-P ($\rho = 2,1495 \text{ gcm}^{-3}$) weist amorphisiertes Ca-P eine um $0,0933 \text{ gcm}^{-3}$ höhere Dichte auf.

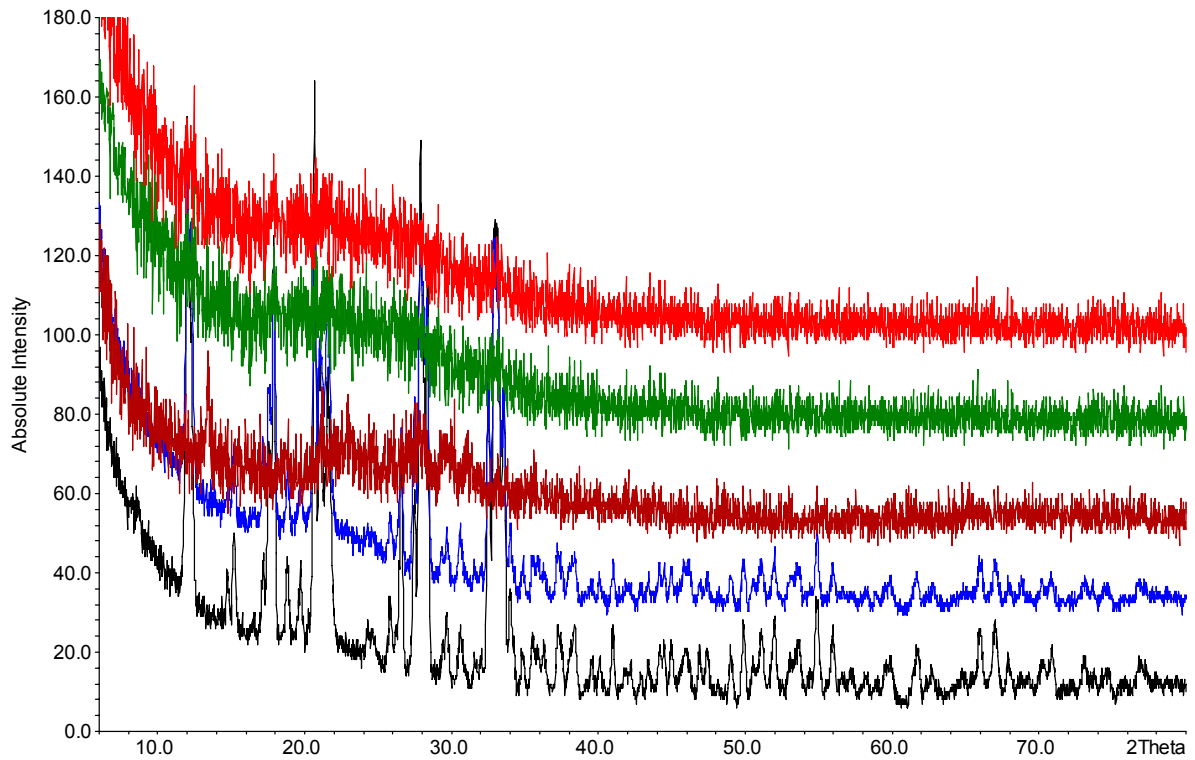


Abb.3.38: Röntgenpulverdiffraktometrische Messungen von Ca-P bei Raumtemperatur, sowie nach Amorphisierungsversuchen bei 500, 600, 615 und 650 °C (von unten)

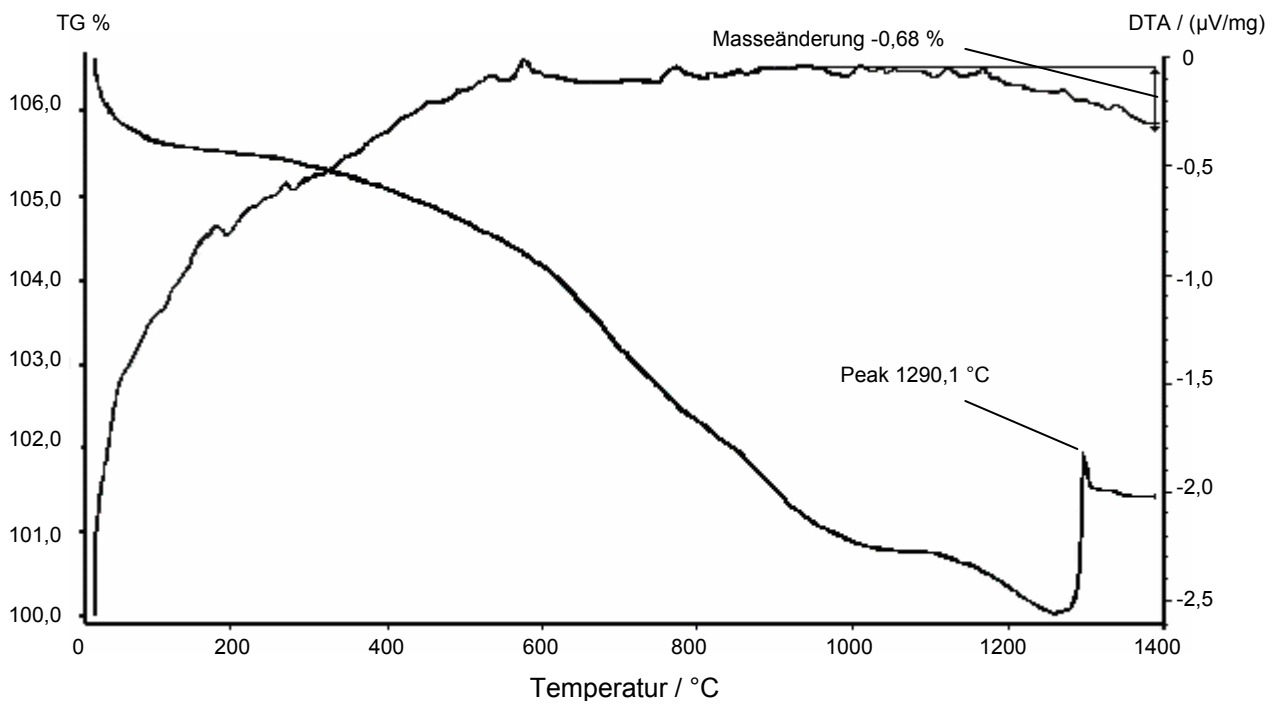


Abb. 3.39: DTA/TG-Diagramm von Ca-P nach 24 Stunden Erhitzen bei 650 °C im Vakuum

Mithilfe der Programme WINXAS 3.1 [109, 110] und FEFF7 [111, 112] lassen sich die in der Tabelle 3.15 wiedergegebenen Daten ableiten. Die Tabelle enthält Angaben über die Koordinationszahlen und -radien, die Debay-Waller-Faktoren sowie die E_0 -Verschiebung. Dabei nimmt der Debay-Waller-Faktor Werte zwischen 0 und 0,3 ein, die E_0 -Verschiebung sollte zwischen -12 und +12 liegen. Zuerst wurde die kristalline Probe angepasst, um die Debay-Waller-Faktoren und die E_0 -Verschiebungen zu erhalten. Die resultierenden Daten dienen als Basisparameter für die Auswertung der amorphen Probe. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3.16 aufgelistet. In den entsprechenden Abbildungen (3.39 und 3.40) sind die Fourier-transformierten Ca_K -Kanten jeder Phase neben der angepassten Funktion dargestellt.

Tab. 3.14: Strukturdaten für die kristalline Probe

Nr.	Bindung	Koordinationszahl	R (Å)	σ^2	E ₀ - Verschiebung
1	Ca-O	2,1	2,083	0,001	3
2	Ca-O	0,1	2,234	0,003	5
3	Ca-O	2,1	2,270	0,003	5
4	Ca-O	1,0	2,280	0,001	5
5	Ca-O	1,6	2,283	0,001	5
6	Ca-O	1,0	2,290	0,008	-1
7	Ca-O	1,0	2,450	0,008	-1
8	Ca-O	3,0	2,700	0,008	-1
9	Ca-O	4,2	2,711	0,006	2
10	Ca-H	1,0	2,773	0,041	1
11	Ca-H	1,0	2,793	0,041	1
12	Ca-H	1,0	2,883	0,000	1
13	Ca-H	1,0	2,907	0,000	1
14	Ca-H	1,0	2,915	0,000	1
15	Ca-H	1,0	2,956	0,000	1
16	Ca-Al	1,1	3,071	0,000	-1
17	Ca-O	2,8	3,220	0,001	1
18	Ca-Si	3,0	3,240	0,007	3
19	Ca-Si	1,0	3,300	0,007	3

Tab. 3.15: Die Strukturdaten für die amorphe Probe

Nr.	Bindung	Koordinationszahl	R (Å)	σ^2	E ₀ - Verschiebung
1	Ca-O	0,8	2,258	0,003	7
2	Ca-O	3,3	2,400	0,033	10
3	Ca-O	12,0	2,409	0,033	10
4	Ca-O	1,4	2,505	0,000	-3
5	Ca-O	1,7	2,608	0,000	-3
6	Ca-O	0,9	2,611	0,000	-3
7	Ca-O	4,1	2,748	0,000	-3
8	Ca-H	1,0	2,977	0,017	-2
9	Ca-H	1,0	2,999	0,017	-2
10	Ca-H	1,0	3,096	0,000	-2
11	Ca-H	1,0	3,122	0,000	-2
12	Ca-H	1,0	3,130	0,000	-2
13	Ca-H	1,0	3,174	0,000	1
14	Ca-Al	1,2	3,335	0,013	2
15	Ca-O	2,8	3,432	0,001	2
16	Ca-Si	4,1	3,538	0,006	0
17	Ca-Si	0,5	3,609	0,006	0

3.4.4 Dehydratisierung und Deammonisierung von $\text{NH}_4\text{-P}$ zu H-P

3.4.4.1 Charakterisierung von H-P durch Pulverdiffraktometrie

Die Amorphisierung von $\text{NH}_4\text{-P}$ wurde durch gleichzeitige Dehydratisierung und Deammonisierung im Vakuum bei Temperaturen bis 400 °C vorgenommen, wobei der Zeolith in einer H^+ -Form erhalten wurde. Dies wird untermauert durch die Tatsache, dass mit der Kjeldahl-Methode in der amorphen Form kein NH_3 nachgewiesen konnte.

Zur Amorphisierung von $\text{NH}_4\text{-P}$ wurden die Proben von Raumtemperatur an schrittweise im Vakuum über 24 Stunden hinweg jeweils auf 100, 200, 300 bzw. auf 400 °C erhitzt. Die temperaturabhängigen röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass sich die Kristallinität der Probe mit Verlust vom Kristallwasser bzw. Ammoniak verringert. In Abbildung 3.41 ist der Abbau der Kristallinität zwischen 200 und 300 °C sichtbar. Genauere Temperaturangaben zum Strukturübergang kristallin-amorph liefert hingegen die Abbildung 3.23, in der infolge der Temperaturdifferenzen von 20 °C der Übergang zwischen 240 und 260 °C festgelegt wird.

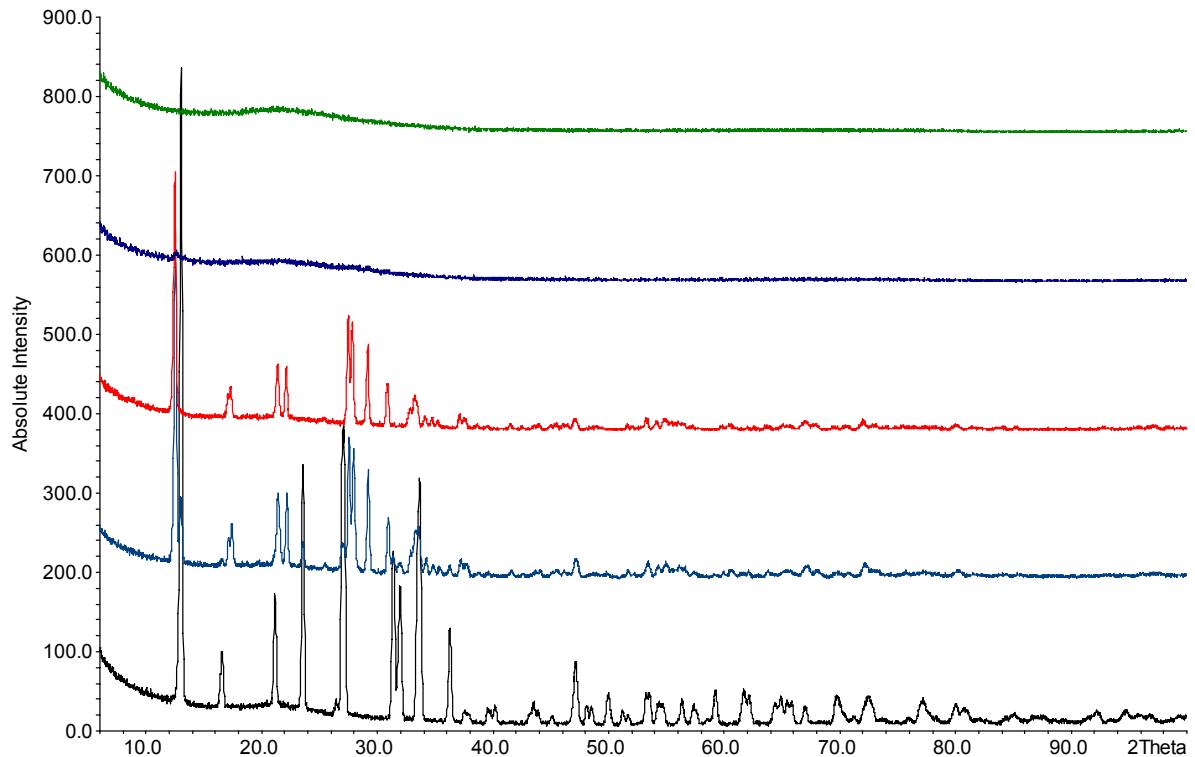


Abb. 3.41: Röntgenpulverdiffraktometrische Messungen von $\text{NH}_4\text{-P}$ bei Raumtemperatur und nach Versuchen zu Amorphisierung bei 100, 200, 300 und 400 °C (von unten)

3.4.4.2 Thermoanalytische Untersuchung

Die im Vakuum nach Erhitzen der $\text{NH}_4\text{-P}$ -Probe erhaltenen amorphen Phase zeigt erwartungsgemäß weder in der DTA noch in der TG Effekte (Abbildung 3.42). Die Probe verliert beim Erhitzen von 500 bis 1000 °C ca. 2,59 Prozent ihrer Masse. Im DTA-Diagramm tritt kein exothermer Peak bei ca. 1000 °C auf.

Hingegen weisen die Dichten der bei 400 bzw. 1400 °C erhaltenen Phasen einen Unterschied von ca. $0,317 \text{ gcm}^{-3}$ auf. Nach der TG-Messung (Erhitzen auf 1400 °C) wurde eine Dichte von $2,4677 \text{ gcm}^{-3}$ gemessen.

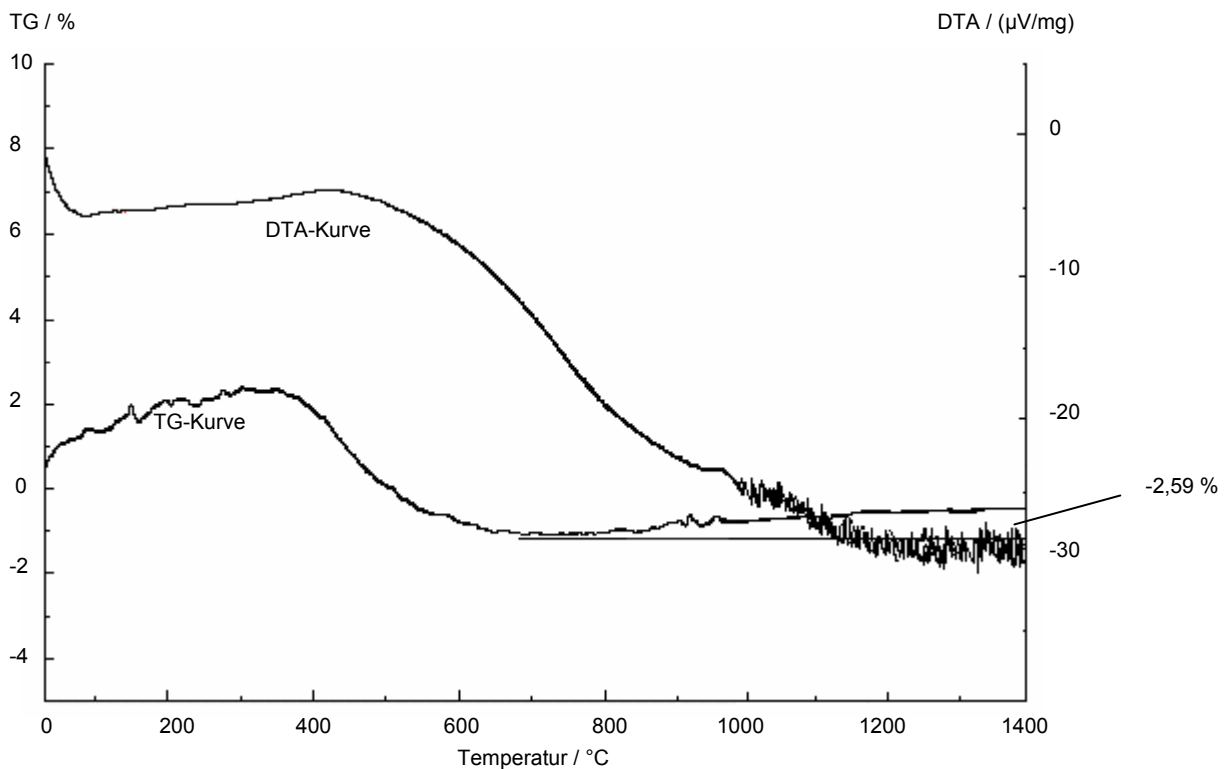


Abb.3.42: DTA/TG-Diagramm von amorphisiertem $\text{NH}_4\text{-P}$

3.4.4.3 Elementaranalyse

Die Ergebnisse der Elementaranalyse der amorphisierten Probe werden in Tabelle 3.9 gezeigt. Die Probe wurde mit mikrowellenunterstütztem Säureaufschluss mit HF/H₂O₂ vorbereitet. Als Referenzmaterial wurde Albit herangezogen (Tabelle 3.16). Als auszuwertende Linien wurden die Linien von Al (394,4 / 396 nm) und Si (251 nm) verwendet.

Tabelle 3.16: Ergebnisse der Elementaranalyse der Probe H-P

Theoretische Formel	M	Theoret. wt% Al	Theoret. wt% Si
H₈Si₈Al₈O₃₂	960,5712	22,50	23,40

gefunden:

Probe	mg	ppm Probe gesamt	gef. ppm Al	gef. ppm Si	wt% Al	wt% Si
1	7,936	158,72	36,90	40,92	23,2	25,8
2	8,256	165,12	38,56	43,17	23,4	26,1
3	8,209	164,18	38,33	43,28	23,3	26,4
	8,134	162,67	37,93	42,46	23,32	26,1

Im Vergleich zu den theoretisch berechneten Daten weisen die beobachteten Ergebnisse auf einen deutlichen Überschuss von Silicium hin, Gemäß den Ergebnissen der FK-NMR-Spektroskopie, muss von einer teilweisen Dealuminierung des Gerüsts ausgegangen werden.

3.4.4.4 NH₄⁺- und H₂O-Gehalt

Die NH₄⁺-Gehaltsbestimmung der H-P-Probe, welche bei 400 °C im Vakuum erhitzt wurde, zeigt keine Spuren von NH₄⁺ (NH₃) im Kjeldahl-Experiment. Die Probe enthält aber etwa 2% Wasser, das ebenso im DTA/TG-Diagramm nachgewiesen werden

konnte. Das bedeutet, dass durch die Amorphisierung sämtliches NH_3 aus der Probe abgespalten wurde.

Die Amorphisierung von $\text{NH}_4\text{-P}$ ist als irreversibler Prozess zu bezeichnen. Die amorphe Probe wurde eine Woche im Exsikkator mit definierter Wasser-Atmosphäre (gesättigte KCl -Lösung) aufbewahrt. Sie zeigte in einem weiteren Pulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur keine Rehydratisierung und Rekristallisierung.

3.4.5 Dehydratisierung und Deammonisierung von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$

3.4.5.1 Charakterisierung von $\text{H}/\text{Na-P}$ durch Pulverdiffraktometrie

Das Phasengemisch von Na-P und $\text{NH}_4\text{-P}$ wurde ebenso amorphisiert (450 °C , 24 h, Vakuum) und untersucht. Die erhaltene Substanz zeigt im Pulverdiffraktogramm keine Bragg-Reflexe mehr (Abbildung 3.43).

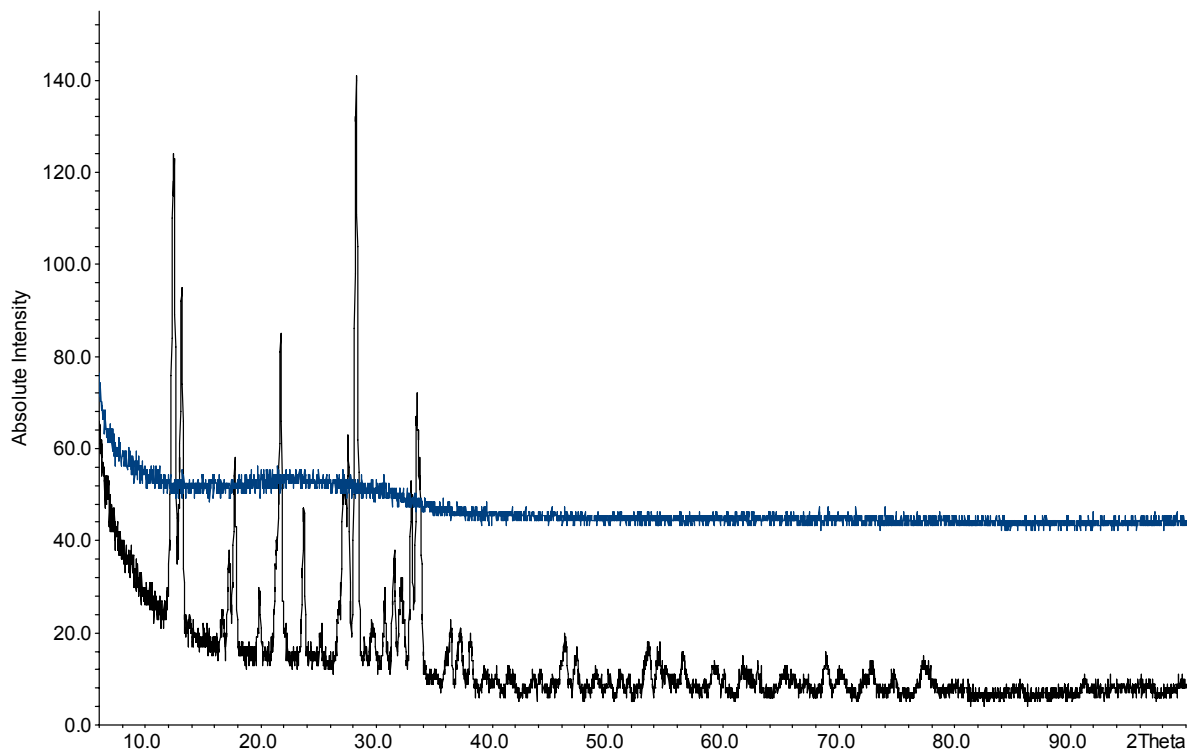


Abb. 3.43: Diffraktometrische Messungen von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ bei Raumtemperatur und nach Amorphisierung (von unten)

Eine nasschemische NH_4^+ -Gehaltsbestimmung zeigt keine Spuren von NH_4^+ in der erhaltenen amorphen Phase. Amorphes H/Na-P enthält ca. 2% Restwasser, das keine Bedeutung für die Kristallinität hat. Eine Dichte von $2,1925 \text{ cm}^{-3}$ wurde für diese Probe pyknometrisch ermittelt, die im Vergleich mit der kristallinen Probe $0,0636 \text{ gcm}^{-3}$ größer ist. Eine Rehydratisierung und Rekristallisierung wurde unter definierter Feuchtigkeit mit gesättigter KCl-Lösung wegen Abspaltung der NH_3 -Anteile nicht erreicht. Die Amorphisierung der $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ Phase ist nichtreversibler Prozess.

3.4.6 Spektroskopische Untersuchungen zur Identität amorpher P-Zeolithe

3.4.6.1 Infrarotspektroskopie

Das IR-Spektrum von amorphisiertem Na-P zeigt zwischen 800 und 400 cm^{-1} keine typischen Zeolith-Banden, die der „inneren Tetraederstruktur“ zu zuordnen wären. Die O-H-Bande bei 3500 cm^{-1} nimmt mit dem Verlust von Kristallwasser ab (Abbildung 3.44).

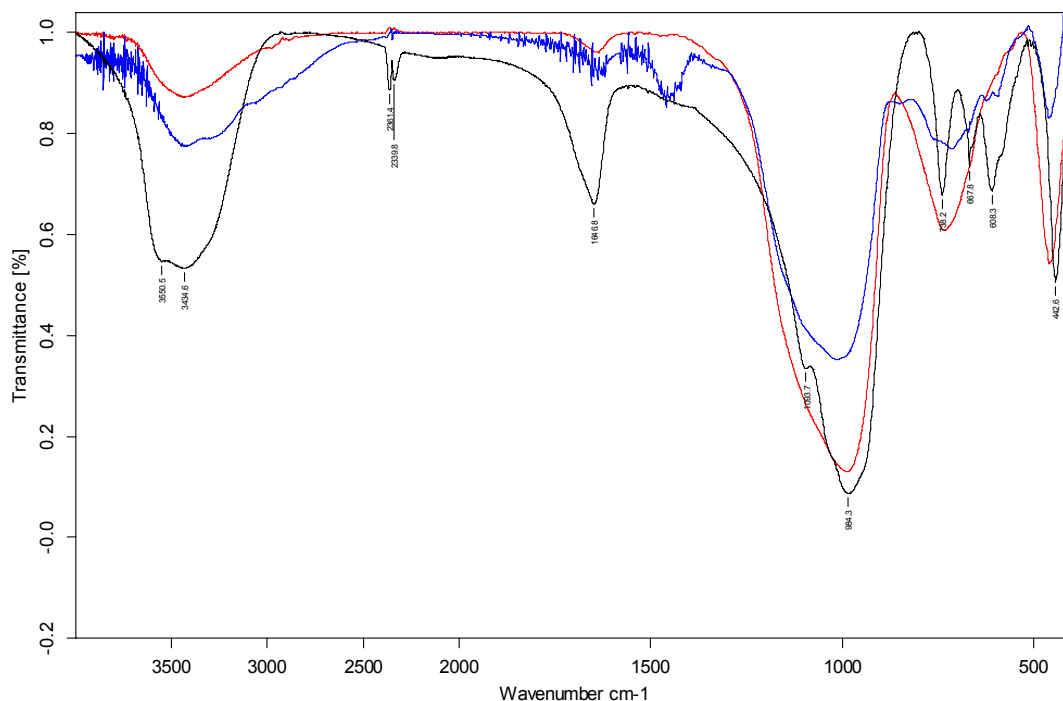


Abb.3.44: IR-Spektren von Na-P bei Raumtemperatur (schwarz), sowie nach Amorphisierung bei 350 °C (blau) und 450 °C (rot)

Das IR-Spektrum vom amorphen Ca-P zeigt ebenso keine Banden, die auf die innere Zeolithstruktur hinweisen. Das bestätigt, dass das Ca-P-Gerüst bei Dehydratisierung im Vakuum kollabiert (Abbildung 3.45, blaues Spektrum).

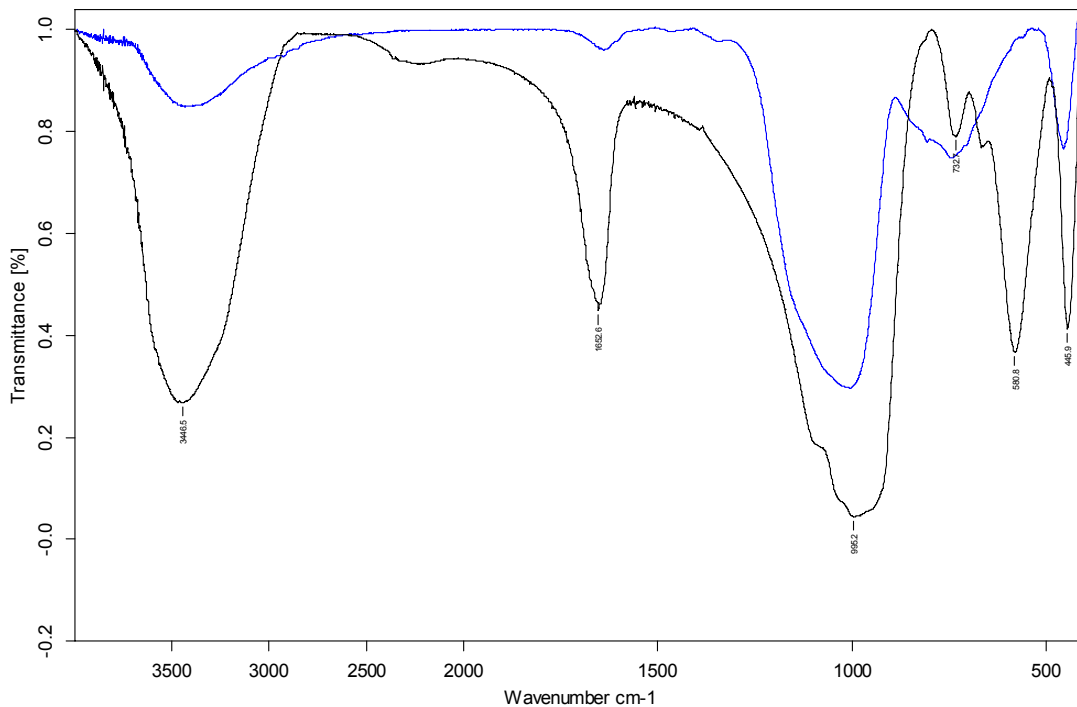


Abb.3.45: IR-Spektren von Ca-P vor (schwarz) und nach Amorphisierung bei 650 °C (blau)

Die NH₄-P-Probe verliert bei der Amorphisierung ca. 98 % Kristallwasser und sämtliches Ammoniak. Deshalb zeigt das IR-Spektrum der amorphen Phase keine N-H oder -NH₃⁺ Absorptionsbanden, und die Banden zwischen 3500-2700 cm⁻¹ (OH-Schwingungen) sind geschwächt (Abbildung 3.46). Die Struktur von NH₄-P kollabiert. Die vier IR-Spektren, die nach Behandlung bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, bestätigen den Zusammenbruch der Gerüststruktur zwischen 200 und 300 °C wegen des NH₃- und H₂O-Verlustes.

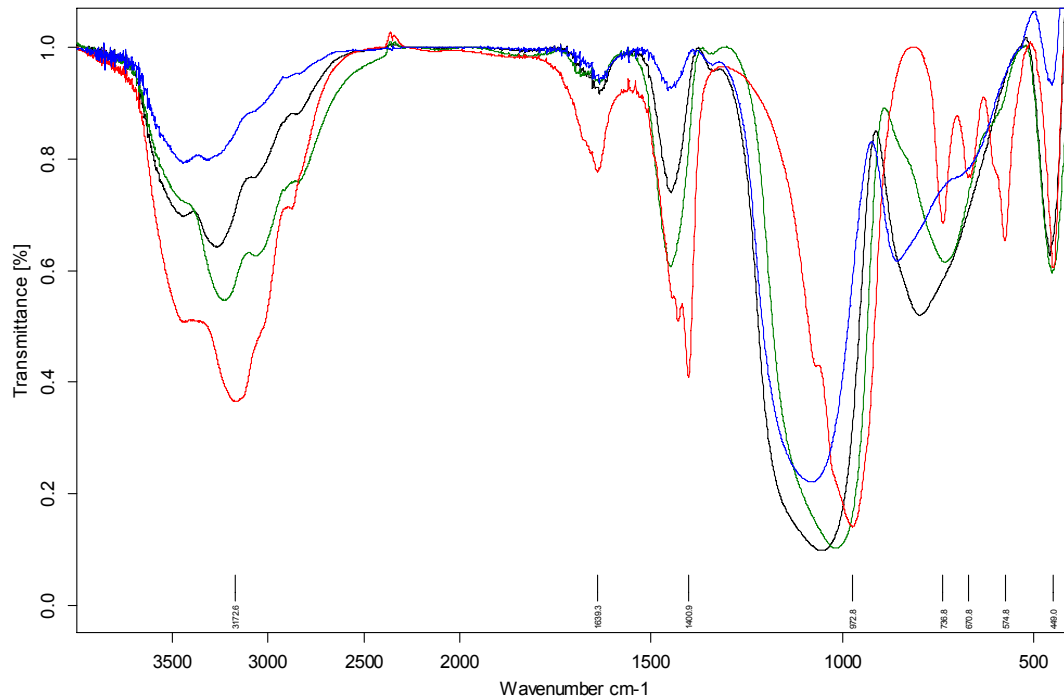


Abb.3.46: IR-Spektren von $\text{NH}_4\text{-P}$ nach Behandlung bei verschiedenen Temperaturen: 100 °C (rot), 200 °C (grün), 300 °C (schwarz) und 400 °C (blau)

Das IR-Spektrum des amorphen $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ - die Phase kann $\text{H}/\text{Na-P}$ genannt werden - zeigt zwischen 3500-2700 cm^{-1} wegen Abspaltung von H_2O - und NH_3 -Moleküle erwartungsgemäß geschwächte O-H- bzw. N-H-Banden. Ebenso treten im Vergleich zu kristallinem $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ (Abbildung 3.12) geschwächte Banden zwischen 800 und 400 cm^{-1} auf, was auf einen Zusammenbruch der Gerüststruktur hinweist (Abbildung 3. 47). Die IR-Spektren der amorphen Phasen von $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ und Na-P sehen sehr ähnlich aus.

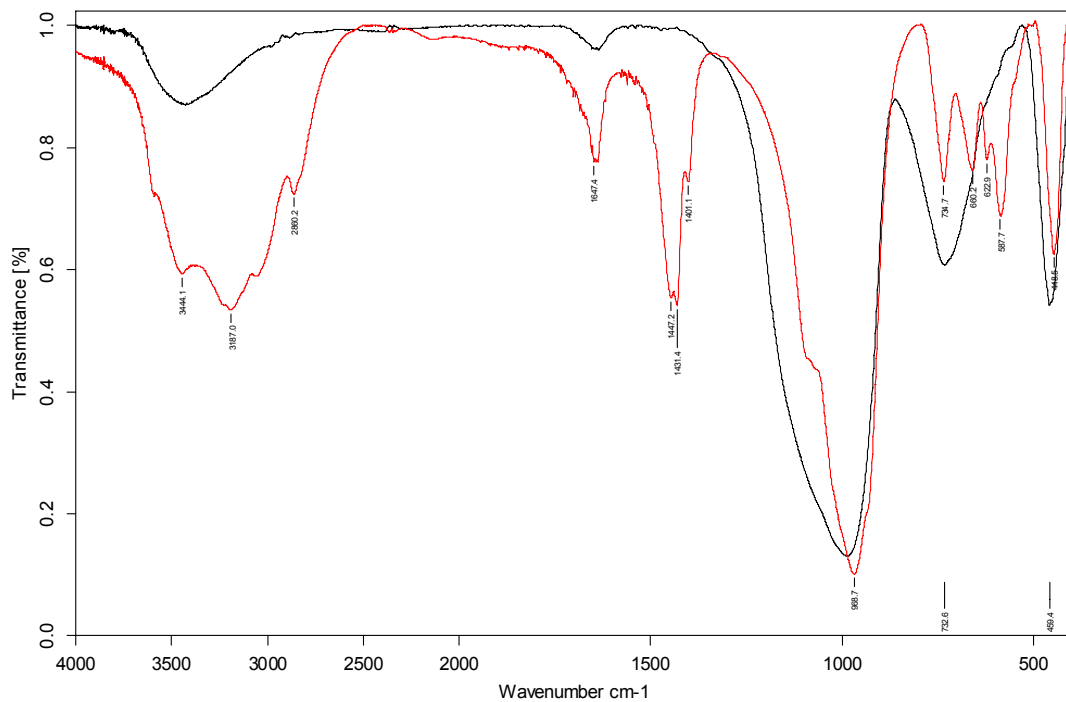


Abb.3.47: IR-Spektren vom kristallinen und amorphen NH₄/Na-P (rot) bzw. H/Na-P (schwarz)

3.4.6.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Vom amorphen H-P bzw. H/Na-P wurden MAS-NMR-Spektren für die Kerne ²⁷Al und ²⁹Si aufgenommen. Aufgrund der Änderung in der Umgebung der Atome der amorphen Phase beim Zusammenbruch der Kristallstruktur wurde eine Aufspaltung des Einzelsignals von ²⁷Al bzw. ²⁹Si in kristallinen NH₄-P bzw. NH₄/Na-P beobachtet (Abbildungen 3.14 und 3.15).

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie macht die Änderung der Koordination der Aluminium-Kerne sichtbar: Bei H-P und H/Na-P konnte eine die Amorphisierung begleitende Dealuminierung beobachtet werden. Dabei treten oktaedrisch koordinierte Aluminiumionen, welche bei der Amorphisierung in den Zeolith-Hohlräumen eingeschlossen werden, neben tetraedrisch umgebene Aluminiumionen auf. Die chemischen Verschiebungen von $\delta = 55,2$ und $\delta = 13,9$ ppm in amorphen H-P (Abbildung 3.48, oben) bzw. von $\delta = 13,9$ und $\delta = -13,9$ ppm in amorphen H/Na-P (Abbildung 3.49, oben) bestätigen die Existenz von zwei unterschiedlich koordinierten Al-Ionen.

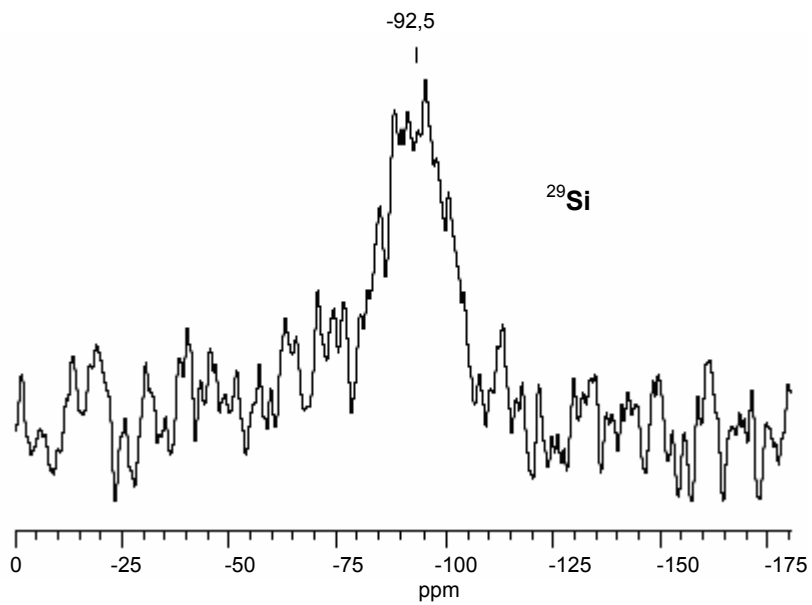
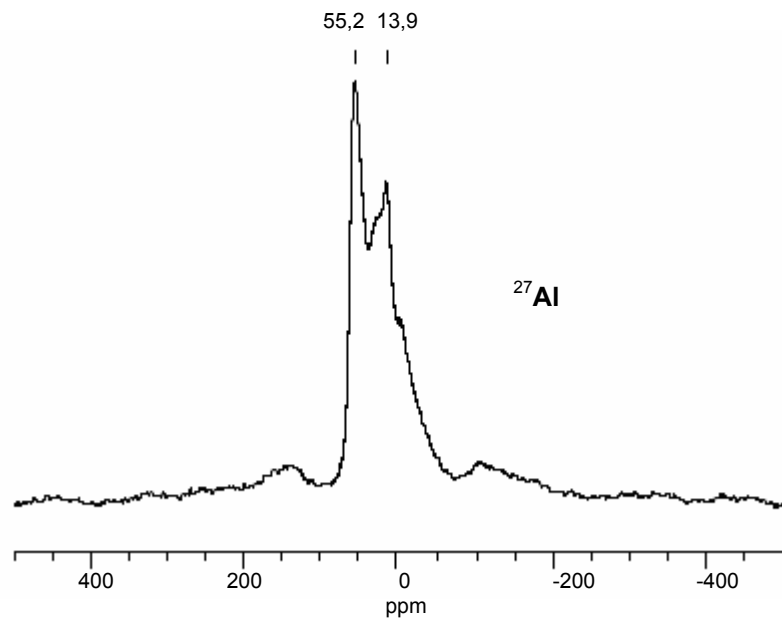


Abb.3.48: ^{27}Al (oben) bzw. ^{29}Si -Spektrum (unten) von amorphem H-P

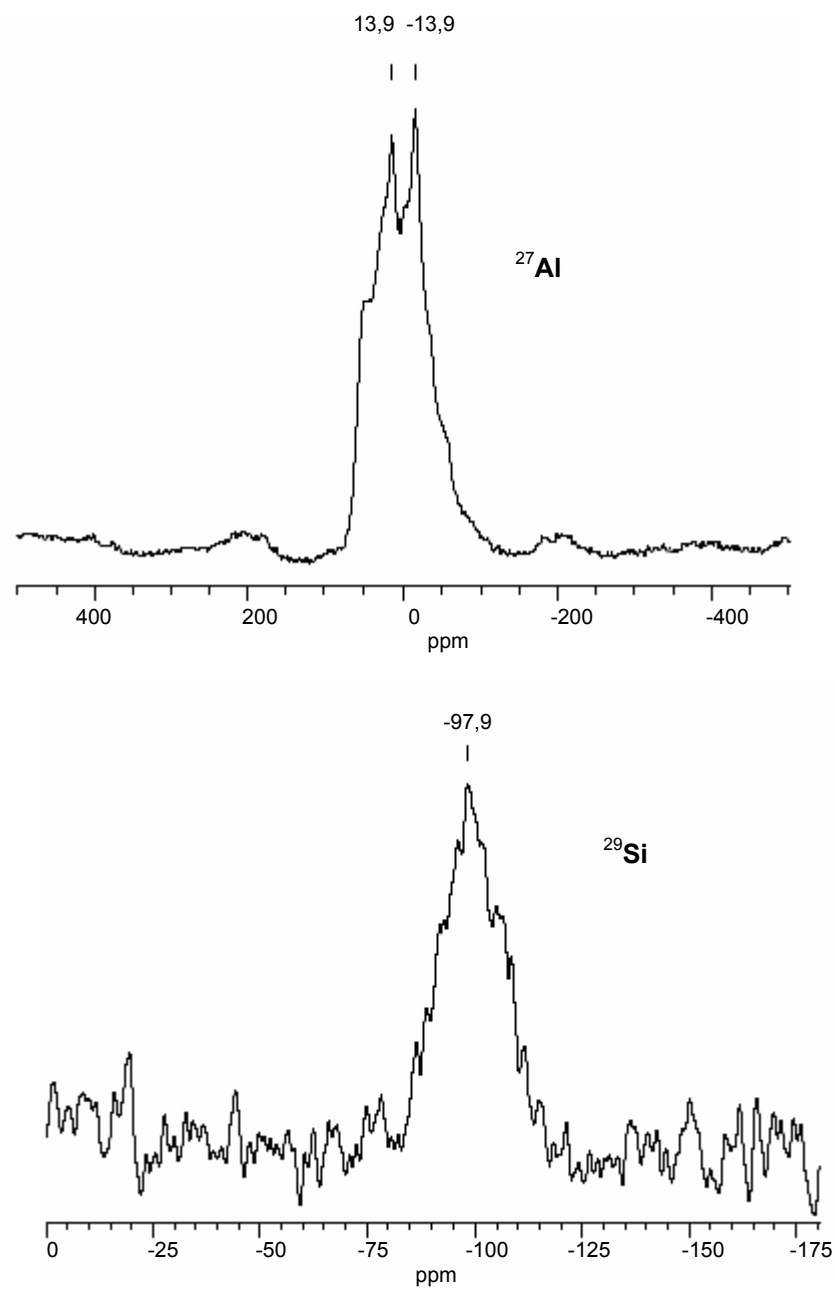


Abb.3.49: ^{27}Al (oben) bzw. ^{29}Si -Spektrum (unten) vom amorphen H/Na-P

Dieser Effekt wurde begleitet von der zu erwartenden Aufspaltung des $\text{Q}_{(0)}$ - Signals für Silicium. Das Signal für Si in kristallinem $\text{NH}_4\text{-P}$ ($\delta = -85,1$ ppm, Abbildung 3.14, unten) bzw. $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ ($\delta = -84,1$ ppm, Abbildung 3.14, oben), welches auf eine Koordination der Si-Atome durch vier OAl-Gruppen hinweist, spaltet in den amorphen

Formen (Abbildung 3.48, bzw. 3.49, unten) in mehrere Signale auf. Die Ursache dafür ist die Dealuminierung wodurch Silicium von ein, zwei, drei oder vier OAl-Gruppen umgeben sein kann. Die zusätzlich gebildeten Silanol-Gruppen bedingen weitere Signale. Das im ^1H -NMR auftretende Signal für die H-Atome spaltet sich für die amorphe Form auf und ist ebenso ein Hinweis für das Vorliegen diverser Silanol-Gruppen (Abbildung 3.50) [113, 114].

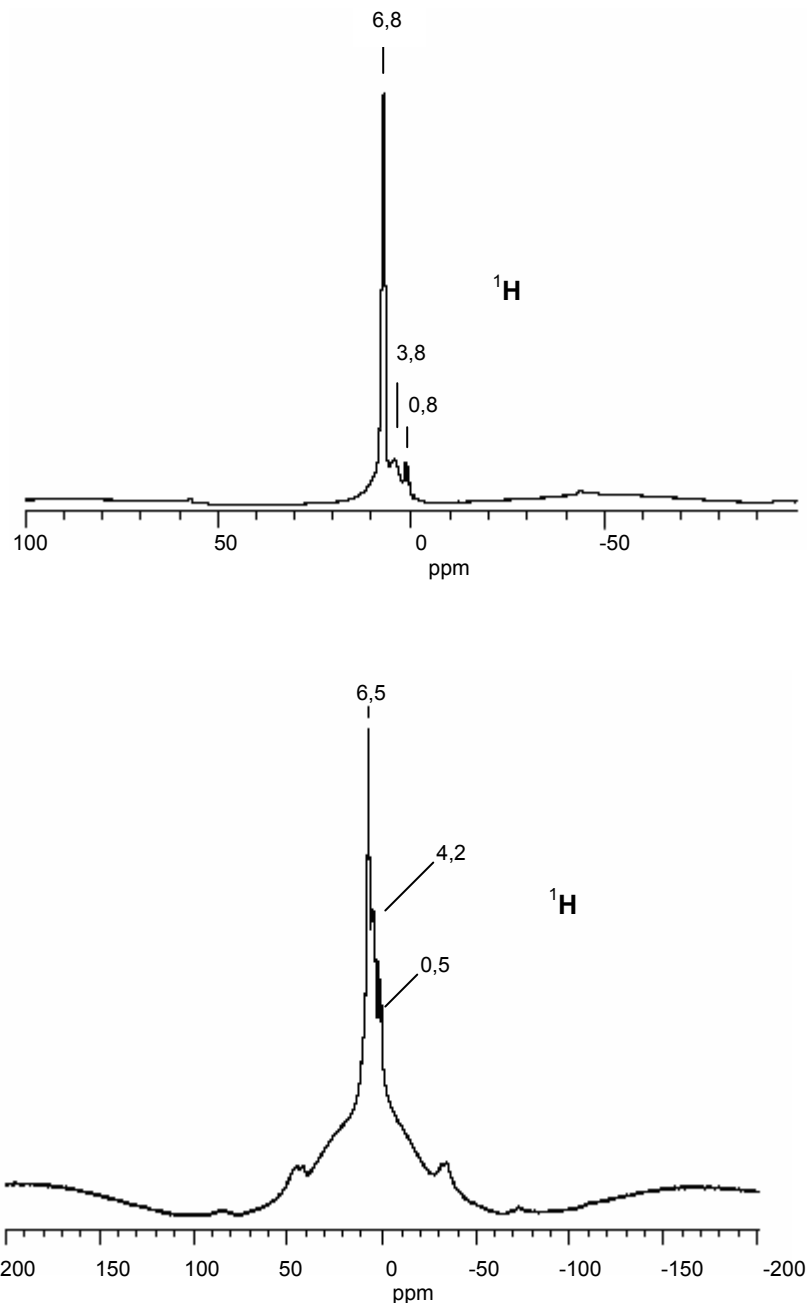


Abb.3.50: ^1H -Spektrum für amorphisierten H-P (oben) und H/Na-P (unten)

3.4.7 Schlussfolgerung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden P-Zeolithe mit Natrium-, Calcium- und Ammonium-Gegenionen durch Erhitzen im Vakuum dehydratisiert. Dabei veränderte sich das Alumosilicat-Gerüst und verlor die Fernordnung zwischen 400 und 650 °C. Die resultierenden amorphen Phasen wurden zahlreichen Charakterisierungsversuchen unterworfen.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen keine Reflexe. Die thermische Analyse ebenso wie die IR-Spektroskopie weisen die amorphen Proben als nahezu wasserfrei aus. Im Falle der Ammoniumionen enthaltenden Substanzen wurde nach der Amorphisierung auf NH_3 geprüft, dieses aber nicht nachgewiesen.

Das alumosilicatische Gerüst erfährt im Zuge der Amorphisierung nicht nur einen Symmetrieverlust. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie zeigt, dass Bindungen gebrochen und Aluminiumionen aus dem Gerüst abgespalten werden, was in durch Al unregelmäßig koordinierten SiO_4 -Einheiten resultiert. Darüber hinaus treten Silanol-Gruppen auf. Die Elementaranalysen ergeben Si- und Al-Gehalte, die nicht ganz verstanden sind und auf eine gegenüber den Ausgangssubstanzen veränderte Gerüstzusammensetzung schließen lassen.

Die Porosität des Zeolith-Gerüsts geht bei der Amorphisierung zumindest teilweise verloren, wie die Messung der Dichten zeigt (Tabelle 3.17 und Abbildung 3.51). Der Vergleich mit den Dichten der kristallinen Feldspäte Anorthit und Nephelin, die bei Temperaturen oberhalb 1000 °C aus den Gismondin bzw. Na-P-Zeolith entstehen, belegt aber, dass zumindest eine Teilporosität auch in den amorphen Substanzen vorliegt.

Tabelle 3.17: Dichte der amorphen und kristallinen Substanzen

Probe	Dichte von amorphe Phase (gcm^{-3})	Dichte von kristalline Phase (gcm^{-3})
Na-P	2,1932	2,1340
NH ₄ /Na-P	2,1925	2,1289
NH ₄ -P	2,1826; 2,4677*	2,1253
Ca-P	2,2428	2,1495
Nephelin (Brevik, Norwegen)		2,55 - 2,65 (Literatur), 2,6050 (gemessen)
Anorthit (Bytownit, Canada) 70-90 % $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$)		2,61 - 2,76 (Literatur), 2,7111 (gemessen)

*: $2,1826 \text{ gcm}^{-3}$ ist die Dichte der amorphen Phase, die durch Erhitzen auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurde. $2,4677 \text{ gcm}^{-3}$ wurde nach Erhitzen auf $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ im Argon-Strom erhalten.

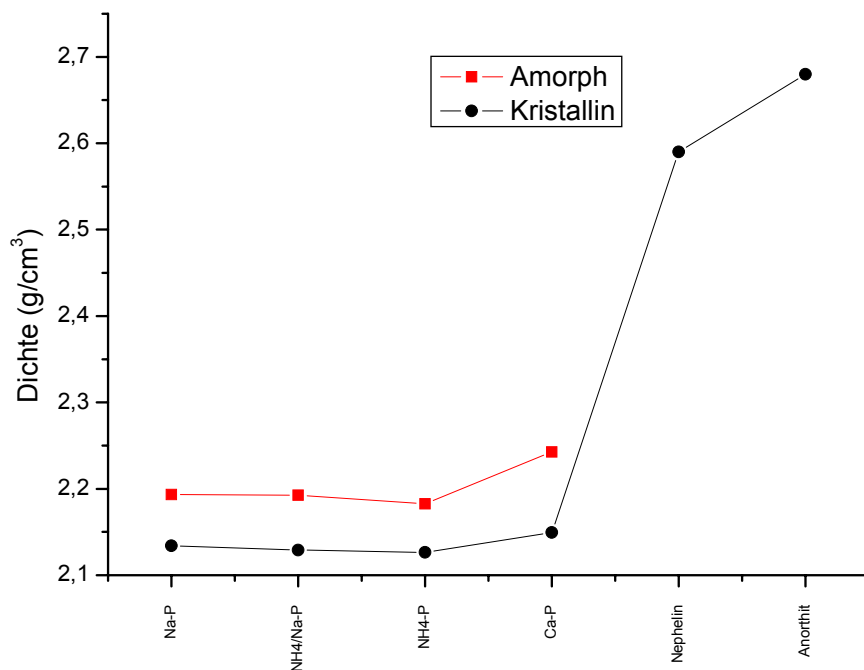


Abb. 3.51: Vergleich der Dichten der kristallinen und amorphen Proben

3.5 Weitere untersuchte Zeolith-Systeme

3.5.1 Fragestellung

Borosilicatische Zeolithe können mit verschiedenen Metallkationen hydrothermal in Teflon-ausgekleideten Autoklaven synthetisiert und anschließend analysiert werden. Die Proben wurden hydrothermal in der Natrium-Form synthetisiert. Die Borierung wurde entweder direkt unter Erprobung verschiedener Borquellen oder als postsynthetischer Prozess unter Verwendung von H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ oder $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ versucht. Nicht nur Zeolithe mit Gismondin-Gerüst, auch andere mikroporöse Festkörper mit flexiblen oder nicht-flexiblen Gerüststrukturen sollten dargestellt werden und den Einfluss des Boratom-Einbaus auf die Ordnung des Gerüsts zu studieren. Systematische thermoanalytische und röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen wurden durchgeführt.

3.5.2 Synthese

Über die Synthese der folgenden Zeolithe ist bereits berichtet worden [53, 115, 116]: Zeolith B-Beta, B-ZSM-5, Si-ZSM-5, Na-ZSM-5, H-Boralith, Na-Y und $\text{NH}_4\text{-Y}$.

Für eine typische Synthese von borhaltigen Zeolith Beta (B-Beta, Strukturcode BEA) wurden 240 mg $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (Aldrich) in 20,8 ml einer wässrigen 0,5 mol/L Lösung von $\text{DDB}(\text{OH})_2$ (Bis-(1,4-Diazabicyclo [2.2.2] octyl)-1,4-butyl-diammonium-dihydroxid), Aldrich, und 33 ml deionisiertem Wasser gelöst. Die Lösung wurde 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde 5,6 g SiO_2 (Cab-osil M-5, Fluka) hinzugefügt, und das entstehende Gel eine weitere Stunde gerührt. Das Gel wurde in Teflon-ausgekleidete Stahlautoklaven gefüllt, auf 160 °C erhitzt und dabei gerührt. Nach sieben Tagen wurde die Synthese beendet, indem die Autoklaven mit Wasser schnell auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Das entstandene Produkt wird abfiltriert, mit 100 ml deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend im Ofen bei 60 °C getrocknet.

Über den Einbau von Bor in das Gerüst des ZSM-5 Zeoliths (Strukturcode MFI) wurde bereits 1980 berichtet [116]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte B-ZSM-5 aus SiO_2 (Cab-osil M-5, Fluka), $\text{B}(\text{OH})_3$ (Aldrich), und TPAOH

(Tetrapropylammoniumhydroxid 20% w/w, Merck) hergestellt werden. Eine typische Hydrothermalsynthese verläuft folgendermaßen: 330 mg $B(OH)_3$ wurden in 6,4 g einer wässrigen Lösung von TPAOH und 34 ml deionisiertem Wasser gelöst. Die Lösung wurde 30 Minuten gerührt, bevor 3,8 g Cab-osil M-5 unter Rühren langsam hinzugefügt wurde. Anschließend wurde das entstandene Gel eine weitere Stunde lang gerührt, in Teflon-ausgekleidete Stahlautoklaven gefüllt und statisch auf 150 °C erhitzt. Nach fünf Tagen wurde die Synthese beendet, indem die Autoklaven mit Wasser schnell auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Das entstandene Produkt wurde abfiltriert und mit ca. 100 ml deionisiertem Wasser gewaschen, anschließend im Ofen bei 60 °C getrocknet. B-ZSM-5 kann auch unter Verwendung von $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, TPABr (Tetrapropylammoniumbromid) und NaOH hergestellt werden. So lässt sich der Na^+ -Gehalt in Zeolithen bereits durch die Hydrothermalsynthese variieren.

Si-ZSM-5 wurde durch Lösen von SiO_2 , TPAOH und Wasser im Gewichtverhältnis 1: 0,1: 36 hergestellt. 6,4 g wässrige Lösung von TPAOH und 3,8 g Cab-osil M-5 wurden in 34 ml deionisiertem Wasser gelöst. Die Lösung wurde 1,5 Stunden gerührt, das entstandene Gel in Teflon-ausgekleidete Stahlautoklaven gefüllt und statisch auf 150 °C erhitzt. Nach fünf Tagen wurde die Synthese beendet, indem die Autoklaven mit Wasser schnell auf Raumtemperatur abgekühlt wurden.

Na-ZSM-5 wurde durch Umsetzung von $Al(OH)_3$, SiO_2 , TPABr und NaOH im Wasser im Gewichtverhältnis von 1: 200: 4: 33: 4000 hergestellt. In einer typischen Synthese wurde 0,255 g $Al(OH)_3$ (Fluka, 64-66 % Al_2O_3); 30 g SiO_2 (Fluka, p. a.); 1,773 g TPABr (Merck); 3,1 g NaOH (Merck, p. a.) und 180 ml H_2O verwendet. Die wässrige Lösung von TPABr wurde mit SiO_2 in 90 ml H_2O gelöst. Die Lösung wurde 1,5 Stunden gerührt und das Gel in Teflon-ausgekleideten Stahlautoklaven gefüllt. Lösung 2, bestehend aus $Al(OH)_3$, NaOH und der Rest von deionisiertem Wasser, wurde ebenfalls 1,5 Stunden gerührt. Das dabei entstehende Gel wurde so langsam wie möglich auf die erste Lösung gegossen und statisch auf 150 °C erhitzt. Nach fünf Tagen wurde die Synthese beendet. Das Autoklav wurde mit kaltem Wasser abgekühlt, das Produkt filtriert und gewaschen.

H-Boralith wurde von einer Mischung bestehend aus 11,26 g SiO_2 (Cab-osil M-5 von Fluka) in 101,1 ml einer 20%-igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Merck) und 2,34 g H_3BO_3 (Aldrich) in 78,9 ml H_2O 8 Tage in einem mit Teflon gefütterten

Metall-Autoklav bei 150 °C hydrothermal behandelt. Der erhaltene feste Körper wurde gewaschen, getrocknet und bei 350 °C calciniert [115].

Zur Synthese von Na-Y (Strukturcode FAU) wurden die gleichen Mengen von SiO₂, Al(OH)₃ und NaOH, wie man sie zur Na-P-Synthese einsetzt, zur Reaktion gebracht. Unterschiedlich dabei sind hingegen allein die Dauer und die Temperatur bei dem Reaktionsverlauf. Na-Y entsteht bei der niedrigeren Temperatur von 90 °C und kürzeren Reaktionszeit von 96 Stunden.

Der Ionenaustausch zu NH₄-Y erfolgte nach einer von Han et al. [54] beschriebenen Methode. Das Experiment wurde in einer wässrigen Lösung von NH₄NO₃ (0,04 mol/L) durchgeführt, wobei jeweils 100 ml der Ionenaustauschlösung pro 3 g von Zeolith verwendet wurden. Die Mischungen wurden so langsam wie möglich mit einem Magnetrührer eine Woche gerührt, um die Kristallite nicht mechanisch zu beschädigen. Anschließend wurden sie filtriert und mit 100 ml deionisiertem Wasser gewaschen. Das Endprodukt wurde bei Raumtemperatur oder bei 60 °C getrocknet und bei definierter Feuchtigkeit (übersättigter KCl-Lösung) aufbewahrt. Der pH-Wert der Ionenaustausch-Lösungen wurde mit Ammoniumacetat im Bereich von 10 bis 12 eingestellt, um einen Zerfall des Zeolithgerüsts in zu saurem Medium zu vermeiden.

Die verwendeten Ausgangsprodukte wurden pulverdiffraktometrisch untersucht. Das Pulverdiffraktogramm von B-ZSM-5 ist beispielhaft in Abbildung 3.52 dargestellt.

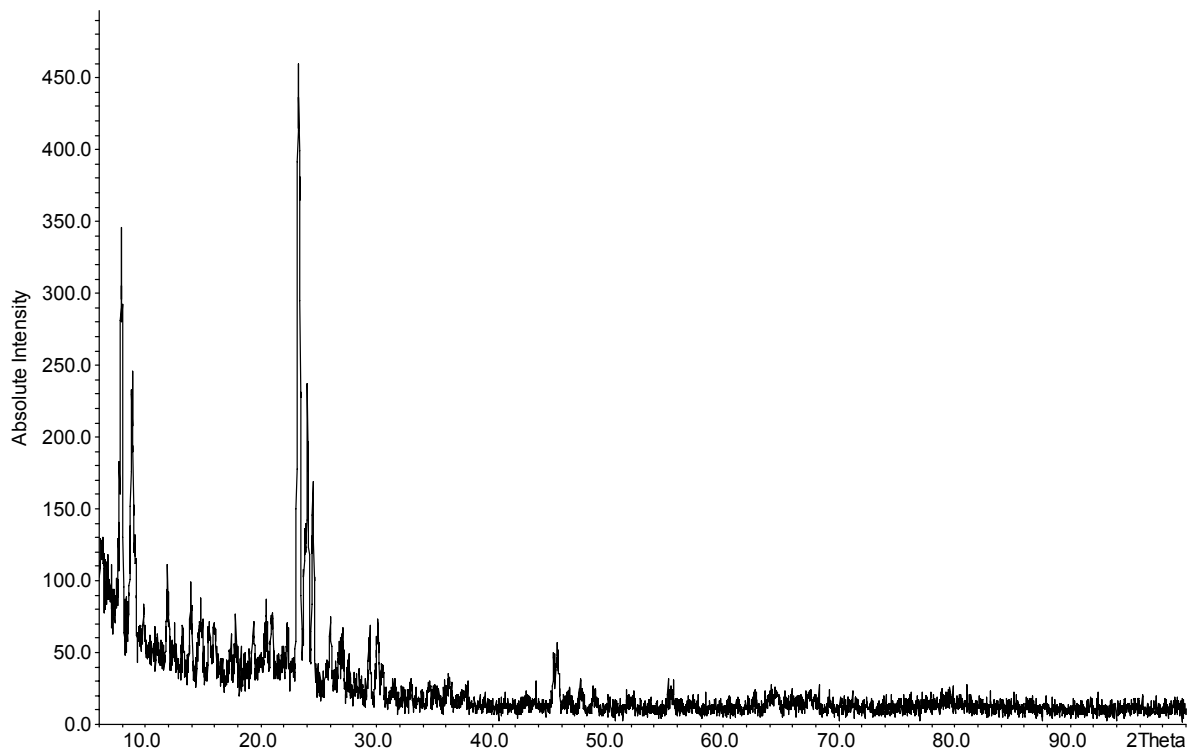


Abb. 3.52: Röntgenpulverdiffraktogramm von B-ZSM-5

3.5.3 Versuche zum Einbau von Bor in Zeolithe

Zur Substitution von Bor in NH_4 -P Zeolith wurde folgendes Experiment durchgeführt in Anlehnung an den literaturbekannten Austausch von NH_4 -Y [54]: In einer Plastikflasche wurden 3,0 g des NH_4^+ -ausgetauschten P-Zeoliths mit einer NH_4BF_4 -Lösung, die durch Zusatz von Ammoniumacetat auf $\text{pH} = 7,1 - 7,3$ eingestellt war, zur Reaktion gebracht. Die Flasche wurde intensiv geschüttelt und die Mischung 18 Stunden auf 85°C erhitzt. Das resultierende Produkt wurde dann filtriert und gewaschen. Alle Wasch- und Substitutionslösungen wurden durch Zusatz von NH_4OH bei $\text{pH} = 10 - 12$ gehalten.

Es wurden unterschiedliche Mengen von fünf Lösungen mit zwei verschiedener Tetrafluorborat-Konzentrationen eingesetzt. Die Verwendung von

- a: 50 ml einer 0,10 Molaren NH_4BF_4 -Lösung (0,005 mol BF_4^-);
- b: 100 ml einer 0,10 M NH_4BF_4 -Lösung (0,010 mol BF_4^-);
- c: 150 ml einer 0,10 M NH_4BF_4 -Lösung (0,015 mol BF_4^-) und

d: 100 ml einer 0,20 M NH_4BF_4 -Lösung (0,020 mol BF_4^-)

e: 150 ml einer 0,20 M NH_4BF_4 -Lösung (0,025 mol BF_4^-)

führt zu fünf verschiedenen Produkten, deren Pulverdiffraktogramme in den Abbildungen 3.53 und 3.54 gezeigt sind.

In den Pulverdiffraktogrammen von Produkt a, b und c sind die Reflexe von $\text{NH}_4\text{-P}$ sowie zwei neue Reflexe bei $15,4131$ und $29,9593^\circ$ (2θ) zu sehen. Diese beiden Reflexe können bislang keine bekannte Substanz zugeordnet werden. Es ist zu sehen, dass bei Einwirkung größeren Mengen NH_4BF_4 die Kristallinität des Produktes abnimmt. Setzt man eine höhere konzentrierte BF_4^- -Lösungen (0,2 Mol BF_4^-), nehmen die Reflexe von $\text{NH}_4\text{-P}$ in ihrer Intensität stark ab. Es bildet sich anscheinend eine neue Phase, deren Hauptreflexe bei $13,7267$, $24,5084$ und $35,0138^\circ$ (2θ) liegen. Sie konnten im Rahmen dieser Arbeit keiner bekannten Phase zugeordnet werden.

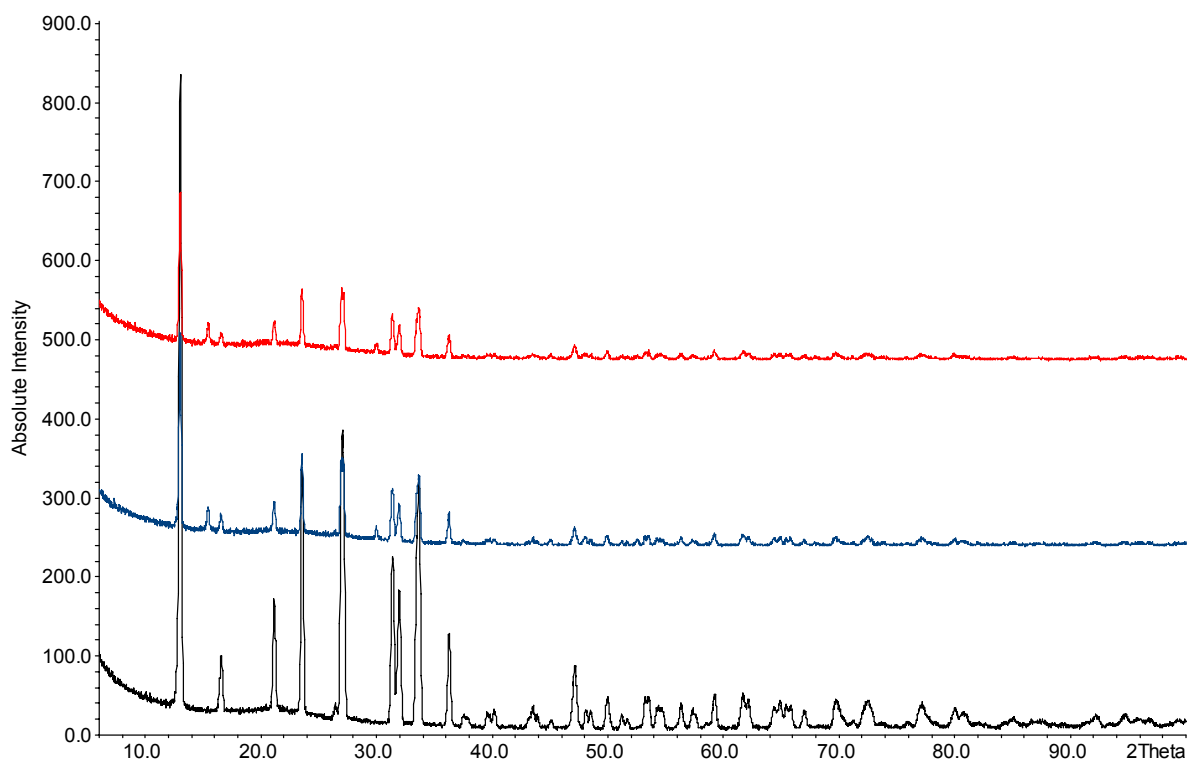


Abb. 3.53: Pulverdiffraktometrische Messungen von $\text{NH}_4\text{-P}$, Produkt a und Produkt b (von unten)

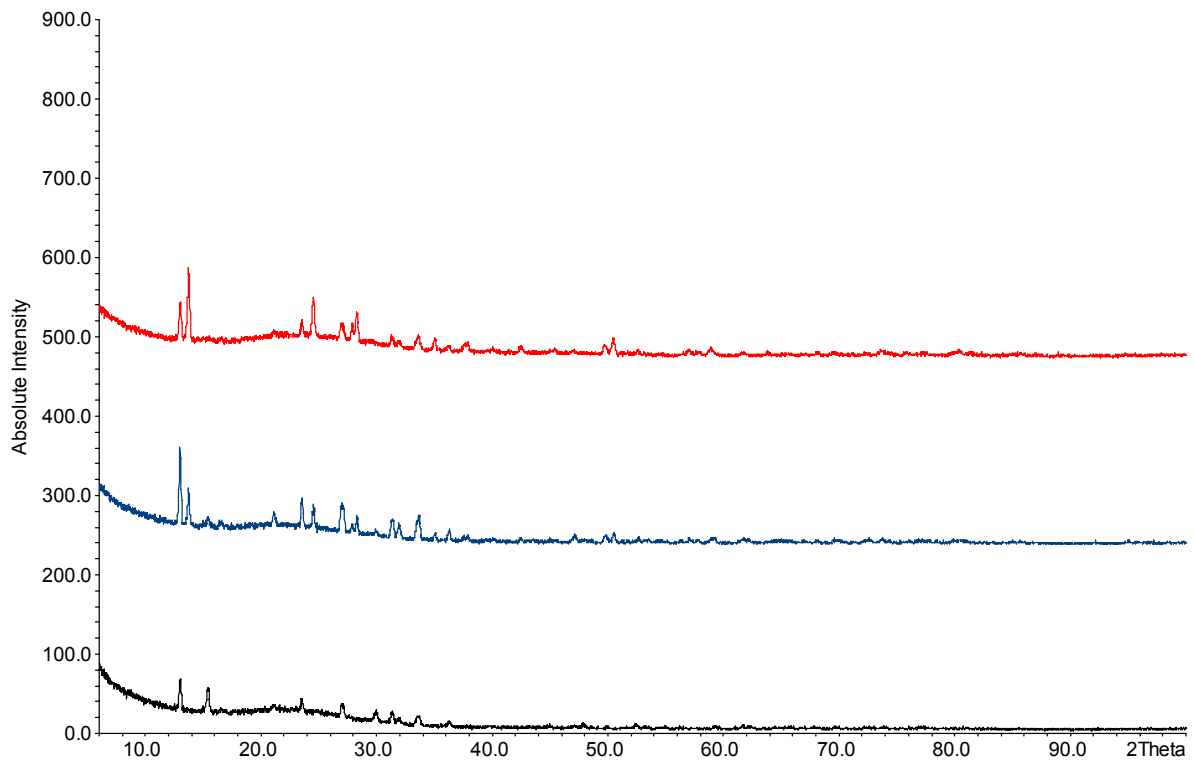


Abb. 3.54: Pulverdiffraktometrische Messungen von Produkt c, d und Produkt d (von unten)

Die IR-Spektroskopie ist keine selektive Methode, um die Anwesenheit von Bor im Gerüst zu nachzuweisen. Die B-O Banden zeigen sich zwischen 2100 und 900 cm^{-1} , und O-B-O Banden von 900 bis 500 cm^{-1} [117], d. h., es sind keine typischen Positionen für B-O-Schwingungen in Infrarot-Bereich zu erwarten. Abbildung 3.55 zeigt die IR-Spektren von vier Produkten (a bis d).

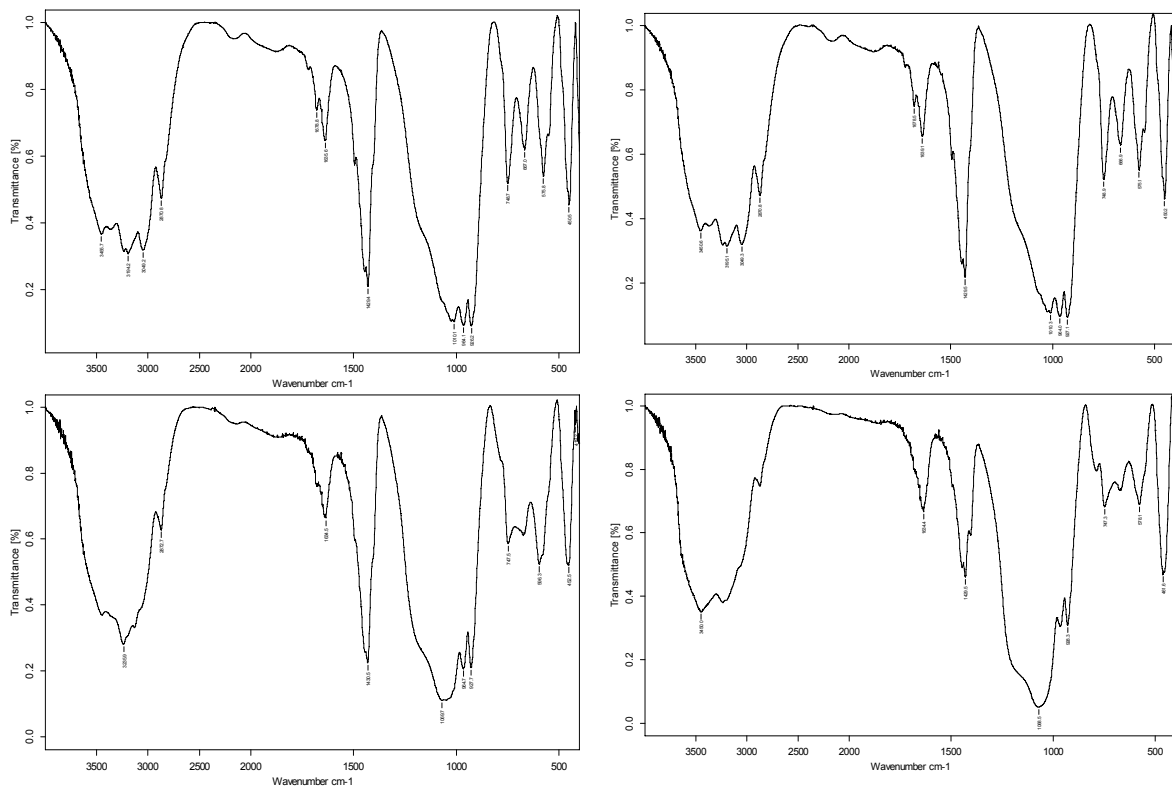


Abb. 3.55: IR-Spektren von $\text{NH}_4\text{-P}$ Zeolithen nach Borierung: Produkt a (oben, links), b (oben, rechts), c (unten, links) und d (unten, rechts)

Die Banden, die auf die innere Struktur von Zeolithen hinweisen und typischerweise zwischen 800 und 400 cm^{-1} auftreten, wurden in den IR-Spektren der Produkte a bis d schwächer. In Produkt d ist zu sehen, dass die Banden zwischen 400 und 750 cm^{-1} weniger gut aufgelöst erscheinen, was den bereits in den Pulverdiffraktogrammen angedeuteten Verlust an Fernordnung des Gerüsts zu bestätigen scheint. Die Ähnlichkeit der vier Spektren lässt sich hoffen, dass das P-Zeolith-Gerüst bei der BF_4^- -Behandlung erhalten geblieben ist.

Die thermoanalytischen Untersuchungen der Produkte a und b liegen Ergebnisse (Massenverlust, thermische Effekte bei ca. 103 und 300 °C), die den für die Ausgangssubstanz $\text{NH}_4\text{-P}$ erhaltenen gleichen. Das Produkt c, welches laut Pulverdiffraktogramm zwar das gleiche Reflexmuster, jedoch verminderte Kristallinität aufweist, im IR-Spektrum ebenfalls unverändert erscheint, zeigt eine erhöhte thermische Stabilität und zwei ausgeprägte Stufen im Massenverlust, die

Gegenstand spätere Untersuchungen sein werden. Produkt e unterscheidet sich wie erwartet stark von den mit weniger BF_4^- behandelten Proben. Auch diese Substanz muss in fortführenden Arbeiten weiter charakterisiert werden.

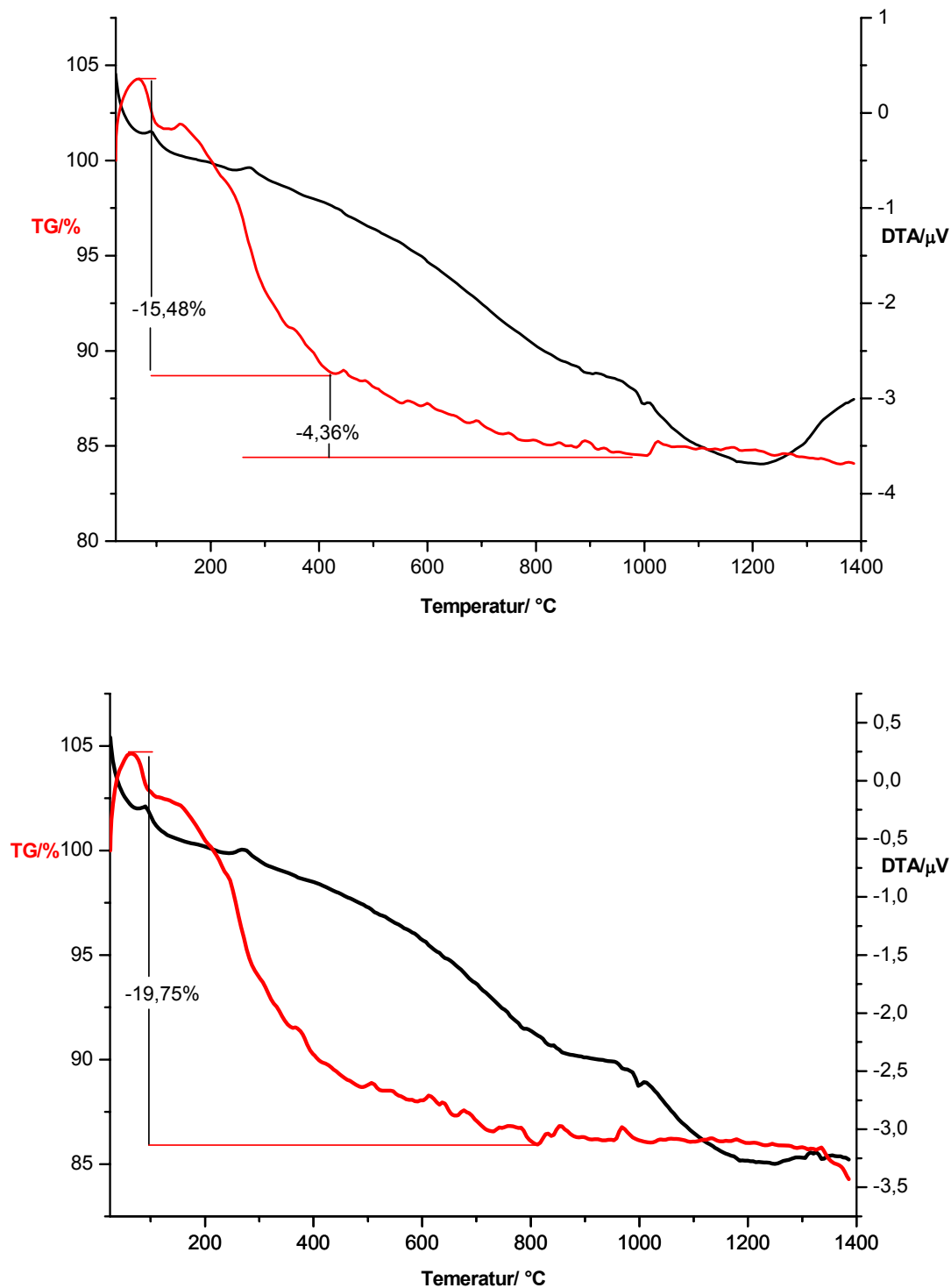


Abb. 3.56: DTA/TG Diagramme von Produkten der Borierung von $\text{NH}_4\text{-P}$ Zeolith mit 0,005 bzw. 0,010 mol BF_4^- (von oben)

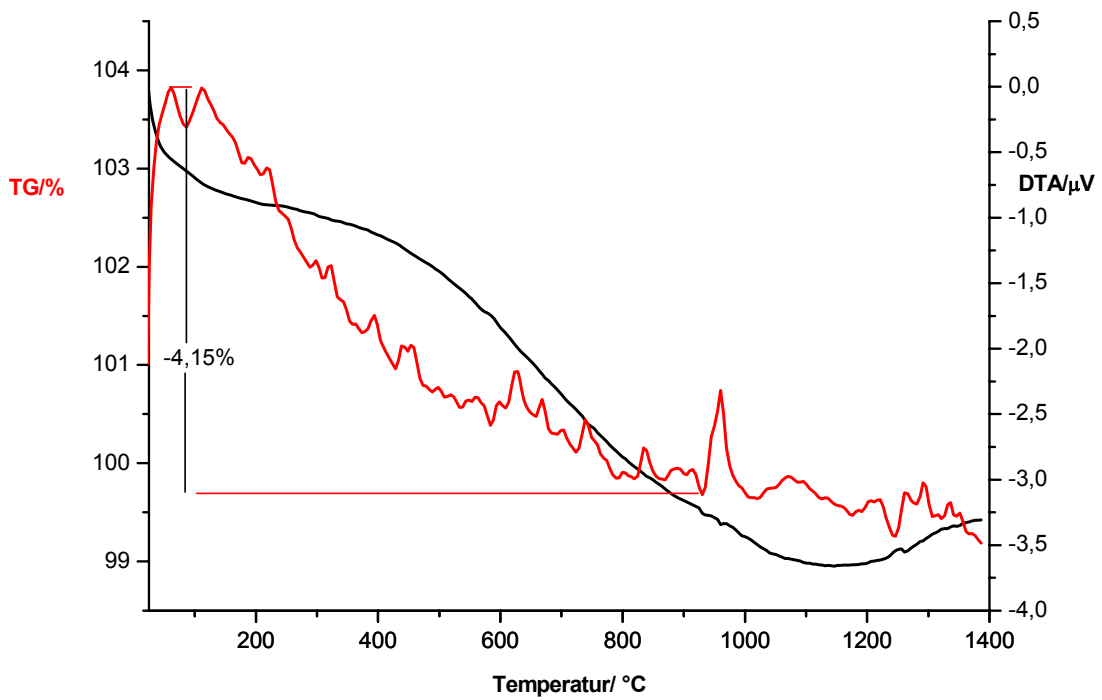
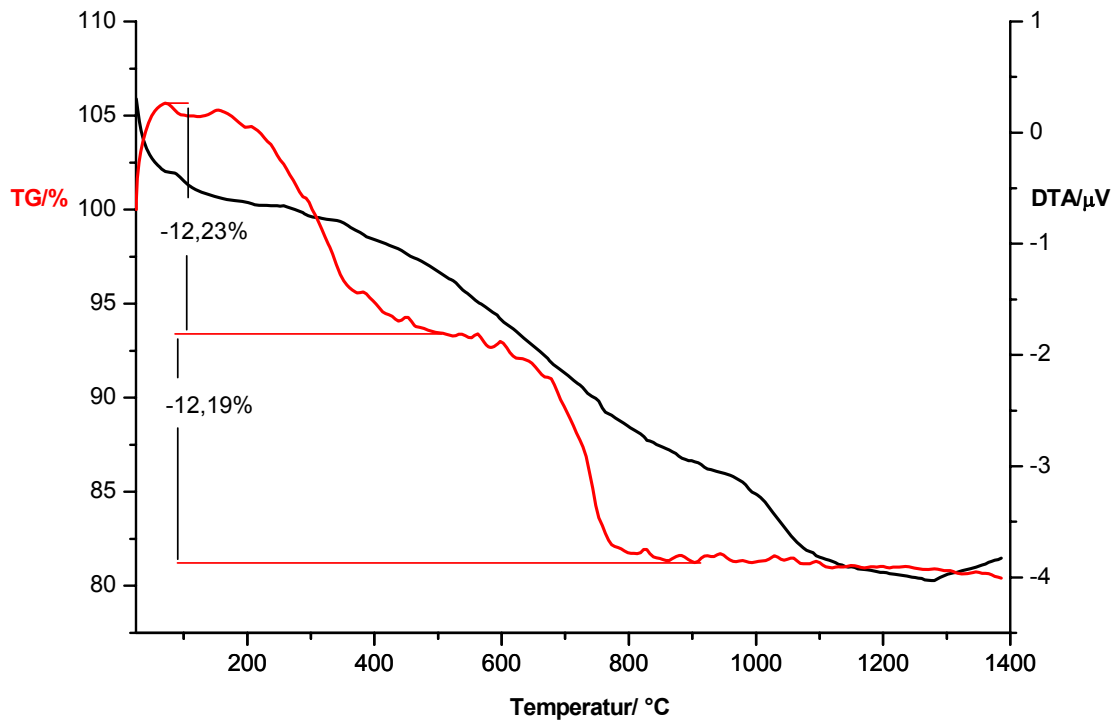


Abb. 3.57: DTA/TG Diagramme von Produkten der Borierung von $\text{NH}_4\text{-P}$ Zeolith mit 0,015 bzw. 0,020 mol BF_4^- (von oben)

3.5.4 Na-Sodalith mit $[B(OH)_4]^-$ Templat

3.5.4.1 Einführung

Sodalith erhielt 1811 wegen des Natriumgehaltes (englisch: sodium) seinen Namen von dem englischen Chemiker Thomas Thomson (1773-1852) [119, 120]. Sodalith ist eine Gruppenbezeichnung für eine Reihe von Zeolith-Mineralien ähnlicher chemischer Zusammensetzung und gleicher Kristallstruktur. Darüber hinaus ist Sodalith selbst ein Mineral dieser Gruppe. Die Sodalith-Gruppe umfasst zahlreiche Minerale, welche sich schematisch in der allgemeinen Formel: $A[B/CSiO_4]_6$ zusammenfassen lassen, wobei A das Kation mit mehr als 90% Na^+ und selten zusammen mit Ca^{2+} , B das Anion als Cl^- , SO_4^{2-} , S_2^- oder OH^- und C Aluminium gegebenenfalls in Kombination mit Beryllium entsprechen. Sodalith ist aufgrund seiner geringen Verwendung als Pigment in der Pigment-Chemie wirtschaftlich unbedeutend. Es findet hingegen in der Schmuckindustrie als Schmuckstein eine Anwendung [121, 122, 123].

Die farblosen Sodalithe enthalten in den Strukturen direkt kondensierte sogenannte β -Käfige, die sich als gekappte Oktaeder mit 24 Ecken und 14 Flächen darstellen lassen, die den Raum lückenlos ausfüllen. Als Anionen sind in den Hohlräumen z. B. zu finden: Cl^- , SO_4^{2-} , S_2^- (grün), S_3^- (blau), wobei die Farbe der Sodalithe durch S-Radikal-Anionen verursacht wird.

Über die Synthese der Sodalithe wurde bereits berichtet: Sodalith mit einem Phosphor-Stickstoff-Grundgerüst [124, 125] oder Nitrido-Sodalithe [126], Titan- und Gallium-substituierte Sodalithe [127] sind so wie Silica-Sodalithe [128] und Sodalith-ähnliche Gerüste [129] bereits erforscht.

Ein interessantes Nebenergebnis im Rahmen dieser Arbeit war, dass im Falle der versuchten Synthese von P-Zeolithen in Gegenwart von Tetrahydroxoborat-Ionen, die Kristallisation von Sodalithen bevorzugt wurde. Diese enthielten keine Gerüst-Boratome, sondern $[B(OH)_4]^-$ -Ionen als Templat in den Hohlräumen.

Borhaltige Sodalithe sind bereits früher von *Sieger* und *Felsche* [130], *Buhl et al.* [131], sowie *Hölderich* und *Lermer* [132] erhalten worden. Die letztgenannten Autoren lokalisieren dabei die Bor-Atome im Kristallgitter. Die ersten zwei Verbindungen wurden als Natriumhydroxoboratsodalithe mit Zusammensetzung

$\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_2$ und $\text{Na}_{7,5}[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_{1,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Für $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_2$ wurde ein Phasenübergang vom kubischen zum tetragonalen bei 30 °C beobachtet. Die Kristallstruktur von $\text{Na}_{7,5}[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_{1,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde unter Verwendung eines Strukturmodells mit einem sehr hohen Grad an Unordnung beschrieben. Weder die Natrium-Atome noch die $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ -Einheiten oder die Wasser-Moleküle konnten genau lokalisiert werden.

3.5.4.2 Identifizierung und Charakterisierung

Die Verbindung, die im Rahmen dieser Arbeit beschrieben wurde, ist auch ein Natriumhydroxoboratsodalith. Sie enthält $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ -Einheiten innerhalb der Sodalith-Käfige. Obwohl die Zusammensetzung des erhaltenen Sodaliths im Rahmen dieser Arbeit auch als $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_2$ bestimmt wurde, konnte ein Phasenübergang bei 30 °C nicht beobachtet werden: Das DTA-Diagramm zeigt keine Effekte unterhalb 96 °C (Abbildung 3.58). Das TG-Diagramm zeigt einen Massenverlust von 7,65% zwischen 96 und 550 °C in einer Stufe. Der Beginn des Massenverlustes entspricht dem ersten exothermen Peak im DTA-Diagramm bei 95,9 °C.

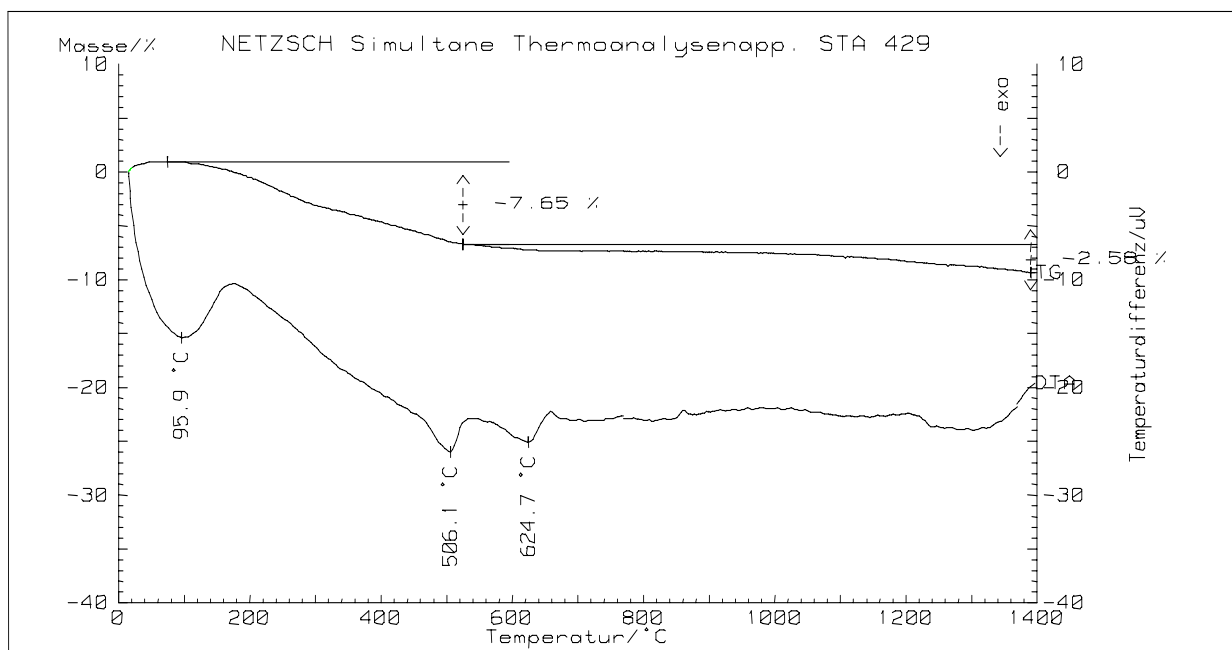


Abb. 3.58: DTA/TG-Diagramm von $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_2$

Das im Rahmen dieser Arbeit erhaltene DTA- bzw. TG-Diagramm von Natriumtetrahydroxoboratsodalith steht insofern mit der Literatur in Übereinstimmung, als der gesamte Massenverlust von ca. 7,1 % durch zweistufige Zersetzung des Zeolithen im Temperaturbereich von 300 bis 600 °C mit einem exothermen Peak im DTA-Diagramm bei 506,1 °C bestätigt wird [133]. Ein weiterer exothermer Peak von 624,7 °C im Temperaturbereich von 600 bis 630 °C wird ebenfalls in der Literatur beschrieben. Hingegen treten geringfügige Unterschiede wegen eines in der Literatur beschriebenen Phasenüberganges infolge eines Temperaturgradienten auf, der im vorliegenden Fall jedoch nicht beobachtet werden konnte. Die Zersetzung wurde durch Abspaltung von vier Molekülen Wasser durch folgende Reaktion erklärt:



Der restliche Massenverlust von ca. 2 % entspricht dem Wasser, dass als Feuchtigkeit von Luft vom Zeolith-Pulver abgespalten wurde.

Die Zusammensetzung dieser Phase ließ sich mittels ICP-OES als $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_2$ ermitteln. Die Ergebnisse zeigen, dass phasenreine Produkte erhalten wurden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse der Probe sind Tabelle 3.18 zu entnehmen.

Die Probe wurde mit mikrowellenunterstütztem Säureaufschluss mit HF/H₂O₂ vorbereitet. Eine 2 : 1 Mischung von Albit (NaAlSi₃O₈, Alfa) und Natriumtetraborat (Na₂B₄O₇, wasserfrei puratronic, Alfa) wurde zur Referenzmessung herangezogen. Die ausgewerteten Linien stellen den Mittelwert von Al (396 nm), B (2496 nm), Na (588 nm), Si (251 nm) und 3039 nm als internem Standard dar. Das Messprinzip beruhte auf Anwendung eines Argonplasmas bei 1150 W und ca. 18 L/min. Jede Messung wurde dreimal wiederholt.

Tabelle 3.18: Ergebnisse der Elementaranalyse der Probe $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$

a) Referenzmessung:

Erwartungswerte:

Theoret. Formel	M	Th. wt% Al	Th. wt% B	Th. wt% Na	Th. wt% Si
$\text{NaAl}_2\text{Si}_6\text{B}_4\text{O}_{23}$	725,661	7,44	5,96	12,67	23,22

gefunden:

Probe	Albit (mg)	Borat (mg)	gef. ppm Al	gef. ppm B	gef. ppm Na	gef. ppm Si
1	26,10	10,04	10,32	8,367	18,82	31,86
2	26,89	10,36	10,61	8,713	19,11	33,14
3	26,66	10,37	10,60	8,733	19,54	32,96

	wt% Al	wt% B	wt% Na	wt% Si
1	7,14	5,79	13,02	22,04
2	7,12	5,85	12,83	22,24
3	7,16	5,90	13,19	22,25

b) Messung Probe

Erwartungswerte:

Theoret. Formel	M	Th. wt% Al	Th. wt% B	Th. wt% Na	Th. wt% Si
$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ [B(OH) ₄] ₂	1055,98	15,55	1,56	16,56	16,18

Tabelle 3.18 (Fortsetzung): Ergebnisse der Elementaranalyse der Probe $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$

gefunden:

Probe	mg	gef. ppm Al	gef. ppm B	gef. ppm Na	gef. ppm Si
1	8,298	25,47	2,396	28,03	26,28
2	9,336	28,28	2,706	30,92	29,58
3	7,372	22,36	2,149	25,09	23,65

	wt% Al	wt% B	wt% Na	wt% Si
1	15,35	1,44	16,89	15,84
2	15,15	1,45	16,56	15,84
3	15,17	1,46	17,02	16,04

Zu Identifizierung wurde die Infrarotspektroskopie herangezogen (Abbildung 3.59). Zusätzlich zu der für die OH-Gruppe der $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ -Einheit charakteristischem Bande bei $3639,8 \text{ cm}^{-1}$, wurde eine breite Bande bei $3429,1 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die mit der Gegenwart adsorbierten, aber nicht eingelagerten Wassers korreliert. Dies entspricht auch dem Wasser-Verlust bei $95,9 \text{ °C}$ in den DTA/TG-Diagrammen (Abbildung 3.58). Die scharfe Bande bei $1461,0 \text{ cm}^{-1}$ deutet auf die Anwesenheit der B-O Banden in $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Einheiten hin. Die Si-O-Al-Schwingungen von Zeolithen zeigen sich mit scharfen Banden zwischen 750 und 400 cm^{-1} .

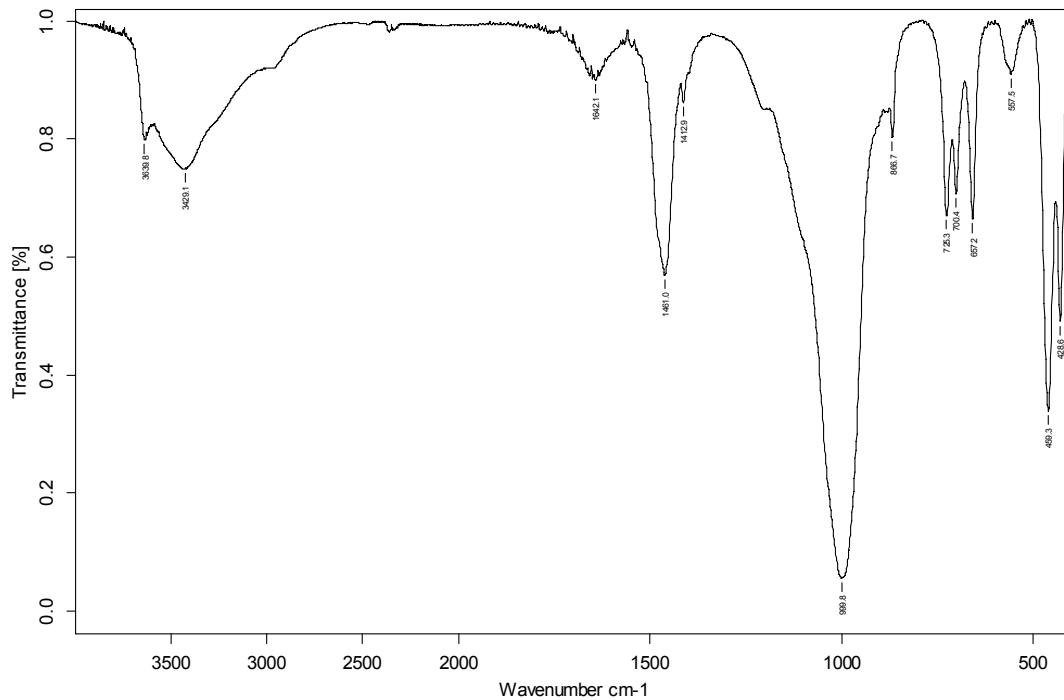


Abb. 3.59: IR-Spektrum von $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_2$

Die Bor-Einlagerung wurde auch anhand der B_K -Kante im EEL-Spektrum einer im Vakuum ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei 700°C (2,5 Stunden) calcinierten Probe nachgewiesen (Abbildung 3.60). Das abgebildete EEL-Spektrum ist in einem Energiebereich von 170 bis 240 eV aufgenommen worden. Es konnten keine Verunreinigungen durch andere Elemente (z. B. C_K -Kante bei 285 eV) detektiert werden.

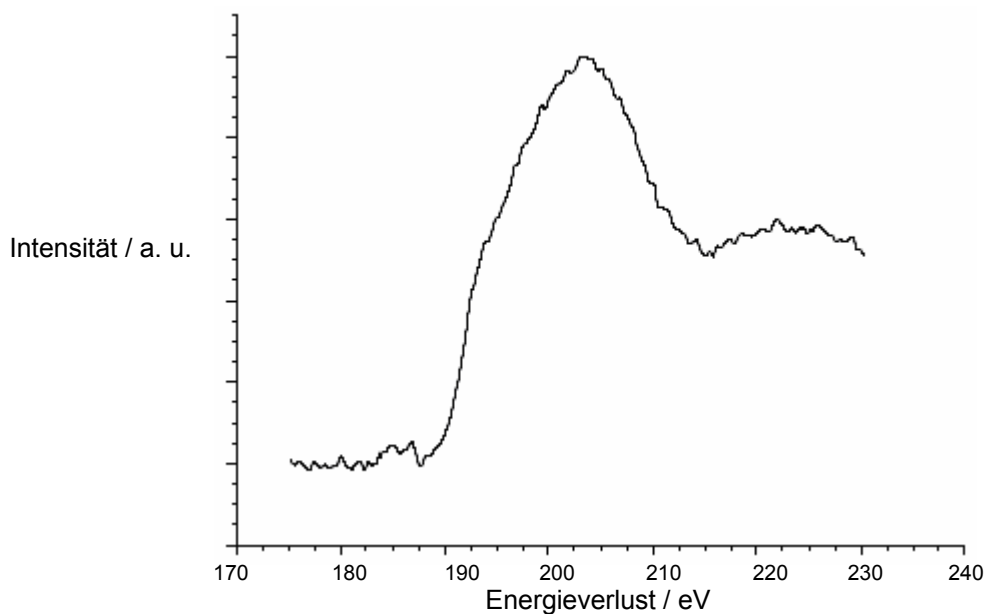


Abb. 3.60: Elektronenenergieverlustspektrum der B_K -Kante von calciniertem $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_2$. Der Untergrund wurde abgezogen, die Mehrfachstreuanteile entfernt und das Spektrum auf die B_K -Kante normiert.

Die einphasige Probe wurde unter Verwendung hochaufgelöster Röntgenpulverdiffraktometrie bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Das bei Raumtemperatur aufgenommenen Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 3.62 gezeigt.

Da Buhl et al. über Änderungen in Symmetrie von $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ bei niedrigen Temperaturen und Existenz einer orthorhombischen Tieftemperaturphase bei -3 °C und zwei Hochtemperaturphasen (HT1, 37 °C , kubisch und HT2, 197 °C , kubisch) berichtet haben [133, 134], wurden temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur, -173 und -223 °C aufgenommen (Abbildung 3.61). Die frühere wegen der Reduzierung der Symmetrie beobachtete Aufspaltung eines Reflexes bei ca. $42,7\text{ °}$ (2θ) erscheint nicht im Beugungsbild dieser Probe (Abbildung 3.62). Um auf eine mögliche Überstruktur zu prüfen, wurde ein Pulverdiffraktogramm Bestrahlung über 15 Stunden eines Guinier-Filmes bei -203 °C aufgenommen (Abbildung 3.63). Dabei konnten keine Überstrukturreflexe festgestellt werden. Dieser Vorgang führte zur Beibehaltung der kubischen Symmetrie.

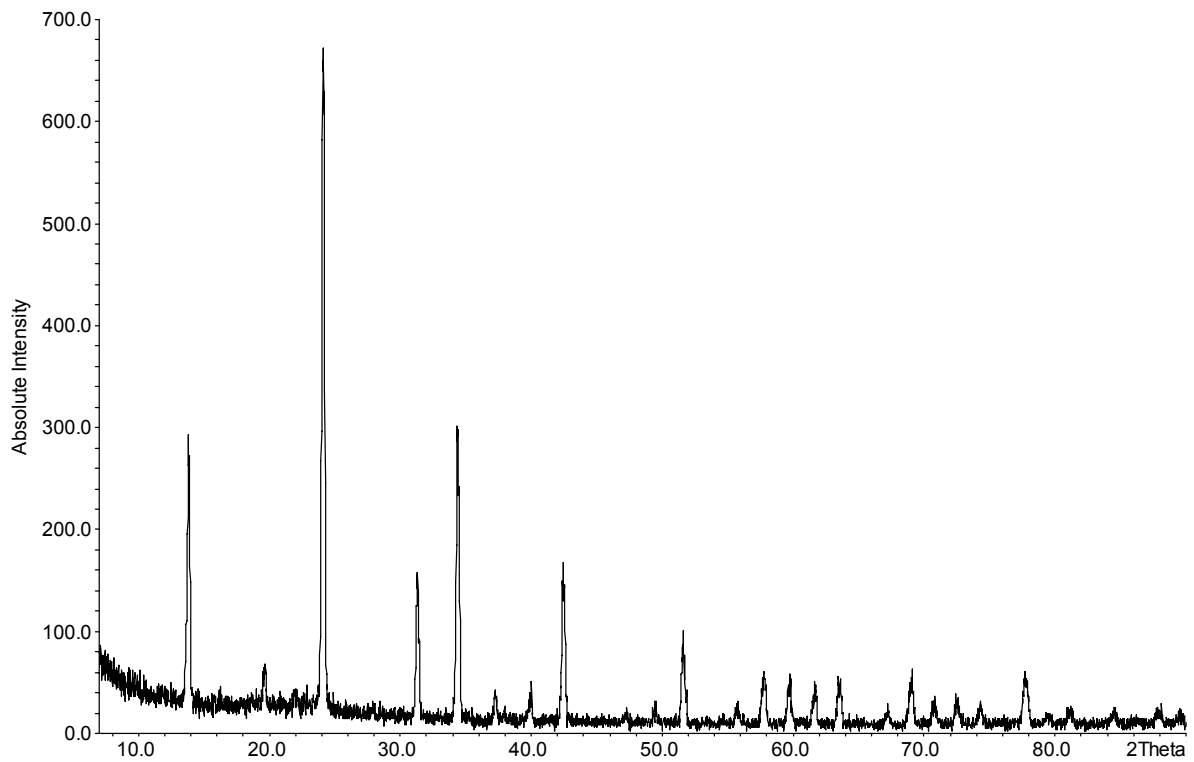
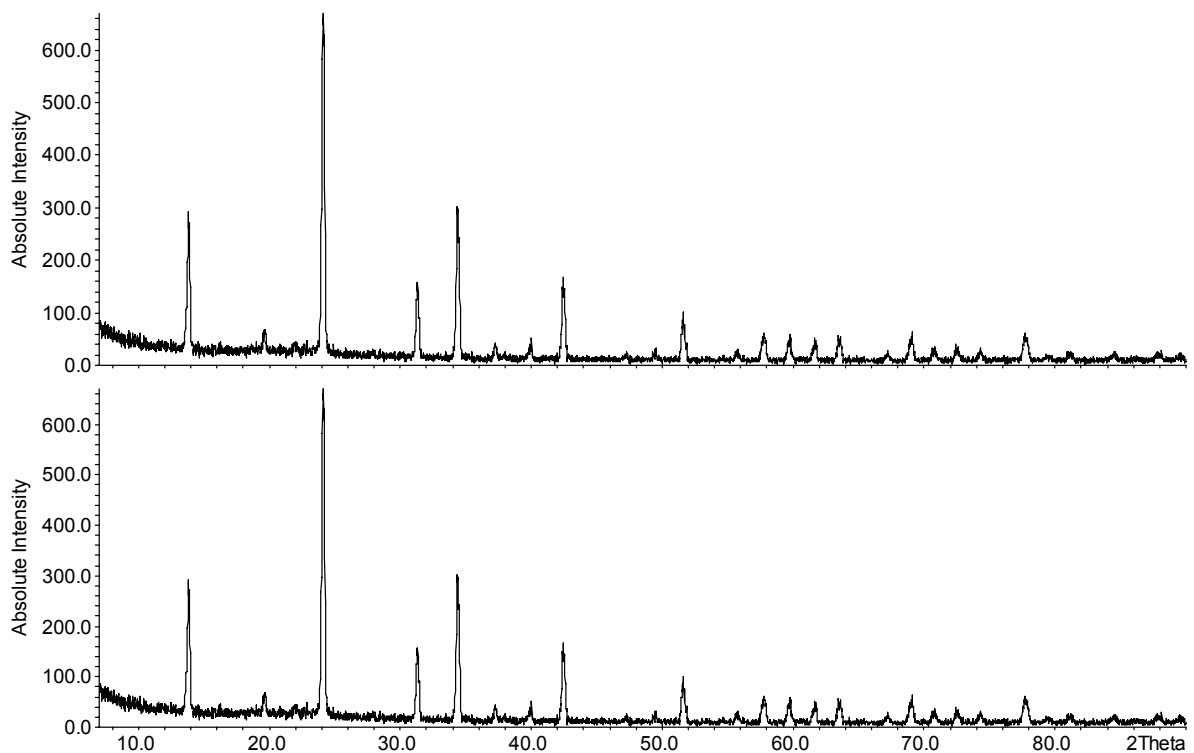


Abb. 3.61, oben: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_2$ bei Raumtemperatur; unten: Röntgenpulverdiffraktometrische Messungen von $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_2$ bei -223 und -173 °C (von unten)



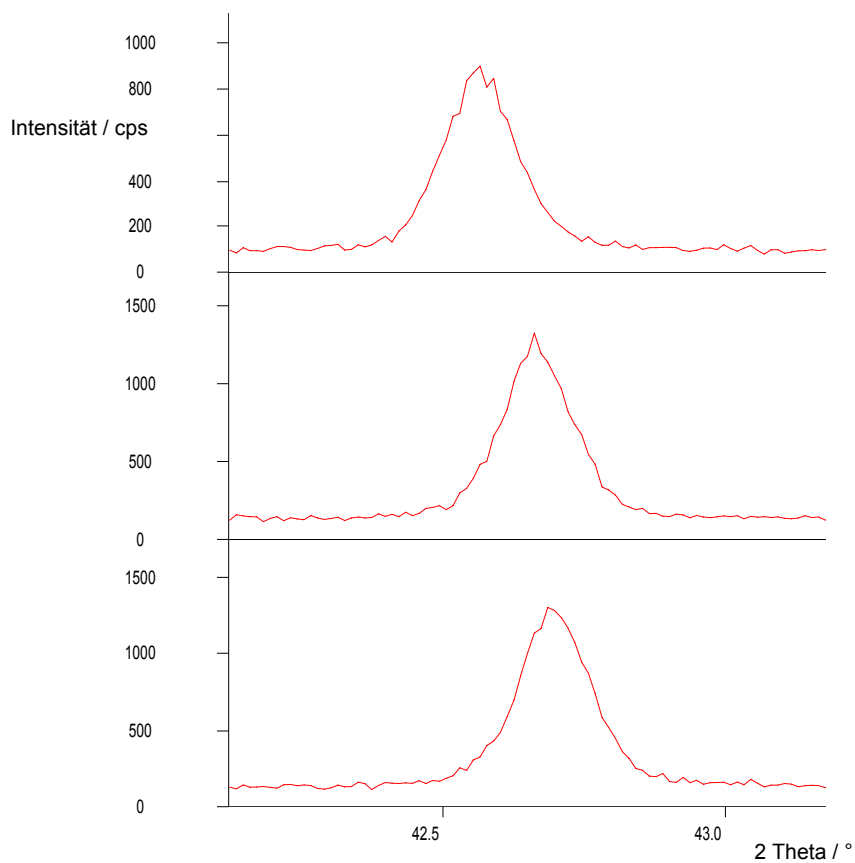


Abb. 3.62: Beobachteter Reflex von $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_2$ bei $42,7^\circ 2\theta$: keine sichtbare Aufspaltung des Reflexes wegen der Änderung in Symmetrie

Abb. 3.63: Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_2$ auf den Guinier-Film bei -203°C

3.5.4.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$

Diese Phase wurde mittels Rietveldverfeinerung strukturell charakterisiert. Ein bei -223 °C aufgenommenes hochaufgelöstes Beugungsbild von borhaltigem Sodalith wurde mit dem Programm GSAS in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ (Nr. 218) verfeinert. Die Ausgangsparameter wurden von den in der Literatur beschriebenen Strukturmodellen hergeleitet [130, 131]. Sowohl die Na- als auch die B-Atome sind auf vollständig besetzten, geordneten Positionen lokalisiert. Die Positionen der Gerüst-Atome unterscheiden sich von der früheren Arbeit nicht bedeutend, die verfeinerten Punktlagen für die Al, Si und Gerüst-O-Atome sind 6c, 6d und 24i.

Die Anteile Na^+ - bzw. $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ -Anionen befinden sich in den Zeolith-Hohlräumen: das Natrium-Kation besetzt eine Position auf der Raumdiagonale der kubischen Zelle (Punktlage 8e in $P\bar{4}3n$) nahe des β -Käfigs. Die tetraedrischen fehlgeordneten $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ -Anionen befinden sich in den Sechsringen der β -Käfigen. Jedes Bor-Atom ist in Zentrum der β -Käfige (Punktlage 2a) mit vier Sauerstoffatomen von OH^- -Gruppen umgeben. Die acht OH^- -Gruppen in der Elementarzelle sind auf die allgemeine 24-zählige Punktlage (24i) verteilt und deshalb ungeordnet. Die Summenformel, $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_2$ die aus den Verfeinerungsdaten resultiert, stimmt mit der durch die chemische Analyse ermittelten überein.

Die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Kurven ist sehr klein. Das Ergebnis der Verfeinerung ist in Abbildung 3.64 gezeigt. In Tabelle 3.19 sind die kristallographische Daten und Angaben der Verfeinerung der Struktur aufgelistet.

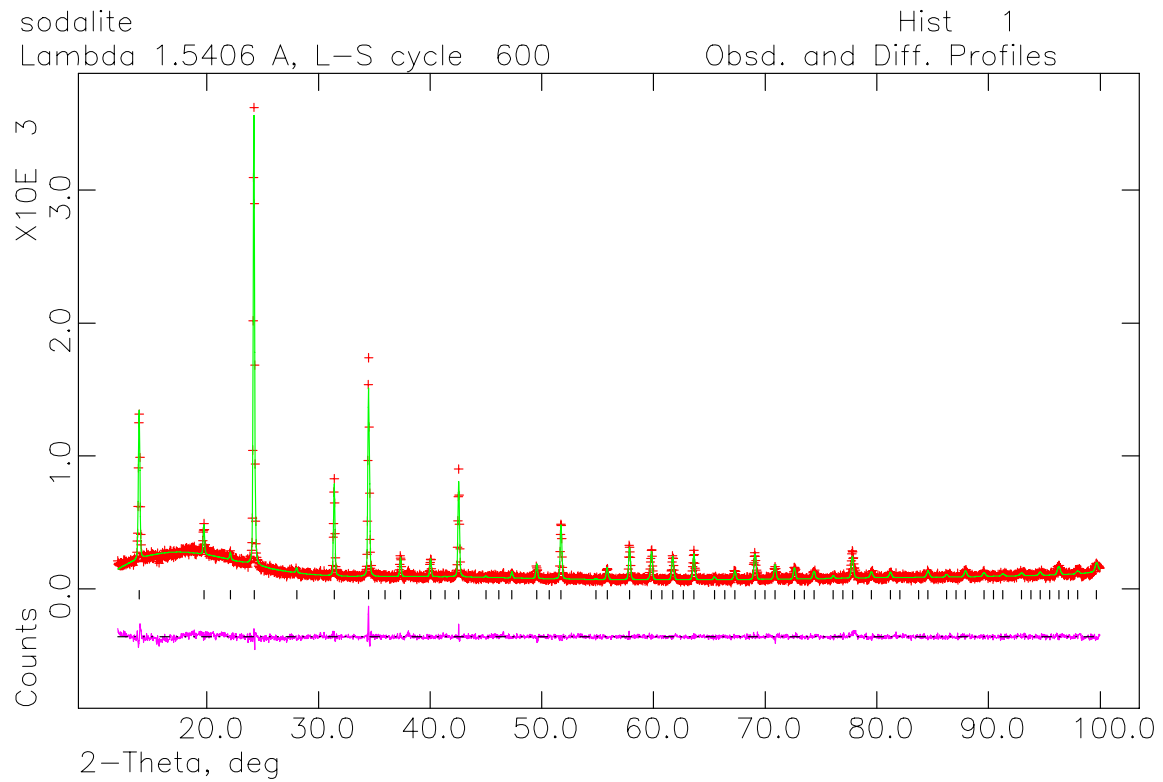


Abb. 3.64: Beobachtetes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$

Tab. 3.19: Kristallographische Daten von $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$

Molekulargewicht / g mol^{-1}	1055,98
Messtemperatur / $^{\circ}\text{C}$	-223
Wellenlänge / \AA	1,54056
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P\bar{4}3n$ (Nr. 218)
a / \AA	9,022(5)
V / 10^6\AA^3	731,970(2)
$D_{\text{ber.}}$ / gcm^{-3}	2,325
$D_{\text{pyk.}}$ / gcm^{-3} (25 $^{\circ}\text{C}$)	2,265
Diffraktometer	Huber Guinier System G644
Messbereich 2θ / $^{\circ}$	6-100
Verwendeter 2θ Bereich / $^{\circ}$	10-100
Anzahl der verfeinerten Untergrundparameter	19
R_{wp}	0,0946
R_{p}	0,0712
D_{Wd}	1,526
χ^2	1,395

Zwei Ausschnitte der Kristallstruktur zeigt Abbildung 3.65 (oben und unten). In Tabelle 3.20 sind die Punktlagen, Lageparameter und isotropen thermischen Auslenkungsparameter angegeben.

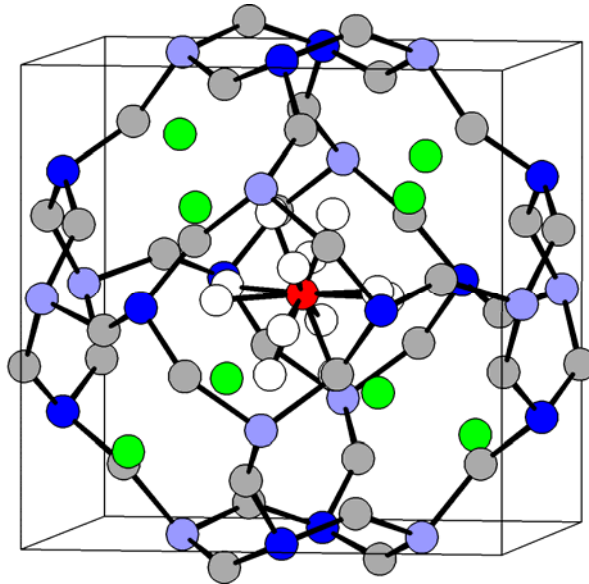


Abb. 3.65, oben und unten: Ansicht der Elementarzelle mit Sodalith-Käfig und fehlgeordnetem $[B(OH)_4]$: B rot, Si dunkelblau, Al hellblau, Na grün, O grau, OH weiß

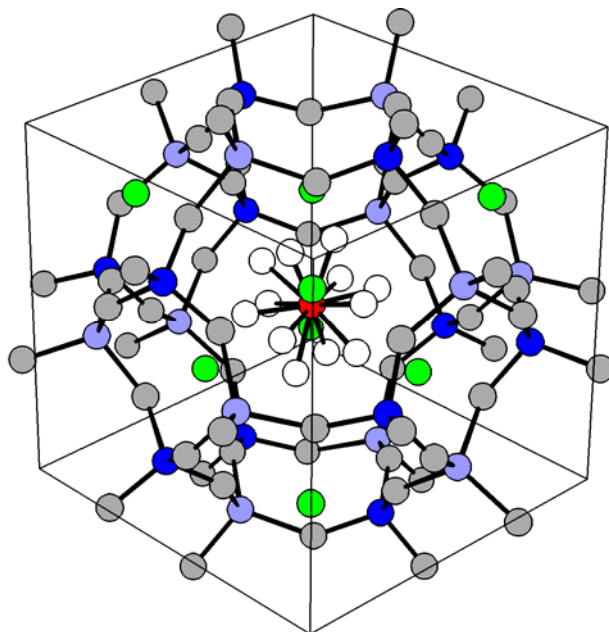


Abbildung 3.66 zeigt die Anordnungen der fehlgeordneten $[B(OH)_4]^-$ -Anionen

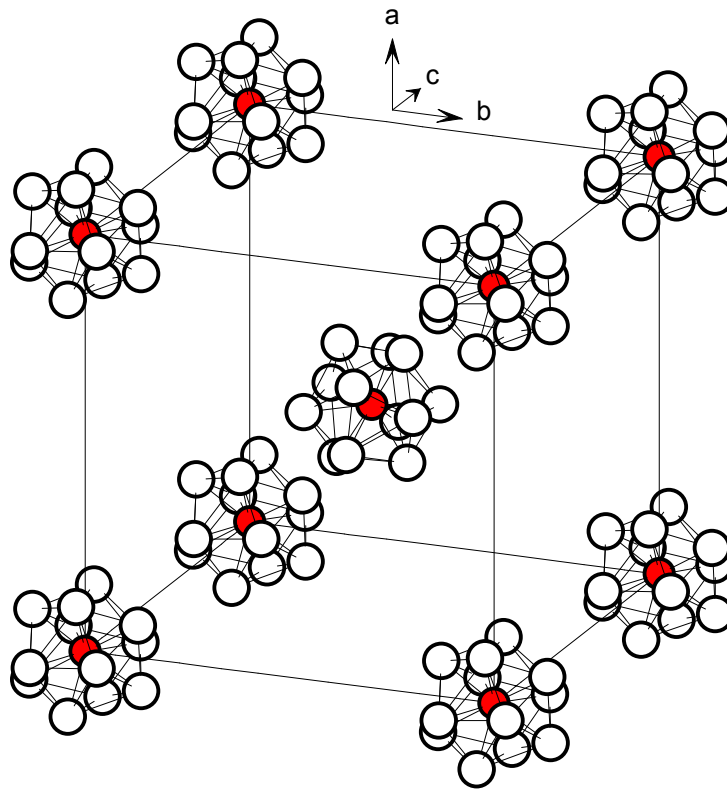


Abb. 3.66: Fehlordnung der tetraedrischen $[B(OH)_4]^-$ -Anionen im β -Käfig des Sodaliths (B rot, OH weiß)

Tabelle 3.20: Punktlagen, Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter von $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ auf Basis der Röntgenpulverdaten. Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle.

Atom	Punktlage	x/a	y/b	z/c	Uiso/Å ²
Al	6c	0,25	0,5	0	0,0041(9)
Si	6d	0,25	0	0,5	0,0032(8)
O1	24i	0,1390(5)	0,4487(4)	0,1499(5)	0,033(1)
Na	8e	0,1931(3)	0,1931(3)	0,1931(3)	0,075(2)
B	2a	0	0	0	0,10(4)
O21	24i	-0,0094(9)	0,0798(7)	0,1344(7)	0,0024(0)
O22	24i	0,3700(7)	-0,4137(3)	0,5695(0)	0,0485(0)
O23	24i	-0,1734(3)	0,0602(5)	0,0107(5)	0,0018(0)
O24	24i	-0,0144(1)	-0,1663(3)	0,0379(3)	0,0430(0)

Ausgewählte Abstände und Winkel zeigt Tabelle 3.21. Die B-O-Bindungslänge von 1,468(1) Å ist vergleichbar mit dem im reinen Festkörper $\text{NaB}(\text{OH})_4$ vorliegenden Abstand von 1,472 Å [136].

Tabelle 3.21: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$. Die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle.

Abstände			
Si-O1	1,613 (5)	Si-Na	3,310 (1)
Al-O1	1,744 (5)	Al-Na	3,310 (1)
Na-O1	3,027 (3)	B-Na	3,020 (5)
Na-O21	2,161 (4)	B-O21	1,468 (1)
Na-O22	2,623 (4)	B-O22	1,468 (1)
Na-O23	2,824 (4)	B-O23	1,468 (1)
Na-O24	2,181 (4)	B-O24	1,468 (1)
Winkel			
O1-Si-O1	108,33 (1)	O21-B-O22	109,5 (5)
O1-Al-O1	109,27 (1)		
Si-O1-Al	143,36 (1)		

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten kristalline und amorphe Alumosilikate erhalten werden, die umfangreichen Charakterisierungsversuchen unterworfen wurden.

Die kristallinen Verbindungen wurden röntgenpulverdiffraktometrisch analysiert. Im Fall der neuen Phase $\text{NH}_4\text{-P}$ erfolgte darüber hinaus eine Strukturbestimmung der Tieftemperaturphase und Rietveldanalyse auf Basis von Synchrotrondaten. Zusätzlich wurden diffraktometrische Untersuchungen unter Variation der Messtemperatur zwischen -173 und 100 °C durchgeführt. Da diese Verbindung ab 80 °C einen Phasenübergang durchläuft und oberhalb 100 °C in einer anderen Kristallstruktur vorliegt, wurde eine Strukturbestimmung und Verfeinerung auf Basis von Labor- bzw. Synchrotrondaten für die Hochtemperaturphase ebenfalls vorgenommen.

Thermogravimetrische und differenzthermoanalytische Untersuchungen erfolgten simultan im Argonstrom zwischen Raumtemperatur und 1400 °C. Im Fall von $\text{NH}_4\text{-P}$ erfolgte gleichzeitige Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte H_2O und NH_3 mittels der Massenspektroskopie. Zur qualitativen Analysen der kristallinen wie amorphisierten Phasen wurde die Infrarotspektroskopie herangezogen. Die Richtigkeit der Strukturen sowie „Fingerprint“ dieser Phasen konnten durch diese Methode bestätigt werden. Die neuen kristallinen und amorphen Verbindungen wurden zusätzlich mittels ^{27}Al - und ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

Als Vertreter der mikroporösen Alumosilikate ohne Translationssymmetrie mit Zeolith-Struktur und Gismondin-Gerüst wurde Na-P synthetisiert und amorphisiert. Die amorphe Phase dieses Systems konnte umfassend charakterisiert werden. Es wurden die Röntgenpulverdiffraktogramme, Infrarotspektren und DTA/TG-Diagramme verglichen und Dehydratisierungs-Rehydratisierungsprozesse diskutiert. Die Diagramme zeigen deutliche Unterschiede zwischen Na-P und der dehydratisierten porösen Phasen, die nach Erhitzen im Vakuum erhalten wurden. Alle genannten Messungen wurden auch für die Proben, die nach Dehydratisierung

unter definierten Wasser-Atmosphären aufbewahrt wurden, durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Amorphisierung von Na-P bis 300 °C reversibel verläuft. Erhitzen auf mehr als 300 °C unter vollständiger Dehydratisierung erwies sich hingegen als ein nicht reversibler Prozess. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das Gismondin-Gerüst bei Temperaturen oberhalb 300 °C wegen Verlust sämtlichen Kristallwassers nicht reversibel zusammenbricht.

Alle Versuche zu Synthese von borhaltigen Na-P-Zeolithen nach klassischen Synthesemethoden ergaben Sodalith mit $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ in β -Käfigen. Aus diesem Grund wurde der Versuch eines direkten Einbaus von Boratomen in Na-Form des Gismondin-Gerüsts nicht weiterverfolgt. Der Ionenaustausch der Natrium-Ionen durch Ammonium-Ionen und die postsynthetische Borierung mit NH_4BF_4 waren die richtungsweisende Perspektiven, röntgenamorphe Bor-Zeolithe und/oder Metallionenfreie poröse Alumosilikate zu erhalten.

Als Nebenergebnis des Versuchs zur Synthese borhaltiger Na-P-Zeolithe wurde das System Sodalith mit $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ in β -Käfigen röntgenographisch untersucht. Die Struktur konnte mittels Pulverdaten bestätigt werden. Die Verbindung wurde mittels Röntgenbeugung am Pulver, Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), Infrarotspektroskopie, Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie untersucht. Die Zusammensetzung des Systems wurde durch die ICP-OES als $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}][\text{B}(\text{OH})_4]_2$ ermittelt, die in Übereinstimmung mit kristallographischen Ergebnissen steht. Die Untersuchungen zeigten, dass die Verbindung mit der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ (Nr. 218) mit $a: 9,022(5) \text{ \AA}$ kristallisiert. Die Lageparameter wurden für die Gerüst-Atome Al, Si und O sowie für das Kation Na^+ und $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ -Anteile verfeinert.

Tiefentemperaturröntgenographie bei -173, -203 und -223 °C zeigten weder Strukturänderung noch -wie vorher berichtet- Symmetriereduzierung von kubisch zu tetragonal.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit dem Austausch von Natrium- durch Ammonium-Ionen, wobei im Zuge der Amorphisierung ein Verlust von H_2O und NH_3 auftritt. Durch diesen Prozess erhält man eine mikroporöse, röntgenamorphe H-Form eines P-Zeolithen. Da die Berechnungen der Schwingungs- und

Relaxationsdynamik in Zeolithen die Abwesenheit von Metallionen voraussetzen, wurden solche Produkte in theoretischen Forschungen bevorzugt und benutzt.

Na-P wurde mit $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ in verschiedenen Mischungsverhältnissen umgesetzt. Es resultierten Produkte mit verschiedenen NH_4^+ -Gehalt. Der Gehalt an NH_4^+ wurde nasschemisch durch Titration bestimmt. Der Wassergehalt ließ sich durch Zersetzung und Adsorption an Molekularsieb und Gravimetrie ermitteln. Proben der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_{3,8}(\text{Na})_{4,2}\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 15,2 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{NH}_4/\text{Na-P}$: mit $47,5 \pm 0,2 \%$ NH_4^+ - Gehalt) und $(\text{NH}_4)_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{NH}_4\text{-P}$: mehr als 99% NH_4^+ -Gehalt) wurden ausgewählt, untersucht und amorphisiert.

$\text{NH}_4/\text{Na-P}$ und $\text{NH}_4\text{-P}$ wurden mittels Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie, Festkörper-NMR, Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie untersucht. Daneben kam die ICP-OES zur Analyse von $\text{NH}_4\text{-P}$ zum Einsatz.

$\text{NH}_4\text{-P}$, eine neue und bislang nicht beschriebene Verbindung mit Gismondin-Gerüst, konnte mittels Rietveldverfeinerung strukturell charakterisiert werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$. Die Struktur ist isotyp mit der von Na-P. Die Elementarzelle enthält acht Ammoniumionen und acht Wassermoleküle. Atomlagen für die Gerüst-Atome bzw. Außergerüst-Anteile (N von NH_4^+ und O von H_2O) wurden verfeinert. Verfeinerung auf Basis von Synchrotrondaten lieferte vergleichbare Ergebnisse.

$\text{NH}_4\text{-P}$ wurde durch Dehydratisierung und Deammonisierung beim Erhitzen im Vakuum amorphisiert. Festkörper-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie wurden für das kristalline bzw. amorphe System durchgeführt und diskutiert. Es wurde Folgendes beobachtet: Eine röntgenamorphe Phase wurde bei 400 °C erhalten, die keine Teilkristallinität zeigt. Nach Behandlung im Exsikkator unter definierter Wasser-Atmosphäre wurde keine Rekristallisierung festgestellt. Das bedeutet, dass der Amorphisierungsprozess wegen NH_3 -Abspaltung irreversibel verläuft.

Das IR-Spektrum der kristallinen $\text{NH}_4\text{-P}$ -Phase zeigt O-H- und N-H-Schwingungen und ebenso Strukturschwingungen eines Zeolithen. Das IR-Spektrum von amorphen H-P zeigt hingegen keine der genannten Schwingungen.

Die thermische Analyse beider Phasen bekräftigt die bisherigen Ergebnisse: kristallines $\text{NH}_4\text{-P}$ spaltet in mehreren Stufen Anteile ab. Das amorphe H-P zeigt keinen stufenweisen Massenverlust.

Mittels der Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde die Tetraederstruktur für ^{27}Al und ^{29}Si Kerne in kristallinem $\text{NH}_4\text{-P}$ bestätigt. Die Amorphisierung hat einen Koordinationsanstieg der Al-Kerne auf sechs zur Folge, was die Dealuminierung des Gerüsts bestätigt. Dieser Effekt läuft parallel von der im Zuge der Amorphisierung zu erwartenden Aufspaltung des Siliciumsignals in dem kristallinen $\text{NH}_4\text{-P}$.

ICP-OES-Untersuchungen der kristallinen Phase führten zu den gleichen Ergebnissen, wie sie durch die kristallographischen Strukturverfeinerungen erhalten wurden.

Die Hochtemperaturphase von $\text{NH}_4\text{-P}$, welche oberhalb 100 °C vorliegt, konnte ebenso mittels Rietveldverfeinerung strukturell charakterisiert werden. Die Verbindung kristallisiert ebenfalls im monoklinen System, Raumgruppe $C2/c$. Die Verfeinerung auf Basis von Synchrotrondaten liefert vergleichbare Ergebnisse. Anhand der kristallographischen Ergebnisse wurde eine Summenformel von $(\text{NH}_4)_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ für diese Phase angenommen, welche durch die Ergebnisse der DTA/TG in Verbindung mit der Massenspektroskopie gestützt wird. Das DTA/TG-Diagramm von $\text{NH}_4\text{-P}$ zeigt die Abspaltung von etwa der Hälfte des H_2O - bzw. NH_3 -Gehaltes der Verbindung ab 100 bis 240 °C . Die Verbindung behält die Kristallstruktur bis 240 °C bei.

Die zweiphasige Probe $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ mit ca. $47,5\%$ NH_4^+ konnte ebenso mittels Rietveldverfeinerung strukturell charakterisiert werden. Die zwei monoklinen Phasen, die in diesem Produkt koexistieren, zeigen nicht signifikante Unterschiede in den Gitterkonstanten im Vergleich zu dem reinen $\text{NH}_4\text{-}$ oder Na-P . $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ konnte durch Dehydratisierung und Deammonisierung beim Erhitzen im Vakuum amorphisiert werden. Festkörper NMR, IR-Spektroskopie, Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie wurden für das kristalline bzw. amorphe System durchgeführt und diskutiert. Daraus konnten folgende Rückschlüsse gezogen werden: Eine röntgenamorphe Phase wurde bei 400 °C erhalten, die keine Teilkristallinität zeigt. Das IR-Spektrum der kristallinen $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ -Phase zeigt O-H- und N-H-Schwingungen und ebenso Strukturschwingungen eines Zeolithen. Das IR-Spektrum

von amorphen Na/H-P zeigt hingegen keine der genannten Schwingungen. Die thermische Analyse beider Phasen bekräftigt die bisherigen Ergebnisse: kristallines $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ spaltet in mehreren Stufen Anteile ab. Das amorphe Na/H-P zeigt keinen stufenweisen Massenverlust. Mittels der Festkörper NMR wurde die Tetraederstruktur für ^{27}Al und ^{29}Si Kerne in kristallinem $\text{NH}_4/\text{Na-P}$ bestätigt. Die Amorphisierung hat einen Koordinationsanstieg der Al-Kerne auf sechs zur Folge, was die Dealuminierung des Gerüsts bestätigt. Dieser Effekt läuft parallel von der im Zuge der Amorphisierung zu erwartenden Aufspaltung des Siliciumsignals in dem kristallinen $\text{NH}_4/\text{Na-P}$.

Der früher als $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 18,9 \text{ H}_2\text{O}$ beschriebene Zeolith (Ca-P) wurde im Rahmen dieser Arbeit nach gleichem Vorgehen hergestellt. Die Synthese erfolgte durch Ionenaustausch, wobei Na^+ -Ionen durch Ca^{2+} Ionen ersetzt wurden. Das Produkt wurde nach Identifizierung und Charakterisierung durch Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie, Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie durch Erhitzen im Vakuum amorphisiert. Daraus ließen sich folgende Informationen erhalten: Ca-P im Vergleich mit Na-P oder $\text{NH}_4\text{-P}$ wurde bei höheren Temperaturen amorphisiert. Zwischen 650 - 700 °C bricht das Zeolith-Gerüst von Ca-P zusammen. Die IR-Spektren und die Pulverdiffraktogramme der amorphen Phase bestätigen den Zusammenbruch der Kristallstruktur des Zeolithen. Die Amorphisierung verläuft nicht reversibel. Bei der Amorphisierung durch Erhitzen auf 650 °C verliert Ca-P Kristallwassers (DTA/TG-Diagramme zeigen keinen Massenverlust nach 550 °C) und die Gerüststruktur bricht zusammen. Der Prozess ist nicht reversibel. Für die Ca-Kante in der kristallinen und der amorphen Ca-P konnten XAS-Messungen durchgeführt werden. Die Auswertung der erhaltenen XAS-Kurven zeigt, dass die Ca^{2+} -Kationen in beiden Phasen ähnliche Positionen aufweisen, d. h., Erhitzen bis ca. 700 °C im Vakuum führt zu einer röntgenamorphen Phase des Ca-P, die trotz Verlust sämtlichen Kristallwassers ihre Porosität beibehält. Der Vergleich der Dichte des amorphen bzw. des kristallinen Ca-P von 2,24 bzw. 2,15 gcm^{-3} unterstreicht, dass sich nach Amorphisierung bis 700 °C keine dichte Phase (wie z. B. bei Anorthit mit Dichte 2,6-2,7 gcm^{-3}) gebildet hat.

Die literaturbekannten Synthesen von borhaltigen Y, Beta bzw. ZSM-5 Zeolithen konnten im Rahmen dieser Arbeit problemlos nachvollzogen werden.

Da keine amorphen Verbindungen in den genannten Systemen bekannt sind, wurden verschiedene Amorphisierungswege erproben. Die normale und klassische Methode zu Amorphisierung durch Erhitzen im Vakuum ergab kein röntgenamorphes Produkt, da die genannten Zeolithe nicht flexible und hitzeempfindliche Strukturen wie ein P-Gerüst haben. Obwohl im Fall des Zeolith Y eine Verminderung in der Kristallinität wegen Einbau von Bor beobachtet wurde, konnte eine total amorphe Phase durch Borierung nicht erhalten werden. Die erhaltenen Sodalithe mit tetraedrischen $[B(OH)_4]^-$ Anteilen in β -Käfigen konnten ebenfalls nicht amorphisiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden außerdem verschiedene Versuche zum Einbau von Bor in das P-Gerüst der NH_4 -P Form durchgeführt. Verschiedene neue synthetische Ansätze zum Einbau von Bor in alumosilicatische Gerüste (Gismondin-Gerüst und oder ebenso in andere Systeme) sowie Untersuchungen der Symmetrieänderungen der kristallinen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur können als zukünftige Forschungsschwerpunkte beschrieben werden. Dabei ist insbesondere die Frage zu beantworten, ob und inwieweit sich eine Substitution in Alumosilicatgerüsten durch B-Atome auf die Struktur und Kristallinität auswirken kann. Vorläufige Untersuchungen zeigen, dass durch postsynthetische Behandlung mit NH_4BF_4 das Gerüst der P-Zeolithe verändert werden kann. Der Nachweis des Einbaus von Bor-Atomen sowie deren Quantifizierung wird ebenso wie weitere Versuche zur Identifizierung und Charakterisierung der erhaltenen Produkte Gegenstand weiterführende Untersuchungen sein. Es bleibt zu klären, ob NH_4 -P durch Behandlung mit höheren Konzentrationen an BF_4^- bzw. durch längere Reaktionszeiten vollständig amorphisiert werden kann und was dabei entsteht.

5 Literaturverzeichnis

- [1] **Puppe, L.**; *Chemie in unserer Zeit*, 20. Jahrg. 4 (1986) 117
- [2] **Falbe, J., Regitz, M. [Hrsg.]**; *Römpf Chemie Lexikon: Zeolithe*, 9. Auflage, Band 6, Georg-Thieme, Stuttgart (1992) 5119
- [3] **Taylor, W. H.**; *Z. Kristallogr.*, 74 (1930) 1
- [4] **Hey, M. H.**; *Mineral. Mag.*, 22 (1930) 422
- [5] **Meier, W. M.**; *Natural Zeolites, Occurance, Properties, Use*, **Sand, L. B., Mumpton, F. A. (Eds.)**, Pergamon Press, Oxford, (1978) 99
- [6] **Passaglia, E., Sheppard, R. A.**; *The Crystal Chemistry of Zeolites*, **Bish, D. L., Ming, D. W. (Eds.)**, *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington D. C. 45 (2001) 69
- [7] **Barrer, R. M.**; *Zeolithes and clay minerals as Sorbents and molecular sieves*, Academic Press, London; 1978
- [8] **Riedel, E.**; *Anorganische Chemie*, W de Gruyter, Berlin (2004)
- [9] **Cotton F. A., Wilkinson G., Gaus, P. L.**; *Grundlagen der Anorganische Chemie*, VCH, Weinheim, 1990
- [10] **Townsend, R. P., Cocker, E. N.**; *Ion exchange in Zeolites, Introduction to Zeolite Science and Practice* (Studies in surface science and catalysis, 2nd Edition) 137, (2001) 467
- [11] **Baerlocher, Ch., Meier, W. M., Olson, D. H.**; *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5. Revised Edition, Elsevier, Amsterdam (2001) 5
- [12] **Bergk, K. H., Porsch, M. Y., Wolf, F.**; *Chem. Tech (Leipzig)*, 37 (6), (1985) 253 und 425
- [13] **Coombs, D. S., Alberti, A., Armbruster, Th., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J. D., Liebau, F., Mandarino, J. A., Minato, H., Nickel, E. H., Passaglia, E., Peacor, D. R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R. A., Tillmanns, E., Vezzalini, G.**; *Eur. J. Mineral.*, 10 (1998) 1037
- [14] **Jacobs, P. A., Jaeger, N. I., Jiru, P., Kazansky, V. B., Schulz-Ekloff, G. (Eds.)**; *Structure and Reactivity of modified Zeolites: Proceedings of an international Conference*, Elsevier, Amsterdam 18 (1984)
- [15] **Falbe, J., Regitz, M. [hrsg.]**; *Römpf Chemie Lexikon: Ionenaustauscher*, 9. Auflage, Band 3, Georg-Thieme, Stuttgart, (1990) 2026

- [16] **Jacobs, P. A., Jaeger, N. I., Jiru, P., Schulz-Ekloff, G. I. (Eds.);** *Metal Microstructures in Zeolites: preparation, properties, applications*, Proceedings of a Workshop (Studies in Surface Science and Catalysis (12) Elsevier, Amsterdam (1982)1
- [17] **Ward, J. W.;** *Zeolite Chemistry and Catalysis*, in ACS Monograph 171, (Ed. **Rabo, J. A.**); American Chemical Society, Washington, D. C. (1976) 118
- [18] **Venuto, P. B., Habib, E. T.;** *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York (1979)
- [19] **Alberti, A., Vezzalini, G.;** *Acta Crystallogr. B* 35 (1979) 2866
- [20] **Artioli, G.;** *Am. Mineral.* 77 (1992) 189
- [21] **Artioli, G., Marchi, M.;** *Powder Diffraction*, 14 (1999) 190
- [22] **McCusker, L. B., Baerlocher, Ch., Nawaz, R.;** *Z. Kristallogr.* 171 (1985) 281
- [23] **Håkansson, U., Fälth, L., Hansen, S.;** *Acta Crystallogr. C* 46 (1990) 1363
- [24] **Albert, B. R., Cheetham, A. K., Stuart, J. A., Adams, C. J.;** *Microporous and Mesoporous Materials* 21 (1998) 133
- [25] **Baerlocher, Ch., Meier, W. M.;** *Z. Kristallogr.*, 135 (1972) 339
- [26] **Hansen, S., Håkansson, U., Fälth, L.;** *Acta Crystallogr. C* 46, (1990) 1361
- [27] **Ghobarkar, H., Schaef, O.;** *Mater. Res. Bull.*, 34 (1999) 517
- [28] **Helliwell, M., Kaucic, V., Cheetham, G. M. T., Harding, M. M., Kariuki, B., M., Rizkallah, P., J.;** *Acta Crystallogr.*, B 49 (1993) 413
- [29] **Feng, P.Y., Bu, X. H., Stucky, G. D.;** *Nature*, 338 (1997) 735
- [30] **Pluth, J. J., Smith, J. V., Bennet, J. M.;** *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 1692
- [31] **Cowley, A. R., Chippindale, A. M.;** *Chem. Commun.*, (1996) 673
- [32] **Feng, P. Y., Bu, X. H., Gier, T. E. Stucky, G. D.;** *Microporous and Mesoporous Materials*, 23 (1998) 221
- [33] **Yuan, H. M., Chen, J. S., Zhu, G. S., Li, J. Y., Yu, J. H., Yang, G. D., Xu, R. R.;** *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 1476
- [34] **Schropfer, L., Joswig, W.;** *Eur. J. Mineral.*, 9 (1997) 53
- [35] **Cho, H. H., Kim, S. H., Kim, Y. G., Kim, Y. C., Koller, H., Camblor, M. A., Hong, S. B.;** *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2292
- [36] **Chippindale, A. M., Cowley, A. R., Peacock, K. J.;** *Microporous and Mesoporous Materials*, 24 (1998) 133

- [37] **Kniep, R., Schäfer, G., Engelhardt, H., Boy, I.**; *Angew. Chem.*, 111 (1999) 3858; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (1999) 3642
- [38] **Baerlocher, Ch., Meier, W. M.**; *Helv. Chim. Acta.*, 53 (1970) 1285
- [39] **Flanigen, E. M., Lok, B. M., Patton, R. L. Wilson, S. T.**; *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 1351
- [40] **Breck, D. W., Eversole, W. G., Milton R. M.**; *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2338
- [41] **Flanigen, E. M., Khatami, H., Szymanski, H. A.**; *Adv. Chem. Ser.*, 101 (1971) 201
- [42] **Baerlocher, Ch., Meier, W. M.**; *Z. Kristallogr.*, 135 (1972) 339
- [43] **Fischer, K., Schramm, V.**; *Adv. Chem. Ser.* 101 (1971) 250
- [44] **Artioli, G., Rinaldi, R., Kvick, A., SMITH, J. V.**; *Zeolites*, 6 (1986) 361
- [45] **Albert, B. R., Cheetham, A. K., Adams, Ch. J.**; *Microporous and Mesoporous Materials*, 21 (1998) 127
- [46] **Rüscher, C. H., Tobschall, E., Heitjans. P.**; In „*Applied Mineralogy*“ **Rammlmair, D. (Ed.)**, Vol. 1 (2000) 221
- [47] **Ovidko, I. A., Reizis, A. B.**; *J. Phys. Section D: Appl. Phys.*, 32 (1999) 2833
- [48] **Johnson, W. L.**; *Mater. Sci. Eng.*, 97 (1988) 1
- [49] **Schultz, L.**; *Mater. Sci. Eng.*, 97 (1988) 15
- [50] **Ponyatovsky, E. G., Barkalov, O. I.**; *Mater. Sci. Rep.*, 8 (1992) 147
- [51] **Lee, Y., Hriljac, J. A., Vogt, T., Parise, J. B., Edmondson, M. J., Anderson, P. A., Corbin, D. R., Nagai, T.**; *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 8418
- [52] **Inoue, A.; Hashimoto K. (Eds.)**; *Amorphous and Nano-Chrystalline Materials, Preparation, Properties and applications*, Advances in Materials Research, Vol. 3, Springer, Berlin, 2001
- [53] **Klug, H. Ph., Leroy, E. A.**; *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd edition, Wiley-Interscience, 1974
- [54] **Tielen, M., Geelen M., Jacobs P. A.**; *Acta Phys. Chem.*, 31 (1985) 1
- [55] **Taramasso, M., Perego, G., Notari, B.**; *Proceedings of 5th International Zeolite Conference*, **Rees, L. V. C. (Ed.)**, Heyden, London (1980) 40
- [56] **Han, S., Schmitt, K. D., Schramm, S. E., Reischman, P. T., Shihabi, D. S., Chang, C. D.**; *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 4118

- [57] **Jacobs, P. A., van Santen, R. A. (Eds.);** *Zeolites: Facts, Figures, Future (Studies in Surface Science and Catalysis)*, Elsevier, Amsterdam 49 A (1989) 169
- [58] **McCusker, L. B.;** *Acta Crystallogr. A* 47 (1991) 297
- [59] **Smith, J. V.;** *Chem. Rev.* 88 (1988) 149
- [60] **Fyfe, C. A., Feng, Y., Grondy, H., Kokotailo, G. T., Gies, H.;** *Chem. Rev.* 91 (1991) 1525
- [61] **Fyfe, C. A., Thomas, J. M., Klinowski, J., Gobbi, G. C., Ramadas, S., Anderson, M. W.;** *Angew. Chem., Int. Ed.*, 22 (1983) 259
- [62] **Milton, R. M.;** In *Zeolite Synthesis; Ocelli, M. L., Robson, H. E. (Eds.)*, ACS Symposium Series 398; American Chemical Society, Washington, D.C. (1989) 1
- [63] **Schlenk, W., Tahl, H.;** *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46 (1913) 2840
- [64] **Rauscher, K., Voigt, J., Wilke, I., Wilke, K. -Th.;** *Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis*, Verlag Harri Deutsch, 11. Auflage, 2004
- [65] **Urland W.;** *Diplomarbeit* Justus-Liebig-Universität Gießen (1968)
- [66] **Skoog, D. A., Leary, J. J. (Hrsg.);** *Instrumentelle Analytik, Grundlagen, Geräte, Anwendungen*, Springer, Heidelberg (1996)
- [67] **Nölte, J.;** *ICP-Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*, Wiley-VCH, Weinheim (2002)
- [68] **Marquardt, D.;** *Laborpraxis: Spektroskopie und Photometrie*, Mai 2004, 90
- [69] **Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B.;** *Spektroskopische Methoden in der organische Chemie*, Thieme, Stuttgart (1984)
- [70] **Lippmaa, E., Mägi, M., Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A. -R.;** *J. Amer. Chem. Soc.* 102 (1980) 4889
- [71] **Kirkpatrick, R. J.;** *MAS NMR Spectroscopy of Minerals and Glasses, Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*, Reviews in Mineralogy, **Hawthorne, F. C. (Ed.)** 18 (1988) 341
- [72] **Egerton, R. F.;** *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York, Second Edition, 1996
- [73] **Ahn, C. C. [Ed.];** *Transmission Electron Energy Loss Spectroscopy in Materials Science and The EELS Atlas*, Wiley-VCH, Weinheim, Second Edition, 2004
- [74] **Falbe, J., Regitz, M. [Hrsg.];** *Römpch Chemie Lexikon*, 9. Auflage, Band 5, Georg-Thieme, Stuttgart (1992) 3906
- [75] **Stöhr, J.;** *NEXAFS Spectroscopy*, volume 25 of Springer Series in Surface Science, Springer (1996)

- [76] **West, A. R.**; *Einführung in die Festkörperchemie*, VCH Weinheim (1988)
- [77] **Wölfel, E. R.**; *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*, Vieweg & Sohn, Braunschweig (1987)
- [78] **Massa, W.**; *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1996)
- [79] **Bish, D. L., Post, J. E. (Eds.)**; *Modern Powder Diffraction*, Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington D. C., 20 (1989)
- [80] **Larson, A. C., von Dreele, R. B.**; *General Structure Analysis System*, Regents of the University of California (2001)
- [81] **Knorr, K., Hermeler, G., Depmeier, W.**; *Z. Kristallogr. (Suppl)* 8 (1994) 109
- [82] **Brown, E. M.**; *Introduction to thermal analysis, techniques and applications*, Chapman and Hall Ltd., London (1988)
- [83] **Vollhardt, K. P. C., Schore, N. E.**; *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2000)
- [84] **Albert, B. R., Cheetham, A. K.**; *Microporous and Mesoporous Materials*, 34 (2000) 207
- [85] **Taylor, A. M., Roy, R.**; *Amer. Mineral.*, 49 (1964) 656
- [86] **Szymanski, H. A.**; *Adv. Chem. Ser.* 101 (1971) 201
- [87] **Oglesby, J. V., Stebbins, J. F.**; *Amer. Mineral.* 85 (2000) 722
- [88] **Swainson, I. P., Dove, M. T., Harris, M. J.**; *Journal of Physics: Condensed Matter*, JCOMME (1995) 4395
- [89] **Auroux, A., Huang, M., Kaliaguine, S.**; *Langmuir*, 12 (20) (1996) 4803
- [90] **Kosanovic, C., Subotić, B., Cizmek, A.**; *Thermochimica Acta.* 276 (1996) 91
- [91] **Zielinski, P. A., Van Neste, A., Akolekar, D. B., Kaliaguine, S.**; *Microporous Materials*, 5 (3) (1995) 123
- [92] **Kosanovic, C., Subotić, B., Šmit, I.**; *Thermochimica Acta.* 317 (1) (1998) 25
- [93] **Lee, Y., Vogt, T., Hariljac, J. A., Parise, J. B., Artioli, G.**; *J. Amer. Chem. Soc.*, 124 (19) (2002) 5466
- [94] **Gillet, Ph., Malezieux, J. M., Itie, J. P.**; *Amer. Mineral.* 81 (5-6) (1996) 651
- [95] **Kosanovic, C., Subotić, B., Šmit, I.**; *Croatica Chemica Acta.*, 74 (1) (2001) 195

- [96] **Kosanovic, C., Bronic, J., Subotic, B., Šmit, I., Stubicar, M., Tonejc, A., Yamamoto, T.**; *Zeolites*, 13 (4) (1993) 261
- [97] **Wang, S. X., Wang, L. M., Ewing, R. C.**; *Materials Research Society Symposium, Proceedings*, 540, Microstructural Processes in Irradiated Materials (1999) 361
- [98] **Wang, S. X., Wang, L. M., Ewing, R. C.**; *Journal of Nuclear Materials*, 278 (2000) 233
- [99] **Xie, J., Kaliaguine, S.**; *Applied Catalysis. Section A: General*, 148 (Issue 2) (1997) 415
- [100] **Gu, B. X., Wang, L. M., Ewing, R. C.**; *Journal of Nuclear Materials*, 278 (2000) 64
- [101] **Carey, J.**; *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, **Bish, D. L., Ming, D. W. (Eds.)**, Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington D. C. 45 (2001) 403
- [102] **Huang, M., Auroux, A., Kaliaguine, S.**; *Microporous Materials*, 5 (1-2) (1995) 17
- [103] **Kosanovic, C., Cizmek, A., Subotić, B., Šmit, I., Stubicar, M., Tonejc, A.**; *Zeolites*, 15 (7) (1995) 632
- [104] **Kosanovic, C., Bronic, J., Cizmek, A., Subotic B., Šmit, I., Stubicar M., Tonejc A.**; *Zeolites*, 15 (3) (1995) 247
- [105] **Huang, Y., Havenga, E. A.**; *Chem. Phys. Lett.* 345 (1/2) (2001) 65
- [106] **Belitski, I., A., Fursenko, B., A., Gabuda, S. P., Kholdeev, O. V., Seryotkin, Yu. V.**; *Physics and Chemistry of Minerals* 18 (8) (1992) 497
- [107] **Ferro, O., Quartieri, S., Vezzalini, G., Fois, E., Gamba, A., Tabacchi, G.**; *Amer. Mineral.* 87 (2002) 1415
- [108] **Barrer, R. M., Cole, J. F., Villiger, H.**; *J. Chem. Soc.: JCSIA*, (1970) 1523
- [109] **Rassler, T.**; *J. Sync. Rad.*, (1998) 5(2) 118
- [110] **Rassler, T.**; *Journal de Physique IV*, (1997) 7 (C2, X-Ray Absorption Fine Structure, Vol. 1) 269
- [111] **Ravel, B.**; *J. Sync. Rad.*, (2001), 8(2) 314
- [112] **Ravel, B., Rehr, J. J.**; *Journal de Physique IV*, (1997) 7 (C2, X-Ray Absorption Fine Structure, Vol. 1) 229

- [113] **Dashti-Ardakani, M., Albert, B.;** *Posterpräsentation, Conference on non-crystalline inorganic materials CONCIM*, Bonn, April 2003
- [114] **Carrington, A., McLachlan, A. D.;** *Introduction to Magnetic Resonance*, Chapman and Hall, London (1967)
- [115] **Fild, Ch.;** *Dissertationsarbeit*, Münster (2000)
- [116] **Scholle, K. F. M. G. J., Kentgens, A. P. M., Veeman, W. S., Frenken, P., von der Velden, G. P. M.;** *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5
- [117] **Nakamoto, K.;** *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York (1997)
- [118] **Koller, H., Lobo, R. F., Burkett, S. L. Davis, M. E.;** *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 12588
- [119] **Bell, P., Wright, D.;** *Rocks and Minerals*, Macmillan Field Guide, Macmillan Publishing Company, New York (1987)
- [120] **Klockmann, F.;** *Lehrbuch der Mineralogie*, 16. überarb. u. erw. Auflage, Enke, Stuttgart (1978)
- [121] **Dana, E. S.;** *Minerals and how to study them*, 3rd ed. Wiley & Sons Inc. New York (1965)
- [122] **Fraser, M.;** Sodalite, a rare silicate Mineral, *Canadian Rockhound* 5 (1) 2001
- [123] **Pough, F. H.;** *Field Guide to Rocks and Minerals*, Riverside Press Shropshire, UK (1960)
- [124] **Schnick, W.;** *Angew. Chem.*, 104 (2) (1992) 208
- [125] **Schnick, W.;** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 213
- [126] **Schnick, W., Lücke, J.;** *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 620 (1994) 2014
- [127] **Gesing, Th. M., Homeyer, J.;** *Z. Kristallogr. (Suppl)* 16 (1999) 31
- [128] **Fütterer, K., Depmeier, W., Altorfer, F. Behrens, P., Felsche, J.;** *Z. Kristallogr.* 209 (1994) 517
- [129] **Solntsev, P. V., Sieler, J., Chernega, A. N.,** Howard, J. A. K., Gelbrich, T., Domasevitch, K. V.; *Dalton Trans.*, 8 (2004) 695
- [130] **Sieger, P.;** *Dissertationsarbeit*, Universität Konstanz (1992)
- [131] **Buhl, J. -Ch., Mundus, C., Löns, J. Hoffmann, W.;** *Z. Naturforsch.*, 49a (1994) 1171
- [132] **Hölderich, W., Lermer, H.;** *EP 0219810* (1985)

- [133] **Buhl, J. -Ch., Luger, S.;** *Thermochimica Acta*, 168 (1990) 253
- [134] **Buhl, J. -Ch., Engelhardt, G., Felsche, J.;** *Zeolites*, 9 (1989) 40
- [135] **Dashti-Ardakani, M., Albert, B.;** *Posterpräsentation*, 13. Dtsch. Zeolith-Tagung. Erlangen, März 2001
- [136] **Ketterer, B.;** *Dissertationsarbeit*, Universität Konstanz, (1988)