

Synthese von Cancrinit im Butan-Diol/Wassersystem:
Einfluss von Syntheseparametern und
kristallstrukturelle Charakterisierung

Vom Fachbereich Geowissenschaften und Geographie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von
Dipl.- Min. Britta Posnatzki
geboren am 16.07.1969 in Hannover

2001

Referent:	Prof. Dr. J.-Chr. Buhl
Korreferent:	Prof. Dr. S. H. Rahman
Tag der Promotion:	19.12.2000
Datum der Veröffentlichung:	Februar 2001

Abstract

The aim of this work was the development of a new cancrinite synthesis route with a maximum available pore system.

An approach for cancrinite crystallization was developed which did not require the presence of any template species. The influence of the organic solvents 1,3- and 1,4-butanediol, the reactivity of the silica and alumina sources were all studied. In the first synthesis series the silica sources (tetraethoxysilane, AEROSIL or precipitated silica) were not pretreated. These were combined directly with the alumina sources (aluminium sec-butoxide or aluminium isopropoxide).

In the series with the solid silica sources (precipitated silica or AEROSIL) the phases formed were almost the same: Cancrinite was the stable phase at moderate temperature conditions over a wide range of base concentrations. Even for high synthesis temperatures and long reaction times cancrinite remained the stable product. A considerable influence of the alumina sources was not observed.

In the synthesis series using tetraethoxysilane as silica source, the reaction time, temperature and base concentration showed a stronger influence. Cancrinite crystallized only at moderate conditions with ideal NaOH-addition (5 mol/L). It was not possible to stabilize pure cancrinite with aluminium sec-butoxide as alumina source.

In the second series precipitated sol-gels were used for synthesis. Al_2O_3 - SiO_2 -gels showed the best results. It was possible to stabilize cancrinite in this reaction system independently from base concentration, reaction temperature and time. These synthesis parameters showed a stronger influence in the comparative studied system of Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 -gels. However, it was possible to synthesize pure cancrinite in this system with a optimum alkalinity of the synthesis mixture (5 M NaOH) at various reaction temperatures and duration.

A strong influence of the organic solvent was not observed, but the co-crystallization of sodalite together with cancrinite occurred for butane1,3-diole/water reaction mixtures containing lower NaOH concentrations. In addition, the dioles affected the crystal growth: the higher viscosity of the solvent mixture (in comparison to hydrothermal systems) led to reduced convection and slower mass transport. A further important topic are the chemical properties of the reactants. The liquid sources hydrolyzed very fast and were more sensitive to changes in base concentration, reaction time, and temperature. The solid sources dissolved more slowly

which slows seeding and growth rate of the crystals. Cancrinite formation as a kinetically controlled process is preferred if both alumina and silica source dissolve slowly and steadily in the same proportions.

Polymerisation products of the organic solvents were deposited on the crystal surfaces of the products formed at long reaction times and temperatures. They can be removed using a thermal calcination method which preserves the cancrinite structure.

In the last part of this work the structural properties of selected synthesis products were investigated. The structural study verified that the selected cancrinites have all a Si/Al framework ratio of one. Attempts to increase the silicon content using the applied synthesis conditions were not successful. Although no templates were added to the synthesis mixture, carbonate ions (as an impurity) are present in the cancrinite channels and act as stabilizing anions. Further templates are sodium cations, water molecules and hydroxide. Enclathration of organic molecules from the solvents or the educts can be excluded. The quality of the cancrinite crystals show differences depending on the synthesis source used: The application of precipitated sol-gels yielded (1-2 μ m) crystals with distinct morphology while the products of the direct synthesis series are much smaller (< 0.5 μ m) crystals. Spectroscopic investigations at variable temperatures indicated a high water content (up to 9.7 wt.%) of the samples. Heating the cancrinites led to dehydration of the structure between 100 and 500°C. A phase transition to a nepheline like phase occurs at a temperature of 700°C.

The Rietveld structure refinement of one sample in the space group $P6_3$ indicated a hydroxyl cancrinite with the composition $\text{Na}_{7.32}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_{1.68}(\text{H}_2\text{O})_{7.59}$ ($R_{\text{wp}} = 0.0163$; $R_{\text{p}} = 0.0108$; $R(\text{F}^2) = 0.0372$) is formed. The structure shows water molecules occupying the 6c positions are coordinated to sodium ions in the channel, and hydroxyl anions are located on the channel axis at the 2a positions.

Keywords:

cancrinite, organothermal synthesis, template-free channel system

Schlagworte:

Cancrinit, organothermale Synthese, templatfreies Kanalsystem

Abstract

Inhaltsverzeichnis Seite

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung und Ziel der Arbeit	4
3	Cancrinit und die Zeolithgruppe	6
	3.1 Allgemeines	6
	3.2 Struktur und Eigenschaften von Cancrinit	9
4	Apparatives und Methoden	13
	4.1 Synthese	13
	4.2 Charakterisierung	15
	4.2.1 Röntgenmethoden	15
	4.2.2 IR-Spektroskopie	16
	4.2.3 NMR-Spektroskopie	18
	4.2.4 Rasterelektronenmikroskopie	28
	4.2.5 Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse	29
	4.2.6 Wasserbestimmung	29
	4.2.7 Kohlenstoffbestimmung	30
	4.2.8 Pulverstrukturverfeinerung	30
5	Synthese	32
	5.1 Allgemeines	32
	5.2 Vorüberlegungen	35
	5.2.1 Beschreibung der Edukte	36
	5.2.2 Präparation und Charakterisierung der Sol-Gele	39
	5.2.3 Orientierende Versuche	43

5.3 Synthese-Experimente und Synthese-Ergebnisse	48
5.3.1 Synthesereihe 1: direkte Edukte	48
- A: Synthesen mit Aerosil als Siliciumquelle	48
- B: Synthesen mit gefällter Kieselsäure als Siliciumquelle	54
- C: Synthesen mit TEOS als Siliciumquelle	56
5.3.2 Synthesereihe 2: Sol-Gele	59
- O: Synthesen mit Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Gelen	59
- S: Synthesen mit Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Gelen	63
5.4 Charakterisierung der Porenfüllung	65
5.5 Calcinierungsexperimente	67
5.6 Zusammenfassung der Synthese-Ergebnisse	71
6 Untersuchungen struktureller Eigenschaften ausgesuchter Syntheseprodukte	73
6.1 Kristallstrukturelle Untersuchungen	74
6.1.1 Röntgenographische Untersuchungen	74
6.1.2 NMR-Spektroskopie	75
6.1.3 IR-Spektroskopie	80
6.1.4 REM-Untersuchungen	82
6.2 Temperaturabhängige Untersuchungen	83
6.2.1 Röntgenographische Untersuchungen	83
6.2.2 IR-Spektroskopie	85
6.2.3 Wasserbestimmung	86
6.3 Röntgenpulverstrukturverfeinerung	87
6.4 Zusammenfassung der Charakterisierungsergebnisse	91
7 Literaturverzeichnis	92
Anhang	103

Danksagung

Lebenslauf

Abbildungsverzeichnis	Seite
Abb. 3.1: Sekundäre Baueinheiten (SBU) nach MEIER et al. 1996	7
Abb. 3.2: Strukturelle Verwandtschaft von Cancrinit und Sodalith	10
Abb. 3.3: a) Anordnung der ϵ -Käfige in der Cancrinitstruktur, b) Schematische Darstellung der Cancrinit-Kanalstruktur (Projektion der Struktur in [001])	10
Abb. 3.4: Kristallstrukturen mit dem Sodalith-Käfig als Baueinheit, a) Sodalith (SOD), b) Zeolith A (LTA)	11
Abb. 3.5: Kristallstrukturen mit dem Cancrinit-Käfig als Baueinheit, a) Zeolith L (LTL), b) Losod (LOS)	11
Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Stahlautoklaven der Fa. Berghof GmbH, Eningen	13
Abb. 4.2: Bereiche der chemischen Verschiebung von $Q^4(nAl)$ -Einheiten in Silicaten (ENGELHARDT und MICHEL 1987)	23
Abb. 4.3: Chemische Verschiebung der ^{27}Al -Resonanz für verschiedene Koordinationspolyeder (ENGELHARDT und MICHEL 1987)	24
Abb. 4.4: Chemische Verschiebung von OH-Gruppen in Zeolithen (HUNGER 1991)	25
Abb. 5.1: Schematische Darstellung der strukturbildenden Wechselwirkung eines Na-Kations und Wassermolekülen (Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt) (FEIJEN et al. 1994)	33
Abb. 5.2: Vereinfachtes Schema der Zeolithsynthese nach MARCILLY (1986)	34
Abb. 5.3: Strukturformeln der Lösungsmittel Butan-1,4-Diol und Butan-1,3-Diol	36
Abb. 5.4: Verwendete Silicium-Edukte	36
Abb. 5.5: Verwendete Aluminium-Edukte	37
Abb. 5.6: Zusammensetzung der Sol-Gele	39
Abb. 5.7: ^{27}Al MAS NMR-Spektren , a) eines O1- Gels und b) eines S2-Gels	40
Abb. 5.8: ^{29}Si MAS NMR-Spektren eines a) S1-Gels und b) S2-Gels	41
Abb. 5.9: ^{29}Si MAS NMR-Spektren eines a) O1-Gels und b) O2-Gels	42
Abb. 5.10: Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Produktbildung von Sodalith und Cancrinit	43
Abb. 5.11: Röntgenpulverdiffraktogramme von Syntheseprodukten, die unter Zugabe von Wasser zum organischen Lösungsmittel (hier Butan-1,3-Diol) dargestellt wurden	46
Abb. 5.12: Röntgenpulverdiffraktogramm der Gismondinphase	49
Abb. 5.13: REM-Aufnahme der Gismondinphase	50

Abb. 5.14:	Anordnung der beiden Hohlräume in der alumosilicatischen Gismondin-Gerüststruktur (MC CUSKER und BAERLOCHER 1985)	50
Abb. 5.15:	Röntgenpulverdiagramme der Produkte aus den Synthesen A2, 10M NaOH, Butan-1,3-Diol, 120°C/60h bzw. 180°C/168h	51
Abb. 5.16:	²⁹ Si MAS NMR-Spektren der Cancrinitprodukte aus den Synthesen A2, 10M NaOH, Butan-1,3-Diol; a) 120°C/60h, b) 180°C/168h	51
Abb. 5.17:	REM-Aufnahmen der Cancrinitprodukte aus den Synthesen A2, 10M NaOH, Butan-1,3-Diol; a) 120°C/60h, b) 180°C/168h	52
Abb. 5.18:	Phasenbildung bei unterschiedlichen Synthesebedingungen	53
Abb. 5.19:	Röntgenpulverdiagramme von Produkten aus der Synthesereihe C; SOD: Sodalith, INT: intermediäre Phase, CAN: Cancrinit	57
Abb. 5.20:	Vergleich der Phasenbildung aus den Synthesen mit TEOS und Al-sec.-butylat in Abhängigkeit der Basenkonzentration	60
Abb. 5.21:	Halbwertsbreiten aus den ²⁹ Si MAS NMR-Spektren der Cancrinite aus Synthesereihe O1 in Abhängigkeit den Basenkonzentration	61
Abb. 5.22:	Halbwertsbreiten aus den ²⁹ Si MAS NMR-Spektren der Cancrinite der Synthesereihe O1 bei unterschiedlicher Synthesedauer und -temperatur (bei 5 mol/l NaOH)	61
Abb. 5.23:	²⁹ Si MAS NMR-Spektrum des Cancrinites aus Synthese O1, 10M NaOH, Butan-1,3-Diol; 120°C/60h	62
Abb. 5.24:	REM-Aufnahmen der Cancrinitprodukte aus den Synthesen O2, 5M NaOH, Butan-1,4-Diol; a) 120°C/60h, b) 180°C/168h	62
Abb. 5.25:	Vergleich der Phasenbildung aus den Synthesen mit O1- und S1-Gelen in Abhängigkeit der Basenkonzentration	64
Abb. 5.26:	REM-Aufnahme des Cancrinites aus der Synthese S1, 5M NaOH, Butan-1,4-Diol; 180°C/168h	64
Abb. 5.27:	MIR-Spektrum des Cancrinitproduktes der Synthese A2, 5M NaOH, 180°C/168h	65
Abb. 5.28:	{ ¹ H} ¹³ C CP MAS NMR Spektrum des Cancrinites aus Synthese O2, 5M NaOH, Butan-1,4- Diol; 120°C/60h	66
Abb. 5.29:	Schematische Darstellung der Calciniervorrichtung nach WERTHMANN (1999)	68
Abb. 5.30:	Gesamt-Kohlenstoffgehalte der unbehandelten, chemisch (Index c) und thermisch (Index t) calcinierten Proben	69
Abb. 5.31:	Beugungsdiagramme der Probe 4 (links), 4t (Mitte) und 4c (rechts)	69
Abb. 5.32:	²⁷ Al MAS NMR-Spektren der Probe 4 (links), 4t (Mitte) und 4c (rechts)	70
Abb. 6.1:	Röntgenbeugungsdiagramme ausgewählter Cancrinit-Proben	74
Abb. 6.2:	²⁷ Al MAS NMR-Spektren der Proben 1 bis 4	75
Abb. 6.3:	²³ Na MAS NMR-Spektren der Proben 1 bis 4	76

Abb. 6.4:	^{29}Si MAS NMR-Spektren der Proben 1 bis 4	77
Abb. 6.5:	^1H MAS NMR-Spektren der Proben 1 bis 4	78
Abb. 6.6:	$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ CP MAS NMR-Spektrum der Probe 4	79
Abb. 6.7:	MIR-Spektren der Proben 1 bis 4	81
Abb. 6.8:	REM-Aufnahmen ausgewählter Cancrinite	82
Abb. 6.9:	Röntgenheizmessung der Probe 4 von 20-900°C	83
Abb. 6.10:	IR-Heiz-Messung der Probe 4 von 20-600°C	85
Abb. 6.11:	Wasserverlust der Proben ermittelt durch KFT	86
Abb. 6.12:	Röntgenpulverdiagramm, Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung und Bragg-Reflex-Positionen der Probe 1	88
Abb. 6.13:	Strukturplot des verfeinerten Hydroxylcancrinit in der RG $P6_3$	90

Tabellenverzeichnis	Seite
Tab. 3.1: Weltweite Zeolithproduktion pro Jahr (1991, geschätzt)	8
Tab. 3.2: Gruppe der Cancrinit-Mineraie und ihre Zusammensetzung (HASSAN 1997)	9
Tab. 4.1: Übersicht der verwendeten Chemikalien	14
Tab. 4.2: Lagen und Intensitäten der IR-Absorptionsbanden des Cancrinit-Gerüsts (FLANIGEN et al. 1971)	16
Tab. 4.3: Bandenlagen und Intensitäten einiger relevanter Gastmoleküle (HESSE, MEIER und ZEEH 1995)	17
Tab. 4.4: Bereiche der chemischen Verschiebung von Q ⁿ -Einheiten in Silicaten (MÄGI et al. 1984)	22
Tab. 4.5: Chemische Verschiebung von adsorbierten Kohlenstoffverbindungen in Zeoliten (PFEIFER und ERNST 1994)	26
Tab. 4.6: NMR-Aufnahmeparameter der Kerne ²⁹ Si, ²⁷ Al, ²³ Na, ¹ H, ¹³ C	27
Tab. 4.7: Geräteparameter der Rasterelektronenmikroskope	28
Tab. 5.1: Zusammenstellung von Veröffentlichungen über Synthesen alumosilicatischer Zeolith-Verbindungen in Wasser-/Lösungsmittelgemischen	45
Tab. 5.2: Syntheseparameter und Syntheseprodukte der Versuche mit Aerosil als Silicium-Edukt	49
Tab. 5.3: Syntheseparameter und Syntheseprodukte der Versuche mit gefällter Kieselsäure als Silicium-Edukt	54
Tab. 5.4: Syntheseparameter und Syntheseprodukte der Versuche mit TEOS als Silicium-Edukt	56
Tab. 5.5: Syntheseparameter und Syntheseprodukte der Versuche mit Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Gelen als Silicium-/Aluminiumquelle	59
Tab. 5.6: Syntheseparameter und Syntheseprodukte der Versuche mit Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Gelen als Silicium-/Aluminiumquelle	63
Tab. 6.1: Syntheseparameter und C-Gehalt der ausgewählten Cancrinit-Produkte	73
Tab. 6.2: Gitterkonstanten ausgewählter Cancrinite	74
Tab. 6.3: Chemische Verschiebung und Halbwertsbreiten der Silicium-Signale aus den ²⁹ Si MAS NMR-Spektren	78
Tab. 6.4: Wasser- und Kohlenstoffgehalte ausgewählter Cancrinite	86
Tab. 6.5: Messbedingungen, relevante kristallographische Daten und Gütewerte der Rietveld-Verfeinerung des basischen Cancrinit (Probe 1)	87
Tab. 6.6: Atomparameter des basischen Cancrinit bei Raumtemperatur	88
Tab. 6.7: Ausgewählte Bindungslängen des basischen Cancrinit (Probe 1) bei Raumtemperatur	89
Tab. 6.8: Ausgewählte Valenzwinkel des basischen Cancrinit (Probe 1) bei - Raumtemperatur	90

Abkürzungsverzeichnis

a	amorph
Abb.	Abbildung
ANA	Analcim
BSE	‘back scattered electrons’ (rückgestreute Elektronen)
calc.	berechnet
CAN	Cancrinit
C-Gehalt	Kohlenstoff-Gehalt
CP	‘cross polarization’ (Kreuzpolarisation)
DOR	Doppelrotationsverfahren
EDX	‘energy dispersive X-ray analysis’ (energiedispersive Röntgenanalyse)
FWHH	‘full width halfe height’ (Halbwertsbreite)
gef.	gefällt
GIS	Gismondin
H ₂ O-Gehalt	Wassergehalt
INT	Intermediäre Phase
IR	‘infra red’ (Infrarot)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Kap.	Kapitel
KFT	Karl-Fischer-Titration
LOS	Losod
LTA	Linde A
MAS	‘magic angle spinning’ (Rotation um den magischen Winkel)
MIR	‘mid infra red’ (mittleres Infrarot)
NMR	‘nuclear magnetic resonance’ (Kernresonanz-Spektroskopie)
obs.	beobachtet
REM	Rasterelektronenmikroskop
RG	Raumgruppe
R-Wert	Residual-Wert (Gütwert)
SBU	‘secondary building unit’ (sekundäre Baueinheit)
SOD	Sodalith
Tab.	Tabelle
TEOS	Tetraethoxysilan
TMS	Tetramethylsilan
WDX	‘wavelength dispersive X-ray analysis’ (wellenlängendispersive Röntgenanalyse)
ZA	Zeolith A

1 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer Synthesekonzepte zur Darstellung von Cancrinit mit einem maximal zugänglichen Porensystem.

Der erste Teil befasst sich daher mit der Entwicklung von Synthsevorschriften zur Cancrinitkristallisation ohne direkte Zugabe eines Templates. Neben dem Einfluss der organischen Lösungsmittel Butan-1,3- und Butan-1,4-Diol wird das Reaktionsverhalten von Sol-Gelen untersucht und mit dem von direkt zur Synthesemischung zugeführten Silicium- und Aluminium-Edukten verglichen. In der ersten Versuchsreihe wurden die Edukte ohne Vorbehandlung der Ausgangsmischung zugeführt. Die verwendeten Aluminium- und Siliciumquellen waren Aluminium-isopropylat und Aluminium-sec.-butylat bzw. Aerosil, gefällte Kieselsäure und Tetraethylorthosilicat. Bei den Aerosil- und Kieselsäuresynthesen ist das Phasenbildungsverhalten nahezu gleich: Cancrinit kann hier bei moderaten Bedingungen über einen breiten Bereich der Basenkonzentration stabilisiert werden, wobei gefällte Kieselsäure den größeren Stabilitätsbereich bietet. Auch nach langer Reaktionsdauer und bei hoher Synthesetemperatur war in diesen Synthesen Cancrinit die stabile Phase. Ein merklicher Einfluss der Aluminiumquelle auf die Phasenbildung ist nicht zu beobachten. Die TEOS-Synthesen unterliegen sehr viel stärker dem Einfluss von Basenkonzentration und Reaktionsdauer bzw. Temperatur. Hier kann Cancrinit nur bei moderaten Bedingungen und optimaler NaOH-Zugabe (5 mol/l) dargestellt werden. Mit Aluminium-sec.-butylat als Aluminiumquelle war es nicht möglich, reinphasigen Cancrinit zu synthetisieren.

In der zweiten Synthesereihe waren vorstrukturierte Sol-Gele die Silicium-Aluminiumquellen. Al_2O_3 - SiO_2 -Gele zeigen hier das beste Reaktionsverhalten. Cancrinit kann in diesem System nahezu unabhängig von Basenkonzentration, Synthesetemperatur und -dauer stabilisiert werden. Das zum Vergleich untersuchte Reaktionsverhalten der Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 -Gele wird dagegen stärker von den Parametern Basenkonzentration, Synthesetemperatur und -dauer bestimmt. Jedoch ist es auch hier möglich, bei optimaler Alkalinität der Syntheseausgangsmischung (5M NaOH) bei allen eingestellten Zeit- und Temperaturbedingungen Cancrinit darzustellen.

Ein starker Einfluss der organischen Lösungsmittelbestandteile auf die Phasenbildung wird nicht beobachtet. Bei Synthesen im Butan-1,3-Diol/Wassergemisch setzt allerdings die Kokristallisation von Sodalith neben Cancrinit schon bei einer geringeren Basizität der

Ausgangsmischung ein, als bei den Synthesen mit Butan-1,4-Diol. Daneben wird das Kristallwachstumsverhalten durch die Dirole beeinflusst: Die erhöhte Viskosität des Lösungsmittelgemisches (im Vergleich zu rein hydrothermalen Verhältnissen) hat eine reduzierte Konvektion und einen verlangsamten Materialtransport zur Folge. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die chemische Natur der Edukte: Die flüssigen, reaktiven Synthesequellen hydrolysieren sehr schnell und reagieren viel sensibler auf eine Veränderung der Parameter Basenkonzentration, Reaktionsdauer und Synthesetemperatur. Die festen Edukte gehen langsam in Lösung und sorgen so für einen stetigen Materialnachschub. Damit einher geht eine geringe Keimbildungsrate und Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite, über die eine Kontrolle der kinetisch bedingten Bildung der metastabilen Phase Cancrinit möglich ist.

Besonders nach langer Synthesedauer bei höheren Temperaturen kommt es zur Ablagerung von Polymerisaten der organischen Lösungsmittel auf den Kristallitoberflächen. Diese können jedoch durch ein thermisches Calcinerungsverfahren unter Erhaltung der Cancrinitstruktur entfernt werden.

Im abschließenden Teil der Arbeit wurden strukturelle Eigenschaften ausgesuchter Syntheseprodukte bestimmt. Die kristallstrukturellen Untersuchungen belegen, dass es sich bei den ausgewählten Proben um reine Cancrinitphasen handelt. Das Si/Al-Verhältnis des Gerüsts ist für alle Proben 1. Somit ist eine signifikante Erhöhung des Siliciumanteils unter den untersuchten Synthesebedingungen nicht gelungen. Obwohl den Synthesemischungen kein Templatsalz zugegeben wurde, findet sich Carbonat in geringem Maße - das als Chemikalienverunreinigung eingetragen wird - als stabilisierendes Anion in den Kanälen. Als Template sind neben Na-Kationen, Wasser-Moleküle und OH-Anionen in die Cancrinitstruktur eingelagert. Eine Einlagerung von organischen Molekülen aus den Lösungsmitteln oder den Edukten kann ausgeschlossen werden. Die Qualität der Kristallite der Cancrinitproben zeigt deutliche Unterschiede, die von den eingesetzten Synthesequellen beeinflusst werden: Die Verwendung von vorstrukturierten Sol-Gelen als Edukte führt zu größeren Kristalliten (1-2µm) mit deutlich ausgeprägter Morphologie, während die Korngrößen der Cancrinitprodukte der direkten Synthesereihe deutlich geringer sind (< 0,5µm).

Temperaturabhängige Untersuchungen weisen einen hohen Wassergehalt (bis zu 9,7 Gew.%) der Proben nach. Beim Heizen der Cancrinite wird die Struktur zwischen 100 und ca. 500°C dehydratisiert, bis sie schließlich bei Temperaturen um 700°C zu einer nephelinartigen Phase umgewandelt wird.

Die Röntgenpulverstrukturverfeinerung eines ausgewählten Produktes weist schließlich einen basischen Cancrinit der Zusammensetzung $\text{Na}_{7,32}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_{1,68}(\text{H}_2\text{O})_{7,59}$ nach (RG $P6_3$, $R_{\text{wp}} = 0,0163$; $R_p = 0,0108$; $R(F^2) = 0,0372$), in dessen Kanälen neben Natriumkationen Wassermoleküle und Hydroxylanionen lokalisiert sind.

2 EINLEITUNG UND ZIEL DER ARBEIT

Nanoporöse Materialien vom Cancrinittyp stellen aufgrund ihrer Strukturkanäle eine ideale Wirtsmatrix zur Einlagerung von ausgerichteten Molekülen dar, falls ihr Porensystem frei zugänglich ist. Dieses Ziel konnte bisher nicht realisiert werden, da bei der klassischen Hydrothermalsynthese anorganische Gastanionen die Kanäle blockieren. Versuche, durch thermische Zersetzung der Gastkomponenten ein „freies Kanalsystem“ zu erlangen, schlugen fehl, da die Gerüststruktur dafür zu instabil ist. Anwendungsbezogene Arbeiten zu Cancriniten sind in der Literatur daher selten. Ein Beispiel ist jedoch Thiosulfat-Cancrinit, in dem beim Tempern S_2^- und S_3^- -Radikale entstehen, die durch Ausrichtung in den Kanälen eine gelbe bis grün-blaue Färbung induzieren (LINDNER et al. 1996). Ein weiteres Beispiel ist selenhaltiger Cancrinit. Bei der Einlagerung der Selenketten in die Cancrinitstruktur richten diese sich linear in den Kanälen aus (POBORCHII et al. 1994, BARNAKOV et al. 1995, LINDNER et al. 1996, POBORCHII 1997, KOLOBOV et al. 1999a,b). Solchen Materialien konnten Eigenschaften zweidimensionaler Halbleiter zugeordnet werden (BOGMOLOV et al. 1994).

Der Einsatz von organischen Lösungsmitteln in der Hydrothermalsynthese von Cancrinit ist ein möglicher Ansatzpunkt zur Darstellung von mikroporösen Materialien mit templatfreiem Kanalsystem. Ein solches Material hätte verschiedene Anwendungsmöglichkeiten. Um gute adsorptive Eigenschaften zu erreichen, wäre es vorteilhaft, kleinere organische Moleküle als Strukturbildner in der Synthese einzusetzen, da sie sich durch sanftes Calcinieren entfernen lassen. Anschliessend würde ein Maximum an Hohlräumen für die Adsorption zur Verfügung stehen. Die Pionierarbeiten dazu wurden von BIBBY und DALE (1985) durchgeführt. Sie synthetisierten erstmals einen reinen Silica-Sodalith in Ethylenglykol. Den Vorteil organischer Template nutzten LIU et al. (1993) für Cancrinit-synthesen in Butan-1,3-Diol. Adsorptionsmessungen an calcinierten Produkten zeigten eine hohe Aufnahme von n-Hexan und Cyclohexan. MILESTONE et al. (1995) verwendeten zur Synthese ebenfalls Diole. Sie stellten eine produkt-dirigierende Wirkung des Lösungsmittels fest: Bei Verwendung von Ethan-1,2-Diol wurde ausschließlich Sodalith als Produkt erhalten während Butan-1,3-Diol zu einem Cancrinit-/Sodalithgemisch und Butan-1,4-Diol zu Cancrinit führte.

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Wege zur Cancrinitherstellung unter Einbeziehung organischer Lösungsmittel zu erarbeiten, um eine maximal zugängliche Gerüststruktur mit eindimensionalem Porensystem zu erhalten.

Der erste Teil der hier vorliegenden Arbeit befasst sich daher mit der Erarbeitung neuer Synthesvorschriften zur Darstellung von Cancrinit ohne direkte Zugabe eines Templates. Neben der Verwendung von organischen Lösungsmitteln wird das unterschiedliche Reaktionsverhalten von vorstrukturierten Sol-Gelen untersucht und mit direkt zur Synthesemischung zugeführten Silicium- und Aluminium-Edukten verglichen. Der Schwerpunkt liegt hier auf der Bestimmung der einflussnehmenden Parameter Basenkonzentration, Synthesedauer und -temperatur auf die Phasenbildung und Produktqualität. Weiterhin wird durch ein thermisches und ein chemisches Calcinierungsverfahren die Effektivität der Entfernung von auf der Oberfläche abgelagerten Lösungsmittelmolekülen überprüft.

Im abschließenden Teil werden strukturelle Eigenschaften ausgewählter Syntheseprodukte bestimmt. Neben einer Strukturanalyse durch röntgenographische und NMR-spektroskopische Methoden, kommen zum Nachweis der Gastmoleküle IR- und ^{13}C bzw. ^1H MAS NMR-Spektroskopie zur Anwendung. Weiterhin werden temperaturabhängige Untersuchungen zur Bestimmung der thermischen Stabilität des alumosilicatischen Gerüsts (Hochtemperatur-Röntgenmessungen) und zum Verhalten der Template (Heiz-IR-Messungen, Karl-Fischer-Titration) durchgeführt. Den Abschluss bildet die Röntgenpulverstrukturbestimmung eines ausgewählten Syntheseproduktes.

3 CANCRINIT UND DIE ZEOLITHGRUPPE

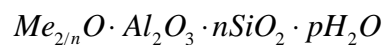
3.1 Allgemeines

Die natürlichen Silicatminerale sind die wichtigsten Bestandteile der Erdkruste. Sie werden nach der Verknüpfung der tetraedrischen $[\text{SiO}_4]$ -Gruppen im Kristallgitter in verschiedene Hauptgruppen eingeteilt (LIEBAU 1985). Eine dieser Gruppen bilden die Gerüstsilicate (auch Tektosilicate), zu denen auch der in dieser Arbeit untersuchte Cancrinit zählt. In diesen Mineralen sind die Silicattetraeder sämtlich durch Brücken aus Sauerstoffanionen vernetzt, wodurch eine feste und stabile dreidimensionale Gerüststruktur entsteht. Die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder des Gerüstsilicatgitters können teilweise durch ebenfalls tetraedrische $[\text{AlO}_4]^{-1}$ ($[\text{BO}_4]^{-1}$, $[\text{BeO}_4]^{-2}$, ...)-Baueinheiten ersetzt werden. Diese Minerale werden als Alumosilicate (Boro-, Beryllsilicate, ...) bezeichnet.

Eine wichtige Untergruppe der Gerüstsilicate sind die Zeolithe und die zeolith-ähnlichen Verbindungen, Minerale mit spezifischen Sorptions- und Ionenaustauschereigenschaften.

Die meisten natürlichen Zeolithe werden spätmagmatisch-hydrothermal gebildet. Daneben gelten sie als Indikatoren der niedriggradigen Gesteinsmetamorphose, die sich bei leichter Temperaturerhöhung unmittelbar an die Diagenese anschließt. Die sogenannte Zeolithfazies ist in allen drei Faziesserien (ESKOLA 1915) anzutreffen. Nach höheren Temperaturen und Drucken ist sie jedoch durch die Zersetzung der Zeolithe begrenzt.

Zeolithe sind Alumosilicate mit der allgemeinen Formel:



Me bezeichnet das Ion des Alkalimetalls ($n = 1$), meist Na oder K, oder des Erdalkalimetalls ($n=2$), Ca (selten Ba, Sr, Mg). In den Zeolithen kommen verschiedene Kombinationen einzelner oder mehrerer Kationen vor. Die Grundbauelemente des zeolithischen Alumosilicatgerüsts sind tetraedrische $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{AlO}_4]^{-1}$ -Gruppen, die mit benachbarten Gruppen über gemeinsame Sauerstoffanionen gebunden sind. Durch Substitution von $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern durch $[\text{AlO}_4]^{-1}$ -Gruppen wird die Elektroneutralität des Gitters aufgehoben und die dabei entstandenen negativen Ladungen durch die positiven Ladungen der Kationen kompensiert.

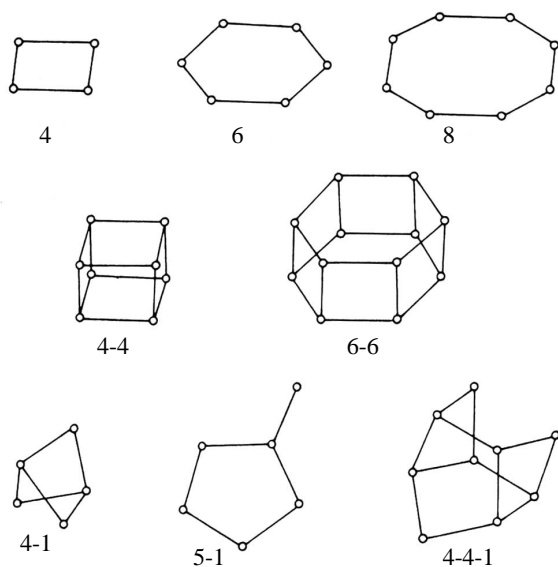


Abbildung 3.1: Sekundäre Baueinheiten (SBU) nach MEIER et al. 1996

Eine einfache strukturelle Beschreibung zeolithischer Gerüstsilicate ist durch die Verwendung der Nomenklatur der sekundären Baueinheiten (Secondary Building Units, MEIER et al. 1996) möglich (Abb. 3.1). Die SBU 6 ist die Grundbaueinheit des Cancrinit, der in dieser Arbeit von Interesse ist. Sie wird aus $[\text{AlSiO}_4]_3$ -Ringen gebildet, auf deren Ecken Si- oder Al-Atome sitzen. Diese sind durch kantenmittig angeordnete Sauerstoffatome verbrückt (s. auch Kap. 3.2 und Abb. 3.2).

Je nach Baueinheiten und Verknüpfung resultieren Alumosilicatgerüste mit Hohlräumen wie Käfigen oder Kanälen. Daher werden Zeolithe auch als mikroporöse Verbindungen bezeichnet, zu denen laut IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) anorganische Gerüststrukturen mit Porenweiten von bis zu 15 \AA zählen. In den Hohlräumen findet sich Platz für ladungsausgleichende Kationen und/oder Wassermoleküle. Werden solche Verbindungen erhitzt, geben sie das Wasser ab, woraus sich die Bezeichnung Zeolithe ableitet (griech.: zeos = sieden, lithos = Stein), (CRONSTEDT 1756). Die im Gitter von dehydratisierten Zeolithen vorhandenen Hohlräume können auch mit anderen Molekeln als Wasser wieder gefüllt werden. Solche Zeolithe bieten viele Möglichkeiten zur industriellen Nutzung. Die klassischen Anwendungen sind Adsorption, Ionenaustausch, Katalyse und Stofftrennungen. Der kommerziell wichtigste Zeolith ist die Verbindung Linde A (ZA, LTA) (REED und BRECK 1956, GRAMLICH und MEIER 1971), die beispielsweise als Ersatzstoff für das umweltbelastende Natriumpolyphosphat in Waschmitteln oder auch als Trockenmittel (z.B. zwischen den Scheiben von Isoliergläsern) Verwendung findet (PUPPE 1986). Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht der weltweiten Jahresproduktion von Zeolithen und ihren Anwendungsbereichen.

In Zukunft werden die zeolithischen Verbindungen jedoch verstärkt als regenerierbare Festkörpersäuren die konventionell eingesetzten ätzenden Metallchloride und Mineralsäuren in katalytischen Prozessen ersetzen (V.D.WAAL und V.BEKKUM 1998).

Tabelle 3.1: Weltweite Zeolithproduktion pro Jahr (1991, geschätzt)

Anwendung	Produktion t /Jahr
Ionenaustausch	825000
Reinigung (natürliche Zeolithe)	115000
Trocknungsmittel und Adsorbentien	40000
Katalyse	
chemisch	~ 500
petrochemisch	~ 5000
Erdö Raffinerie	~ 95000

Quelle: ROCK 1992

Größere Lagerstätten von natürlichen Zeolithen in reiner Form sind bekannt. Dabei handelt es sich um Material, das vom Strukturtyp her nicht für alle technischen Anwendungen geeignet ist. Die geochemischen Prozesse, die in der Natur zum Entstehen der Zeolithe geführt haben, wurden mit Erfolg ins Labor übertragen und so konnte eine ganze Reihe synthetischer Zeolithe dargestellt werden. Die ersten kommerziellen Zeolithe finden seit 1954 Anwendung (MILTON 1988). Daneben konnten Materialien mit porösen Gerüststrukturen entwickelt werden, die in der Natur bisher noch nicht bekannt sind. Für die technische Verwendung werden Zeolithe einigen Modifizierungen unterworfen: Ein Ionenaustausch der Metallkationen beeinflusst die Adsorptionseigenschaften, während die Erzeugung saurer Zentren von großer Bedeutung für die Eignung als Katalysator ist. Die Zeolithindustrie ist so in der Lage, auf ausreichend Material entsprechender Qualität für die technische Nutzung zurückzugreifen. Intensive Synthesestudien führten und führen zu der steten Entdeckung neuer Zeolithstrukturen. Die Mehrzahl der industriellen Anwendungen fällt allerdings auf nur vier synthetische Zeolithverbindungen (Zeolith A, Zeolith Y, Mordenit, ZSM- 5) (GILSON 1992).

Trotz intensiver Untersuchungen zur Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Zeolithchemie, sind die Stabilitätsfelder bis heute nicht umfassend abgegrenzt. Das Interesse der aktuellen Forschung liegt neben anwendungsbezogenen Schwerpunkten vor allem auf der Klärung von Bildungsmechanismen und strukturellen Aspekten. Viele Zeolithe besitzen Grundbaueinheiten von Cancrinit und Sodalith, die daher als wichtige Modellverbindungen für mikroporöse

Materialien gelten. Untersuchungen an ihnen tragen zur Aufdeckung grundsätzlicher Prinzipien von Bildungs- und Reaktionsmechanismen bei und führen so zu einem besseren Verständnis der Kristallchemie der Zeolithe.

3.2 Struktur und Eigenschaften von Cancrinit

Das Mineral Cancrinit $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird in der Natur meist als xenomorphes Gesteinsgemengteil häufig in Alkaligesteinen gefunden (RÖSSLER 1991). Es ist ein Ausscheidungsprodukt CO_2 -reicher Magmen unter hohen Drucken und kommt oft in Nephelinsyeniten vor (RAMDOHR und STRUNZ 1978). Die Minerale der Cancrinit-Gruppe (Tab. 3.2) unterscheiden sich durch die eingelagerten Anionen bzw. durch eine Variation der ladungskompensierenden Alkali-Kationen.

Tabelle 3.2: Gruppe der Cancrinit-Minerale und ihre Zusammensetzung (HASSAN 1997)

Mineral	Zusammensetzung
Cancrinit	$\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Hydroxycancrinit	$\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_x \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Vishnevit	$\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$
Pitiglianoit	$(\text{Na},\text{K})_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Davyn	$\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2$
Quadridavyn	$(\text{Na},\text{K})_6\text{Ca}_2[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_4$
Mikrosommit	$\text{Na}_4\text{K}_2\text{Ca}_2[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4)\text{Cl}_2$

Das Silicium-/Aluminium-Verhältnis aller dieser Minerale ist eins. Es gibt allerdings ein weiteres natürliches Cancrinit-Mineral mit einem ungewöhnlich hohem Si-/Al-Verhältnis: Den Cancrisilit mit der Zusammensetzung $\text{Na}_7[\text{Al}_5\text{Si}_7\text{O}_{24}]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (KHOMYAKOV et al. 1991).

Cancrinite gehören mineralogisch streng genommen nicht zu den Zeolithen. Sie werden wie die Sodalithe der Gruppe der Feldspatvertreter (auch Foide) zugeordnet, die sich von den Alkalifeldspäten durch einen geringeren SiO_2 -Gehalt unterscheiden (MATTHES 1990). Diese Zuordnung ist jedoch umstritten, da die Verbindungen aufgrund ihrer strukturellen Charakteristiken eher zu den Zeolithen gezählt werden sollten. HASSAN (1997) schlägt als

neue Nomenklatur dieser Gruppe - Sodalithe, Cancrinite, Skapolite - den Namen Zeoloide vor, der bislang aber noch keine Verbreitung gefunden hat.

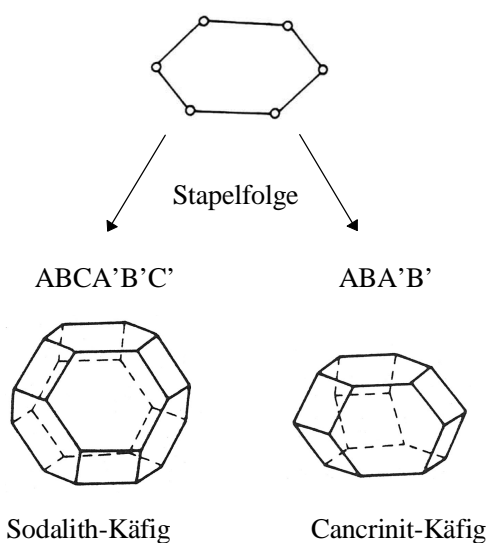


Abbildung 3.2: Strukturelle Verwandtschaft von Cancrinit und Sodalith

Eine erste strukturelle Beschreibung des Cancrinit erfolgte durch PAULING (1930) und GOßNER und MUßGNUNG (1930). Die endgültige Strukturbeschreibung führte JARCHOW (1965) in der Raumgruppe $P6_3$ (Nr. 173) durch ($a = 12,8 \text{ \AA}$, $c = 5,1 \text{ \AA}$). In dieser Arbeit wurde erstmals die strukturelle Verwandtschaft von Cancrinit und Sodalith beschrieben, die in Abb. 3.2 zu sehen ist: Ihr Grundbauelement sind einfache 6er-Ringe (SBU6; s. Kap. 3.1) aus eckenverknüpften $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern. Eine alternierende Stapelung dieser Ringe im Sinne einer kubisch dichtesten Kugelpackung $ABCA'B'C'$ in Richtung $[111]$ führt zum Aufbau des Sodalith-Käfig (auch β -Käfig) und des Sodalith-Gerüsts. Werden die Ringe in einer hexagonalen Schichtfolge $ABA'B'$ gemäß einer dichtesten Kugelpackung in Richtung $[001]$ gestapelt, wird der Cancrinit-Käfig (auch ϵ -Käfig) erhalten. Eine periodische Anordnung der elf-flächigen ϵ -Käfige über eine Verknüpfung der 4er-Ring-Fenster baut das Cancrinit-Gerüst auf (Abb. 3.3a). Eine Besonderheit dieser Struktur sind durchgängige eindimensionale Kanäle, auf die erstmals von KOZU und TAKANE (1935) hingewiesen wurde. Sie befinden sich entlang der 6_3 -Achsen (der kristallographischen c -Achse) und ihre Zutrittsöffnungen haben die Form von 12er-Ringen mit einem Durchmesser von $5,9 \text{ \AA}$. Abbildung 3.3b zeigt eine schematische Darstellung des Cancrinit-Porensystems. In der

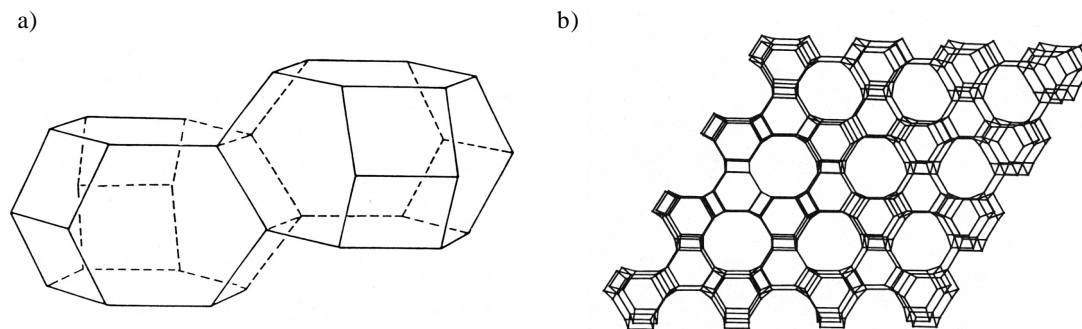


Abbildung 3.3: a) Anordnung der ϵ -Käfige in der Cancrinitstruktur, b) Schematische Darstellung der Cancrinit-Kanalstruktur (Projektion der Struktur in $[001]$)

Struktur ist ein weiteres kleineres Kanalsystem vorhanden, das entlang der dreizähligen Achsen verläuft.

Die als Gäste in die Gerüststruktur eingelagerten Anionen sind im Zentrum der großen Kanäle lokalisiert, wodurch deren freier Zugang blockiert ist. Ladungsausgleichende Kationen befinden sich in den Käfigen und den Kanälen.

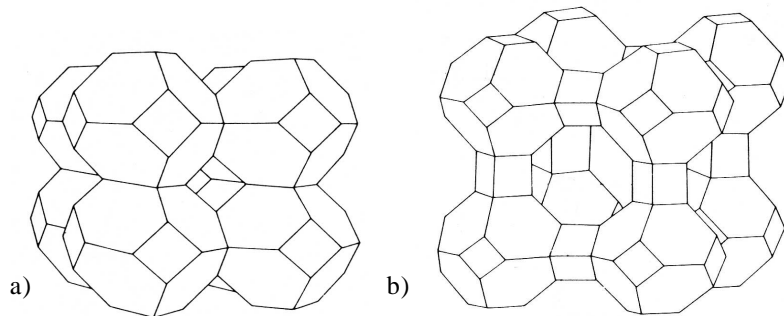


Abbildung 3.4: Kristallstrukturen mit dem Sodalith-Käfig als Baueinheit, a) Sodalith (SOD), b) Zeolith A (LTA)

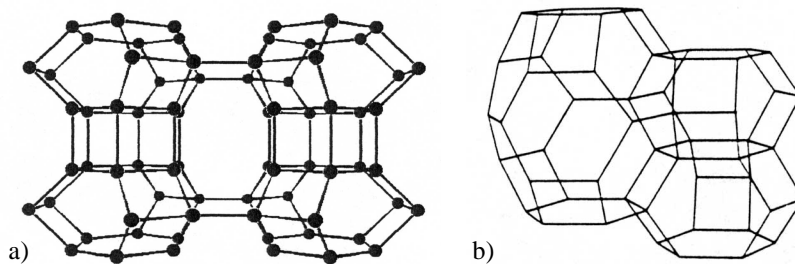


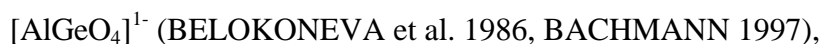
Abbildung 3.5: Kristallstrukturen mit dem Cancrinit-Käfig als Baueinheit, a) Zeolith L (LTL), b) Losod (LOS)

Cancrinit verwandt (Abb. 3.5). Zeolith L wird von unterschiedlich verknüpften ϵ -Käfigen aufgebaut, während in der Struktur des Losod der ϵ -Käfig neben einem weiteren größeren Käfig als Grundbaueinheit zu finden ist. Die hexagonale Struktur des Losod mit der Stapelfolge ABAC führt zu einer vergrößerten c -Gitterkonstante ($a = 12,91 \text{ \AA}$, $c = 10,54 \text{ \AA}$) im Vergleich zum Cancrinit ($a = 12,91 \text{ \AA}$, $c = 5,30 \text{ \AA}$) (SIEBER und MEIER 1974).

In der Literatur wird neben verschiedenen Arbeiten über natürliche Cancrinit-Mineralen vor allem über Syntheserversuche und Strukturverfeinerungen von synthetischen Cancriniten berichtet. Erste Versuche zur hydrothermalen Kristallisation von Natriumcarbonat-Cancrinit wurden von WYART und MICHEL-LEVY (1949) durchgeführt. Verschiedene Experimente zur Cancrinit-synthese folgten (u.a. BARRER und WHITE 1952, EDGAR und BURLEY 1963, JARCHOW et al. 1966, BARRER et al. 1970), wobei sogar von der Präparation von

Die strukturellen Beziehungen zwischen den Mineralen Cancrinit und Sodalith und den Zeolithen werden in den Abbildungen 3.4 und 3.5 deutlich. Ihre Grundelemente bauen über verschiedene Verknüpfungen Zeolith-Strukturen auf. Im Zeolith A beispielsweise sind β -Käfige über Doppel-Viererringe (4-4) verbunden (Abb. 3.4b). Die Gerüste der Zeolithe L (Linde L, LTL) und Losod (LOS) sind enger mit dem

Einkristallen berichtet wird, die in der Natur nicht gefunden werden. Heute sind synthetische Cancrinit-Verbindungen mit eingelagerten Nitrat-, Sulfat-, Thiosulfat-, Sulfit-, (HUND 1984) aber auch Selenid-Molekülen (LINDNER et al. 1995) bekannt. Die Vielzahl von Synthese-Experimenten führte auch zur Darstellung von Substanzen des Cancrinit-Strukturtyps mit unterschiedlicher Gerüstzusammensetzung:



Die synthetischen alumosilicatischen Cancrinite weisen meist ein Si/Al-Verhältnis von 1 auf. In der Literatur gibt es kaum Berichte über Cancrinitverbindungen mit silicium-reichen Gerüsten. Bei Synthesen in Ammoniak bzw. einem Ammoniak/Wasser-Gemisch ist die Darstellung von Cancriniten mit einem Si/Al-Verhältnis zwischen 1 und 2 gelungen (VAUGHAN 1988, VAUGHAN und STROHMEIER 1992). LIU et al. (1993) und MILESTONE et al. (1995) berichten über Untersuchungen in wasserfreien Diol-Systemen. Sie setzen Eduktgemische mit Si/Al-Verhältnissen von 2 bis ∞ ein. Über das sich im Produkt einstellende Verhältnis wurden jedoch keine Angaben gemacht. Die Stabilisierung eines Cancrinit mit reinem Silicat-Gerüst analog dem Silica-Sodalith (BIBBY und DALE 1985) ist bislang nicht gelungen.

4 APPARATIVES UND METHODEN

4.1 Synthese

Die Syntheseversuche wurden unter milden „Hydro-Organo“-thermalbedingungen durchgeführt. Entgegen der klassischen Hydrothermalsynthese, bei der im wässrigen Medium gearbeitet wird, ist in den Experimenten dieser Arbeit ein Gemisch aus Wasser und organischem Lösungsmittel eingesetzt worden (s. Kap. 5.1 und Kap. 5.2.1). Diese Synthesen bei niedrigen Temperaturen ($120^{\circ}\text{C} \leq t \leq 180^{\circ}\text{C}$) ermöglichen die Darstellung von phasenreinem Cancrinit mit relativ geringem technischen Aufwand.

Durchgeführt wurden die Synthesen in einem handelsüblichen Stahlautoklaven der Fa. Berghof GmbH Labortechnik, Eningen (Abb. 4.1), worin die Ausgangsmischungen in einem Tefloneinsatz (50 ml Innenvolumen) umgesetzt werden. Für den dichten Abschluss der Einsätze sorgt ein Bajonettverschluss. Eine zwischen Teflongefäß und Verschluss befindliche Druckplatte mit Berstscheibe ist bei Überdruckbedingungen innerhalb des Reaktionsgefäßes

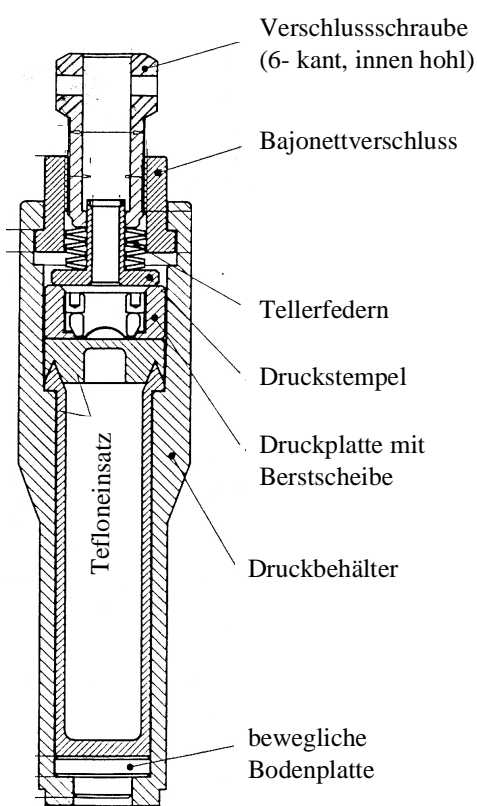


Abbildung 4.1:
Schematische Darstellung des Stahlautoklaven der Fa. Berghof GmbH, Eningen

($p > 200$ bar) zur Sicherheit vorhanden. Der sich einstellende Reaktionsdruck wird vom Dampfdruck der Lösungsmittel und möglicher Gasentwicklungen der Edukte bei der jeweiligen Reaktionstemperatur bestimmt.

Bis zu sechs der Autoklaven können gleichzeitig in einem Blockofen Typ DAH 406 der Fa. Berghof GmbH Labortechnik, Eningen geheizt werden. Ein automatischer Betrieb der Heizeinheit wird über eine externe Temperaturführung ($T \leq 250^{\circ}\text{C}$) mit Zeitschaltuhr geregelt. Da die Autoklavverschlüsse aus dem Heizblock herausragen und sich die Heizwendeln nur am Boden befinden, entsteht innerhalb des Reaktionsgefäßes ein Temperaturgradient. Eine gute Durchmischung der Syntheselösung durch den resultierenden Konvektionseffekt ist somit gewährleistet.

Tabelle 4.1 stellt die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien alphabetisch zusammen. Nähere Angaben über die chemischen Eigenschaften und ihre Verwendung sind Kapitel 5.2.1 zu entnehmen.

Tabelle 4.1: Übersicht der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	chemische Formel	Firma und Artikelnummer
Aerosil R812	SiO_2	Degussa
Aluminium-isopropylat	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	Fluka 06251
Aluminiumnitrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_2$	Fluka 06275
Aluminium-sec.-butylat	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$	Fluka 06190
Ammoniumhydroxid-Lösung (25%)	NH_3	Fluka 09860
Butan-1,3-Diol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	Fluka 18940
Butan-1,4-Diol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Fluka 18960
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Fluka 02860
gefällte Kieselsäure	SiO_2	Merck 100657
Natriumaluminat	NaAlO_2	Riedel 13404
Natriumhydroxid	NaOH	Fluka 71691
Natriummetasilicat	Na_2SiO_3	Fluka 71744
Natriumnitrat	NaNO_3	Fluka 71758
Tetraethoxysilan	$\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_4$	Fluka 86578
Wasserstoffperoxid-Lösung (30%)	H_2O_2	Fluka 95302

4.2 Charakterisierung

Eine routinemäßige Charakterisierung aller Syntheseprodukte und der Sol-Gele (s. Kap. 5.2.2) erfolgte mittels röntgenographischer und spektroskopischer Analysemethoden. Daneben wurden an ausgesuchten Proben weitere Untersuchungen zur Bestimmung von Materialeigenschaften durchgeführt. Die im Einzelnen benutzten Verfahren, Geräte und Messparameter werden im Folgenden aufgeführt.

4.2.1 Röntgenmethoden

Röntgenpulververfahren bieten die Möglichkeit der schnellen Analyse der Produkte auf deren Phasenreinheit und Kristallinität insbesondere von feinkristallinem Material. Daher wurden von allen Syntheseprodukten Diffraktometeraufnahmen erstellt. In dem untersuchten Synthesystem können nur relativ wenige Phasen auftreten, sodass oft schon ein optischer Vergleich der Röntgendiagramme zur Identifizierung führt. Die Pulverbeugung der Proben erfolgte an Vollpräparaten mit einem Phillips-Diffraktometer PW1800. Für die in dieser Arbeit gezeigten Diffraktogramme gelten folgende Messparameter:

Nutzstrahlung:	CuK $\alpha_{1,2}$
Kathodenstrom:	40 mA
Beschleunigungsspannung:	40 kV
Monochromator:	Graphit-Sekundärmonochromator
Detektor:	Szintillationszähler
Beugungsgeometrie:	Bragg-Brantano
Messmodus:	schrittweise
Messbereich:	10-80° 2Theta
Schrittweite:	0.015°
Messzeit:	2 sec

Von ausgewählten Syntheseprodukten wurden außerdem Aufnahmen mit einer Guinierkamera (institutsinterner Eigenbau, CuK α_1 , 30 kV, 40 mA, Ge(111)-Monochromator, Silicium-Standard, 1 h Belichtungszeit) erstellt. Aus diesen wurde durch Ausmessen der Filmreflexe mit einem Guinier-Viewer und mittels des Computerprogramms Asin (MÖLLER 1993, GESING 2000) (ausgehend von einer Filmkorrektur 1. Ordnung anhand der Si-Standardreflexe) die Gitterkonstanten ermittelt.

Weiterhin wurden von einigen Cancriniten Hochtemperatur-Röntgenmessungen angefertigt, um Aussagen über die thermische Stabilität der Proben zu erhalten. Zur Verfügung stand ein

STOE STADI P Pulverdiffraktometer. Die Heiz-Aufnahmen wurden mit einer Bühler-Kamera ($\text{MoK}\alpha_1$) mit Bragg-Brentano- Geometrie in Reflexion im Temperaturbereich von 20°C bis 900°C (Heizrate: 10°/min) aufgenommen. Weitere Parameter waren: Graphit-Monochromator, Szintillationszähler, Messbereich: $0 - 17^\circ 2\theta$, $0,003^\circ$ -Schritte.

(Literatur: MEYER 1968, KLEBER, BAUTSCH und BOHM 1990)

4.2.2 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie bietet die Möglichkeit der Charakterisierung der Gerüststruktur der Zeolithverbindungen und ermöglicht gleichzeitig die qualitative Analyse der eingelagerten organischen oder anorganischen Gastkomponenten. Dabei werden Molekülschwingungen durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums (hier: Mittleres IR, $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) angeregt. Viele funktionelle Gruppen zeigen charakteristische Schwingungen. Über die entsprechenden Absorptionsbanden im definierten Bereich des IR- Spektrums ist ihre Identifizierung möglich. Im Wellenzahlbereich unterhalb 1300 cm^{-1} sind Absorptionsbanden zu finden, die das alumosilicatische Gerüst charakterisieren („Fingerprint“-Bereich). Eine Zusammenfassung der Gerüstschwingungen von Zeolithen und Feldspatvertretern findet sich bei FLANIGEN et al. (1971). Die IR-Absorptionsbanden des Cancrinit-Gerüsts sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Tabelle 4.2: Lagen und Intensitäten der IR-Absorptionsbanden des Cancrinit-Gerüsts (FLANIGEN et al. 1971)

	Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität*
asymmetrische Streckschwingung	1095	m / sch
	1035	m, sh
	$\leftarrow \text{OT} \rightarrow \leftarrow \text{O}$	s
	985	m, sh
symmetrische Streckschwingung	755	sch
	680	m
	$\leftarrow \text{OTO} \rightarrow$	m / sch
OTO-Deformationsschwingung	458	m / s
	429	m / s

* sch: schwach; m: mittel; s: stark; sh: Schulter

Die eingelagerten Gastmoleküle werden durch die Bandenlagen der Species, sofern diese IR-aktive Schwingungen aufweisen, eindeutig nachgewiesen (Tab. 4.3). Zur Identifizierung ist besonders der Wellenzahlbereich oberhalb 1300 cm^{-1} geeignet, da es dort nicht zu Überlagerungen mit den Gerüstschwingungen kommt.

Tabelle 4.3: Bandenlagen und Intensitäten einiger relevanter Gastmoleküle (HESSE, MEIER und ZEEH 1995)

Molekül	Bandenlage [cm^{-1}]	Intensität*
CO_3^{2-}	800 - 880	ssch
	1410 - 1450	ss
H_2O	1615 - 1640	s
	3100 - 3600	ss, br
OH^-	1410 - 1260	s
	3590 - 3650	m
- CH_3	1370 - 1390	m
	2870 - 2960	s
\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \end{array}	720	s
	1430 - 1470	m
	2850 - 2960	s
\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \end{array}	2880 - 2890	sch
- OCH_3	2810 - 2850	m
\begin{array}{c} \\ - \text{C} - \text{OH} \\ \end{array}	1040 - 1150	s

* ssch: sehr schwach; sch: schwach; m: mittel; s: stark; ss: sehr stark; br: breit

Die Aufnahme der MIR-Spektren erfolgte mit einem IFS66v/s-Fouriertransformationspektrometer der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH. Die zu untersuchenden Substanzen wurden als KBr-Preßlinge (1 Gew.% Probe auf 200 mg KBr) präpariert. Für jedes Spektrum wurden 60 scans unter Vakuum in Transmission akkumuliert.

Von ausgewählten Syntheseprodukten wurden zusätzlich temperaturabhängige MIR-Spektren aufgenommen. Diese Heizmessungen geben Auskunft über das thermische Verhalten der Template (Zersetzungstemperatur und -produkte) und gleichzeitig Informationen über Veränderungen des alumosilicatischen Gerüsts. Zur Verfügung stand dazu ein elektrischer

Heizofen (institutsinterner Eigenbau) mit externer Temperaturführung, der an die Vakuum-Kammer des IFS 66v/s angepasst ist. Gemessen wurden ebenfalls KBr-Presslinge in Transmission unter Vakuum in 10°C-Schritten (Heizrate: 3°/min, Haltezeit 3 min) bis zu einer Temperatur von 650°C. Die obere Temperaturgrenze wird hierbei von der Schmelztemperatur der Kaliumbromid-Matrix bestimmt, die bei 734°C liegt (HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS).

(Literatur: HAWTHORNE 1988, GÜNZLER und BÖCK 1990, HESSE, MEIER und ZEEH 1995)

4.2.3 NMR-Spektroskopie

Die Festkörperresonanzspektroskopie trägt neben der Röntgenstrukturanalyse wesentlich zur Strukturaufklärung von Zeolithen wie auch von Cancriniten bei. Die Verteilung der SiO₄- und AlO₄-Tetraederplätze im Gerüst ist von besonderem Interesse, da sie die kristallchemischen Eigenschaften der Produkte beeinflusst. Da röntgenographische Untersuchungen aufgrund des ähnlichen Streuvermögens von Silicium und Aluminium diesbezüglich nicht immer zur Aufklärung beitragen können, ist die Festkörper-NMR-Spektroskopie mit der Auflösung der Nahordnung der Kerne eine gute komplementäre Methode.

Im Folgenden wird auf grundlegende Prinzipien der NMR- Spektroskopie kurz eingegangen.

(Literatur: PINES, GIBBY und WAUGH 1972, ATKINS 1988, ENGELHARDT und MICHEL 1987, SLICHTER 1990)

Für einige Kernisotope, die einen Kernspin $I > 0$ besitzen, resultiert ein magnetisches Moment μ .

Es definiert sich über

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{\mathbf{h}} \hat{\mathbf{I}} \quad \text{mit } \gamma = \frac{\text{gyromagnetisches Verhältnis}}{\text{Wirkungsquantum}}$$

$\mathbf{h} = h / 2\pi$ Plancksches

Der Kerndrehimpuls I ($= |I^2|$) kann dabei die Werte $I = 1/2, 1, 3/2, 2, \dots, 9/2$ haben.

Wechselwirkungen mit äußeren Feldern

Der Kernspin I ist betrags- und richtungsgequantelt. Die $(2I + 1)$ -Niveaus der zur Richtungsquantelung gehörigen Energieniveaus sind entartet. In einem äußeren statischen Magnetfeld B_0 spalten sie aufgrund der Zeeman-Wechselwirkung auf. Die Lösung der Schrödingergleichung für die Zeeman-Wechselwirkung liefert die Energie-Eigenwerte:

$$E_m = -\gamma \hbar m B_0 \quad m = \text{magnetische Quantenzahl}$$

Übergänge zwischen den Energiezuständen sind nur bei Änderung der magnetischen Quantenzahl um $\Delta m = \pm 1$ erlaubt. Diese werden beispielsweise durch Einstrahlen eines hochfrequenten Wechselfeldes B_1 , das senkrecht zum statischen Magnetfeld B_0 ausgerichtet ist, induziert. Die Frequenz des zweiten Magnetfeldes wird dabei über

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad \text{bestimmt.}$$

Die Energiedifferenz $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ zwischen den einzelnen Niveaus bezeichnet man als Resonanzenergie. Sie ist abhängig von der Feldstärke.

Wechselwirkungen mit inneren Feldern

Neben den externen Wechselwirkungen mit äußeren Feldern treten am jeweiligen Atomkern interne lokale Felder auf. Wichtige interne Wechselwirkungen sind die chemische Verschiebung, die Dipol-Dipol- und die Quadrupol-Wechselwirkung.

➤ Chemische Verschiebung

In der Elektronenhülle des beobachteten Kerns werden durch das äußere statische Magnetfeld Kreisströme induziert. Diese können zu einer Abschwächung oder einer Verstärkung des am Kern wirkenden lokalen Magnetfeldes führen (paramagnetischer bzw. diamagnetischer Effekt). Das lokale Magnetfeld wird maßgeblich von der Elektronendichteverteilung innerhalb der Elektronenhülle beeinflusst. Diese ist von der chemischen Bindung (Bindungslänge und Bindungswinkel) und von Polarisierungseffekten der Atomorbitale abhängig.

Die isotrope chemische Verschiebung σ_{iso} ist proportional zum Magnetfeld. Sie wird in der dimensionslosen Einheit ppm angegeben, deren Skalennullpunkt über ein Referenzsignal einer kernartspezifischen Substanz (z.B. TetraMethylSilan für ^{29}Si) definiert ist.

➤ Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

Das Magnetfeld am Ort eines beobachteten Kernspins i kann auch durch das magnetische Moment eines Nachbarspins j beeinflusst werden. Die Energie dieser J-Kopplung ist dabei proportional zu den magnetischen Momenten μ_{ij} und umgekehrt proportional zur dritten Potenz der Kernabstände. Es kann zur homonuklearen (zwischen Kernen derselben Sorte) oder zur heteronuklearen (zwischen unterschiedlichen Kernen) Kopplung kommen.

➤ Quadrupol-Wechselwirkungen

Bei Kernen mit einer Kernspinquantenzahl $I > 1/2$ ist die Ladungsverteilung im Kern nicht kugelsymmetrisch. Es entsteht ein elektrisches Quadrupolmoment (eQ). Tritt dieses in Wechselwirkung mit der inhomogenen Ladungsverteilung der Elektronenhülle (elektrischer Feldgradient), kommt es zur Verschiebung der Lage der Zeeman-Energie-Niveaus in Abhängigkeit der magnetischen Quantenzahl m . Bei Quadrupol-Wechselwirkungen 1. Ordnung bleibt die Energiedifferenz der Zentralresonanz ($m = 1/2 \rightarrow m = -1/2$) für halbzahlige Kerne unbeeinflusst. Bei Wechselwirkungen 2. Ordnung findet auch eine Verschiebung des Zentralübergangs statt, deren Betrag als Quadrupol-Shift σ_{QS} bezeichnet wird. Eine direkte Bestimmung der isotropen chemischen Verschiebung ist dann nicht mehr möglich.

Alle oben angeführten Wechselwirkungen führen zu breiten, komplexen Linienformen, die eine genaue Auswertung der Spektren unmöglich macht. Es gibt allerdings verschiedene Meßtechniken, die die Ausmittelung der Wechselwirkungen bewirken können. Das bekannteste und gebräuchlichste Verfahren eine bessere Auflösung der Resonanzlinien zu erreichen ist die

➤ „Magic-Angle-Spinning“-Technik (MAS)

Bei der quantenmechanischen Betrachtung des Tensors der Wechselwirkungen der internen Felder wird die Abhängigkeit der anisotropen Anteile vieler Hamiltonoperatoren von dem Term $(3 \cos^2\Theta - 1)$ deutlich. Für $\Theta = 54^\circ 44'$ wird die Funktion null. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung wird ausgemittelt und nur der isotrope Anteil (= isotropen chemischen Abschirmungskonstante) bleibt bei genügender Rotationsfrequenz gegenüber der Wechselwirkungsbreite übrig. Bei der MAS-Technik rotiert die Probe um eben diesen „magischen“ Winkel Θ zum statischen Magnetfeld geneigt. Es wird so eine Linienauflösung

erreicht, die der von Flüssigkeitsspektren ähnlich ist. Bei entsprechender Rotationsfrequenz werden die anisotropen Anteile ausgemittelt, nur die isotropen Anteile sind sichtbar.

(Literatur: ANDREW et al. 1958, LOWE 1959, ENGELHARDT und MICHEL 1987)

Ein weiteres Verfahren zur Verbesserung der Spektrenauflösung ist die

➤ Kreuzpolarisation (Cross-Polarization, CP)

Bei Atomkernen X mit einem kleinen gyromagnetischen Verhältnis und einer geringen natürlichen Häufigkeit des NMR-aktiven Isotopes kann es zur sehr langen Akkumulationszeiten der Spektren, vor allem bei großen Spin-Gitter-Relaxationszeiten, kommen. Das Doppelresonanzverfahren der Kreuzpolarisation überträgt einen Teil der Magnetisierung eines häufig vertretenen Kerns (mit einem hohen gyromagnetischen Verhältnis) - i.a. ^1H - auf ein weniger empfindliches X-System. Voraussetzung für den Energietransfer ist die Erfüllung der Bedingung

$$\omega = \gamma_{\text{H}} B_{1, \text{H}} = \gamma_{\text{x}} B_{1, \text{x}} \quad (\text{HARTMANN und HAHN 1962}),$$

die über eine entsprechende Pulssequenz und gleichstarke B_1 -Felder eingestellt wird.

Die Sensitivitäts-Steigerung des Signals ist vom Quotienten der gyromagnetischen Verhältnisse $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{x}}$ abhängig. Zusätzlich erfolgt die Relaxation der X-Kerne über das schnell relaxierende Protonenspinreservoir, wodurch die Akkumulationsdauer stark verkürzt werden kann. Dies gilt jedoch ausschließlich für X-Kerne, deren unmittelbare Nachbarn Protonen sind. Eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses ist dabei entscheidend von der Länge der Kontaktzeit abhängig.

Zwangsweise treten heteronukleare Kopplungswechselwirkungen auf. Die Signalverbreiterung wird durch die sogenannte Breitbandentkopplung beseitigt: Der ^1H -Sender strahlt nach der Kreuzpolarisation ein Frequenzfeld ein, das den gesamten Verschiebungsbereich der Protonen abdeckt. Bei ausreichend großer Leistung ändern sich die Spineinstellungen so schnell, daß die Dipol-Kopplung mit den Protonen zeitlich gemittelt ist.

Bei der Kreuzpolarisation unter MAS-Bedingungen ist darauf zu achten, daß die heteronuklearen Wechselwirkungen zwischen den Kernen nicht vollständig ausgemittelt werden. Eine zu schnelle Rotation würde eine Kopplung der beiden Spinsysteme verhindern.

(Literatur: HARTMANN und HAHN 1962, PINES et al. 1972, 1973, DEROME 1993)

Interpretation von NMR-Spektren

➤ ^{29}Si MAS NMR-Spektren

^{29}Si MAS NMR-Messungen gehören inzwischen zu den Routineuntersuchungen in der Festkörperspektroskopie. Der Kern hat ein relativ gutes gyromagnetisches Verhältnis, einen Spin von 1/2 und daher relativ schmale Messsignale. Nachteile sind die geringe natürliche Häufigkeit des ^{29}Si -Isotopes von nur 4,7% und häufig lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten (T_1 -Zeiten), aus denen lange Messzeiten resultieren. Signalverbreiterungen kommen nur durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung und durch heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen z.B. mit Protonen (im statischen Fall) zustande. Das MAS-Verfahren und die ^1H -Breitbandentkopplung mitteln diese Wechselwirkungen aus.

Informative Größen sind die Position (σ_{iso}), die Halbwertsbreite (**F**ull **W**idth at **H**alfe **H**eight) und die Fläche (Intensität) des Signals. Die Linienbreite ist im MAS-Fall gleich der Variation der isotropen chemischen Verschiebung und somit ein Maß für die Variation der Länge und

Tabelle 4. 4: Bereiche der chemischen Verschiebung von Q^n -Einheiten in Silicaten (MÄGI et al. 1984)

Koordination	Bezeichnung	chemische Verschiebung [ppm]
$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \text{OSiO}^- \\ \text{O}^- \end{array}$	Q^0	-65 bis -83
$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \text{OSiOSi} \\ \text{O}^- \end{array}$	Q^1	-68 bis -85
$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \text{SiOSiOSi} \\ \text{O}^- \end{array}$	Q^2	-72 bis -95
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{O} \\ \text{SiOSiOSi} \\ \text{O}^- \end{array}$	Q^3	-90 bis -102
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{O} \\ \text{SiOSiOSi} \\ \text{O} \\ \text{Si} \end{array}$	Q^4	-105 bis -120

der Winkel der Si-O-T-Bindungen. Die chemische Verschiebung σ_{iso} reagiert sensibel auf Änderungen in den ersten beiden Koordinationssphären. Die (seltene) oktaedrische Koordination führt zu Resonanzen bei -200 ppm. Bei der tetraedrischen Anordnung liegen die Signale im Bereich zwischen -60 bis -120 ppm, wobei sich der Verknüpfungsgrad der $\text{Si}(\text{O-T})_4$ -Tetraeder stark auswirkt. Als einheitliche Nomenklatur werden die Q^n -Einheiten verwendet (MÄGI et al. 1984). Tabelle 4.4 fasst die möglichen Koordinationspolyeder zusammen; n entspricht der Anzahl der verbrückenden Sauerstoffbindungen. Änderungen in der zweiten Koordinationsebene haben einen geringeren Einfluss auf die Signalverschiebung: Die Substitution von Silicium durch Aluminium führt zu einer Hochfeldverschiebung von ca. 5 ppm pro Atom (ENGELHARDT und MICHEL 1987) (Abb.4.2).

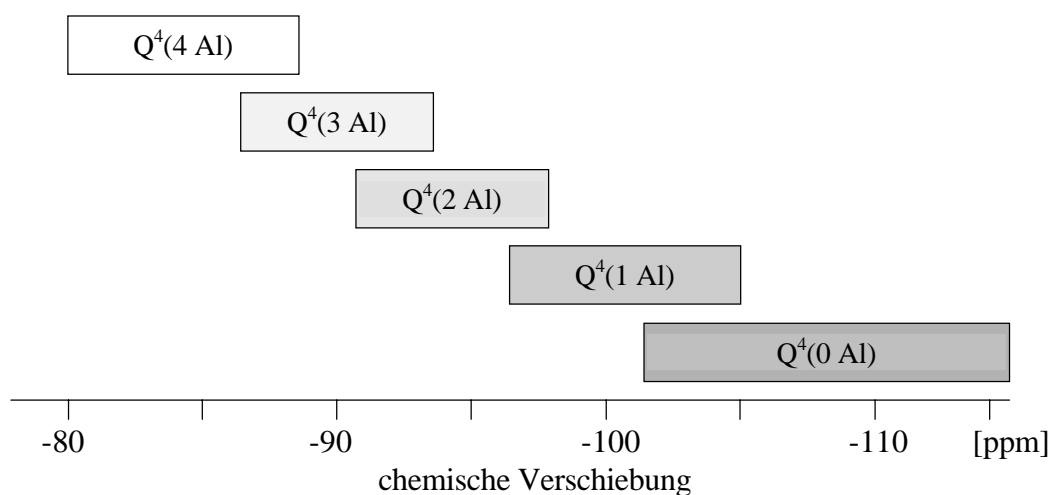


Abbildung 4.2: Bereiche der chemischen Verschiebung von $Q^4(n\text{Al})$ -Einheiten in Silicaten (ENGELHARDT und MICHEL 1987)

➤ ^{27}Al MAS NMR-Spektren

Da das ^{27}Al -Isotop zu 100% natürlicher Häufigkeit vorliegt, ist die Intensität des ^{27}Al NMR-Signals sehr groß. Ein weiterer Vorteil sind kurze Spin-Gitter-Relaxationszeiten, die ein schnelles Pulsen möglich machen. Problematisch ist häufig der Kernspin von 5/2 und die damit verbundenen Quadrupol-Wechselwirkung.

Der Zusammenhang zwischen Struktur und Spektrum ist ähnlich dem des ^{29}Si : Die Änderung der Si-O-Al-Bindungslänge bzw. Tetraederwinkels führt zu einer entsprechenden Veränderung von σ_{iso} und zu einer Änderung des elektrischen Feldgradienten. Aluminium liegt in oktaedrischer oder tetraedrischer Umgebung vor, selten ist es fünf-fach koordiniert

(ENGELHARDT und MICHEL 1987). Die zugehörigen Verschiebungsbereiche zeigt Abbildung 4.3.

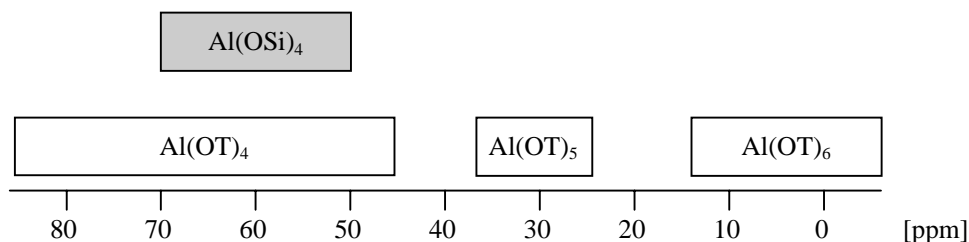


Abbildung 4.3: Chemische Verschiebung der ^{27}Al -Resonanz für verschiedene Koordinationspolyeder (ENGELHARDT und MICHEL 1987)

➤ ^{23}Na MAS NMR-Spektren

Der ^{23}Na -Kern ist ebenfalls ein Quadrupolkern ($I = 3/2$) und liegt mit einer natürlichen Häufigkeit von 100% vor. Allerdings ist die Interpretation von ^{23}Na MAS NMR-Spektren schwieriger als die von Silicium- oder Aluminiumspektren. Ihr Informationsgehalt ist geringer, da die Natriumatome der Zeolithverbindungen nicht im Gerüst eingebunden sind. Sie befinden sich auf unterschiedlichen Plätzen in den Hohlräumen. Ein direkter Zusammenhang zwischen Struktur und isotroper chemischer Verschiebung ist bisher nicht bekannt. Für siliciumreiche Verbindungen liegt die chemische Verschiebung um 0 ppm, für aluminiumreiche zwischen -15 bis -20 ppm (DEBRAS et al. 1986, NAGY et al. 1986).

Die durch Quadrupol-Wechselwirkungen 2. Ordnung hervorgerufene Linienverbreiterung ist mit MAS nicht zu verringern, weshalb dann auf das Doppelrotationsverfahren (DOR) zurückgegriffen werden muss (DEROME 1993).

➤ ^1H MAS NMR-Spektren

^1H besitzt ein sehr gutes gyromagnetisches Verhältnis, weshalb Messungen auch bei einer geringen Protonenkonzentration erfolgreich sind. Protonen sind in Cancriniten in eingelagerten Gruppen und/oder Wassermolekülen bzw. organischen Molekülen (aus dem Lösungsmittel) vorhanden. Abbildung 4.4 zeigt Bereiche der chemischen Verschiebung von OH-Gruppen in Zeolithen.

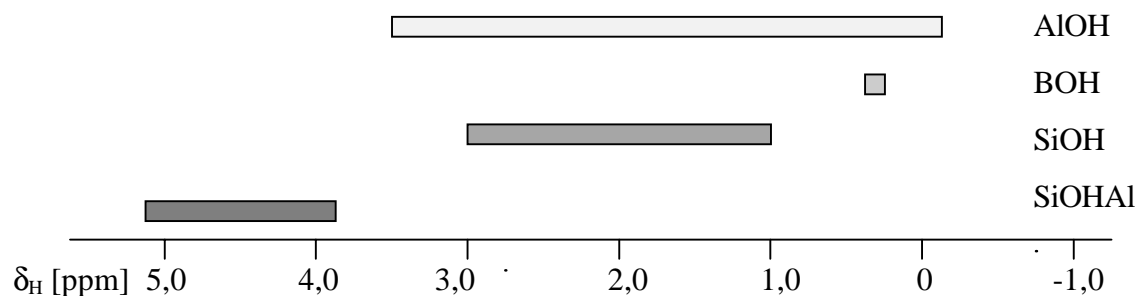
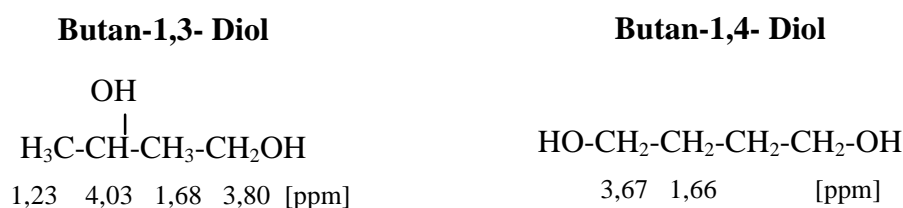


Abbildung 4.4: Chemische Verschiebung von OH-Gruppen in Zeolithen (HUNGER 1991)

Die chemischen Verschiebungsbereiche für die Protonen der verwendeten organischen Lösungsmittel sind (HESSE, MEIER und ZEEH 1995):



Die Werte beziehen sich auf die chemische Verschiebung von Signalen in Flüssigkeitsspektren. Für adsorbierte Lösungsmittelmoleküle kommt es im Vergleich dazu zu einer Verschiebung der Signale („Matrixeffekt“ des Gerüsts). Die Linien bleiben wegen der starken homonuklearen dipolaren Wechselwirkungen auch bei Anwendung des MAS-Verfahren breit.

➤ $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ CP MAS NMR-Spektren

Das Carbonatanion ist das einzige anorganische kohlenstoffhaltige Gastmolekül, das in den Cancrinit eingelagert sein kann. Es besitzt ein Resonanzsignal bei 169,2 ppm (SIEGER et al. 1995, FECHTELKORD 1999). Daneben können eine Reihe organischer Komponenten, meist adsorbierte Lösungsmittelbestandteile vorhanden sein, die in Form von Kohlenwasserstoffen vorliegen.

^{13}C kommt nur mit einer natürlichen Häufigkeit von 1,11% vor und besitzt häufig eine lange T_1 -Zeit, was sich in einer geringen Linienintensität bemerkbar macht. Da in der Kohlenstoffumgebung jedoch stets viele Protonen vorhanden sind, ist hier der Einsatz der CP-Methode mit Breitbandentkopplung von großer Hilfe. Nachfolgend sind Verschiebungen für Kohlenstoffverbindungen in Zeolithen aufgeführt (Tab.4.5) (PFEIFER und ERNST 1994).

Tabelle 4.5: Chemische Verschiebung von adsorbierten Kohlenstoffverbindungen in Zeoliten
(PFEIFER und ERNST 1994)

Molekül	Chemische Verschiebung
CH ₄	5 ppm
CO	184 ppm
CO ₂	126 ppm
CH ₃ OH	49,6 - 51 ppm
CH ₃ OCH ₃	59,6 - 62 ppm

Die chemischen Verschiebungsbereiche für die Kohlenstoffmoleküle der verwendeten organischen Lösungsmittel sind (HESSE, MEIER und ZEEH 1995):

Butan-1,3- Diol	Butan-1,4- Diol
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
26,9 69,3 44,8 63,2 [ppm]	62,1 29,4 [ppm]

Auch diese Werte beziehen sich auf die chemische Verschiebung von Signalen in Flüssigkeitsspektren, sodass eine Verschiebung der Signale für adsorbierte Lösungsmittelmoleküle erwartet werden kann.

Messbedingungen bei den NMR-Untersuchungen

Zur Aufnahme der NMR-Spektren stand das „Geowissenschaftliches NMR-Spektrometer“ (ASX-400 Spektrometer, Fa. Bruker, $B_0 = 9.34 \text{ T}$) zur Verfügung, das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft bereitgestellt wurde. Standort dieses Gerätes ist das Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum.

In Tabelle 4.6 sind die Messbedingungen für die jeweiligen Kerne aufgeführt. Zur Aufnahme der Spektren wurde ein Bruker-Multikern-Probenkopf für Rotoren mit 7mm Durchmesser und ein Bruker Hochgeschwindigkeits-MAS-Probenkopf für 4mm Rotoren verwendet. Das Rotormaterial ist Zirkondioxid.

Tabelle 4.6: NMR-Aufnahmeparameter der Kerne ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na , ^1H , ^{13}C

	^{29}Si	^{27}Al	^{23}Na	^1H	$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C CP}$
Sendefrequenz [MHz]	79,49	104,27	105,85	400,15	100,63
Spektrenbreite [KHz]	20	100	50	100	50
Pulslänge [μs]	2,0	0,6	0,6	1,5	$P_{90}(^1\text{H}) = 6,2$ Kontaktzeit = 5 ms
Wiederholzeit [s]	30	0,1	0,1	10	5
Akkumulation	800	5000	5000	100	12500
MAS-Rotationsfrequenz [KHz]	3,5	12	12	12	3,5
Probenkopf	7mm	4mm	4mm	4mm	7mm
Referenz	TMS*	AlCl_3 (aq)	NaCl (s)	TMS	TMS

* Tetramethylsilan

4.2.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht in erster Linie die Oberfläche einer Substanz. Sie eignet sich neben der Beschreibung der Morphologie von Kristalliten eines polykristallinen Pulverpräparates auch gut zur Korngrößenbestimmung. Ein feiner Elektronenstrahl wird dabei zeilenförmig über die Probe geführt und erzeugt ein Bild des Oberflächenreliefs. Bilderzeugende Signale sind hierbei abgebremste Primärelektronen oder sehr langsame oberflächennah aus der Probe emittierte Elektronen mit geringem Energiegehalt ($< 50\text{kV}$), die auch als Sekundärelektronen bezeichnet werden. Die entstehende Röntgenstrahlung ist elementspezifisch. Es besteht daher die Möglichkeit die chemische Zusammensetzung der Probe halb-quantitativ zu bestimmen. Dabei kann das gesamte emittierte Spektrum mit Hilfe eines Halbleiterkristalls (EDX: energy dispersive X-ray analysis) simultan erfasst werden.

In dieser Arbeit wurden zur Bestimmung der Kristallitgrößen von ausgesuchten Syntheseprodukten REM-Aufnahmen erstellt. Zur Verfügung standen das institutseigene Mikroskop Typ Hitachi S-530 und ein Philips XL 30-Gerät, das am Departement of Earth and Ocean Sciences der University of British Columbia in Vancouver (Kanada) genutzt werden konnte. Eine Zusammenfassung der Geräteparameter gibt Tabelle 4.7.

Tabelle 4.7: Geräteparameter der Rasterelektronenmikroskope

	Hitachi S-530	Philips XL 30
Beschleunigungsspannung	15 - 25 kV	15 kV
Probenträger	Aluminium- Träger mit Light C-Tabs	
Sputtersubstanz	Gold	Graphit
Bilddokumentation	Videoprinter HITACHI EP- 1000	digitale Bildaufnahme

(Literatur: HUMPHREYS und GOODHEW 1990)

4.2.5 Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse

Die Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse (Elektronenmikrosonde) ist eng verwandt mit der Rasterelektronenmikroskopie. Jedoch können mit dieser Methode exakte Informationen zur quantitativen chemischen Zusammensetzung der untersuchten Probe ermittelt werden. Bei diesem Verfahren trifft ebenfalls ein Elektronenstrahl auf eine Stelle der Probe, deren Zusammensetzung bestimmt werden soll. Die Probe sendet dann ein Röntgenspektrum aus, das die charakteristischen Linien der in der Probe vorliegenden chemischen Elemente enthält. Dieses Spektrum wird dann mit Hilfe von Kristallspektrometern zerlegt (WDX: wavelength dispersive X-ray analysis). Die Intensität der Röntgenstrahlung gibt Aufschluss über die Konzentration der jeweiligen Atomart. Im Gegensatz zum EDX (s. Kap. 4.2.4) wird hier jedoch nicht das gesamte Spektrum auf einmal, sondern schrittweise und durch die höhere Auflösung viel genauer erfasst. Mit dieser Methode können Atomkonzentrationen mit einer Genauigkeit von ca. 1% ermittelt werden, wobei eine Erfassung aller chemischen Elemente ab Natrium (Ordnungszahl ≥ 11) möglich ist.

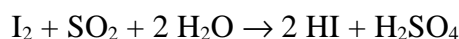
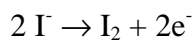
Die Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung des Silicium-/Aluminiumverhältnisses der Sol-Gele (s. Kap. 5.2.2) eingesetzt. Dafür wurden die pulverförmigen Proben als Dünnschliffe in eine Epoxidharz-Matrix eingebettet, anschliessend poliert und mit einer Graphitschicht bedampft. Die Untersuchungen erfolgten mit einer CAMECA CAMEBAX MB Mikrosonde (15 kV).

(Literatur: FUCHS, OPPOLZER und REHMER 1990)

4.2.6 Wasserbestimmung

An ausgewählten Proben erfolgte die Bestimmung des Wassergehaltes, der eine indirekte Aussage über das zur Verfügung stehende Porenvolumen zulässt. Der Verlauf der Wasserabgabe wird für diese Proben graphisch dargestellt.

Die Wasserbestimmung erfolgt durch die Karl-Fischer-Titration, bei der die thermische Freisetzung des Wassers bei kontrollierter Temperaturführung gemessen wird (MITSUBISHI CA- 05, Trägergas Argon). Bei dieser coulometrischen Bestimmung reagieren 1 Mol Iodionen quantitativ mit 1 Mol H_2O . Die Substanzen werden dazu in wasserfreiem Methanol gelöst. Durch Zugabe von Pyridin werden Iodwasserstoffsäure und Schwefelsäure gebunden, sodass das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung liegt (FISCHER 1935).



Durch anodische Oxidation wird das benötigte Iod erzeugt. Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgt dann über die umgesetzte Ladungsmenge (1 mg H₂O = 10.71 Coulomb). Während der Temperaturführung (bis 100°C: 50°/min, bis 1300°C: 100°/min) wird die Desorption des Wassers quantitativ erfasst. Anschließend wird der Gesamtwassergehalt mit einem Fehler von ± 0,02 % erhalten.

4.2.7 Kohlenstoffbestimmung

Um Aussage über den Carbonatgehalt der dargestellten Cancrinite treffen zu können, wurde von allen Proben der Gesamtkohlenstoffgehalt bestimmt. Unter Zuhilfenahme der IR-Spektren und der ¹H/¹³C CP MAS NMR-Untersuchungen sind neben einer qualitativen Analyse der Porenfüllung auch quantitative Aussagen über das freie Porenvolumen möglich.

Die Bestimmung des C-Gehalts erfolgt ebenfalls durch coulometrische Titration mit einem DELTROMAT 500 (Fa. Deltronik GmbH, Düsseldorf). Dazu sind zwei Öfen hintereinander geschaltet. Der eine enthält die Analysesubstanz auf einen ausgeglühten Keramikschieffchen. Der zweite dient zum Aufoxidieren von organischen Bestandteilen des Trägergases (Luft). Beide Öfen werden auf 1200°C aufgeheizt. Die eigentliche Titration erfolgt mit basischer Bariumperchlorat-Lösung in einer Titrationszelle, wobei der Kathodenraum einen BaCO₃-Bodensatz enthält. Während der Titration kommt es zu einer Erniedrigung des pH-Wertes. Die elektrolytisch erzeugte Menge an OH⁻-Ionen, die benötigt wird, um den pH-Wert konstant zu halten, wird als verbrauchte Strommenge registriert und in den Kohlenstoffanteil umgerechnet. Erfasst wird der Gewichtsprozentanteil Kohlenstoff (Fehler ± 0,05 %).

4.2.8 Pulverstrukturverfeinerung

Die Syntheseprodukte, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt wurden, lagen in Form von polykristallinen Pulvern vor. Eine Strukturverfeinerung aus hochaufgelösten Röntgenpulverdaten ist mit der Rietveld-Methode möglich. Voraussetzung für die Anwendung der Rietveld-Methode ist ein bereits zutreffendes Strukturmodell, in das ergänzende Strukturinformationen aus anderen Charakterisierungsuntersuchungen wie NMR- und IR-Spektroskopie, optische

und thermische Untersuchungen, chemische Analysen etc. einfließen. Aus diesen Informationen wird ein strukturelles Startmodell für die Rietveld-Analyse erstellt.

Die Güte einer Strukturverfeinerung lässt sich an verschiedenen R-Werten (Residual-Werten) ablesen. Die wichtigsten sind der erwartete R-Wert (R_{exp}), der gewichtete Profil-R-Wert (R_{wp}), der „Goodness of Fit“ (χ^2) und der Struktur-R-Wert ($R_{\text{Bragg}}=R(F)^2$).

Neben diesen Gütewerten muss die verfeinerte Struktur natürlich auch unter kristallchemischen Aspekten (interatomare Abstände und Winkel) kontrolliert werden. Eine zusätzliche Kontrolle der Richtigkeit der berechneten Struktur ist ein graphischer Vergleich des gemessenen Pulverdiagramms mit dem berechneten. An der Differenzkurve der beiden Diagramme lassen sich systematische Fehler (bspw. falsche Untergrundbestimmung oder Reflexhalbwertsbreiten) erkennen.

Die Daten für die Verfeinerung wurden mit einem hochauflösenden Siemens D5000 Pulverdiffraktometer mit fokussierendem Ge(111)-Monochromator und $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung im 2Theta-Bereich von 7 bis 97° (Schrittweite = 0,0078°2 θ , Zählzeit = 27s pro Schritt) aufgenommen.

Die in der vorliegenden Arbeit erfolgte Strukturbestimmung wurde mit dem Programm GSAS (LARSON und VAN DREELE 1985) durchgeführt.

5 SYNTHESE

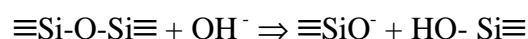
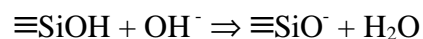
5.1 Allgemeines

Synthetische Zeolithe werden im Labor durch Nachahmung der natürlichen geochemischen Bildungsprozesse dargestellt. Seit den 1960er Jahren wird über erfolgreiche Zeolithsynthesen bei niedriger Temperatur (160°C-220°C) und niedrigem Druck (10-20 bar) berichtet (BRECK 1964).

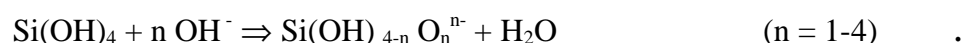
Konventionelle Synthesen werden heute hydrothermal in einem Temperaturbereich von 90°C bis ca. 300°C unter autogenem Druck durchgeführt. Dabei wird ein Gemisch von Silicium- und Aluminium-Spezies, Metallkationen, organischen Molekülen und Wasser in einer übersättigten alkalischen Lösung in ein mikroporöses kristallines Alumosilicat umgewandelt.

Als SiO₂-Quelle wird überwiegend festes amorphes SiO₂ mit großer Oberfläche oder kolloidal gelöstes SiO₂ verwendet. Als Al₂O₃-Quelle dienen hydratisierte Aluminiumhydroxide oder Aluminiumsalze. Neben den Eigenschaften der Reaktionspartner beeinflussen sowohl der pH-Wert, die Zubereitung und eventuelle Vorbehandlung der Reaktionsmischung, als auch Verunreinigungen der Chemikalien die Kristallisationskinetik und die Produktbildung. Weitere wichtige Größen bei der Synthese sind die Temperatur und die Dauer der Experimente.

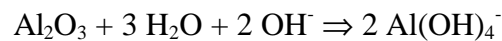
Der pH-Wert und die Löslichkeit der Reaktionspartner wird von der Anwesenheit eines Mineralisierungsreagenzes (OH⁻- oder F⁻-Anionen) bestimmt. Die OH⁻-Anionen erhöhen durch Ionisierung der Silanolgruppen und durch Aufbrechen der Siloxan-Bindungen die Löslichkeit des Siliciumdioxids



Monomere Kieselsäure, die bei pH 7 nur wenig löslich ist, bildet so bei höheren pH-Werten leichtlösliche Silicatanionen, die allerdings weniger Silanolgruppen enthalten (GUTH und KESSLER 1999)



Aluminatlösungen beinhalten bei hohen pH- Werten nur tetraedrisch koordinierte $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ - Ionen (AKITT et al. 1972):



Ist das Zeolithgerüst aus SiO_4^- und AlO_4^- -Tetraedern aufgebaut, wird der negative Ladungsüberschuss des Gerüsts durch den Einbau von Kationen neutralisiert. Die organischen (z.B.: TMA^+) oder anorganischen (z.B.: Na^+) Kationen ordnen die TO_4^- -Tetraeder in bestimmter Geometrie um sich und dienen so als Precursor für die entstehende Struktur. Diese Template haben eine strukturdirektierende Eigenschaft, da die Topologie des entstehenden Hohlraumes und damit die Struktur des Zeoliths von der Templatgeometrie (Form und Größe) bestimmt wird. Dabei wird die Fähigkeit der Kationen, Wassermoleküle zu ordnen, genutzt. Das Na^+ -Kation ist beispielsweise als strukturaufbauende Spezies bekannt. Es kommt aufgrund der hohen Ladungsdichte zu starken Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen. Die ursprünglichen Wasserstoffbrückenbindungen brechen auf und die Wassermoleküle ordnen sich um das Na^+ (BARRER 1982, GABELICA et al. 1983, GILSON 1992), was schematisch in Abbildung 5.1 zu sehen ist.

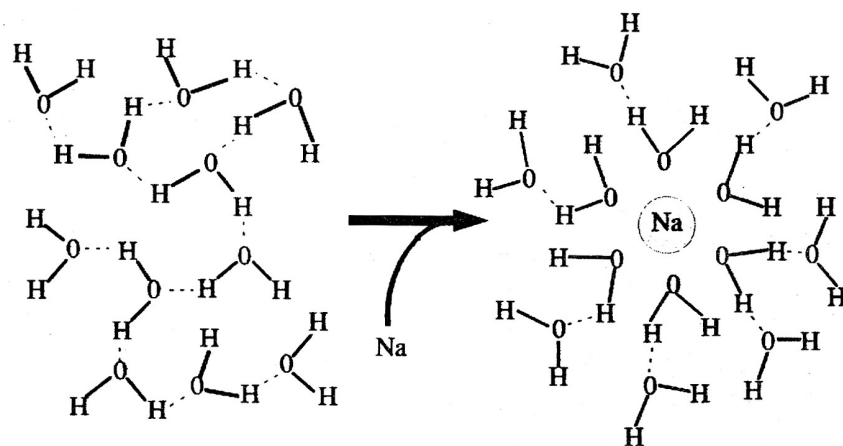


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der strukturbildenden Wechselwirkung eines Na -Kations und Wassermolekülen (Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt) (FEIJEN et al. 1994)

Die Wassermoleküle, welche die Kationen umgeben, können durch SiO_4^- und AlO_4^- -Tetraeder ersetzt werden. Das Templat stabilisiert das sich aufbauende Gerüst durch neue Wechselwirkungen (elektrostatische Kräfte, Wasserstoffbrücken- Bindungen) und dient so als Baueinheit. Neben Kationen können auch neutrale Moleküle als Templat fungieren. Als wichtigstes Beispiel sei hier Wasser aufgeführt, das ebenfalls als Gastmolekül in die Poren eingelagert wird und zur Stabilisierung des porösen Gerüsts beiträgt.

Wasser ist bisher das am meisten verbreite Medium, in dem Zeolithsynthesen durchgeführt werden. Es gibt jedoch eine Reihe nicht wässriger Lösungsmittel, in denen Zeolithe erfolgreich dargestellt werden konnten. Bei Synthesen in organischen Medien ist die Viskosität des Lösungsmittels (im Vergleich zu Wasser) niedriger und dadurch die Fähigkeit verändert, mit den Reaktionspartnern in Wechselwirkung zu treten. Dies führt zu einer Modifikation des Kristallisationsprozesses. Das organische Lösungsmittel kann aber auch die chemische Zusammensetzung und die Verknüpfungsweisen der Bauelemente des Syntheseproduktes beeinflussen und hat so zusätzlich einen strukturdirigierenden Einfluss. Erstmals beobachteten BIBBY und DALE (1985) bei der Synthese von Silica-Sodalith die Einlagerung von Molekülen des Lösungsmittels Ethylenglykol in den Sodalithkäfig.

Die Zeolithkristallisation ist ein Phasenumwandlungsprozess, bei dem sich schnell nach dem Zusammenführen der Reaktanden eine amorphe Alumo-Silicat-Phase bildet. Die Umwandlung von dem amorphen Gel zu kristallinen Zeolithen vollzieht sich über eine flüssige Zwischenphase, die durch die Auflösung des Gels entsteht. Die Keimbildung und das

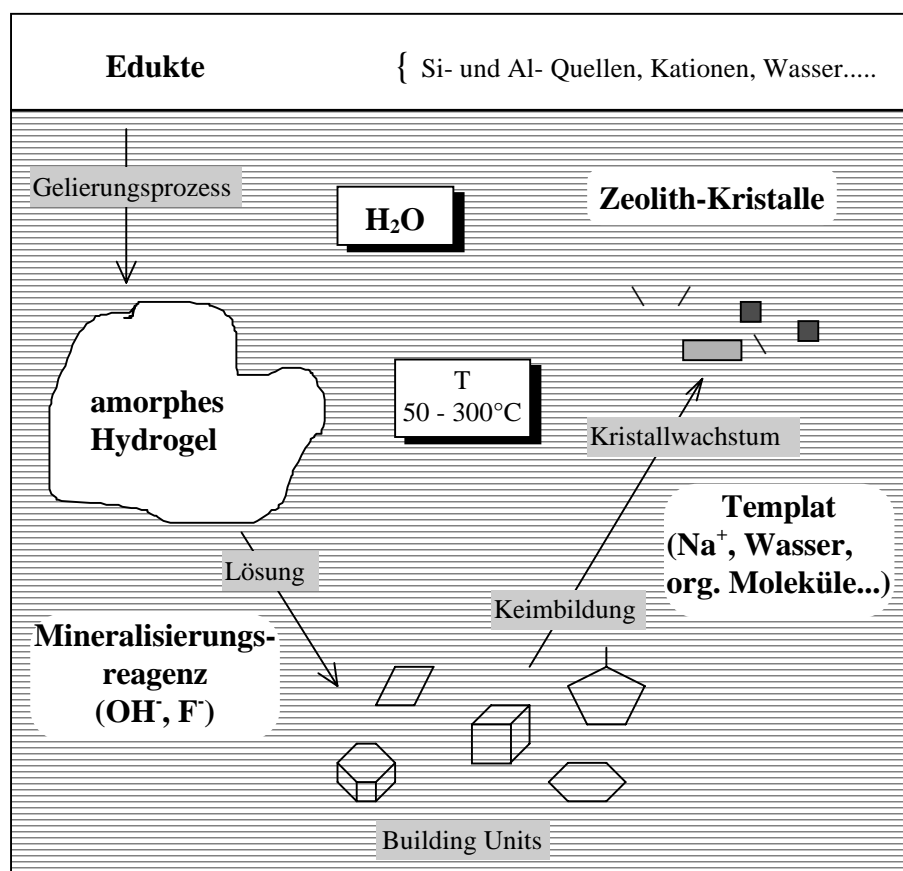


Abbildung. 5.2: Vereinfachtes Schema der Zeolithsynthese nach MARCILLY (1986)

Kristallwachstum ereignen sich demnach in der flüssigen Phase (GUTH et al. 1990, THOMPSON 1998). Abbildung 5.2 zeigt ein vereinfachtes Schema der Zeolithsynthese.

Beim Zusammenführen der Silicat- und Aluminatlösungen bildet sich ein überwiegend amorphes Hydrogel, das sehr kleine ketten- oder aggregatförmige Sol-Partikel enthält (JANSEN 1991, FEIJEN et al. 1994).

Wird die Reaktionsmischung einer Temperaturerhöhung unterzogen, kommt es zur schnellen Auflösung des Gels. Die Silica-Oligomere werden aufgelöst und der Anteil an monomeren Teilchen nimmt zu. Die Konzentration und Mobilität der monomeren Silicat- und Aluminat-spezies ist stark erhöht. Erste Baueinheiten (building units) formieren sich. Steigt die Temperatur weiter, hält die Neuordnung der Synthesemischung an, es kommt zur Reorientierung um das Templat, stabile Keime entstehen und wachsen durch die Anlagerung von Material aus der Lösung. Schließlich entsteht ein geordnetes kristallines Produkt (JANSEN 1991, FEIJEN et al. 1994).

5.2 Vorüberlegungen

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Erarbeitung neuer Wege zur Cancrinitherstellung unter Einbeziehung organischer Lösungsmittel. Ziel war die Synthese von Cancrinit als polykristalline Phase mit einem maximal zugänglichen Porensystem für technische Anwendungen. In Cancriniten, die hydrothermal dargestellt werden, enthalten die Kanäle Gastmoleküle, die nicht durch Calcinieren entfernt werden können. Dadurch sind die Poren blockiert und eine technische Anwendung nicht möglich.

Als weiteres Ziel wurde die Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses des Gerüsts angestrebt, das in klassisch dargestellten Cancriniten 1 beträgt. Ein hoher Siliciumanteil im Gerüst erhöht u.a. die thermische Stabilität der zeolithischen Verbindungen, was besonders im Hinblick auf katalytische Anwendungen von großer Wichtigkeit ist.

Um umfangreiche Informationen über die Bildungsbedingungen von templatfreiem Cancrinit in dem hier untersuchten Reaktionssystem zu erhalten, wurden verschiedene Synthesevorschriften entwickelt. Einerseits erfolgte die Zugabe der Silicium- und Aluminium-Edukte direkt in die Reaktionsmischung (s. Kap. 5.2.1 und Kap. 5.3.1). Daneben wurden die Si-/Al-Quellen zu Sol-Gelen vorstrukturiert (s. Kap. 5.2.2) und diese dann als getrocknete Substanzen der Synthesemischung zugeführt (s. Kap. 5.3.2).

5.2.1 Beschreibung der Edukte

➤ Organische Lösungsmittel

Als Lösungsmittel für die Synthese-Experimente wurden *Butan-1,3-Diol* und *Butan-1,4-Diol* gewählt (s. Abb. 5.3). Die Synthesen von LIU et al. (1993) und MILESTONE et al. (1995) zeigten, dass Cancrinit vor allem dann gebildet wird, wenn in der organothermalen Lösung Moleküle mit einem van-der-Waals Radius bestimmter Größe vorhanden sind. Diole eignen sich gut, da sie mehr als 3 Kohlenstoffatome enthalten.

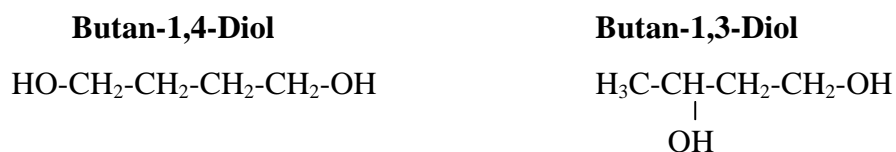


Abbildung 5.3: Strukturformeln der Lösungsmittel Butan-1,4-Diol und Butan-1,3-Diol

➤ Silicium-Edukte

Für die direkten Synthesen wurden drei unterschiedliche Silicium-Quellen eingesetzt (Abb. 5.4). Neben anorganischen Siliciumdioxid-Komponenten wurde auch ein verethertes Silanoledukt verwendet:

Gefällte Kieselsäure (SiO₂) und *Aerosil (SiO₂)* sind hochvoluminöse Feststoffe mit geringem Wassergehalt. Gefällte Kieselsäure wird aus einer wässrigen Alkalisilicatlösung durch Fällung mit Mineralsäuren hergestellt. Pulverförmige, voluminöse Formen besitzen Porenvolumina von 2,2 bis 15 ml und spezifische Oberflächen von 30 bis 800 m²/g. Aerosil zählt zu den pyrogenen Kieselsäuren. Dabei handelt es sich um hochdisperse Kieselsäuren mit einer Oberfläche von

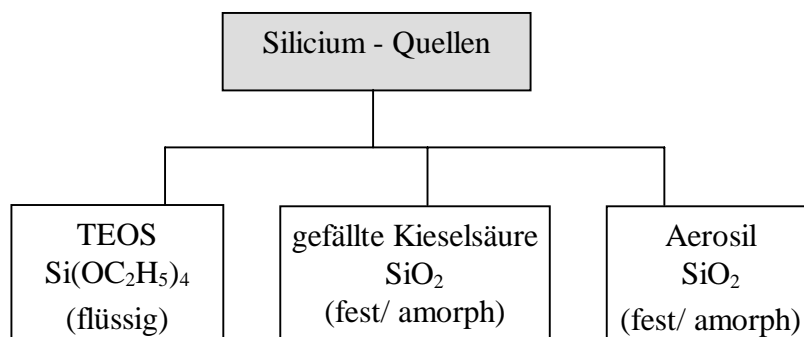
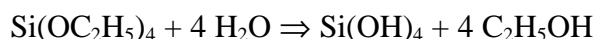


Abbildung 5.4: Verwendete Silicium-Edukte

100 bis 400 m²/g, die durch Flammenpyrolyse hergestellt werden (RÖMPP 1995). Sie besitzen an ihrer nahezu porenfreien Oberfläche deutlich weniger OH-Gruppen als Fällungskieselsäuren.

Als hoch amorphe SiO_2 -Quellen ist die Löslichkeit von beiden jedoch größer als die von kristallinem oder glasigem Siliciumdioxid. Sie sind reaktionsfähiger und lösen sich in Laugen auf.

Das Kieselsäureester *Tetraethoxysilan* (TEOS, $\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_4$) ist bei Raumtemperatur flüssig. In Wasser hydrolysiert es langsam (ULLMANN 1995),



Mit den Lösungsmitteln Butan-1,3-Diol und Butan-1,4-Diol ist es gut, mit H_2O ist es nicht mischbar. Aufgrund der förderlichen Eigenschaften ist TEOS eine gebräuchliche Silicium-Quelle in der Zeolithsynthese wie auch in mineralogischen Gelsynthesen.

➤ Aluminium-Edukte

Aus der Synthese von Alumophosphaten ist Aluminium-isopropylat als reaktive Aluminiumquelle bekannt (XU et al. 1993, PRASAD und LIU 1994). Auch in der Synthese von Cancriniten ist dieses Reagenz bereits erfolgreich eingesetzt worden (LIU et al. 1993, MILESTONE et al. 1995). Ausgehend von diesen positiven Erfahrungen wurden für diese Arbeit die beiden Aluminiumtrialkolate *Aluminium-isopropylat* und *Aluminium-sec.-butylat* als Aluminium-edukte gewählt (s. Abb.5.5).

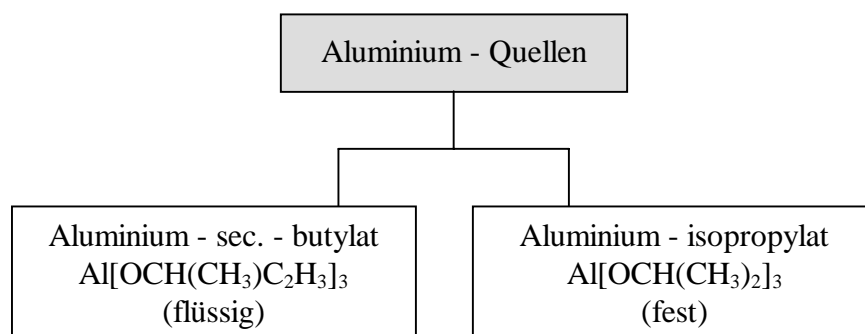


Abbildung 5.5: Verwendete Aluminium-Edukte

Beide sind gut mit TEOS und den Diolen mischbar. Bei Zugabe von Wasser hydrolysieren sie sofort zu Aluminiumhydroxid und dem entsprechenden Alkohol (ULLMAN 1995). Aluminium-isopropylat ist fest. Aluminium-sec.-butylat liegt als Flüssigkeit mit hoher Viskosität vor. Ein weiterer Vorteil ist die Länge der Butylatketten; sie können nicht in den Cancrinitkäfig eingelagert werden.

➤ Mineralisierungsreagenz

Als Mineralisator wurde ausschließlich *Natriumhydroxid* (NaOH) eingesetzt, welches in Alkoholen gut löslich ist. NaOH enthält als Verunreinigung immer Carbonat in einem Gewichtsanteil von ca. 0,5 Gew.%, der sich bei Exposition an Luft durch Absorption von CO₂ weiter erhöht. Auch bei Syntheseversuchen mit frisch dargestellter NaOH unter Ausschluß von CO₂ zeigte sich, dass die Verunreinigung Carbonat nicht ganz entfernt werden konnte (BUHL 1991).

Versuche mit organischen Basen, z.B. *Natriummethylat* (NaOCH₃) führen zu einer Stabilisierung der Hohlräume durch Formiat (POSNATZKI 1996, FECHTELKORD 1997). Calcinierung solcher zeolithartiger Verbindungen führt zur Bildung von Carbonat-Anionen in den Kanälen, wodurch weitere Anwendungen verhindert werden (FECHTELKORD 1999).

5.2.2 Präparation und Charakterisierung der Sol-Gele

Die alumosilicatischen Eduktkomponenten wurden in der zweiten Synthesereihe (s. Kap. 5.3.2) ausschließlich als Sol-Gele den Reaktionsmischungen zugegeben. Dazu wurden vier unterschiedliche Gele hergestellt (s. Abb. 5.6).

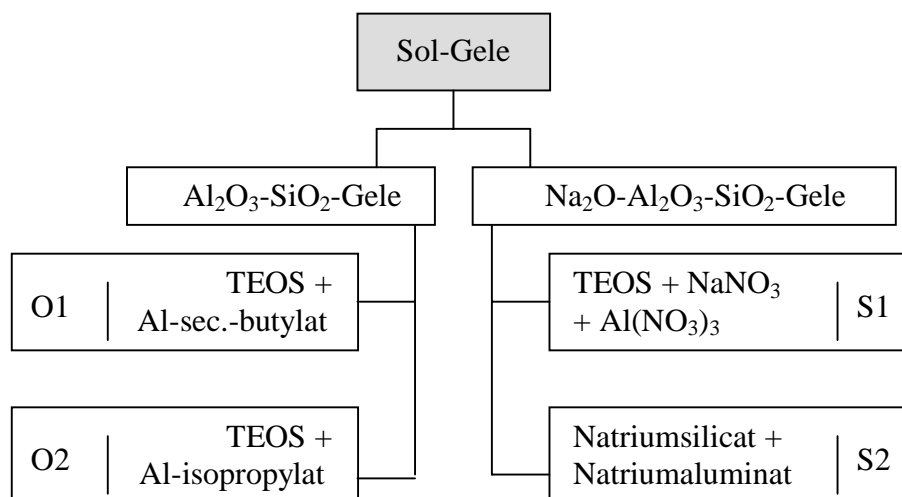


Abbildung 5.6: Zusammensetzung der Sol-Gele

➤ Al₂O₃-SiO₂-Gele

Zur Darstellung werden Tetraethoxysilan und Aluminium-sec.-butylat (**O1**) bzw. Aluminiumisopropylat (**O2**) im molaren Verhältnis von 5/1 in einem Ethanol/Wassergemisch (im Verhältnis $\leq 1/2$) homogenisiert. Die jeweilige Lösung wird mit 25%iger NH₃(aq) alkalisch gemacht und die hydrolysierende Mischung für 15 Minuten gerührt. Nach einer Alterungszeit von 24h wird das Gel bei 40°C und bei 80°C für je 24h, dann bei 120°C für 2 Tage getrocknet und so von NH₃, Wasser und Ethanol befreit (FECHTELKORD et al. 2000a).

➤ Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-Gele

Die Präparation des Gel **S1** erfolgte nach einer Synthesanleitung in Anlehnung an HAMILTON und HENDERSON (1968). Dazu wird mit Ammoniak aus einer Natriumnitrat-(NaNO₃), Aluminiumnitrat-(Al(NO₃)₃) Lösung und Tetraethoxysilan (TEOS) (in äquimolaren Verhältnissen) in einem Ethanol/Wassergemisch eine homogene Mischung hergestellt, die nach einer Alterungszeit von 24h wie die organischen Gele weiter getrocknet wird. Dem trockenen, gemörserten Gel wird in einem Platintiegel durch Erhitzen auf 800°C das Nitrat und die

organischen Komponenten ausgetrieben. Es entsteht ein sehr feinkörniges, oxidisches Pulver stöchiometrischer Zusammensetzung.

Für die Herstellung des zweiten Natriumalumosilicat-Gels **S2** wird in getrennten Ansätzen Natriummetasilicat ($\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{SiO}_2$) und Natriumaluminat (NaAlO_2) in einem molaren Verhältnis von 5 in Lösung gebracht und unter ständigen Rühren zusammengegeben, 15 Minuten gerührt und wie die organischen Gele behandelt.

Alle Gele sind röntgenamorph. Um Informationen über ihre strukturellen Charakteristiken zu erhalten, wurde die Kernresonanzspektroskopie angewendet. Diese ist als ortsauflösende Methode zur Bestimmung der Nahordnung der Atome auch in amorphen Substanzen wie Gelen und Gläsern geeignet (ENGELHARDT und MICHEL 1987). Es wurden ^{27}Al MAS NMR-Spektren von den 4 Gelen aufgenommen. Zwischen den Al_2O_3 - SiO_2 - und den Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 -Gelen sind Unterschiede in der Koordination der Aluminium-Spezies zu erkennen. Abbildung 5.7 zeigt exemplarisch die ^{27}Al MAS NMR-Spektren eines O1-Gelansatzes (Abb. 5.7a) und eines S2-Gelansatzes (Abb. 5.7b). Im

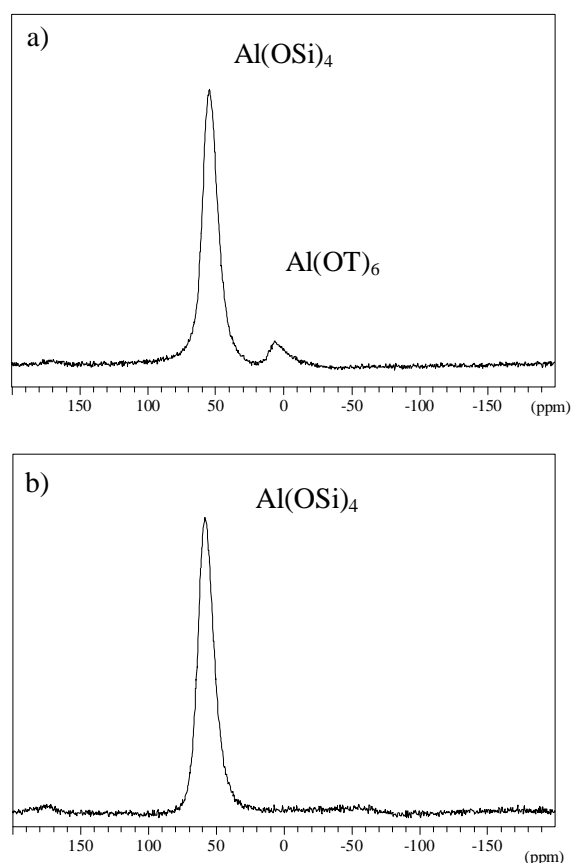


Abbildung 5.7: ^{27}Al MAS NMR-Spektren , a) eines O1-Gels und b) eines S2-Gels

letzteren ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 58,5 ppm zu sehen. Das vergleichsweise breite Signal (FWHH = 12,5 ppm) weist ausschließlich $\text{Al}(\text{OSi})_4$ -Baueinheiten nach (FYFE et al. 1982); in diesem Fall haben sich $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ -Baueinheiten gebildet.

Die Linienverbreiterung wird durch die Quadrupol-Wechselwirkung hervorgerufen, die durch geringe Verzerrungen der Tetraedersymmetrie in der Umgebung der Al-Atome entstehen (ENGELHARDT et al. 1983). Es ist zur vollständigen Umsetzung des Aluminium-Edukts gekommen, da sonst ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 75 ppm auf die Anwesenheit von NaAlO_4 -Baueinheiten hinweisen würde (MÜLLER et al. 1981).

Das ^{27}Al MAS NMR-Spektrum eines O2-Gels (Abb. 5.7 a) zeigt ebenfalls Aluminium in tetraedrischer Umgebung ($\delta = 54,5$ ppm; FWHH = 12,5 ppm). Da die O-Gele kein Natrium enthalten, muss ein „Wandlerekation“ vorhanden sein, das die negative Teilladung des tetraedrisch koordinierten $[\text{AlSiO}_4]$ -Anions des Gelnetzwerks ausgleicht. Bei dem Chemismus der O-Gele kommt dafür Aluminium in oktaedrischer Koordinierung in Betracht, da die Anwesenheit der aufgrund des Gelchemismus ebenfalls denkbaren NH_4^+ -Kationen wegen des Geltrocknungsprozesses (s. Kap. 5.2.2) ausgeschlossen werden kann. In Zeolithen und Salzen liegt das Resonanzsignal für oktaedrisch koordiniertes Aluminium üblicherweise um 0 ppm (MÜLLER et al. 1981). Das zweite Signal ist jedoch bei einer chemischen Verschiebung von 6,5 ppm (FWHH = 12,5 ppm) zu finden. Eine Ursache könnte die nicht-kristalline Struktur der Gele sein. Daneben besteht die Möglichkeit, dass hydrolysierte Reste des Edukts Al-isopropylat als $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Einheiten in dem Gel vorhanden sind. Die Linienverbreiterung der Signale ist ein weiterer Hinweis für den hohen Grad der Amorphizität der Gele.

Die ^{29}Si MAS NMR-Spektren eines S1- bzw. S2-Gels sind in Abbildung 5.8 zu sehen. In beiden ist durch die Amorphizität der Gele eine Verteilung der Siliciumumgebungen zu erkennen (FWHH ca. 15 ppm), wobei der Schwerpunkt jeweils bei ca. -91 ppm liegt. Dieser Bereich der chemischen Verschiebung wird $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OAl})_2^-$ und $(\text{SiO})\text{Si}(\text{OAl})_3^-$ -Baueinheiten zugeordnet (ENGELHARDT et al. 1985).

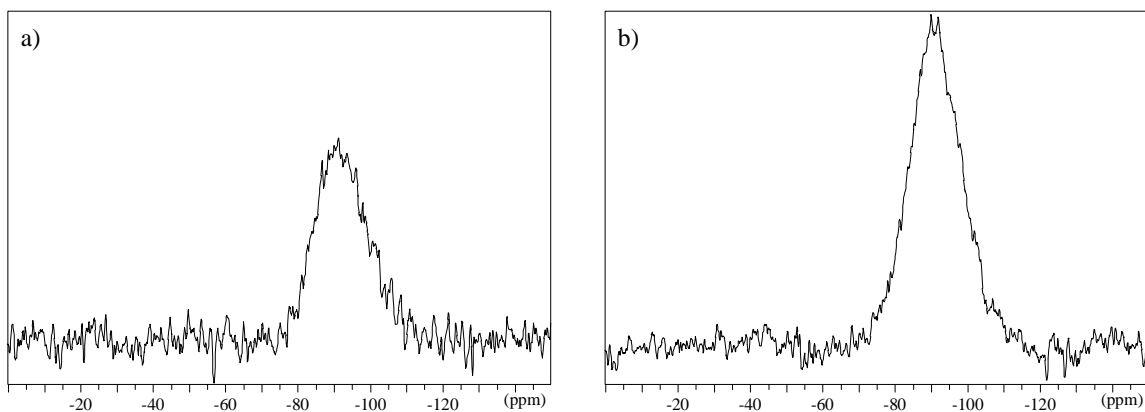


Abbildung 5.8: ^{29}Si MAS NMR-Spektren eines a) S1-Gels und b) S2-Gels

Zusätzliche Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde haben für das S1-Gel ein Si/Al-Verhältnis von 1,6 bzw. für das S2-Gel von 5,6 ergeben, womit Verhältnis im jeweiligen Gel etwas höher ist als in der Präparation vorgegeben. Die ^{29}Si -Spektren der Al_2O_3 - SiO_2 -Gele (Abb.5.9) zeigen eine entsprechende Ausprägung. Im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum des O1-Gels (Abb. 5.9a) ist der Signalschwerpunkt zu tieferem Feld verschoben ($\delta = -102$ ppm); dies ist ein

Hinweis auf eine siliciumreiche Gelzusammensetzung. Auch hier ist eine breite Verteilung der Siliciumumgebungen zu erkennen, was sich in einer Signalhalbwertsbreite von 15 ppm wider

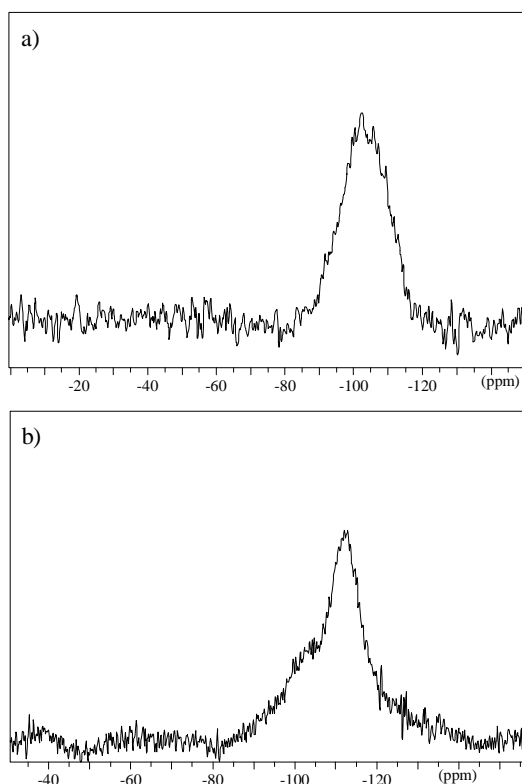


Abbildung 5.9: ^{29}Si MAS NMR Spektren eines a) O1-Gels und b) O2-Gels

spiegelt. Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde (BSE-Bilder) zeigen für das O1-Gel eine stark poröse Struktur. Das Si/Al-Verhältnis in diesem Gel liegt bei 6,7, obwohl ein Verhältnis von 5 vorgegeben wurde. Das O2-Gel zeigt eine heterogene Zusammensetzung. Im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum (Abb. 5.9b) sind mehrere Komponenten zu erkennen. Das intensivitätsstärkste Signal ist bei einer chemischen Verschiebung von -113 ppm (FWHH = 10 ppm) zu sehen, ein Beleg für eine Siliciumkomponente, die sehr wenig Aluminium-Nachbarschaften besitzt. Die inhomogene Zusammensetzung des O2-Gels liegt in der unterschiedlichen Hydrolysefähigkeit der Edukte begründet: Das feste Al-isopropylat geht sehr viel langsamer in Lösung

als das flüssige TEOS, sodass ein silicatreiches Gel gebildet wird. Die siliciumreiche Zusammensetzung der O-Gele ist weiterhin auf die Vorstruktur des Aluminiums zurückzuführen (s.o.). Da 1/3 des Aluminium in den nicht natriumhaltigen Gelen nicht in tetraedrischer Koordinierung vorliegt und nicht in das alumosilicatische Gelnetzwerk eingebaut ist.

Mikrosondenuntersuchungen weisen auch für das O2-Gel eine stark poröse Struktur nach. Das Si/Al-Verhältnis liegt im Mittel bei 2,4 (vorgegeben war ein Wert von 5), wobei dieser Wert aufgrund der Heterogenität des Gels vorsichtig zu beurteilen ist. Die verschiedenen Komponenten des Gels konnten jedoch nicht aufgelöst werden.

Es konnten weder durch ^1H MAS NMR-Spektroskopie noch durch IR-spektroskopische Untersuchungen die Existenz von aluminium-organischen bzw. silicium-organischen Spezies festgestellt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Gele trotz derselben Globalzusammensetzung aus unterschiedlich stark kondensierten Silicatspezies aufgebaut sind. Weiterhin kann bei der

Gelpräparation mit den Aluminiumalkoholaten kein Einbau der organischen Reste in das Gel nachgewiesen werden.

5.2.3 Orientierende Versuche

➤ Einfluss von Synthesetemperatur und –dauer

Wie schon in Kap. 5.1 erläutert, beeinflussen Temperatur und Dauer der Synthese die Produktbildung. In der Literatur gibt es zu den Bildungsbedingungen von Cancrinit unterschiedliche Angaben. Die klassischen hydrothermalen Synthesen salzhaltiger Cancrinite (BARRER und COLE 1970) werden bei Temperaturen $\leq 100^\circ\text{C}$ und einer Dauer von 1-2 Tagen durchgeführt. LIU et al. (1993) und MILESTONE et al. (1995) dagegen berichten übereinstimmend von Synthesen in wasserfreien Diol-Systemen, in denen Cancrinit bei Temperaturen zwischen $170\text{-}180^\circ\text{C}$ und bei Synthesezeiten von 18-25 Tagen stabilisiert werden konnte.

Um die zur Cancrinitkristallisation geeignete Synthesedauer und Temperatur für das in dieser Arbeit benutzte Reaktionssystem einzugrenzen, wurden Vorversuche durchgeführt, die in Abbildung 5.10 graphisch dargestellt werden. Diese Abbildung zeigt die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Bildung von Cancrinit und Sodalith aus verschiedenen Syntheseansätzen auf. Daraus wird deutlich, dass Sodalith hauptsächlich bei höheren Temperaturen und längeren

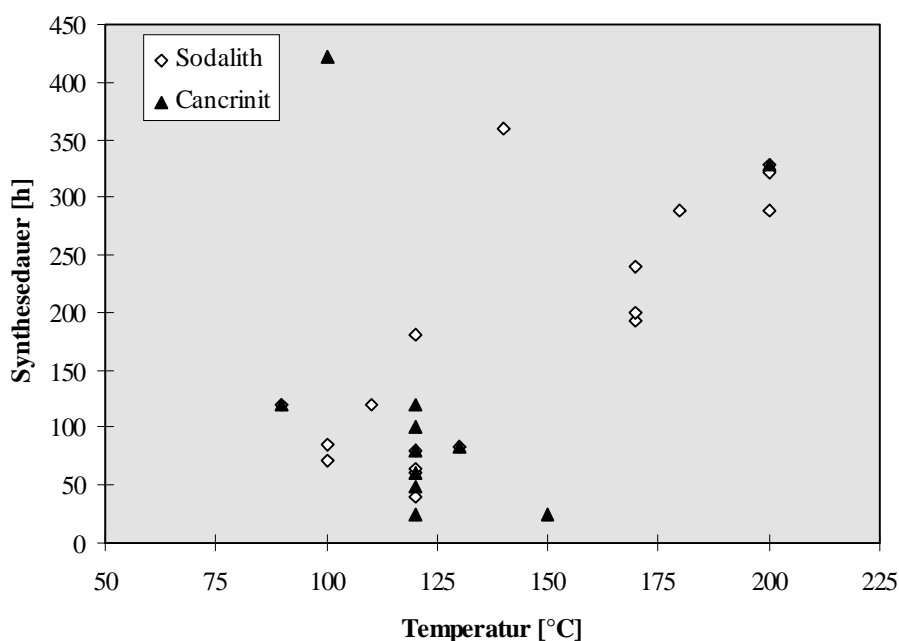


Abbildung 5.10: Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Produktbildung von Sodalith und Cancrinit

Synthesezeiten gebildet wird. Dagegen ist die Cancrinitbildung bei niedrigen Temperaturen ($< 150^{\circ}\text{C}$) und kürzerer Synthesedauer ($< 150\text{h}$) begünstigt. Durch die Variation von Synthesetemperatur und –dauer ist es möglich, die Bildung des gewünschten Produkts Cancrinit zu verstärken und gleichzeitig die Kokristallisation des als Nebenprodukt auftretenden Sodaliths zurückzudrängen. Die thermodynamisch am wenigsten begünstigte Phase kristallisiert als erste und wird mit zunehmender Zeit durch eine stabilere ersetzt (Ostwald'sche Stufenregel). Außerdem führen höhere Temperaturen zur Bildung von Produkten mit dichteren Strukturen, da der den Hohlraum stabilisierende Wasseranteil in der flüssigen Phase abnimmt (FEIJEN et al. 1994). Demnach ist die Bildung des hexagonalen Cancrinit kinetisch, die von kubischem Sodalith eher thermodynamisch kontrolliert.

Die Datenpunkte bei $200^{\circ}\text{C}/328\text{h}$ und $100^{\circ}\text{C}/422\text{h}$ zeigen jedoch, dass diese Aussage nicht allgemein gültig ist, auch weil Edukte, Lösungsmittel und Mineralisierungsreagenz auf die Produktbildung Einfluss nehmen; diese Parameter werden jedoch in Abb. 5.10 nicht berücksichtigt.

➤ Zugabe von H_2O zur Synthesemischung

Ein häufig auftretendes Problem in der organothermalen Synthese ist die schlechte Löslichkeit der Precursor in den organischen Lösungsmitteln. Zur Kristallisation können Wasseranteile benötigt werden (KUPERMANN et al. 1993, YANG et al. 1997, NADIMI et al. 1998), wobei die Art des gebildeten Produkts nicht vom Wassergehalt des organischen Lösungsmittels beeinflusst wird (MORRIS und WEIGEL 1997). Aus der Literatur sind verschiedene Verbindungen bekannt, die erfolgreich in Lösungsmittel-/Wassergemischen synthetisiert werden konnten, Tab. 5.1 stellt diese Daten tabellarisch zusammen.

Erste Synthese-Experimente in reinem Butan-Diol bestätigten die vorher diskutierte Problematik. Abbildung 5.11a) zeigt das Röntgenpulverdiagramm eines Produktes aus einem Syntheseansatzes, in dem ausschließlich Butan-1,3-Diol als Lösungsmittel verwendet wurde.

Die hohe Amorphizität weist auf eine zu geringe Basizität der Reaktionsmischung hin. Der Dissoziationsgrad des Mineralisierungsreagenzes NaOH ist in den verwendeten Lösungsmitteln nicht ausreichend und setzt so die Löslichkeit der Alumosilicatspezies im Gel herab. In weiteren Experimenten wurde der Einfluss einer Zugabe definierter Wassermengen zur Syntheseausgangsmischung getestet, da sich die Transporteigenschaften im Gel und die Viskosität des Reaktionsgels mit der Wasserkonzentration ändern. Abbildung 5.11b)-e) zeigt

Tabelle 5.1: Zusammenstellung von Veröffentlichungen über Synthesen alumosilicatischer Zeolith- Verbindungen in Wasser-/Lösungsmittelgemischen

Lösungsmittel	Syntheseprodukt*	Referenz
Methanol + H₂O Ethylenglycol + H₂O Monoethanolamin + H₂O Propylamin + H₂O	ZSM-5, ISI-1 ZSM-5, ISI-1, ISI-4 ZSM-5, ISI-1, ISI-4 ZSM-5	SUGIMOTO et al. (1986)
Aceton + H₂O 1,4-Dioxan+ H₂O	ZSM-5	NARITA (1986)
Ammoniak + H₂O	CAN, ECR-5	VAUGHAN (1988)
Ethylenglycol + H₂O	S-SOD	BIBBY et al. (1989)
Dimethylsulfoxid + H₂O Hexamethylphosphoramid + H₂O	SOD, LTA, FAU SOD, LTA	DUTTA und BOWERS (1991)
Propylamin + H₂O Triethylamin + Propylamin + H₂O	FER MFI	KUPERMANN et al. (1993)
Propanol + H₂O	SOD	HINO und MORIYA (1994)
Glycerol + H₂O	Ω, SOD, FER	YANG und EVMIRIDIS (1994)
Glycerol + H₂O	OFF, ERI	YANG und EVMIRIDIS (1996)
Dioxan + H₂O	Ω	ZONES (1997)
Dioxan + H₂O Dioxan + Ethylenglycoldiethylether + H₂O Dioxalan + H₂O	MAZ, SOD	DE WITTE et al. (1997)
Methanol + H₂O Essigsäure + H₂O	MFI	LE GOFF et al. (1997)
Propylamin + H₂O	FER	SHEVADE und RAO (1999) AHEDI und KOTOTHANE (1999)

* Abkürzungen mit dem Strukturcode nach MEIER et al. (1996)

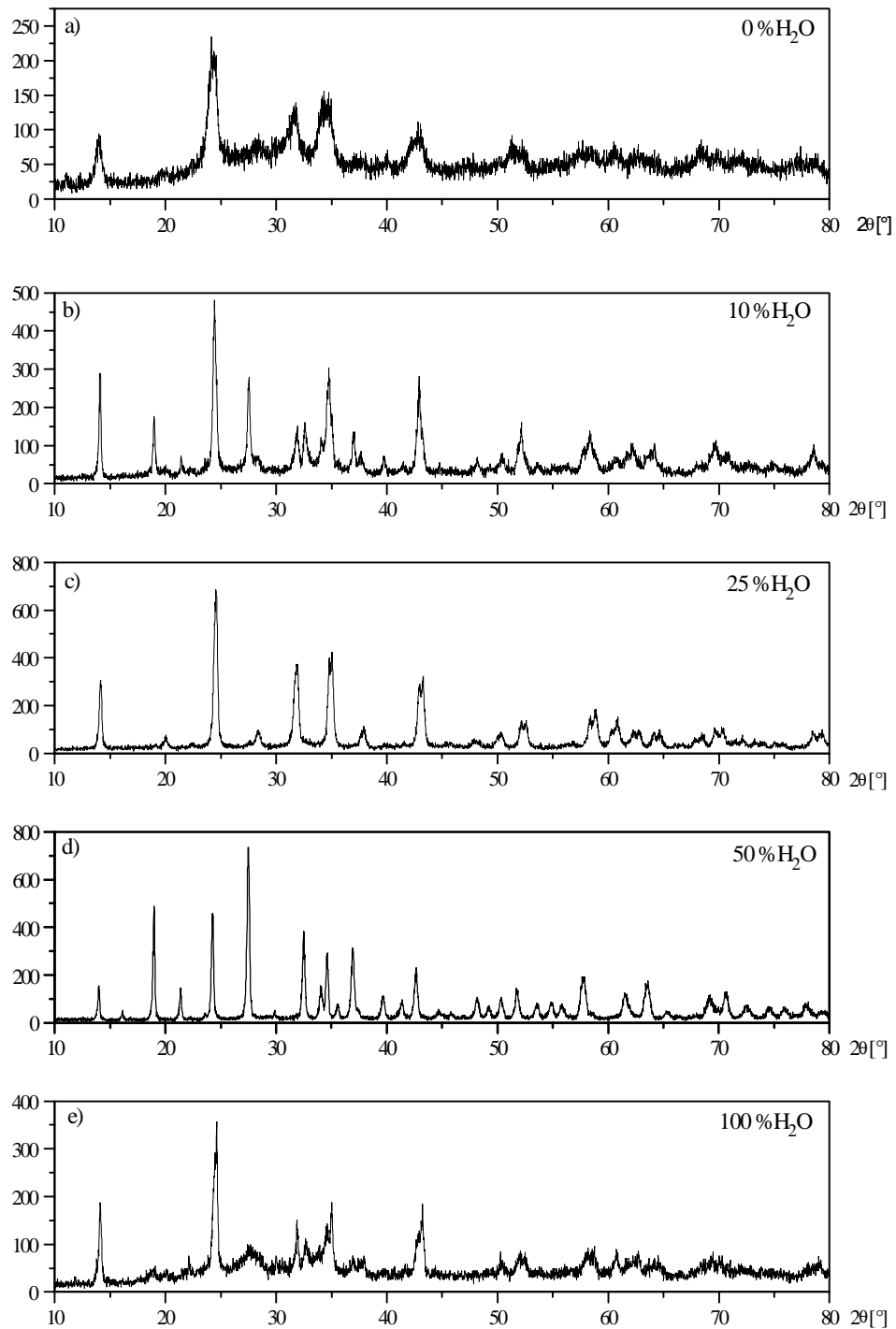


Abbildung 5. 11: Röntgenpulverdiffraktogramme von Syntheseprodukten, die unter Zugabe von Wasser zum organischen Lösungsmittel (hier Butan-1,3-Diol) dargestellt wurden

Röntgenpulveraufnahmen von Produkten verschiedener Syntheseansätze, in denen die zugegebene Wassermenge gezielt verändert wurde. Bei einer Zugabe von 10 Vol.% H₂O (Abb. 5.11b) ist bereits eine deutliche Verbesserung der Produktkristallinität zu erkennen, allerdings ist weiterhin ein großer amorpher Phasenanteil vorhanden. Wird $\frac{1}{4}$ des Lösungs-

mittels durch Wasser ersetzt (Abb. 5.11c) verschwindet der amorphe Untergrund fast vollständig, allerdings ist hier die Bildung von 2 Sodalithphasen zu beobachten. Die besten Ergebnisse konnten bei einem Diol-/Wasserverhältnis von 1 erzielt werden (s. Abb. 5.11d). Hier ist das Syntheseprodukt reinphasiger Cancrinit.

In rein hydrothermalen Versuchsansätzen konnte nur bei der Verwendung von S1- bzw. S2-Gel als Ausgangssubstanz Cancrinit dargestellt werden, bei Verwendung der anderen Silicium/Aluminium- Edukte wurde neben einem großen amorphen Phasenanteil die Bildung von Sodalith beobachtet (Abb. 5.11 e).

Die im Folgenden beschriebenen Synthesen wurden ausschließlich in einem Gemisch durchgeführt, das zu gleichen Teilen aus Diol und Wasser bestand.

5.3 Synthese-Experimente und Synthese-Ergebnisse

Die Synthesen in der vorliegenden Arbeit wurden in zwei Synthesereihen eingeteilt. In der ersten Reihe wurden die Edukte ohne Vorbehandlung der Synthesemischung zugeführt, in Synthesereihe 2 dienten vorstrukturierte Sol-Gele (s. Kap. 5.2.2) als Silicium-/Aluminiumquellen. Anschließend wurde der Einfluss von Basenkonzentration, Synthesetemperatur und -dauer, aber auch der Edukte und der Lösungsmittel auf die Produktbildung und Produktqualität untersucht.

Die Edukte wurden in allen Syntheseansätzen im Lösungsmittel-/Wassergemisch aufgeschlämmt und danach das Mineralisierungsreagenz NaOH zugesetzt. Die entstandene Suspension wurde in Teflonhülsen überführt, welche in Edelstahlautoklaven nach Tölg (s. Abb. 4.1) beheizt wurden. Alle Synthese-Experimente wurden unter milden 'hydrothermalen' Bedingungen ($T < 200^{\circ}\text{C}$) und autogenem Druck durchgeführt. Nach Ende der Synthesedauer und Abkühlen der Autoklaven auf Raumtemperatur wurde das überstehende Lösungsmittelgemisch abdekantiert, die Produkte mehrfach mit Aceton und deionisiertem Wasser gewaschen. Die Trocknung der Syntheseprodukte erfolgte bei 80°C über Nacht.

Die Phasenidentifizierung der Produkte erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. Zur weiteren Charakterisierung wurden IR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie und Raster-elektronenmikroskopie angewendet.

5.3.1 Synthesereihe 1: direkte Edukte

Bei den im Folgenden beschriebenen Synthesen wurde ausschließlich mit Ansätzen gearbeitet, die ein Si/Al-Verhältnis von 5 hatten. Die identischen Ausgangsmischungen wurden jeweils im Butan-1,3- und im Butan-1,4-Diol/Wassergemisch umgesetzt, die Zugabe des Mineralisierungsreagenzes systematisch variiert.

A: Synthesen mit Aerosil als Siliciumquelle

Bei den Synthesen mit Aerosil als Siliciumquelle wurden Reaktionsmischungen bestehend aus

- 3,0 g Aerosil
- 2,5 g Aluminium-sec.-butylat bzw. 2,0 g Aluminium-isopropylat
- x g NaOH
- 10 ml Butan-1,3- bzw. Butan-1,4-Diol
- 10 ml H_2O

hergestellt und anschließend geheizt. Ein Überblick über die unterschiedlichen Versuche und die genauen Parameter gibt Tabelle 5.2.

Tabelle 5.2: Syntheseparameter und Syntheseprodukte der Versuche mit Aerosil als Silicium-Edukt

	Silicium-Edukt	Aluminium-Edukt	NaOH [mol/l]	Synthesetemperatur [°C]	Synthesedauer [h]	Produkt*			
A1	Aerosil	Al-sec.-butylat	5	120	60	GIS (+ CAN)			
			7,5			CAN			
			10			CAN			
			12,5			CAN (+ SOD)			
			15			SOD + CAN			
			5	180	168	ANA			
			10	CAN					
			A2	Aerosil	Al-isopropylat	5	120	60	GIS + CAN
						7,5			CAN
						10			CAN
12,5	CAN								
15	CAN (+ SOD)								
5	180	168				ANA			
10	CAN								

* ANA: Analcim, CAN: Cancrinit, GIS: Gismondin, SOD: Sodalith, (): nur bei Verwendung von Butan-1,3-Diol

Synthese-Ergebnisse

In beiden Synthesereihen **A1** und **A2** kann Cancrinit bei moderaten Temperaturen über einen breiten pH-Bereich stabilisiert werden. Dabei wirkt die zugegebene Menge des Minerali-

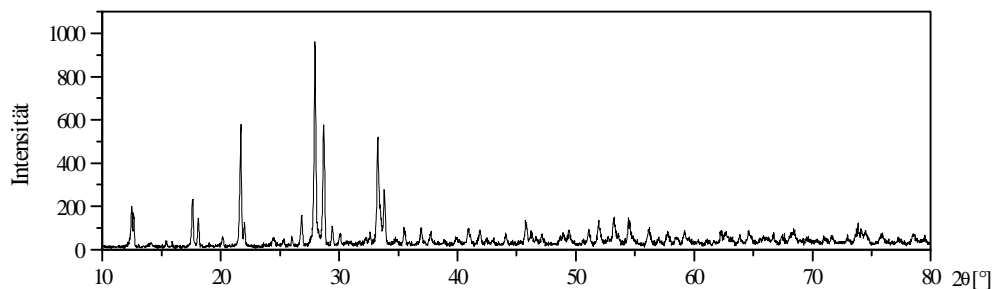


Abbildung 5.12: Röntgenpulverdiffraktogramm der Gismondinphase

sierungsreagenzes NaOH produktgerichtet. Bei Zugabe von wenig NaOH (5 mol/l) bildet sich eine Gismondinphase (s. Abb. 5.12 und 5.13). Teilweise ist bereits Cancrinit als Kokristallat vorhanden.

Gismondin ist eine Zeolithverbindung der Zusammensetzung $(Ca, Na_2)[AlSiO_4]_2 \cdot 4 H_2O$, die in der monoklinen Symmetrie $P2_1/c$ (Nr.14) kristallisiert. In Abbildung 5.13 ist gut die monokline

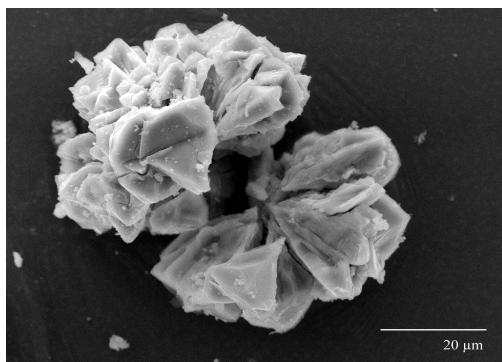


Abbildung 5.13: REM-Aufnahme der Gismondinphase

Morphologie der Kristallplättchen zu sehen. Strukturbildende Elemente sind einfache 4er- und 8er-Ringe, die ein zweidimensionales verbundenes 8er-Ring-Kanalsystem bilden (s. Abb. 5.14). Die Poren in Richtung $[100]$ haben einen Durchmesser von $3,1\text{\AA} \times 4,5\text{\AA}$ und in $[010]$ von $2,8\text{\AA} \times 4,8\text{\AA}$. Die hohe Flexibilität des Gerüsts führt zu vielen verschiedenen Symmetrien.

Der reine Natrium-, „Gismondin“ wird in seiner synthetischen Form Na-P genannt und kristallisiert gewöhnlich in kubischer Symmetrie. Das Auftreten der Phase bei den in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen ist nicht überraschend, da sie eine häufig auftretende Spezies ist, die bei hydrothermalen Kristallisationen von Natrium-Alumosilicat-Gelen bei Temperaturen um 100°C entstehen (BAERLOCHER und MEIER, 1972). Außerdem ist bekannt, dass die 4er-Ringe des Gismondin Cancrinit erzeugen können (DYER 1988).

Bei einer Erhöhung der OH-Zugabe zur Synthesemischung wird Cancrinit

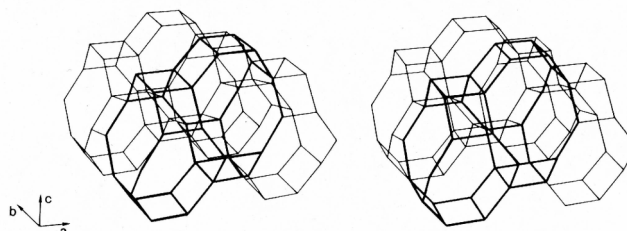


Abbildung 5.14: Anordnung der beiden Hohlräume in der alumosilicatischen Gismondin-Gerüststruktur

(MC CUSKER und BAERLOCHER 1985)

gebildet, der auch bei Versuchen mit längerer Synthesedauer und höherer Temperatur stabil bleibt (s. Tab. 5.2). Wird der Syntheseausgangsmischung eine hohe Menge NaOH (12,5 bis 15 mol/l) zugesetzt, kommt es zur Kristallisation der beiden Phasen Sodalith und Cancrinit, letzterer ist teilweise sogar nur noch als Nebenbestandteil vorhanden.

Ein Vergleich der Cancrinit-Produkte aus identischen Syntheseansätzen, die aber bei unterschiedlichen Zeit-/Temperaturbedingungen dargestellt wurden, zeigt weder in den Röntgenpulver- noch den NMR-Untersuchungen nennenswerte Unterschiede. In Abbildung 5.15 sind die Röntgenpulverdiagramme der Produkte zu sehen. Es ist keine Verbesserung im

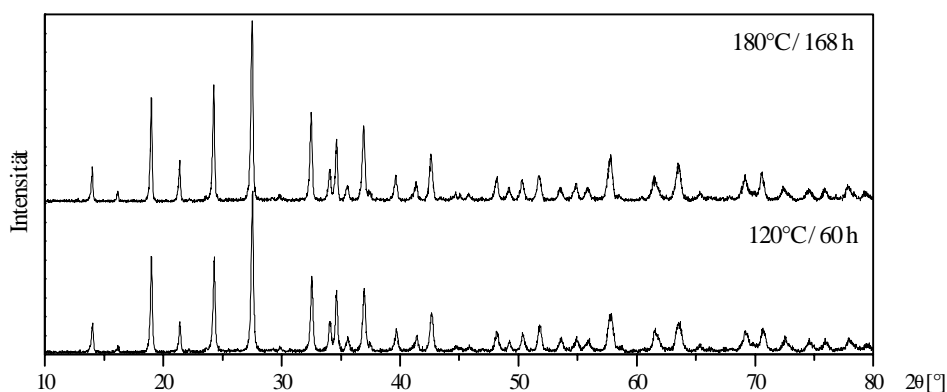


Abbildung 5.15: Röntgenpulverdiagramme der Produkte aus den Synthesen A2, 10M NaOH, Butan-1,3-Diol, 120°C/60h bzw. 180°C/168h

Grad der Kristallinität des Produktes bzgl. längerer Zeit und höherer Temperatur zu erkennen. Auch die ^{29}Si MAS NMR Spektren (Abb. 5.16) der Proben weisen in ihren Halbwertsbreiten keinen signifikanten Unterschied auf ($a = 2,8$ ppm; $b = 2,6$ ppm). Beide zeigen ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $-87,2$ ppm, das tetraedrisch koordiniertes Silicium in $\text{Q}^4(4\text{Al})$ -Einheiten nachweist. In allen Cancrinit-Produkten hat sich ein Si/Al-Verhältnis von 1 eingestellt, obwohl in den Syntheseausgangsmischungen ein Verhältnis von 5 vorgegeben war. Allerdings ist hier im Spektrum des Cancrinitproduktes, das bei kürzerer Reaktionsdauer und geringerer -temperatur synthetisiert wurde (Abb. 5.16a), ein amorpher Untergrund zu erkennen. Dieser deutet auf nicht vollständig umgesetztes Aerosil hin, bei verlängerter Synthesedauer und erhöhter Synthesetemperatur ist diese Problematik nicht mehr zu erkennen.

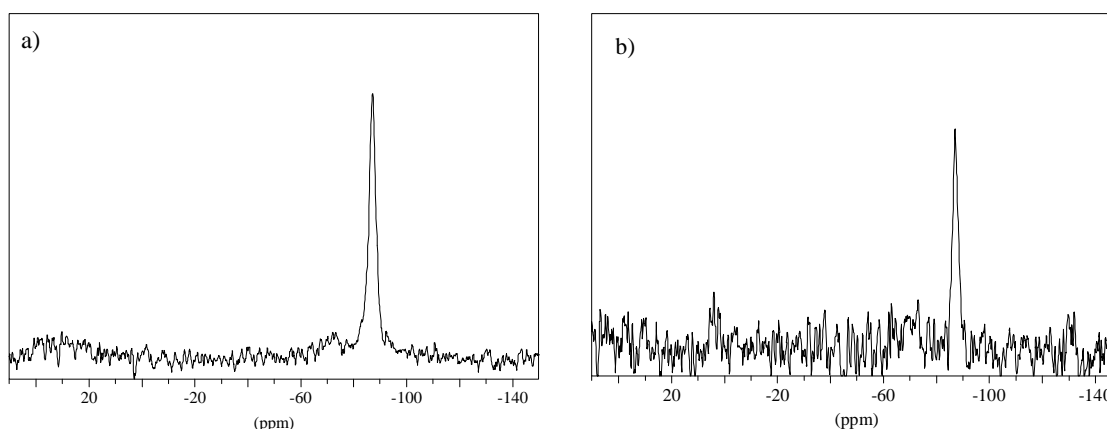


Abbildung 5.16: ^{29}Si MAS NMR Spektren der Cancrinitprodukte aus den Synthesen A2, 10M NaOH, Butan-1,3-Diol; a) 120°C/60h, b) 180°C/168h

Besseren Aufschluss über die Kristallitgröße geben die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 5.17). Während in Abbildung 5.17a) keine definierten Kristallite mit ausgeprägtem Habitus zu erkennen sind, können bei dem Cancrinit, der bei höherer

Temperatur und längerer Dauer dargestellt wurde (Abb. 5.17b), die typischen Cancrinitnadeln (Länge $\leq 4\mu\text{m}$) beobachtet werden.

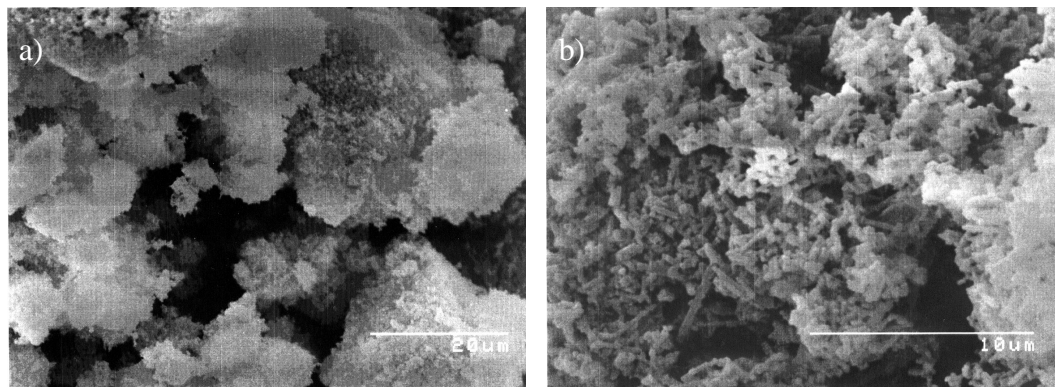


Abbildung 5.17: REM- Aufnahmen der Cancrinitprodukte aus den Synthesen A2, 10M NaOH, Butan-1,3-Diol; a) 120°C/60h, b) 180°C/168h

Bei den hier durchgeführten Synthesen, in denen Aerosil als Siliciumedukt verwendet wurde, hat die Aluminiumquelle keinen merklichen Einfluss auf die Phasenbildung. Auch der Einfluss des jeweiligen organischen Lösungsmittels auf die Produktbildung ist bei den durchgeführten Experimenten gering. Das Auftreten von zweiphasigen Produkten ist bei Synthesen, in denen Butan-1,3-Diol eingesetzt wurde, zu einer geringeren Alkalinität der Ausgangsmischung verschoben (s. Tab. 5.2, GIS + CAN; CAN + SOD).

Eine Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in die Hohlräume konnte weder durch IR-spektroskopische noch durch ^1H - oder $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ CP MAS-NMR-Untersuchungen (s. Kap. 5.4 und Kap. 6.1) nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu Cancriniten, die im wasserfreien Diolsystem dargestellt wurden (LIU et al. 1993, MILESTONE et al. 1995, BURTON et al. 1999), beeinflusst der Diol-Anteil des Lösungsmittels hier also nicht die chemische Zusammensetzung der Cancrinitprodukte. Die Diole besitzen allerdings eine höhere Viskosität im Vergleich zu Wasser. Die Konvektion in den durchgeführten Synthesen ist demnach reduziert, was einen langsameren Materialtransport als in rein hydrothermalen Synthesen zur Folge hat. Damit einhergehend ist eine geringere Keimbildungsrate und eine geringere Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite, was förderlich für die Stabilisierung der metastabilen Phase Cancrinit ist.

SZOSTAK (1998) berichtet über den Zusammenhang zwischen metastabilen Phasen bei sich ändernden Synthesebedingungen: Synthesen mit einem definierten Gel als Ausgangsmischung führen bei Zugabe eines geeigneten Templats (Nitrat oder Carbonat) zur Bildung von Cancrinit. Wird dem Gel kein Templat und nur wenig OH^- zugeführt, stabilisiert sich eine

Gismondinphase. Bei langen Synthesenzeiten, höheren Temperaturen und hoher NaOH-Zugabe entsteht die thermodynamisch stabile Phase Sodalith. Aber auch die metastabile Gismondin-Phase wird bei langer Synthesedauer vom stabileren Sodalith ersetzt.

Obwohl die Synthese-Edukte in dieser Versuchsreihe nicht als Gel vorstrukturiert waren, kann bei den untersuchten Bedingungen ein ähnlicher Phasenzusammenhang beobachtet werden (s. Abb. 5.18): Bei Synthesen ohne direkte Templat- und optimaler NaOH-Zugabe (7,5 bis 12,5 mol/l) wird die Bildung der metastabilen Phase Cancrinit festgestellt. Eine Erhöhung der Synthesetemperatur und Verlängerung der Synthesedauer bei optimierter NaOH-Zugabe führt ebenfalls zur Bildung von Cancrinit als einziger Phase. Eigentlich sollte in

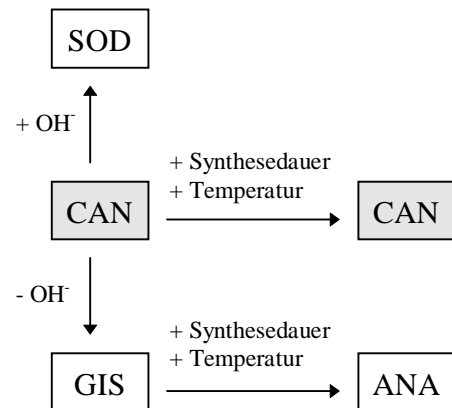


Abbildung 5.18:
Phasenbildung bei unterschiedlichen
Synthesebedingungen

diesem Bereich die Bildung der thermodynamisch stabileren Phase Sodalith erwartet werden (s. Kap. 5.2.3). Wird der Ausgangsmischung nur wenig NaOH zugegeben, ist die Bildung einer Gismondinphase zu beobachten, die bei verlängerter Synthesedauer und erhöhter Temperatur von Analcim ersetzt wird. Eine hohe NaOH-Zugabe führt erwartungsgemäß zur Bildung von Sodalith.

B: Synthesen mit gefällter Kieselsäure als Siliciumquelle

In der Synthesereihe **B** wurde gefällte Kieselsäure als Silicium-Edukt eingesetzt. Die Syntheseausgangsmischungen hatten folgende Zusammensetzung:

- 3,0 g gefällte Kieselsäure
- 2,5 g Aluminium-sec.-butylat bzw. 2,0 g Aluminium-isopropylat
- x g NaOH
- 10 ml Butan-1,3- bzw. Butan-1,4-Diol
- 10 ml H₂O.

Tabelle 5.3 gibt eine genaue Übersicht der variierten Syntheseparameter in den unterschiedlichen Versuchen wieder.

Tabelle 5.3: Syntheseparameter und Syntheseprodukte der Versuche mit gefällter Kieselsäure als Silicium-Edukt

	Silicium-Edukt	Aluminium-Edukt	NaOH [mol/l]	Synthesetemperatur [°C]	Synthesedauer [h]	Produkt*			
B1	gef. Kieselsäure	Al-sec.-butylat	5	120	60	GIS + CAN			
			7,5			CAN			
			10			CAN			
			12,5			CAN			
			15			CAN			
			5	180	168	ANA			
			10			CAN			
			B2	gef. Kieselsäure	Al-isopropylat	5	120	60	GIS + CAN
						7,5			CAN
						10			CAN
12,5	CAN								
15	CAN + SOD								
5	180	168				ANA			
10						CAN			

* ANA: Analcim, CAN: Cancrinit, GIS: Gismondin, SOD: Sodalith, (): nur bei Verwendung von Butan-1,3-Diol

Synthese-Ergebnisse

Wie schon in der Syntheseriehe **A** kann auch unter Verwendung von gefällter Kieselsäure als Siliciumquelle Cancrinit über einen breiten pH-Bereich der Ausgangsmischung bei moderaten Temperaturen dargestellt werden. Dabei ist der Stabilitätsbereich des Cancrinit im Vergleich zu der vorigen Syntheseriehe sogar noch größer. Bei Zugabe von wenig NaOH (5 mol/l) kommt es zur Kokristallisation von einer Gismondinphase und Cancrinit. Erst bei Erhöhung der Alkalinität der Ausgangsmischung kann Cancrinit als phasenreines Produkt erhalten werden. In der Syntheseriehe **B2** (gef. Kieselsäure/Al-isopropylat) reicht der Stabilitätsbereich von 7,5 bis 12,5 mol/l NaOH, bei weiterer Erhöhung der NaOH-Zugabe fällt Sodalith als Kokristallisat mit aus. Die Versuchsreihe **B1** mit Aluminium-sec.-butylat als Aluminiumquelle zeigt einen noch größeren Stabilitätsbereich für den Cancrinit (7,5 bis 15 mol/l). Also wird hier der strukturdirigierende Einfluss neben der Basenmenge auch von der Aluminiumquelle bestimmt.

Bei langer Reaktionsdauer und hoher Temperatur kommt es wie in der Aerosilsyntheseriehe abhängig von der NaOH-Zugabe zur Bildung von Analcim (5 mol/l NaOH) bzw. Cancrinit (10 mol/l NaOH).

Auch hier deuten weder die Röntgenpulver- noch die NMR-Untersuchungen auf einen Qualitätsunterschied der Cancrinitprodukte hin, die aus identischen Syntheseausgangsmischungen, jedoch bei verschiedenen Bedingungen dargestellt wurden. Allerdings zeigen wiederum die REM-Aufnahmen die Ausprägung von Cancrinitnadeln bei dem Produkt, das bei längerer Reaktionsdauer und höherer Temperatur synthetisiert wurde. Daneben konnte ebenfalls kein Einfluß der organischen Lösungsmittel auf die chemische Zusammensetzung der Cancrinitprodukte nachgewiesen werden (es wurde auf IR- und ^1H bzw. $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ CP MAS NMR-Spektroskopie zurückgegriffen).

Insgesamt führen die Synthesen mit gefällter Kieselsäure und Aerosil als Siliciumquelle zu gleichen Phasen bei unterschiedlichen Synthesebedingungen, wobei jedoch der Stabilitätsbereich von Cancrinit in den Kieselsäuresynthesen am größten ist.

C: Synthesen mit TetraEthOxySilan als Siliciumquelle

Die in dieser Versuchsreihe mit TEOS als Siliciumquelle hergestellten Syntheseausgangsmischungen hatten folgende Zusammensetzung:

- 3,22 g Tetraethoxysilan
- 3,82 g Aluminium-sec.-butylat bzw. 3,17 g Aluminium-isopropylat
- x g NaOH
- 10 ml Butan-1,3- bzw. Butan-1,4-Diol
- 10 ml H₂O.

Abweichend von den Synthesereihen **A** und **B** wurde hier in allen Ausgangsmischungen ein Silicium/Aluminium-Verhältnis von 2,5 vorgegeben. Eine Übersicht über die Phasenbildung bei den unterschiedlichen Synthesebedingungen gibt Tabelle 5.4.

Tabelle 5.4: Syntheseparameter und Syntheseprodukte der Versuche mit TEOS als Silicium-Edukt

	Silicium-Edukt	Aluminium-Edukt	NaOH [mol/l]	Synthesetemperatur [°C]	Synthesedauer [h]	Produkt*
C1	TEOS	Al-sec.-butylat	5	120	48	INT + SOD
			2,5	120	60	a + INT
			5			INT + CAN
			7,5			CAN + SOD
			10			SOD
			5	150	48	CAN + SOD
			5	180	168	SOD (+ CAN)
C2	TEOS	Al-isopropylat	5	120	24	INT
			5	120	48	CAN
			2,5	120	60	INT + CAN
			5			CAN
			7,5			CAN + SOD
			10			SOD
			5	180	168	SOD (+ CAN)

* a: amorph, CAN: Cancrinit, INT: intermediäre Phase, SOD: Sodalith, (): nur bei Verwendung von Butan-1,3-Diol

Synthese-Ergebnisse

In der Syntheseriehe C mit Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Siliciumquelle ist der Einfluss von Reaktionsdauer und Basenkonzentration auf die Phasenbildung sehr stark. Neben Cancrinit und Sodalith wird die Bildung einer intermediären Phase (BUHL 1991, HERMELER et al.

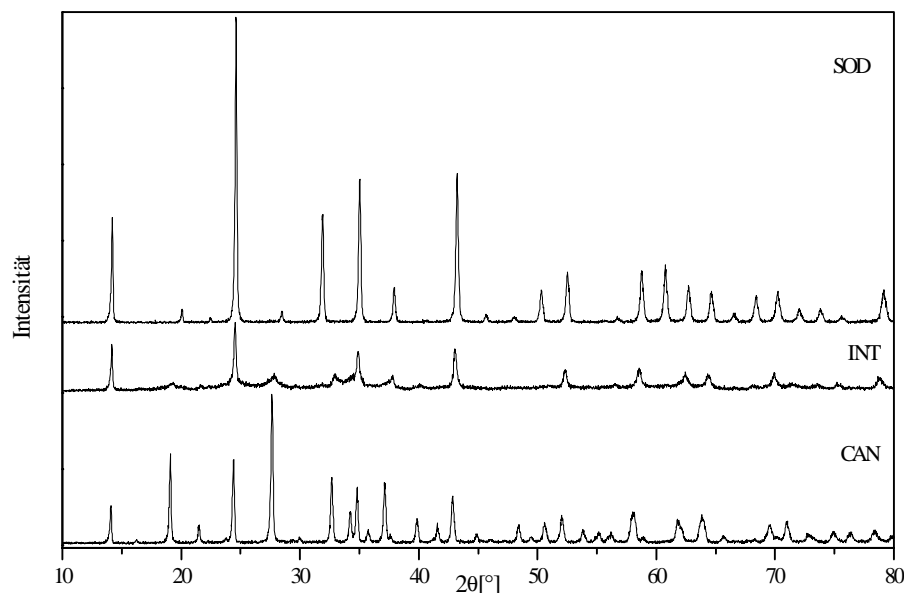


Abbildung 5.19: Röntgenpulverdiagramme von Produkten aus den Syntheseriehe C; SOD: Sodalith, INT: intermediäre Phase, CAN: Cancrinit

1991, HACKBARTH et al. 1998) beobachtet. Bei dieser Phase handelt es sich um eine fehlgeordnete Phase zwischen Sodalith und Cancrinit. Im Röntgenpulverdiagramm (Abb. 5.19) sind nur Reflexe zu finden, die Sodalith und Cancrinit gemeinsam sind.

Die chemische Zusammensetzung der intermediären Phase kann als Alumosilicathydrat mit einem dem Cancrinit nahekommenden Chemismus beschrieben werden. Ihre Bildung ist in den durchgeführten Synthesen besonders bei kurzen Synthesezeiten (24-48h) und geringer NaOH-Zugabe (≤ 5 mol/l) zu beobachten. Daneben wird deutlich, dass hohe Natriumhydroxid-Konzentrationen (≥ 5 mol/l) die Bildung von Sodalith begünstigen, der zuerst als Kokristalliat ausfällt und bei Basenkonzentrationen größer 7,5 mol/l NaOH als reine Phase vorliegt. Begünstigt wird dies durch die hohe Konzentration von Hydroxyl-Anionen, die in erster Linie zur Bildung von basischem Hydrosodalith führt. Cancrinit bildet sich nur bei definierter Alkalinität der Syntheseausgangsmischung, die in diesem Synthesesystem bei 5 mol/l NaOH liegt. Dann ist es auch möglich, Cancrinit nach unterschiedlichen Reaktionszeiten phasenrein darzustellen. Lange Synthesedauer und höhere Reaktionstemperaturen führen zu einer

veränderten Phasenbildung, als sie nach den Stabilitätsbeziehungen erwartet wird (s Kap. 5.2.3). Hier tritt der thermodynamisch stabile Sodalith als Hauptbestandteil auf.

Insgesamt zeigen die Stabilitätsbereiche der Phasen in dieser Syntheserieihe deutliche Unterschiede zu den Synthesen mit Aerosil bzw. gef. Kieselsäure. Zurückzuführen ist dies auf die chemischen Eigenschaften der Siliciumquelle TEOS. Als flüssiges Edukt ist es sehr reaktiv und hydrolysiert schnell. Eine Kontrolle der kinetisch gesteuerten Cancrinitbildung ist dadurch erschwert. Deutlich wird dies besonders in der Syntheserieihe **C1**: Mit Aluminium-sec.-butylat als zweites flüssiges Edukt war es nicht möglich, reinphasigen Cancrinit darzustellen. Die Empfindlichkeit auf die Einflüsse der anderen Syntheseparameter ist in diesem Fall deutlich erhöht.

Die organischen Lösungsmittel Butan-1,3- und Butan-1,4-Diol zeigen keine systematische Beeinflussung der Reaktionskinetik und wie auch in den vorigen Synthesereihen keinen nennenswerten Einfluss auf die Phasenbildung.

5.3.2 Synthesereihe 2: Sol-Gele

In der zweiten Synthesereihe wurden vorstrukturierte Sol-Gele als Silicium-/Aluminiumquellen verwendet (s. Kap. 5.2.2). Wie in Synthesereihe 1 wurden die identischen Ausgangsmischungen jeweils im Butan-1,3- und im Butan-1,4-Diol/Wassergemisch umgesetzt und die Zugabe des Mineralisierungsreagenzes variiert.

Die Reaktionsmischungen, die für die Gelsynthesen hergestellt wurden, bestanden aus:

- 2 g Sol-Gel
- x g NaOH
- 10 ml Butan-1,3- bzw. Butan-1,4-Diol
- 10 ml H₂O.

Die Verarbeitung und Umsetzung erfolgte wie unter 5.3 beschrieben.

O: Synthesen mit Al₂O₃-SiO₂-Gelen

In der Synthesereihe **C** mit TEOS als Siliciumquelle ist eine starke Abhängigkeit der Produktbildung von den untersuchten Syntheseparametern beobachtet worden. Diese resultiert in einer erschwerten Kontrolle der Cancrinitbildung, deren Ursache in der hohen Reaktivität der Edukte liegt. Um die Lösungskinetik dieser Edukte zu beeinflussen, sind aus den unter **C** verwendeten Silicium- und Aluminiumquellen in der Synthesereihe **O** Sol-Gele hergestellt worden (s. Kap. 5.2.2), die dann als getrocknete, pulverförmige Substanzen den Synthesemischungen zugegeben wurden. Tabelle 5.5 gibt eine Übersicht der variierten Syntheseparameter.

Tabelle 5.5: Syntheseparameter und Syntheseprodukte der Versuche mit Al₂O₃-SiO₂-Gelen als Silicium-/Aluminiumquelle

	Precursor-Gel Ausgangszusammensetzung	NaOH [mol/l]	Synthese- temperatur [°C]	Synthese- dauer [h]	Produkt*
O1:	TEOS + Al-sec.-butylat	5	120	48	CAN
		10			CAN
		15			CAN
		5	120	60	CAN
		7,5			CAN
		10			CAN
		5	180	168	CAN

Fortsetzung Tab. 5.5

Precursor-Gel Ausgangszusammensetzung	NaOH [mol/l]	Synthese- temperatur	Synthese- dauer	Produkt*
		[°C]	[h]	
O2: TEOS + Al-isopropylat	2,5	120	24	CAN
	5			CAN + SOD
	10			SOD
	2,5	120	60	CAN
	5			CAN
	7,5			CAN + SOD
	10			SOD
	5	180	168	CAN

* CAN: Cancrinit, SOD: Sodalith

Synthese-Ergebnisse

Bei Verwendung von Al_2O_3 - SiO_2 -Gelen als Silicium-/Aluminiumquelle zeigt sich die Cancrinitbildung unabhängig von Reaktionsdauer und Temperatur. Bereits nach kurzen Synthesenzeiten liegt Cancrinit als reine Phase vor. In der Syntheseriehe **O1** kann bei der Produktbildung weder ein Einfluss der Basenkonzentration noch ein Einfluss von Syntheszeit oder Synthesetemperatur festgestellt werden. Cancrinit ist bei den untersuchten Synthesebedingungen die einzige Phase, die gebildet wird. Bei den Synthesen unter direkter Zugabe der Edukte (s. Kap. 5.3.1 Syntheseriehe **C**) war es bei der Verwendung von TEOS und Al-sec.-butylat (**C1**) dagegen nicht möglich, Cancrinit phasenrein darzustellen. Ein Vergleich der beiden Synthesen (Abb. 5.20) zeigt deutlich eine Vergrößerung des Stabilitätsbereiches des Cancrinites und eine Abnahme des Einflusses anderer Syntheseparameter wie Basenkonzen-

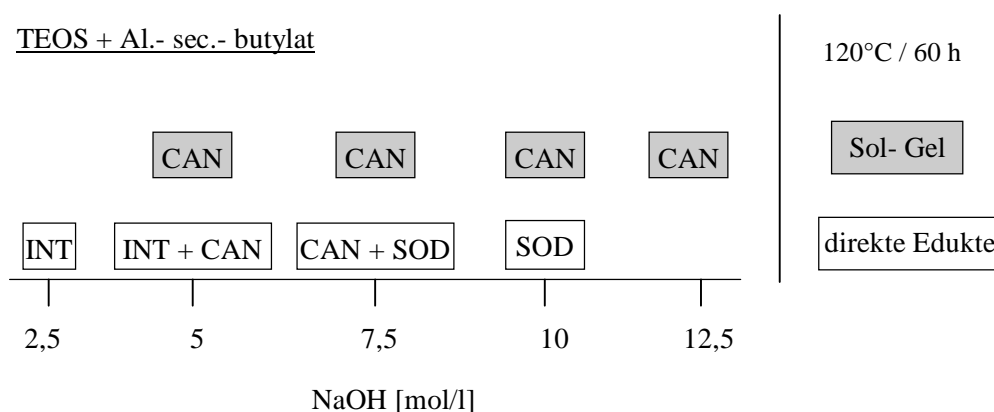


Abbildung 5.20: Vergleich der Phasenbildung aus den Synthesen mit TEOS und Al-sec.-butylat in Abhängigkeit der Basenkonzentration

tration, Temperatur und Zeit, wenn die Edukte zu Sol-Gelen vorstrukturiert sind. Hydrothermale Experimente mit einer vorbehandelten Si/Al-Mischung (Edukte: gef. Kieselsäure, γ - Al_2O_3) in 8M NaOH zeigen ein anderes Kristallisationsverhalten auf. Hier wird nach einer Reaktionsdauer von 1h Cancrinit als Hauptprodukt beobachtet, nach 72h jedoch Sodalith (MUNDUS et al. 1996). Somit ist durch die Verwendung von Al_2O_3 - SiO_2 -Gelen als Si/Al-Quelle die Cancrinitbildung im breiten Variationsbereich hinsichtlich anderer Syntheseparameter gelungen.

Ein wichtiger Punkt ist die Qualität der Cancrinite, d.h. welche Basenkonzentration bzw. welche Reaktionsdauer und Synthesetemperatur begünstigen eine gute Produktqualität. Wie auch in den vorhergehenden Synthesereihen geben die Röntgenpulveraufnahmen keine differenzierten Informationen. Die ^{29}Si MAS NMR-Untersuchungen zeigen jedoch ein klares Bild: Bei den Synthesen, die bei 120°C durchgeführt

wurden, weisen die Produkte mit einer Reaktionsdauer von 60h die geringste Halbwertsbreite auf und somit die beste Kristallinität auf (Abb. 5.21). Produkte, die bei einer Basenkonzentration von 10 mol/l NaOH bei 120°C für 60h umgesetzt wurden, weisen im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum die geringste Signalhalbwertsbreite auf (FWHH = 2,3 ppm). Bei den Cancriniten, die aus Synthesemischungen mit einer Alkalinität von 5 mol/l NaOH

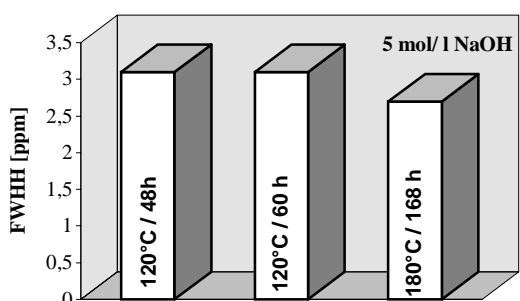


Abbildung 5.22: Halbwertsbreiten aus den ^{29}Si MAS NMR-Spektren der Cancrinite der Synthesereihe O1 bei unterschiedlicher Synthesedauer und -temperatur (bei 5 mol/l NaOH)

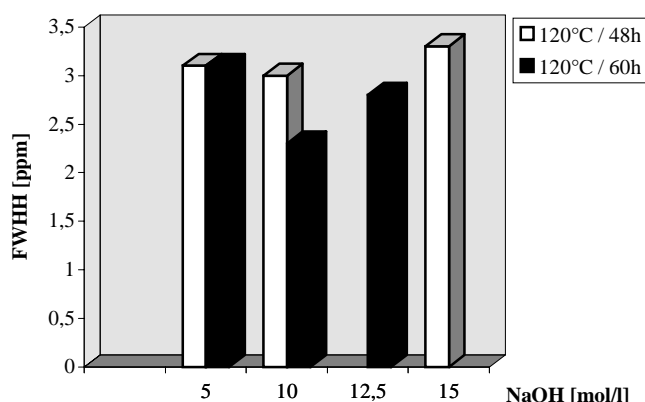


Abbildung 5.21: Halbwertsbreiten aus den ^{29}Si MAS NMR-Spektren der Cancrinite aus Synthesereihe O1 in Abhängigkeit der Basenkonzentration

dargestellt wurden, ist die längere Synthesedauer und höhere Temperatur zu bevorzugen (Abb. 5.22).

Abbildung 5.23 zeigt das ^{29}Si MAS NMR-Spektrum eines dieser Cancrinite. Es ist nur ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $-87,6$ ppm zu sehen, das ausschließlich Silicium in tetraedrischer Koordination ($\text{Q}^4(4\text{Al})$ -Einheiten)

nachweist. Somit hat sich wie auch in den Synthesereihen mit Aerosil und Kieselsäure als Siliciumquellen in den Produkten ein Si/Al-Verhältnis von 1 eingestellt, obwohl in den Gelen ein höheres Verhältnis vorgegeben war (s. Kap. 5.2.2). Ähnliche Beobachtungen wurde bei Synthesen mit vorbehandelten Si/Al-Mischungen gemacht: In den Edukten wurde ein Si/Al-Verhältnis von bis zu 3 vorgegeben, im Cancrinit-Produkt hat sich jedoch immer ein Verhältnis Si zu Al von 1 eingestellt (BUHL et al. 2000). Dies legt die Annahme nahe, dass weitere Faktoren das sich im Produkt einstellende Verhältnis von Silicium zu Aluminium beeinflussen.

Das O2-Gel zeigt sich in den Synthesen anfälliger für die Veränderung der Natriumhydroxid-Konzentration. Schon bei geringer Basizität (2,5 mol/l NaOH) bildet sich Cancrinit. Bei ausreichend hoher NaOH-Zugabe zur Synthesemischung kommt es zur Kokristallisation von Sodalith bzw. zur Bildung von Hydrosodalith. Allerdings bleibt bei optimierter Alkalinität (5M NaOH) Cancrinit auch bei höheren Temperaturen und längeren Synthesenzeiten stabil. Wie auch bei den Synthesen mit O1-Gel ist es möglich durch die Vorstrukturierung der Edukte TEOS und Al-isopropylat zu einem Sol-Gel eine Vergrößerung des Stabilitätsbereiches des Cancrinit zu erreichen.

Die REM- Aufnahmen zeigen hier (Abb. 5.24), dass nach einer Synthesedauer von 168h und einer -temperatur bei 180°C eine deutliche Zunahme der Kristallitgröße zu erkennen ist.

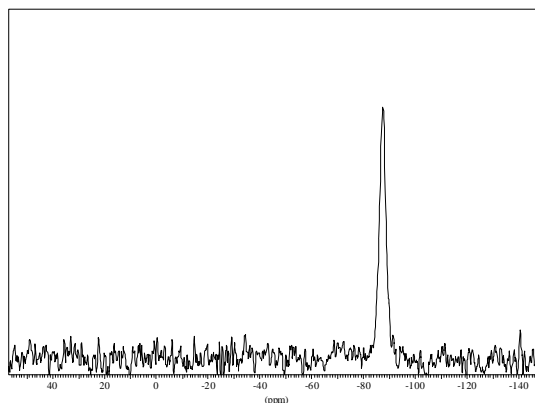


Abbildung 5.23: ^{29}Si MAS NMR Spektrum des Cancrinit aus Synthese O1, 10M NaOH, Butan-1,3-Diol; 120°C/60h

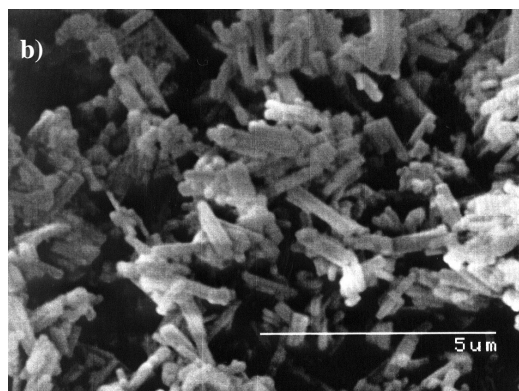
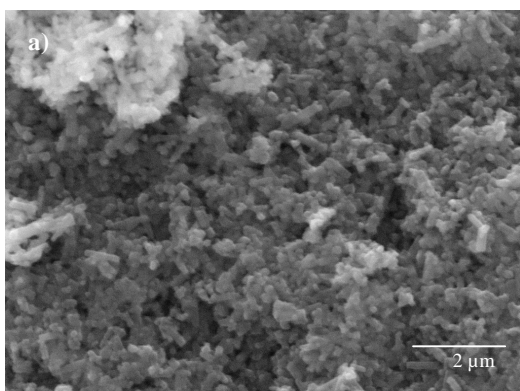


Abbildung 5.24: REM- Aufnahmen der Cancrinitprodukte aus den Synthesen O2, 5M NaOH, Butan-1,4-Diol; a) 120°C/60h, b) 180°C/168h

S: Synthesen mit Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-Gelen

Um weitere Informationen über die Kontrolle der Bildungskinetik des Cancrinit durch den Einsatz von gelförmigen Edukten zu erhalten, wurde eine weitere Syntheseriehe durchgeführt. Im Unterschied zu den in Syntheseriehe **O** eingesetzten Gelen, enthalten die Gele S1 und S2 bereits Natrium in ihrem Netzwerk (zur Darstellung s. Kap. 5.2.2). Tabelle 5.6 stellt die Phasenbildung bei den untersuchten Synthesebedingungen zusammen:

Tabelle 5.6: Syntheseparameter und Syntheseprodukte der Versuche mit Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-Gelen als Silicium-/Aluminiumquelle

Precursor-Gel Ausgangszusammensetzung	NaOH [mol/l]	Synthese- temperatur	Synthese- dauer	Produkt*
		[°C]	[h]	
S1: TEOS + NaNO ₃ +Al(NO ₃) ₃	2,5	120	60	GIS
	5			CAN
	7,5			CAN + SOD
	5	180	168	CAN
	5	120	60	INT
	5			CAN + SOD
S2: Na ₂ SiO ₃ + NaAlO ₂	7,5			CAN (+ SOD)
	2,5	120	80	INT
	5			CAN
	5	180	168	CAN
	5	120	60	INT
	5			CAN + SOD

* CAN: Cancrinit, GIS: Gismondin, INT: intermediäre Phase, SOD: Sodalith, () : nur bei Verwendung von Butan-1,3-Diol

Synthese-Ergebnisse

Bei den Synthesen, in denen Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-Gele als Edukte eingesetzt wurden, zeigt die Phasenbildung im Vergleich zu den natriumfreien Gelen deutliche Abweichungen. Der Einfluss der Basenkonzentration ist hier wieder stärker. Bei der Verwendung von S1-Gel als Edukt wird bei geringer Alkalinität der Synthesemischung eine Gismondin-Phase gebildet, wie auch schon bei den Aerosil- und den Kieselsäuresynthesen beobachtet. Ab einer NaOH-Zugabe von 7,5 mol/l fällt als Kokristalliat neben Cancrinit auch Sodalith aus. Bei „optimierter“ Basizität der Syntheseausgangsmischung kommt es -auch bei höherer Temperatur und längerer Synthesedauer- zur Bildung von phasenreinem Cancrinit. Eine direkte Beeinflussung der

Bildungskinetik des Cancrinites durch Variation der Reaktionszeit und/oder der Temperatur wie in Syntheseriehe **O1** ist hier also nicht möglich. Abbildung 5.25 stellt noch einmal die Phasenbildung aus den Gelsynthesen gegenüber.

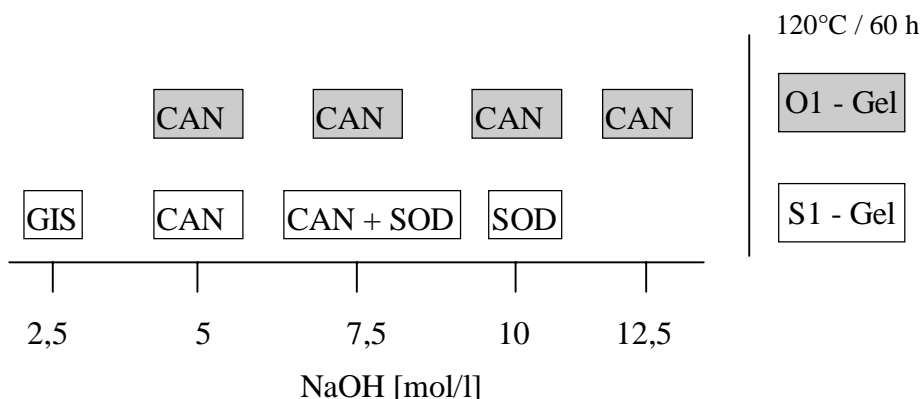


Abbildung 5.25: Vergleich der Phasenbildung aus den Synthesen mit O1- und S1-Gelen in Abhängigkeit der Basenkonzentration

Bei den Synthesen unter Verwendung von **S2**-Gel als Silicium-/Aluminiumquelle ist bei geringer Basenkonzentration wie bei der TEOS-Syntheseriehe das Auftreten der intermediären Phase zu beobachten. Bei höherer NaOH-Zugabe (7,5 mol/l) liegen wie erwartet Sodalith und teilweise Cancrinit als zweiphasiges Produkt vor. Bei einer Natriumhydroxid-Zugabe von 5 mol/l kommt es bei einer Synthesetemperatur von 120°C erst nach einer Reaktionsdauer von

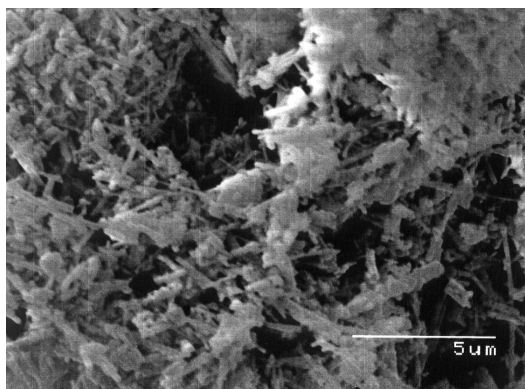


Abbildung 5.26: REM- Aufnahme des Cancrinites aus der Synthese S1, 5M NaOH, Butan-1,4- Diol; 180°C/168h

80h zur Bildung von reinphasigem Cancrinit, welcher auch noch nach einer Reaktionsdauer von 168h bei 180°C stabil ist. Diese Phasenstabilität ist bei den Synthesen unter direkter Zugabe der Edukte nicht zu beobachten.

Allerdings zeigen Aufnahmen mit dem Raster-elektronenmikroskop (Abb. 5.26) eine sehr viel schlechtere Kristallitqualität im Vergleich zu den Cancriniten, die aus den natriumfreien Gelen synthetisiert wurden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Reaktionsverhalten der S1-Gelsynthesen zu vergleichen ist mit dem der Aerosil- und Kieselsäuresynthesen (s. Kap. 5.3.1). Jedoch ist der Stabilitätsbereich des Cancrinites in dem hier untersuchten Reaktionssystem kleiner und zu einer geringeren Alkalinität der Ausgangsmischung hin verschoben. Im Gegensatz dazu führt die

Verwendung von S2-Gel als Edukt zu einem Phasenbildungsverhalten, wie es auch in der Syntheseriehe C (mit TEOS als Siliciumquelle) zu beobachten war. Allerdings ist es möglich, bei optimaler Basenkonzentration durch den Einsatz des S2-Gels Cancrinit auch nach langer Synthesedauer und höherer Synthesetemperatur zu stabilisieren.

5.4 Charakterisierung der Porenfüllung

Ein wesentliches Ziel war die Darstellung eines templatfreien Cancrinites. Damit stellt sich die Frage nach der Füllung des Porensystems in den synthetisierten Cancriniten.

In Cancriniten, die nach der klassischen Hydrothermalsynthese dargestellt werden, stabilisieren anorganische Gastmoleküle die Kanäle und blockieren sie zugleich. Carbonat-, Sulfat- und Nitratanionen sind als Cancrinitbildner bekannt. Aufgrund ihrer Molekülgröße sind sie ideale Strukturstabilisatoren (BARRER und WHITE 1951, BARRER und COLE 1970, BARRER 1982). Daneben gibt es auch organische Moleküle, die in die Poren eingelagert werden können. VAUGHAN (1988) führte Synthesen in Ammoniak und einer ammoniakalischen Wasserlösung durch. In dem von ihm dargestellten ECR-5 tragen NH_3 -Moleküle zur Stabilisierung der Struktur bei. Aber auch in organothermalen Synthesen von Cancriniten in wasserfreien Diolen wurde die Einlagerung von Diol-Molekülen in die Poren nachgewiesen (LIU et al. 1993, MILESTONE et al. 1994, BURTON et al. 1999).

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wurden den Ausgangsmischungen keine Salzmoleküle zugeführt (s. Kap. 5.3). Als mögliche Template kommen also neben Wasser- und OH^- -Molekülen nur Lösungsmittelmoleküle oder -fragmente in Betracht. In Abbildung 5.27 ist das MIR-Spektrum eines Cancrinitproduktes zu sehen. Neben den Gerüstschwingungen in

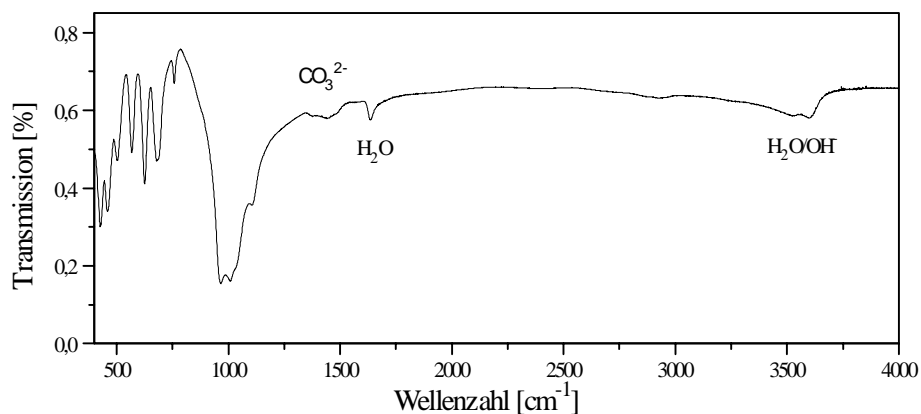


Abbildung 5.27: MIR-Spektrum des Cancrinitproduktes der Synthese A2, 5M NaOH, 180°C/168h

Fingerprintbereich (s. Kap. 4.2.2), Schwingungsbanden von Kristallwasser bei 1640 und 3520 cm^{-1} und einer OH^- -Adsorptionsbande bei 3600 cm^{-1} sind zwei weitere Schwingungsbanden bei Wellenzahlen von 1370 und 1450 cm^{-1} zu sehen. Diese können der aufgespaltenen asymmetrischen Streckerschwingung des Carbonatanions zugeordnet werden, die je nach Art und Anzahl der Bindungen der CO_3 -Gruppe durch eine Symmetrierniedrigung hervorgerufen wird. Schwingungen von organischen Molekülen, die bei Wellenzahlen zwischen 1500 und 3000 cm^{-1} durch starke Banden kenntlich werden sollten, können nicht nachgewiesen werden.

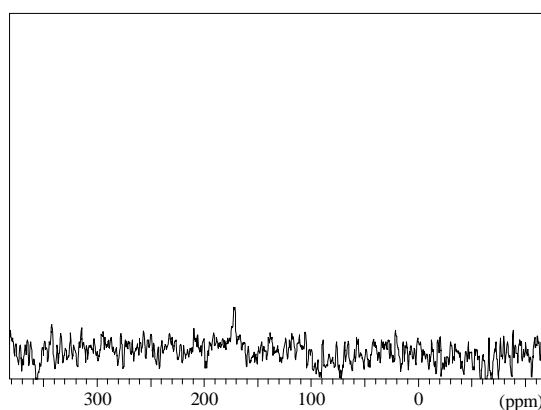


Abbildung 5.28: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ CPMAS NMR-Spektrum des Cancrinites aus Synthese O₂, 5M NaOH, Butan-1,4-Diol; $120^\circ\text{C}/60\text{h}$

Auch die Kernresonanzexperimente bestätigen diese Ergebnisse. Die $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ CP MAS NMR-Spektren zeigen auch nach langer Akkumulationszeit nur äußerst geringe Signalanteile. In Abbildung 5.28 ist das Spektrum einer Cancrinitprobe dargestellt. Das Signal bei 171.2 ppm weist die eingelagerten Carbonatanionen nach (SIEGER 1995). Auch hier waren Resonanzen von organischen Molekülen nicht nachweisbar. Die Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen hat also nicht stattgefunden. Eine Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung der Cancrinite durch das Butan-Diol/Wassergemisch ist nicht erfolgt.

Die beschriebene Templatfüllung ist für alle dargestellten Cancrinite gleich. Demnach hat die chemische und kristallographische Natur der Silicium- und Aluminiumquellen bei Synthesen im Butan-Diol/Wassersystem keinen Einfluss auf die Auswahl der Gastmoleküle.

Carbonat stabilisiert also neben H_2O -Molekülen und OH^- -Anionen das Gerüst. Da der Syntheseausgangsmischung kein Carbonat zugegeben wurde, kann es nur als Verunreinigung der Chemikalien, insbesondere der NaOH, eingebracht worden sein (s. Kap. 5.2.1). Der Carbonatgehalt der hier synthetisierten Produkte ist jedoch deutlich geringer als in bekannten Carbonat-Cancriniten. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes an den Cancrinitprodukten ergab einen Gehalt zwischen $0,28$ und $1,02\text{ Gew.}\%$, was verglichen mit $1,2\text{ Gew.}\%$ Kohlenstoff für einen voll besetzten CO_3^{2-} -Cancrinit deutlich weniger ist. Die angestrebte Vergrößerung des frei zugänglichen Porenvolumens ist demnach gelungen.

5.5 Calcinierungsexperimente

Ein großes Problem ist häufig die Polymerisatbildung des organischen Lösungsmittels, das sich auf der Kristallitoberfläche ablagert. Dies zeigt sich deutlich an der Farbe einiger Cancrinit-Proben. Besonders nach längerer Synthesedauer und bei höheren Temperaturen tritt eine zunehmende Färbung der Produkte auf. Ihre Farbe reicht von hellgelb bis dunkelbraun. Diese Begleiterscheinung führt zu Kohlenstoffgehalten der Proben zwischen 3-19 Gew.%, die sich während der Synthese nicht minimieren lassen. Daher wurde versucht, durch Calcinieren der Proben nach der Synthese die Oberflächen von den Ablagerungen zu befreien.

In der Zeolithchemie wird unter Calcinierung üblicherweise ein Temperprozess an Luft bei hohen Temperaturen (bis ca. 700°C) verstanden. Dabei werden die anhaftenden organischen Moleküle durch den Luftsauerstoff verbrannt und die gasförmigen Oxidationsprodukte (CO₂, NO_x) können entweichen. Allerdings besteht dabei die Gefahr der sogenannten „Coke“-Bildung, falls die zugeführte Luft nicht ausreichend Sauerstoff zur vollständigen Oxidation der organischen Gäste mit sich führt. Diese Methode wird auch zur Detemplatisierung von zeolithischen Verbindungen angewendet. Die Zersetzungsprodukte der organischen Gastmoleküle entweichen durch die Käfigfenster bzw. die Kanalöffnungen, sofern diese ausreichend groß sind.

Zur Entfernung der anhaftenden organischen Bestandteile an den Cancriniten wurden zum einen dieses thermische Calcinierungsverfahren angewendet. Daneben wurde ein chemisches Verfahren getestet und die Wirksamkeit der beiden Methoden verglichen.

➤ thermische Calcinierung

Eine wichtige Voraussetzung für eine erfolgreiche thermische Calcinierung ist die Bestimmung einer geeigneten Temperatur. Ist sie zu hoch, kommt es zur Zersetzung der Cancrinitstruktur, welche zu einer nephelinartigen Phase führt. Wenn sie zu niedrig ist, werden die organischen Verbindungen möglicherweise nicht vollständig entfernt. Die in die Kanäle eingelagerten Carbonat-Anionen können durch diese Prozedur nicht entfernt werden, da ihre Zersetzungstemperatur mit 851°C (HANDBOOK OF CHEMISTRY and PHYSICS 1981-1986) weit höher liegt. Es zeigen sich teilweise auch positive Effekte durch die Temperaturbehandlung. Baufehler in der Struktur heilen z.B. durch Kondensation von Silanolgruppen aus, die Kristallinität wird besser, die Gerüststruktur „idealer“.

Zur thermischen Calciniertung wurde eine spezielle Apparatur verwendet (Abb. 5.29).

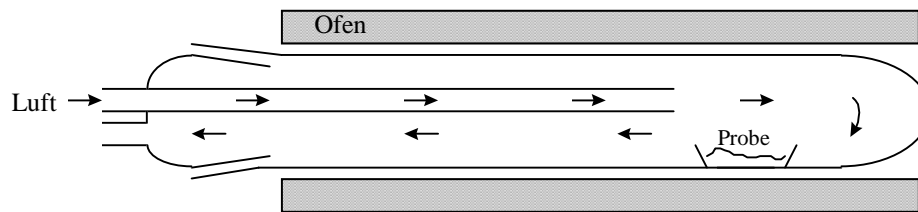


Abbildung 5.29: Schematische Darstellung der Calciniertungsapparatur nach WERTHMANN (1999)

Diese besteht aus einem Quarzglasrohr mit zwei Zugängen an einer Seite, das in einem Röhrenofen liegt. Durch die eine Öffnung wird über eine handelsübliche Aquarienpumpe Raumluft in ein dünnes Glasrohr geleitet. Die Luft wird in der Führung langsam erwärmt und strömt so bereits aufgeheizt über die Probe, welche sich in einem Porzellanschiffchen befindet und locker gepackt ist. Durch die zweite Öffnung kann die „Abluft“ mit den organischen Partikeln entweichen. Der leichte Luftstrom gewährleistet die ständige Zufuhr von neuer erwärmter Luft über die Probe.

Die ausgewählten Proben wurden bei 550°C ca. 6 Tage calciniert.

➤ chemische Calciniertung

Bei der chemischen Calciniertung wurde eine Entfernung der anhaftenden organischen Partikel durch Sauerstofffreisetzung in Wasserstoffperoxid getestet. Die Cancrinite wurden dazu in einem Becherglas in einer 30%-igen H_2O_2 -Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Ein Platinblech taucht in die Lösung ein, um die Sauerstofffreisetzung zu katalysieren.

Die Dauer der Versuche lag zwischen 4 Stunden und 3 Tagen.

Nach der Behandlung wurden die Lösungen zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit abdekantiert. Nach mehrmaligem Aufschlännen mit dest. Wasser und wiederholten Zentrifugieren wurden die Proben über Nacht bei 80°C im Trockenschrank gelagert.

Um die Effektivität beider Methoden besser vergleichen zu können, wurden besonders kohlenstoffreiche Cancrinitprodukte ausgewählt, die eine mittel- bis dunkelbraune Färbung zeigten. Die Proben wurden jeweils der thermischen (Index t) und der chemischen Calciniertung (Index c) unterzogen und anschließend erneut charakterisiert.

Der Gesamt-Kohlenstoffgehalt von vier der unbehandelten und jeweils calcinierten Proben ist in Abbildung 5.30 wiedergegeben. Es zeigte sich, dass eine deutliche Verringerung des durch

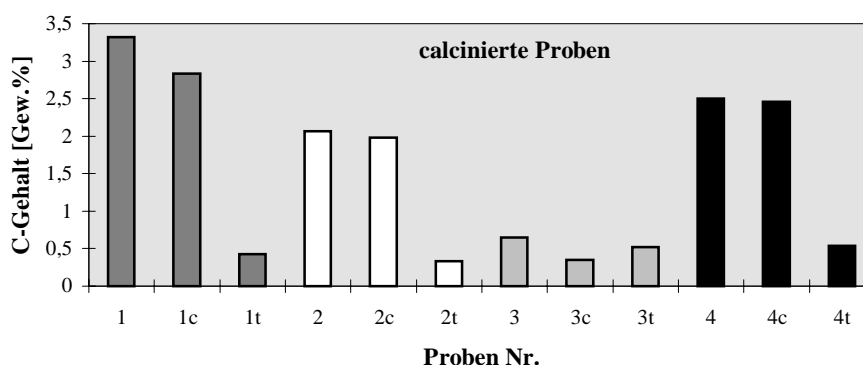


Abbildung 5.30: Gesamt-Kohlenstoffgehalte der unbehandelten, chemisch (Index c) und thermisch (Index t) calcinierten Proben

die anhaftenden organischen Moleküle verursachten Kohlenstoffgehaltes durch Tempern im Luftstrom erreicht werden konnte. Die Proben waren nach der Behandlung schneeweiß. Eine Zersetzung des Cancrinites zu einer nephelinartigen Phase wurde erst oberhalb von 750°C beobachtet. Der Einsatz von Wasserstoffperoxid war weit weniger effektiv. Dies konnte bereits an der hellgelben Färbung der calcinierten Proben beobachtet werden. Die Reduzierung des Kohlenstoffgehalts war nur mäßig erfolgreich. Zusätzlich zeigte sich häufig in den Röntgenpulverdiffraktogrammen, daß teilweise die Struktur angegriffen wurde, wobei vermutlich der neutrale bzw. leicht saure pH-Wert der H₂O₂-Lösung diese Tendenz unterstützt. In Abbildung 5.31 sind Röntgenpulverdiagramme der unbehandelten Probe 4, sowie der beiden behandelten Proben zum Vergleich dargestellt. Das Diagramm der mit Peroxid behandelten Probe 4c zeigt ein deutlich schlechteres Beugungsmuster.

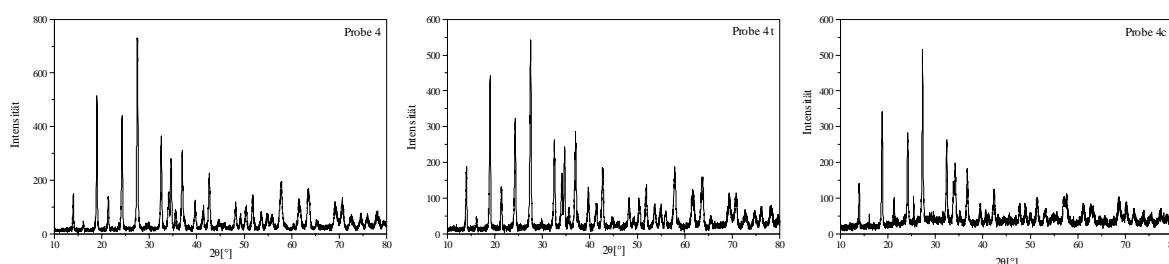


Abbildung 5.31: Beugungsdiagramme der Probe 4 (links), 4t (Mitte) und 4c (rechts)

Besonders anschaulich ist die zerstörerische Wirkung des Wasserstoffperoxides auf die Struktur in den ²⁷Al MAS NMR-Spektren zu sehen (Abb. 5.32): Aluminium aus dem Gerüst (Tetraedersignal bei ≈58 ppm) wird heraus gelöst und liegt dann als oktaedrisch koordiniertes Al³⁺ Kation vor (Oktaedersignal bei -4,5 ppm).

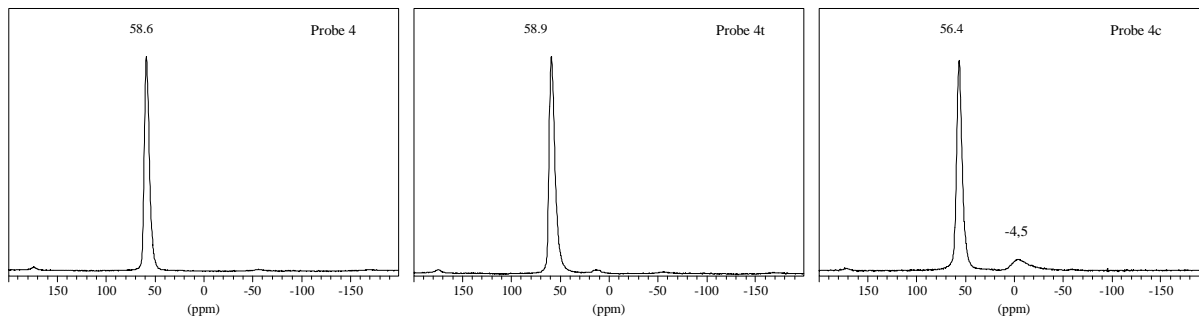


Abbildung 5.32: ^{27}Al MAS NMR-Spektren der Probe 4 (links), 4t (Mitte) und 4c (rechts)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Calcinierung im Luftstrom die besseren Ergebnisse zeigte. Die Wasserstoffperoxidbehandlung führte zu einer weitaus schlechteren Entfernung der organischen Ablagerungen. Problematisch sind bei diesem Verfahren die leicht sauren Bedingungen. Eine weitere Verdünnung der H_2O_2 -Lösung ist aber auch nicht zweckmäßig, da schon jetzt die Sauerstofffreisetzung nicht ausreicht um die anhaftenden Polymerisate vollständig zu entfernen. Über das thermische Calcinierungsverfahren ist es jedoch möglich, den Kohlenstoffgehalt der Cancrinite stark zu reduzieren und so einen Gehalt von $\leq 0,5$ Gew.% in den Produkten zu realisieren.

5.6 Zusammenfassung der Synthese-Ergebnisse

Die Darstellung von Cancrinit im Butan-1,3- bzw. Butan-1,4-Diol/Wassergemisch war unter Verwendung aller eingesetzten Silicium- und Aluminiumquellen erfolgreich. In der ersten Versuchsreihe wurden die Edukte ohne Vorbehandlung der Ausgangsmischung zugeführt. Als Aluminiumquellen wurden Aluminium-isopropylat und Aluminium-sec.-butylat eingesetzt; Aerosil, gefällte Kieselsäure und Tetraethylorthosilicat waren die verwendeten Siliciumedukte. In den Aerosil- und Kieselsäuresynthesen war das Phasenbildungsverhalten nahezu gleich: Cancrinit kann hier bei moderaten Bedingungen über einen breiten Bereich der Basenkonzentration stabilisiert werden, wobei gefällte Kieselsäure mit einem Stabilitätsbereich von 7,5 bis 15 mol/l NaOH zu bevorzugen ist. Auch nach langer Reaktionsdauer und hoher Synthesetemperatur war in diesen Synthesen Cancrinit die stabile Phase. Ein merklicher Einfluss der Aluminiumquelle auf die Phasenbildung war nicht zu erkennen.

In den TEOS- Synthesen war der Einfluss von Basenkonzentration und Reaktionsdauer bzw. -temperatur sehr viel stärker. In diesem Reaktionssystem kann Cancrinit nur bei moderaten Bedingungen und optimaler NaOH-Zugabe (5 mol/l) dargestellt werden. Beim Einsatz von Aluminium-sec.-butylat als Aluminiumquelle war es nicht möglich, reinphasigen Cancrinit zu synthetisieren.

Vorstrukturierte Sol-Gele waren die Silicium-/Aluminiumlieferanten in der zweiten Synthesereihe. Al_2O_3 - SiO_2 -Gele zeigen hier das beste Reaktionsverhalten. Cancrinit kann in diesem System nahezu unabhängig von der Basenkonzentration, Synthesetemperatur und -dauer stabilisiert werden. Das zum Vergleich untersuchte Reaktionsverhalten der Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 -Gele wird dagegen wieder stärker von einflussnehmenden Parametern bestimmt. Jedoch ist es auch hier möglich, bei optimaler Alkalinität der Syntheseausgangsmischung (5M NaOH) bei allen eingestellten Zeit- und Temperaturbedingungen Cancrinit darzustellen.

Obwohl den Synthesemischungen kein Templatsalz zugegeben wurde, findet sich Carbonat in geringem Maße - das als Chemikalienverunreinigung eingetragen wird - als stabilisierendes Anion in den Kanälen. Die Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen findet dagegen nicht statt. Ein starker Einfluss der organischen Lösungsmittelbestandteile auf die Phasenbildung kann nicht beobachtet werden. Jedoch setzt bei Synthesen im Butan-1,3-Diol/Wassergemisch die Kokristallisation von Sodalith neben Cancrinit schon bei einer geringeren Basizität der Ausgangsmischung ein als bei den Synthesen mit Butan-1,4-Diol. Diese bereits von LIU et al.

(1993) in wasserfreien Diolsynthesen beobachtete Tendenz kann auf das hier untersuchte Lösungsmittelsystem übertragen werden.

Die Dirole beeinflussen zusätzlich das Kristallwachstumsverhalten durch eine Erhöhung der Viskosität des Lösungsmittelgemisches (im Vergleich zu rein hydrothermalen Verhältnissen). Die Konvektion im System ist reduziert und der Materialtransport verlangsamt. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die chemische Natur der Edukte: Die flüssigen, reaktiven Synthesequellen hydrolysieren sehr schnell und reagieren viel sensibler auf eine Veränderung der Parameter Basenkonzentration, Reaktionsdauer und Synthesetemperatur. Die festen Edukte gehen langsam in Lösung und sorgen so für einen stetigen Materialnachschub. Damit einher geht eine geringe Keimbildungsrate und eine geringe Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite. Die Kontrolle der kinetisch bedingten Bildung der metastabilen Phase Cancrinit ist so möglich.

Die angestrebte Erhöhung des Siliciumanteils im Gerüst konnte in den Cancriniten nicht realisiert werden. Obwohl in den Syntheseausgangsmischungen der direkten und der Gel-Synthesereihe ein Si/Al-Verhältnis größer 1 vorgegeben war, ist das im Produkt immer gleich 1. Zur Einstellung dieser Materialeigenschaft sind weitere Experimente erforderlich, in denen neue Synthesevorschriften erarbeitet werden müssen.

Besonders nach langer Synthesedauer bei höheren Temperaturen lagern sich auf den Kristallitoberflächen Polymerisate der organischen Lösungsmittel ab. Diese können jedoch durch ein thermisches Calcinierungsverfahren entfernt werden, wodurch ein gleichbleibend geringer Kohlenstoffgehalt der Cancrinitprodukte gewährleistet ist.

6 UNTERSUCHUNGEN STRUKTURELLER EIGENSCHAFTEN AUSGESUCHTER SYNTHESERPRODUKTE

Im folgenden Kapitel werden Ergebnisse von kristallstrukturellen (s. Kap. 6.1) und temperaturabhängigen (s. Kap. 6.2) Untersuchungen sowie einer Strukturverfeinerung (s. Kap. 6.3) an ausgesuchten Syntheseprodukten vorgestellt, die die Eigenschaften des Materials näher beschreiben. Da es das Ziel dieser Arbeit war, Cancrinit mit maximal zugänglichem Porensystem darzustellen, wurden für die speziellere Charakterisierung Syntheseprodukte ausgewählt, die einen sehr niedrigen Kohlenstoffgehalt aufweisen (FECHTELKORD et al. 2000c). In bekannten Cancrinitstrukturen ist der Kohlenstoff als Carbonat-Anion in die Kanäle eingelagert und setzt ihre Zugänglichkeit herab. Ein weiteres Auswahlkriterium waren die verwendeten Silicium- und Aluminiumquellen, um Aussagen über strukturelle Unterschiede der Syntheseprodukte treffen zu können. Eine Übersicht der ausgewählten Proben ist in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Syntheseparameter und C-Gehalt der ausgewählten Cancrinit-Produkte

Probe	Edukte	NaOH [mol/l]	Lösungsmittel	Synthesetemperatur und -dauer	C-Gehalt [Gew.%]
1	gef. Kieselsäure/ Al-sec.-butylat	7,5	Butan-1,3-Diol	120°C/60h	0,328(2)
2	TEOS/ Al-sec.-butylat	5	Butan-1,3-Diol	120°C/48h	0,357(2)
3	O1-Gel	5	Butan-1,3-Diol	120°C/48h	0,265(1)
4	O2-Gel	5	Butan-1,4-Diol	120°C/24h	0,281(1)

Es wurden zwei Produkte der direkten Synthesereihe (Nr.1 und 2), sowie zwei Produkte der natriumfreien Sol-Gele (Nr. 3 und 4) charakterisiert.

Alle vier Proben zeigen einen niedrigen Kohlenstoffgehalt, der um 0,3 Gew.% liegt (der Kohlenstoffgehalt eines vollbesetzten CO₃-Cancrinit liegt im Vergleich dazu bei 1,2 Gew.%). Ein vergleichbarer Cancrinit, der in reinem Butandiol synthetisiert wurde, enthält 0,71 Gew.% Kohlenstoff (BURTON et al. 1999). Damit ist der C-Gehalt, der in dieser Arbeit synthetisierten Cancrinite, deutlich geringer.

6.1 Kristallstrukturelle Untersuchungen

6.1.1 Röntgenographische Untersuchungen

Eine erste qualitative Analyse der ausgewählten Proben mittels Röntgenpulvermessungen zeigt, dass es sich bei den ausgewählten Proben um reine Cancrinit-Phasen handelt (Abb. 6.1). Die

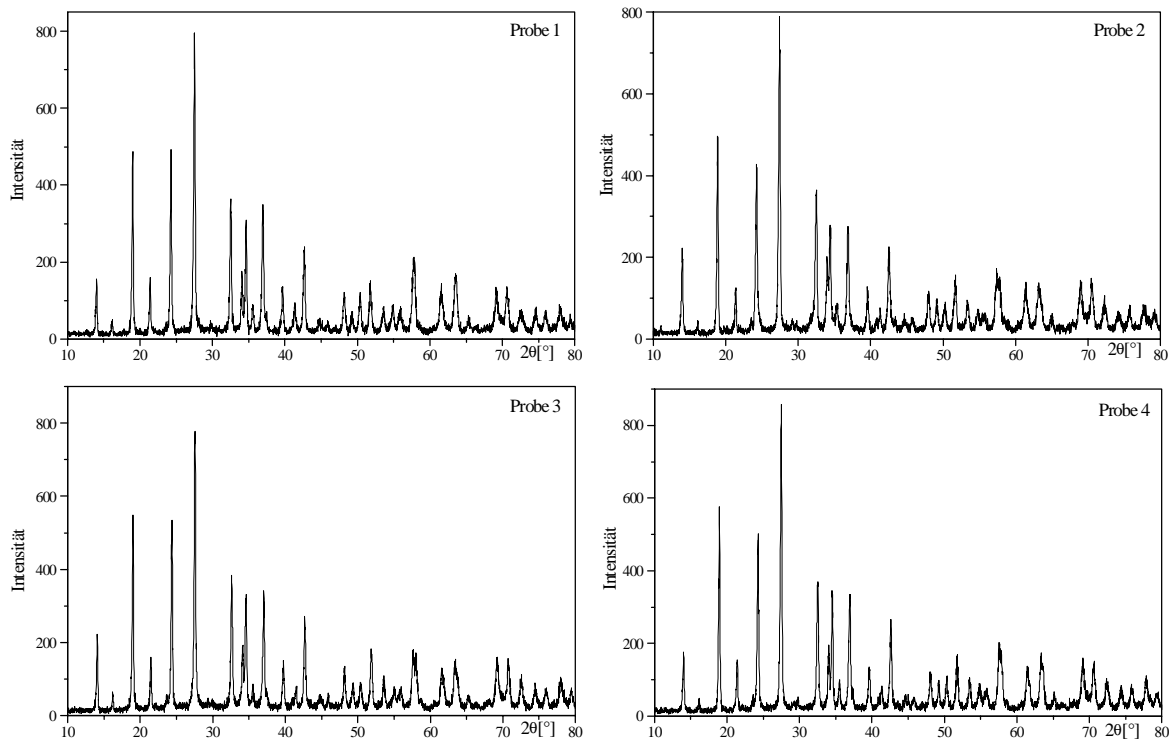


Abbildung 6.1: Röntgenbeugungsdiagramme ausgewählter Cancrinit-Proben

Intensitäten der Reflexe sind gering und die Signale zeigen hohe Halbwertsbreiten, was hauptsächlich auf die kleinen Kristallitgrößen von 1-2 μm (s. Kap. 6.1.4) zurückzuführen ist. Abweichungen zwischen den Beugungsdiagrammen der Proben beschränken sich auf Unterschiede in der Peak-Intensität und geringe Verschiebungen der Peak-Lagen, die durch die leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten hervorgerufen werden.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Guiner-Aufnahmen angefertigt und diese ausgewertet (Reflexlisten s. Anhang). In Tabelle 6.2 sind die

Tabelle 6.2: Gitterkonstanten ausgewählter Cancrinite

Probe-Nr.	Gitterkonstante	
	a_0 [Å]	c_0 [Å]
1	12,75(1)	5,20(2)
2	12,77(1)	5,23(5)
3	12,77(7)	5,22(2)
4	12,75(1)	5,21(3)

Gitterkonstanten der einzelnen Proben aufgeführt. Die für die ausgewählten Cancrinite ermittelten Gitterkonstanten sind leicht größer als die aus der Literatur bekannten Werte für Carbonat- Cancrinit ($a_0 = 12,635(5) \text{ \AA}$, $c_0 = 5,114(3) \text{ \AA}$; SMOLIN et al. 1981), Nitrat-Cancrinit ($a_0 = 12,6666(3) \text{ \AA}$, $c_0 = 5,1808(2) \text{ \AA}$; FECHTELKORD et al. 2000b), basischen Cancrinit ($a_0 = 12,635(5) \text{ \AA}$, $c_0 = 5,114(3) \text{ \AA}$; SMOLIN et al. 1981) bzw. Hydroxyl-Cancrinit ($a_0 = 12,664(2) \text{ \AA}$, $c_0 = 5,159(1) \text{ \AA}$; HASSAN und GRUNDY 1991).

6.1.2 NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie lässt Aussagen über die Nahordnung der einzelnen Kerne zu und bietet so die Möglichkeit, strukturelle Details der Materialien genauer zu bestimmen. Daher wurden von den Proben neben ^{27}Al und ^{29}Si MAS NMR- Spektren, die eine genauere Charakterisierung des Cancrinitgerüsts zulassen, auch ^{23}Na , ^1H und $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ CP MAS NMR- Spektren aufgenommen, über die Informationen zu den Poren- und Käfigfüllungen zu erhalten sind.

➤ ^{27}Al und ^{23}Na MAS NMR-Spektroskopie

Die ^{27}Al MAS NMR-Spektren zeigen für alle Proben ein einziges Signal (Abb. 6.2) von

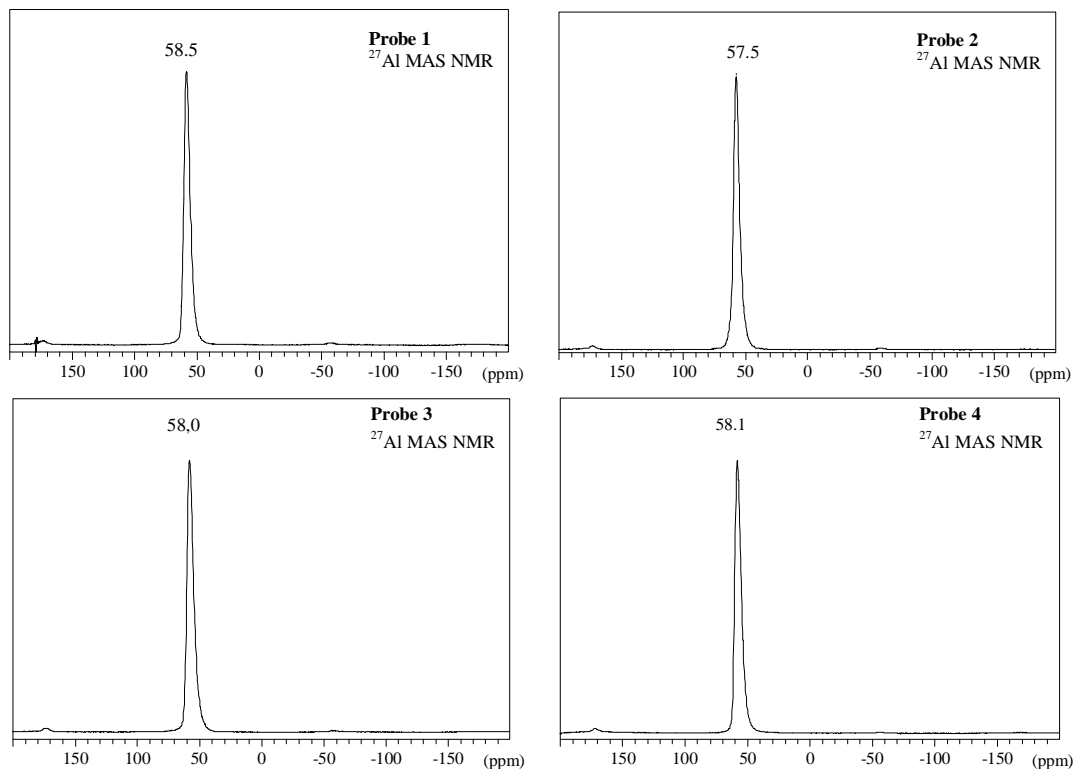


Abbildung 6.2: ^{27}Al MAS NMR-Spektren der Proben 1 bis 4

AlO_4 -Gruppen bei 57,5-58,5 ppm (ENGELHARDT und MICHEL 1987). Signale von oktaedrisch koordiniertem Aluminium sind nicht vorhanden. In den ^{27}Al MAS NMR-Spektren der Proben 3 und 4, die aus den natriumfreien Gelen hergestellt wurden ist ausschließlich tetraedrisch koordiniertes Aluminium vorhanden. Das in den Gelen O1 und O2 vorhandene kationische Al^{3+} (s. Kap. 5.2.2), das den Ladungsausgleich des im amorphen Netzwerk gebundenen anionischen Aluminiums übernimmt, wird also vollkommen in tetraedrische Koordination überführt und in das Cancrinitgerüst eingebaut. Auch Reste von nicht vollständig umgesetztem Aluminium-Edukt sind nicht mehr vorhanden.

Die ^{23}Na MAS NMR-Spektren der ausgewählten Cancrinit-Proben zeigen jeweils ein einziges Signal mit einer leichten Asymmetrie bei einer chemischen Verschiebung von -9,1 bis -10,4 ppm (Abb. 6.3). Diese chemische Verschiebung wird Resonanzen in Verbindungen mit einem ausgeglichenen Verhältnis von Silicium- und Aluminiumatomen im Gerüst zugeordnet (DEBRAS et al. 1986, NAGY et al. 1986), womit von einer nahezu kugelsymmetrischen Ladungsverteilung der Natriumkationen in den Proben ausgegangen werden kann. Eine Unterscheidung der beiden Natriumplätze der Cancrinitstruktur (s. Kap. 3.2) ist aufgrund der ähnlichen lokalen Koordination nicht möglich (FECHTELKORD et al. 2000b).

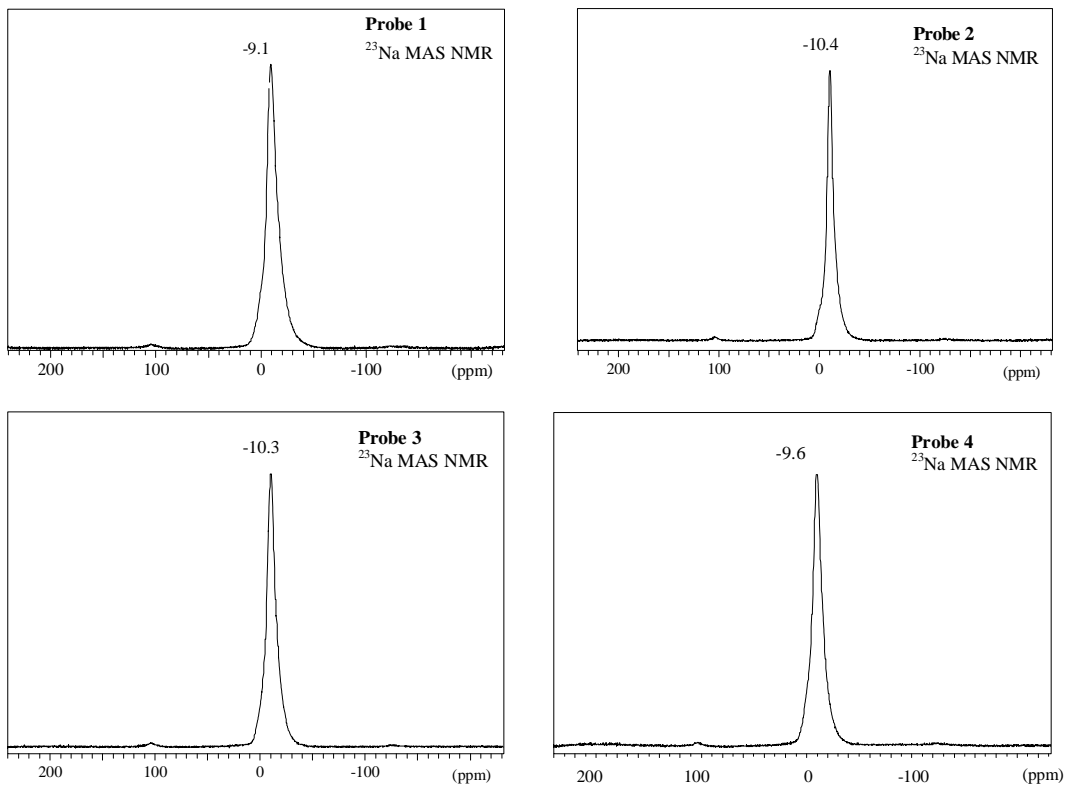


Abbildung 6.3: ^{23}Na MAS NMR-Spektren der Proben 1 bis 4

➤ ^{29}Si MAS NMR-Spektroskopie

Ein Ziel der durchgeführten Synthesen war die Überprüfung der Möglichkeit zur Erhöhung des Siliciumanteils im Cancrinitgerüst. Alumosilicatische Zeolithstrukturen, die ein Si/Al-Verhältnis größer 1 besitzen, zeigen in der Struktur eine statistische Verteilung von SiO_4 -Tetraedern mit unterschiedlicher Anzahl von Aluminiumplätzen in der zweiten Koordinationssphäre. Dies führt im ^{29}Si MAS NMR-Spektrum aufgrund der variierenden Umgebung zum Auftreten einer Verteilung von maximal 5 ^{29}Si MAS NMR Resonanzen (s. Kap. 4.2.3). Die ^{29}Si MAS NMR-Spektren der ausgewählten Cancrinite (Abb. 6.4) zeigen jedoch alle ein schmales Signal. Der Bereich der chemischen Verschiebung für die Signale liegt zwischen -87,2 und -89,2 ppm (s. Tab. 6.3) und repräsentiert ausschließlich $\text{Q}^4(4\text{Al})$ -Einheiten (ENGELHARDT und MICHEL

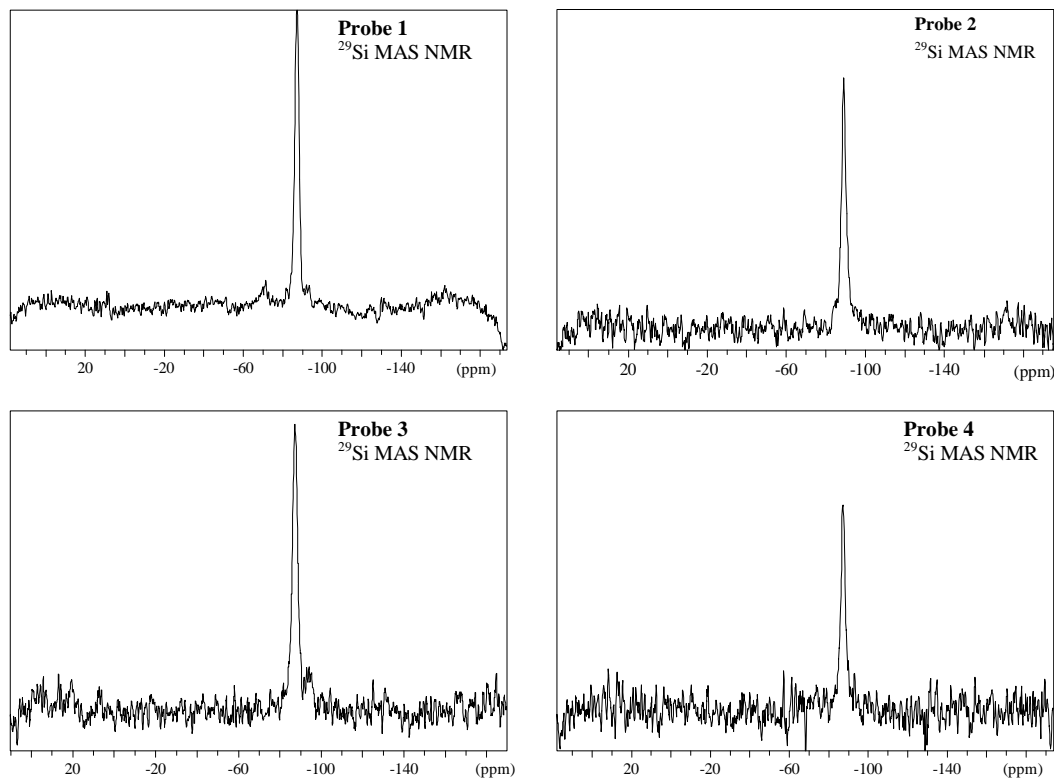


Abbildung 6.4: ^{29}Si MAS NMR-Spektren der Proben 1 bis 4

1987; s. Kap. 4.2.3). Die chemische Verschiebung wird hauptsächlich vom Tetraederwinkel der $\text{Si}(\text{OAl})_4$ -Tetraeder bestimmt und steht damit im direkten Zusammenhang mit der Gitterkonstanten (ENGELHARDT et al. 1989). Auch die Halbwertsbreiten der Silicium-Signale zeigen ein einheitliches Bild (s. Tab. 6.3). Lediglich die Probe 4 weist mit einer Halbwertsbreite von 3,5 ppm eine Abweichung auf, die auf eine größere Variation der Bindungslängen und -winkel der Si-O-T-Bindungen in dieser Probe hinweist. Teilweise sind in den Spektren noch geringe Signalanteile bei -94,5 ppm zu sehen, bei denen es sich um

minimale Anteile von nicht vollständig umgesetzten Siliciumedukt handeln kann (s. Kap. 5.3.1 und Abb. 5.16) oder aber ein Signal, das von $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})_3$ -Tetraedern hervorgerufen wird. Dann hätte sich im Cancrinit-Gerüst ein leicht erhöhtes Si/Al-Verhältnis (>1) eingestellt. Die Strukturverfeinerung des basischen Cancrinit (s. Kap. 6.4) deutet jedoch nicht auf ein erhöhtes Si/Al-Verhältnis hin. Eine signifikante Erhöhung des Siliciumanteils der synthetisierten Cancrinitverbindungen ist somit nicht gelungen.

Tabelle 6.3: Chemische Verschiebung und Halbwertsbreiten der Silicium-Signale aus den ^{29}Si MAS NMR-Spektren

Probe-Nr.	δ [ppm]	FWHM [ppm]
1	-87,3	2,7
2	-89,2	2,9
3	-87,5	2,8
4	-87,2	3,5

> ^1H und $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ CP MAS NMR-Spektroskopie

Zur genaueren Beschreibung der Käfig- und der Porenfüllungen wurden ^1H und $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ CP MAS NMR-Messungen durchgeführt. Von großem Interesse war hierbei die Frage, inwiefern die organischen Lösungsmittel- bzw. Eduktbestandteile eine Templatwirkung haben.

Die ^1H MAS NMR-Spektren der Proben (Abb. 6.5) zeigen alle ein sehr breites,

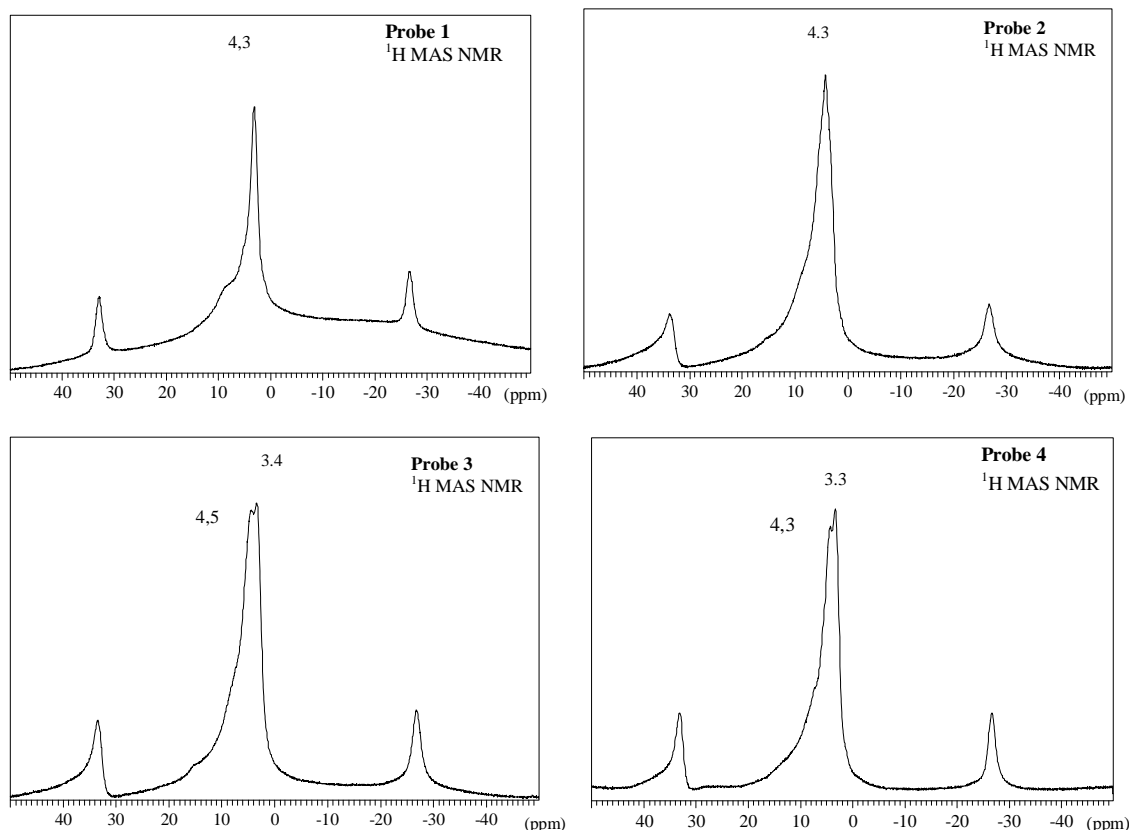


Abbildung 6.5: ^1H MAS NMR-Spektren der Proben 1 bis 4

intensitätsstarkes Signal bei 4,3 ppm. Die Resonanz weist starke Rotationsseitenbanden auf, woraus zu schließen ist, dass hier die Protonen einer starken homonuklearen Wechselwirkung unterliegen. Dies rührt vermutlich von den in den Kanälen und Käfigen des Cancrinit lokalisierten Wassermolekülen her. Im selben Bereich sollten auch Hydroxid-Anionen, die in die Kanäle eingelagert sind, zur Resonanz kommen. Eine Trennung der Signale ist jedoch aufgrund der großen Breite des Signals nicht möglich.

In den Spektren der aus den natriumfreien Sol-Gelen synthetisierten Proben ist ein zweites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 3,3 bzw. 3,4 ppm zu beobachten (Abb. 6.5, Probe 3 und 4), und die Spektren aller vier Proben zeigen eine Schulter bei 7,3 ppm. Diese Signale stammen vermutlich von aciden Protonen in verbrückenden SiOHAl-Bindungen des Gels (HUNGER 1991, PFEIFER und ERNST 1994). Die chemische Verschiebung ist stark von der Länge der H-Al-Brückenbindungen abhängig. Dass es sich hier um im Gerüst lokalisierte isolierte SiOH-Gruppen handelt, ist auch an dem sehr schmalen Signal ohne Seitenbanden zu erkennen. Die homonukleare Wechselwirkung ist demnach sehr gering. Protonensignale von Methyl- oder Methylengruppen aus dem Lösungsmittel Butan-Diol sind nicht zu beobachten.

Die $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ CP MAS NMR-Spektren zeigen aufgrund des sehr niedrigen Kohlenstoffgehaltes der Cancrinite auch bei langer Akkumulationszeit nur äußerst geringe Signalanteile. Abbildung 6.6 zeigt exemplarisch das Kohlenstoffspektrum der Probe 4. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 171,2 ppm kann eingelagerten Carbonatanionen zugeordnet werden (SIEGER et al.

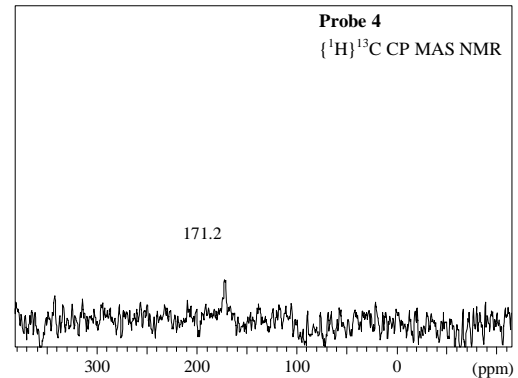


Abbildung 6.6: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ CP MAS NMR-Spektrum der Probe 4

1995, FECHTELKORD 1997). Auch hier sind Resonanzen von organischen Molekülen aus den Edukten oder dem Lösungsmittel nicht nachzuweisen. Eine Einlagerung von Diol-Molekülen bzw. Fragmenten in die Kanäle kann somit ausgeschlossen werden, da die ausgewählten Proben nicht calciniert wurden.

6.1.3 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie lässt gleichzeitig Aussagen über die Gerüststruktur des Cancrinitis als auch über die Natur der Gastmoleküle zu. Abbildung 6.7 zeigt die MIR-Spektren der ausgewählten Proben. Die Schwingungen des alumosilicatischen Gerüsts sind im Fingerprintbereich bei Wellenzahlen unterhalb 1100 cm^{-1} zu sehen. Hier ist die für den Cancrinit charakteristische symmetrische Streckschwingung als Triplett im Bereich von $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ erkennbar (FLANIGEN et al. 1971). Bei Wellenzahlen von ca. 1680 cm^{-1} ist die für in Käfigstrukturen eingelagerte Wassermoleküle typische Schwingungsbande zu erkennen. Zusätzlich zeigen sich die Carbonateinlagerungen in Form einer Streckschwingung um 1410 cm^{-1} (HESSE, MEIER und ZEEH 1995). Je nach Art und Anzahl der Bindungen der CO_3 -Gruppe kann es zu einer Symmetrierniedrigung kommen, die sich in einer Aufspaltung dieser Schwingung bemerkbar macht (BUHL 1991), was im MIR-Spektrum der Probe 2 an einer starken Verbreiterung dieser Bande zu erkennen ist. Wasser verursacht hauptsächlich die Valenzschwingungen im Bereich von $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. Banden von eingelagerten Hydroxidationen, die normalerweise eine scharfe Schwingungsbande bei $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ erzeugen (HESSE, MEIER und ZEEH 1995), sind nur schwach nachweisbar. Schwingungen von organischen Molekülen dagegen sind nicht zu erkennen, womit die NMR-spektroskopischen Ergebnisse (s. Kap. 6.1.2) bestätigt werden.

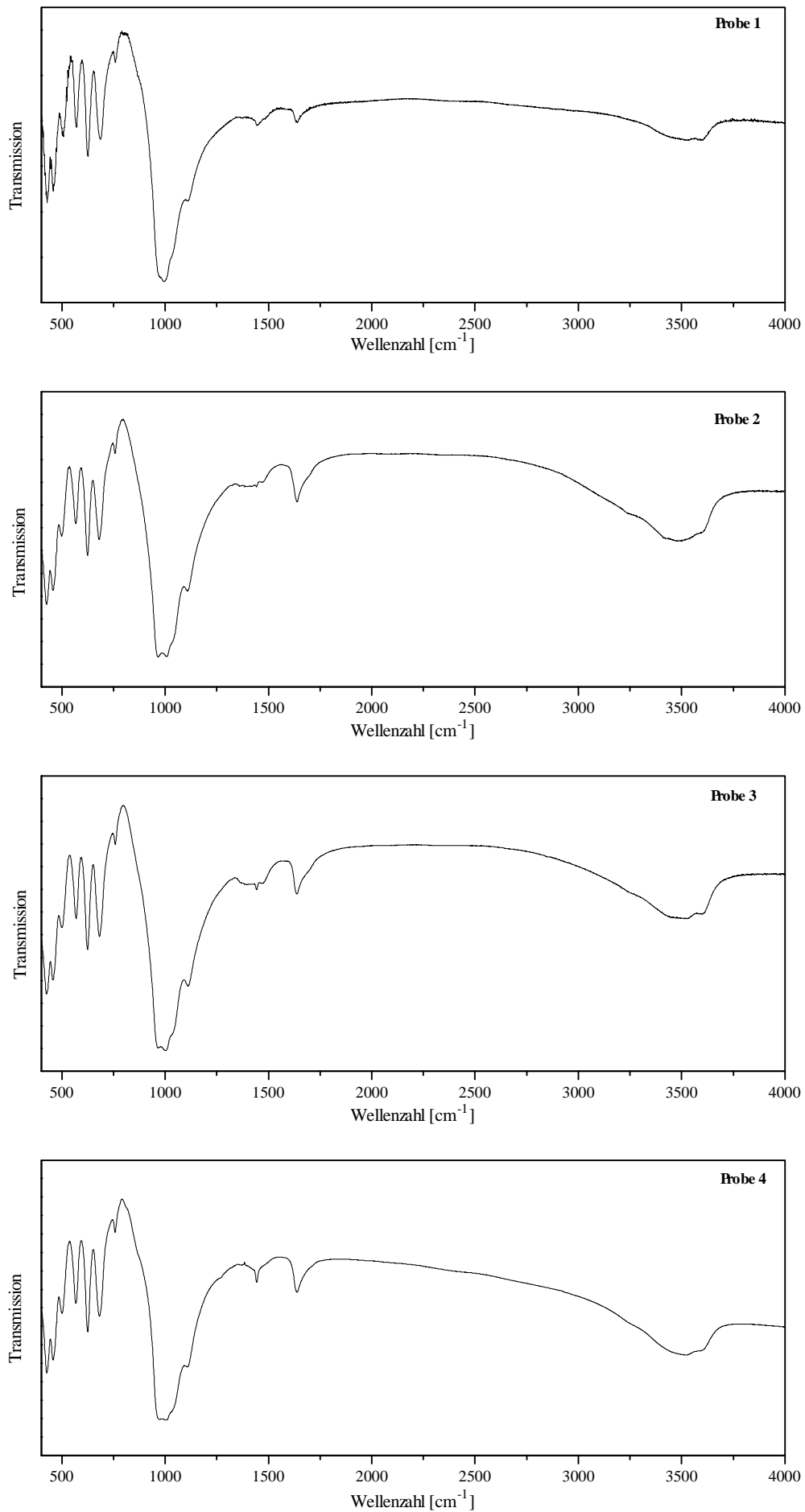


Abbildung 6.7: MIR-Spektren der Proben 1 bis 4

6.1.4 REM-Untersuchungen

REM-Untersuchungen geben Aufschluss über die Morphologie der Kristalle und lassen auch bei polykristallinen Materialien eine Größenbestimmung der Kristallite zu. Abbildung 6.8 zeigt die REM-Aufnahmen der ausgewählten Proben. Diese unterstützen die in Kapitel 5 beobachteten Unterschiede der Wachstumsbedingungen der Cancrinite abhängig von den eingesetzten Synthese-Edukten. Probe 1 und 2, die in der direkten Synthesereihe dargestellt wurden, zeigen keine ausgeprägte Morphologie. Die Kristallitgrößen sind besonders für Probe 1 mit TEOS als sehr reaktiver, flüssiger Siliciumquelle sehr klein. Dies ist eine Bestätigung der Annahme einer schnellen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite, die

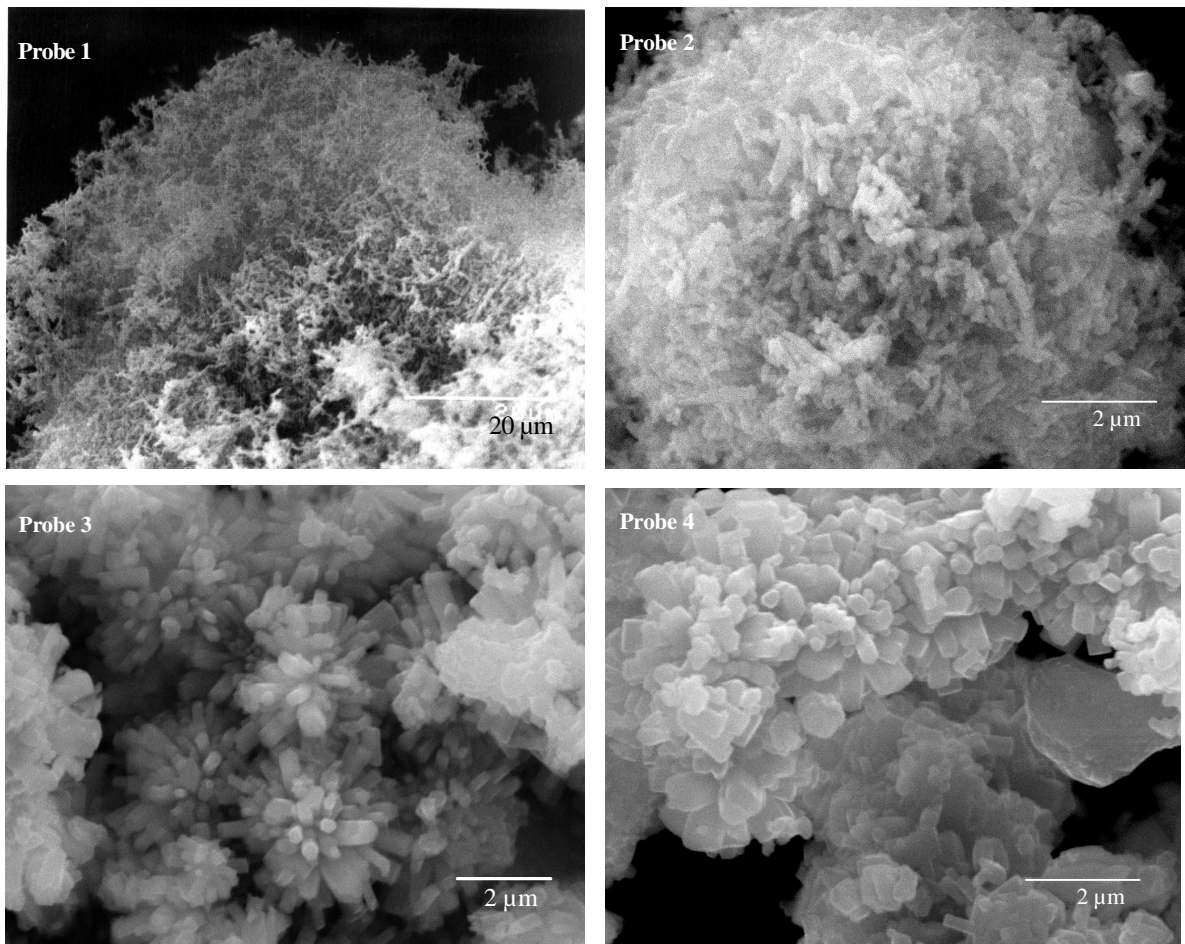


Abbildung 6.8: REM-Aufnahmen ausgewählter Cancrinite

hervorgerufen wird durch rasche Zufuhr von Baueinheiten. Für die Gel-Produkte (Probe 3 und 4) zeigen die REM-Aufnahmen dagegen gut ausgebildete Cancrinitnadeln mit hexagonalem Habitus, die teilweise in Büscheln gewachsen sind. Diese werden durch eine geringere Keimbildungsrate und ein langsames Kristallitwachstum bedingt durch eine entsprechende langsame Materialzufuhr gebildet. Die durchschnittliche Kristallitgröße beträgt

1-2 μm . Auf diese kleinen Kristallgrößen sind maßgeblich die sehr schlechten Reflexintensitäten in den Röntgenbeugungsdiagrammen zurückzuführen.

Hinweise auf eine verunreinigende Fremdphase konnten in den REM-Aufnahmen nicht gefunden werden.

6.2 Temperaturabhängige Untersuchungen

6.2.1 Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenheizmessungen geben in erster Linie Informationen über die thermische Stabilität des untersuchten Materials. Bei den hier untersuchten Cancriniten ist zusätzlich eine Aussage über das Verhalten des alumosilicatischen Strukturgerüsts während des Entweichens der Templatmoleküle möglich.

Von allen ausgewählten Proben wurden Messungen mit einem Röntgenpulverdiffraktometer bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Abbildung 6.9 zeigt exemplarisch den Verlauf einer solchen Röntgenheizmessung von 20-900°C. Die Diffraktogramme wurden mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Stahlung im 2-Theta-Bereich von 7°-17° aufgenommen. Bei Raumtemperatur sind in

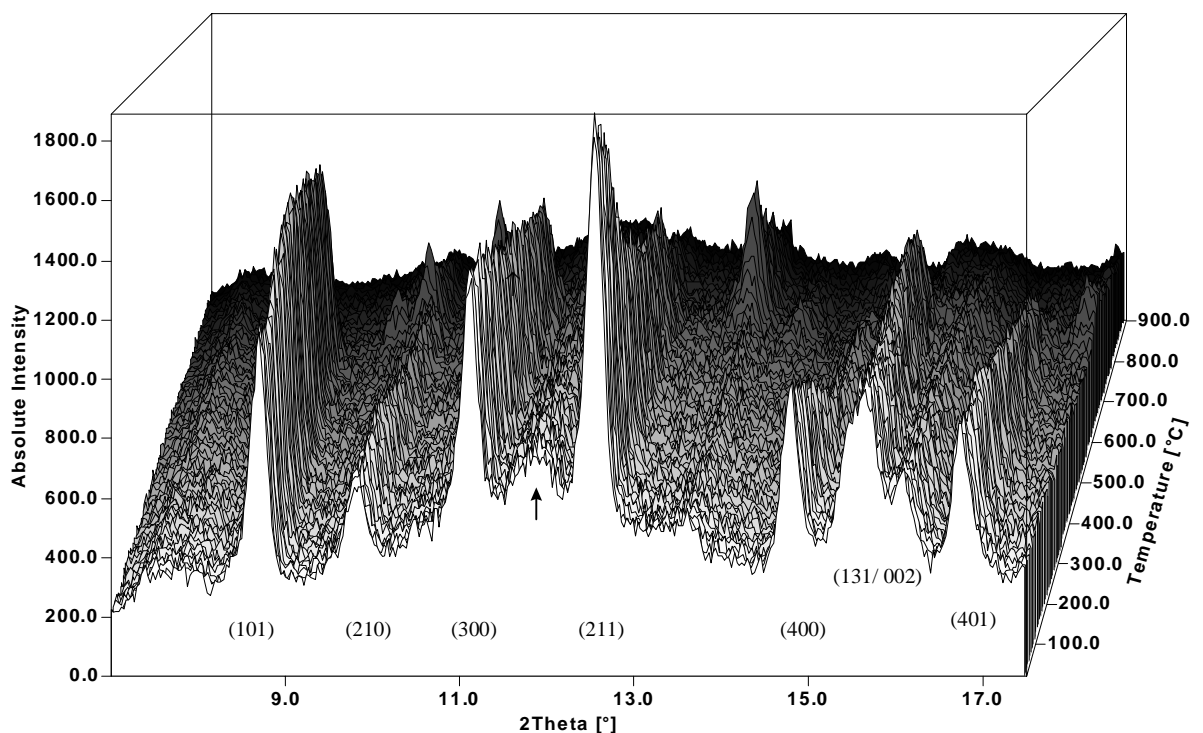


Abbildung 6.9: Röntgenheizmessung der Probe 4 von 20-900°C
(↑ Fremdreflex des Platinheizbandes)

diesem Bereich 8 intensitätsstarke Cancrinit-Reflexe zu finden: (101), (210), (300), (211), (400), (131/002), (401). Zusätzlich ist bei ca. 12° 2-Theta ein gerätebedingter Reflex zu sehen, der vom Platinheizband hervorgerufen wird (Abb. 6.9).

Mit ansteigender Temperatur zeigt besonders der (400)-Reflex eine deutliche Abnahme der Intensität. Daneben erfahren alle Reflexe eine Verschiebung zu geringeren 2-Theta-Werten, als Folge der Entwässerung und der thermischen Ausdehnung (s. auch Kap. 6.2.2 und Kap. 6.2.3). Die Dehydratation äußert sich aber im Vergleich zur thermischen Ausdehnung in einer weit größeren Zunahme des Zellvolumens mit ansteigender Temperatur. Bei einer Temperatur von ca. 680°C (Probe 1 und 4) bzw. 710°C (Probe 2 und 3) tritt die Zersetzung des Cancrinitgerüsts ein. Ähnliche Beobachtungen machte HASSAN (1996) bei der Untersuchung eines natürlichen Carbonat-Cancrinit. Bei Temperaturen um 700°C erfolgte ein Anstieg der Reflexintensitäten; der Zerstörung der Cancrinit-Struktur durch Aufschmelzen ordnet er allerdings eine Temperatur von 1255°C zu. In den hier untersuchten Proben sind oberhalb der Temperatur von 680°C bzw. 710°C nur noch intensitätsschwache Reflexe einer nephelinartigen Phase vorhanden. (Die Proben 1, 2 und 3 zeigen ein analoges Temperaturverhalten)

6.2.2 IR- Spektroskopie

Infrarot-spektroskopische Messungen bei erhöhter Temperatur geben ergänzend zu den Röntgenheizmessungen Auskunft über das Zersetzungsverhalten der Template (Temperatur und Produkte). In Abbildung 6.10 wird der Verlauf einer IR-Heizmessung der Probe 4 im mittleren Infrarot zwischen Raumtemperatur und 600°C gezeigt. Alle Proben weisen in ihren Spektren einen vergleichbaren Verlauf auf.

Eindeutig sind in diesen Messungen zwei Effekte nachzuweisen: Zum einen verlassen die eingelagerten Wassermoleküle die Cancrinit-Kanäle und die ϵ -Käfige. Dies zeigt sich in den deutlich abnehmenden Intensitäten der Schwingungsbanden bei Wellenzahlen von 3100-3600 cm^{-1} und 1680 cm^{-1} in einem Temperaturbereich zwischen 100 und 500°C. Zum anderen verschwindet die noch bei Raumtemperatur vorhandene Aufspaltung der Carbonatschwingung bei 1410 cm^{-1} (s. auch Kap. 4.2.2 und Kap. 5.4). Durch die Abnahme des Wasseranteils in der Struktur wird die Symmetrie-Erniedrigung der CO_3 -Gruppe aufgehoben und eine einzelne Carbonatschwingungsbande mit stärkerer Intensität tritt deutlich hervor. Bei 600°C sind zwei sich überlagernde Prozesse zu beobachten: Es erfolgt bereits ein sukzessiver Abbau des alumosilicatischen Gerüsts (s. Abb. 6.10). Daneben setzt der Schmelzprozess der Presslingsmatrix KBr ein (s. Kap. 4.2.2), wodurch die Form der Gerüstschwingungen im Fingerprintbereich des Spektrum verzerrt wird.

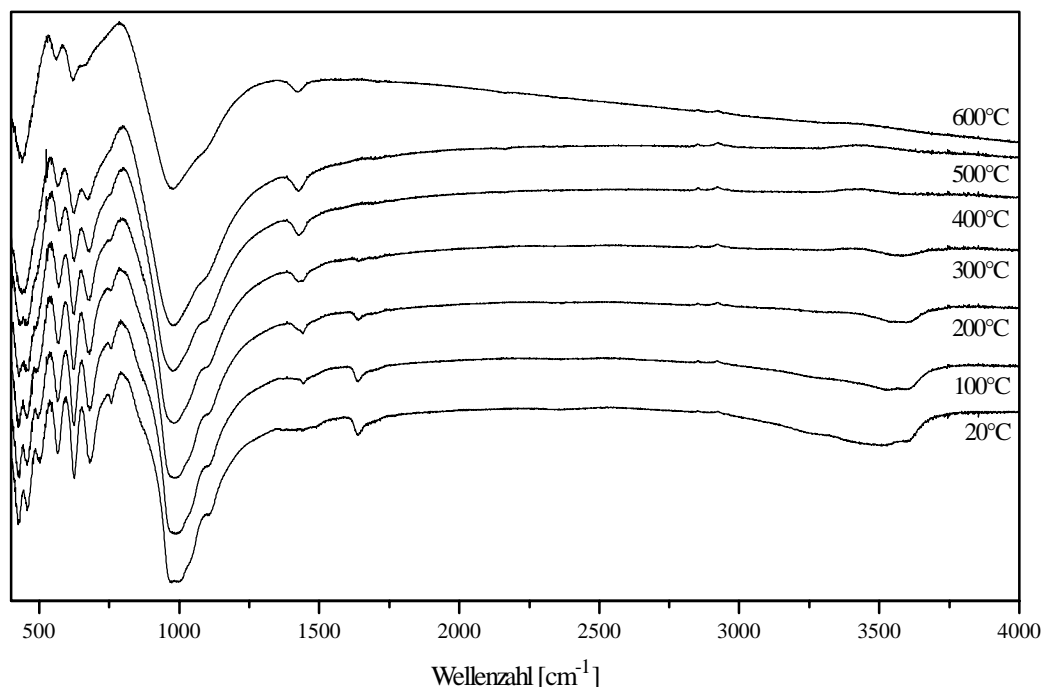


Abbildung 6.10: IR-Heiz-Messung der Probe 4 von 20-600°C

6.2.3 Wasserbestimmung

Der Wassergehalt der Proben wurde mittels Karl-Fischer-Titration (KFT) bestimmt. In Verbindung mit dem Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Probe lässt sich so eine indirekte Aussage über das zugängliche Porenvolumen treffen, das für diese Arbeit von besonderem Interesse ist. Da die Titration halbautomatisch über einen elektronischen Titrator erfolgt, ist es

Tabelle 6.4: Wasser- und Kohlenstoffgehalte ausgewählter Cancrinite

Probe	H ₂ O-Gehalt [Gew.%]	C-Gehalt [Gew.%]
1	7,17(6)	0,328(2)
2	9,73(8)	0,357(2)
3	8,86(6)	0,265(1)
4	8,26(6)	0,281(1)

möglich, den Wasserverlust in Abhängigkeit der Temperatur aufzutragen (Abb. 6.11).

Die Dehydratisierung der Cancrinite findet in einem Temperaturbereich von 100-550°C statt, was die Ergebnisse der IR-Heizmessungen bestätigt. Tabelle 6.4 stellt den Wasser- und den Kohlenstoffgehalt der ausgewählten Proben gegenüber. Die Produkte der Gelsyntheserie zeigen die geringsten Kohlenstoffgehalte (< 3 Gew.%) in Verbindung mit recht hohen Wassergehalten von 8,86(6) bzw. 8,26(6) Gew.%, was auf eine gute Zugänglichkeit der Poren in diesen Cancriniten schließen lässt.

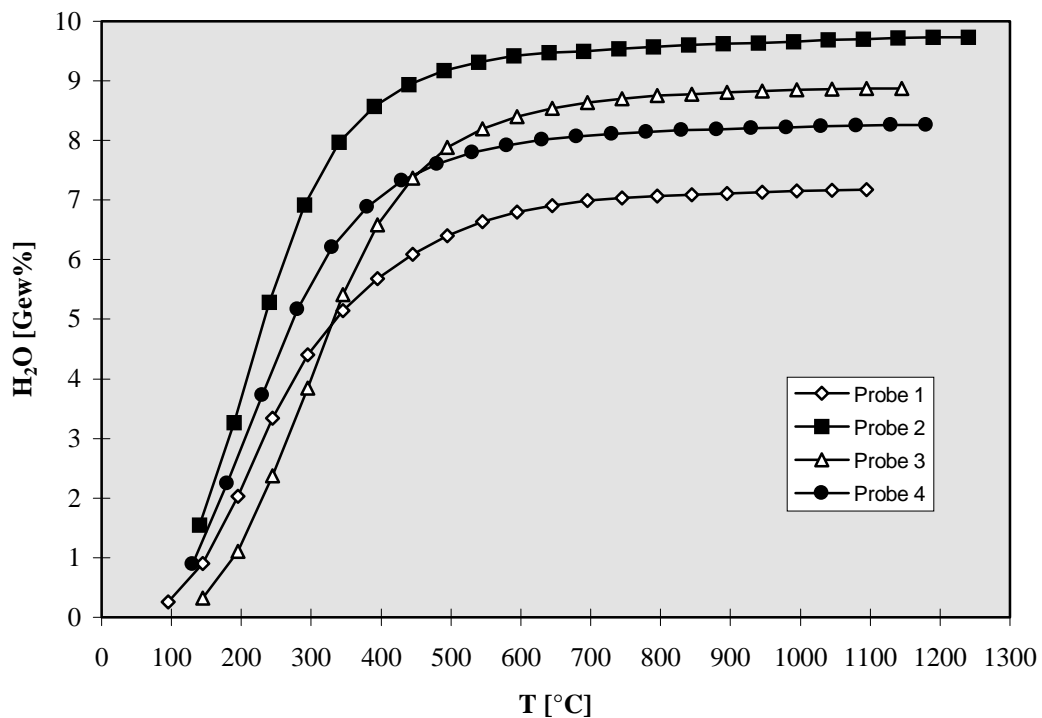


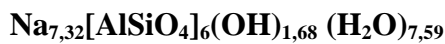
Abbildung 6.11: Wasserverlust der Proben ermittelt durch KFT

6.3 Röntgenpulverstrukturverfeinerung

Die Röntgenpulverdiagramme und die spektroskopischen Untersuchungen, sowie Wasser- und Kohlenstoffbestimmung weisen auf eine Struktur der Cancrinitproben hin, die durch ein alumosilicatisches Gerüst mit streng alternierender Silicium/Aluminium-Ordnung und einem

Tabelle 6.5: Messbedingungen, relevante kristallographische Daten und Gütewerte der Rietveld-Verfeinerung des basischen Cancrinit (Probe 1)

Basischer Cancrinit



Kristallographische Daten :

Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3$
Z	1
a_0	12,7557(3) Å
c_0	5,1985(2) Å
M	1031,38 g/mol
V	732,51(4) Å ³
T	296 K
ρ	2,338 g/cm ³

Messparameter:

2 θ -Messbereich:	$7^\circ < 2\theta < 96,7^\circ$
Schrittweite:	$0,00777^\circ 2\theta$

Rietveld Verfeinerung:

Zahl der Reflexe	295
Zahl der verfeinerten Parameter	39
Δ/σ	<0,01
R_{wp}	0,0163
R_p	0,0108
R_{exp}	0,0095
$R(F^2)$	0,0372
DWd	1,888
χ^2	3,031
$\Delta\rho_{max}$	+0,38 e / Å ³
$\Delta\rho_{min}$	-0,27 e / Å ³

Si/Al-Verhältnis von 1 charakterisiert ist. Die Hohlräume enthalten neben Natriumkationen, Wasser und Hydroxylanionen. Um die strukturellen Merkmale der Cancrinite besser beurteilen zu können, wurde an der Probe 1 eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt.

Die Strukturverfeinerung wurde in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$ durchgeführt. Als Startmodell für die Rietveld-Analyse diente das Modell des Hydroxyl-Cancrinit von HASSAN und GRUNDY (1991).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 zusammengestellt. Die Länge der Si-O-Bindung ($1,61\text{Å} \pm 0,005\text{Å}$) und der Al-O-Bindung ($1,72\text{Å} \pm 0,005\text{Å}$) wurden „soft“ constraint, wobei die Beschränkung in den letzten Zyklen vermindert wurde. Die z-Koordinate der Si(1)-Position ist festgehalten worden. Nachdem die Gerüstpositionen verfeinert waren, erfolgte die Verfeinerung der Atompositionen von Na, des Hydroxyl-Sauerstoffs und der Sauerstoffe vom Wasser. Als letztes wurde die Besetzung des Natriums, des OH- und des H₂O-Sauerstoffs ebenso wie die Auslenkungsparameter in getrennten Zyklen verfeinert. Die Verfeinerung wurde mit $R_p = 0,0108$ und $R(F^2) = 0,0372$ abgeschlossen (FECHTELKORD et al. 2000c).

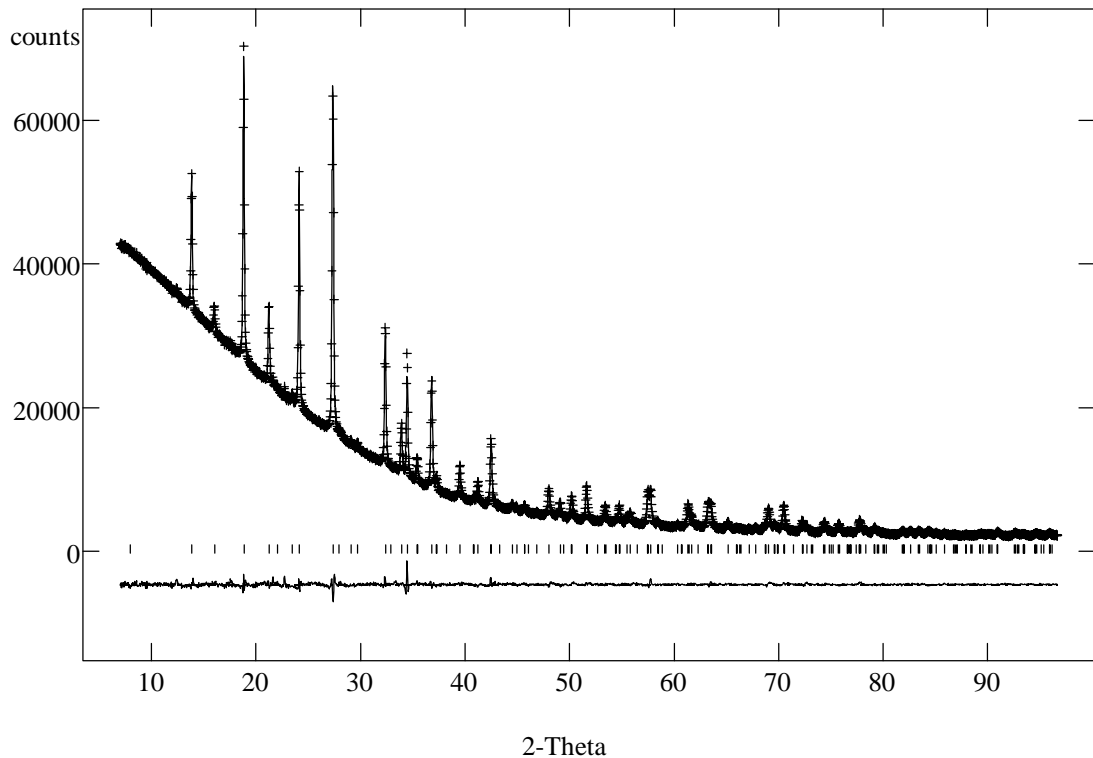


Abbildung 6.12: Röntgenpulverdiagramm, Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung und Bragg-Reflex-Positionen der Probe 1

Tabelle 6.6: Atomparameter des basischen Cancrinit bei Raumtemperatur

Atom	P ₆₃	Besetzungs- faktor	x	y	z	U _{iso}
Na(1)	2b	1,00(6)	1/3	2/3	0,633(5)	0,006(4)
Na(2)	6c	0,89(4)	0,144(3)	0,2885(7)	0,285(4)	0,029(3)
Si(1)	6c	1,0	0,0808(14)	0,4165(12)	0,75*	0,0047(10) [†]
Al(1)	6c	1,0	0,3339(14)	0,4133(13)	0,749(7)	0,0047
O(1)	6c	1,0	0,1980(17)	0,4028(9)	0,683(4)	0,014(2) [†]
O(2)	6c	1,0	0,1216(8)	0,5579(18)	0,745(5)	0,014
O(3)	6c	1,0	0,0461(19)	0,3691(24)	0,056(4)	0,014
O(4)	6c	1,0	0,3314(29)	0,3546(23)	0,055(6)	0,014
OH2(1)	6c	0,38(1)	0,131(6)	0,107(14)	0,972(22)	0,054(14) [†]
OH2(2)	6c	0,49(1)	0,097(4)	0,096(4)	0,789(11)	0,054
OH(1)	2a	0,84(1)	0	0	0,111(8)	0,033(15)
OH2(3)	6c	0,39(3)	0,619(4)	0,290(3)	0,682(7)	0,018(16)

*Die Koordinate wurde festgehalten

[†]Die Auslenkungsparameter von Si(1) and Al(1), O(1), O(2), O(3) and O(4), OH2(1) and OH2(2) wurden constrained

Abbildung 6.12 zeigt das Pulverdiagramm, die Bragg-Positionen und die Differenzkurve der Verfeinerung. Die Lagekoordinaten der Atome und die isotropen thermischen Auslenkungsparameter des basischen Cancrinit sind in Tabelle 6.6 aufgelistet. Eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel geben Tab. 6.7 und Tab. 6.8.

Tabelle 6.7: Ausgewählte Bindungslängen des basischen Cancrinit (Probe 1) bei Raumtemperatur

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Si(1)-O(1)	1,63(1)7	Na(1)-O(1)	3x 2,93(1)
Si(1)-O(2)	1,61(2)	Na(1)-O(2)	3x 2,411(9)
Si(1)-O(3)	1,68(1)	Na(1)-OH2(3)	3x 2,42(3)
Si(1)-O(4)	1,59(3)	Na(1)-OH2(3)	3x 2,91(2)
<i>Durchschnitt:</i>	<i>1,63</i>		
Al(1)-O(1)	1,71(1)	Na(2)-O(1)	2,42(2)
Al(1)-O(2)	1,71(2)	Na(2)-O(3)	2,31(4)
Al(1)-O(3)	1,75(3)	Na(2)-O(3)	3,02(4)
Al(1)-O(4)	1,75(2)	Na(2)-O(4)	2,41(4)
<i>Durchschnitt:</i>	<i>1,73</i>	Na(2)-O(4)	2,83(4)
OH2(1)-OH2(2)	1,03(9)	Na(2)-OH2(1)	2,76(9)
OH2(1)-OH2(2)	2,05(10)	Na(2)-OH2(1)	2,10(9)
OH2(1)-OH(1)	1,70(8)	Na(2)-OH2(2)	2,20(5)
OH2(2)-OH(1)	2,08(5)		
OH2(2)-OH(1)	1,54(5)		

Die verfeinerte Struktur (Abb. 6.13) zeigt Unterschiede zu der als Startmodell verwendeten Struktur von HASSAN und GRUNDY (1981):

Die Besetzungsfaktoren der Sauerstoffpositionen OH2(1) und OH2(2) sind doppelt so hoch und die zweite Position ist in den x- und y-Koordinaten verschoben. Allerdings zeigen die Besetzungsfaktoren eine gute Übereinstimmung mit den Strukturmodellen von BARRER et al. (1970) und PAHOR et al. (1982). Eine eindeutige Zuordnung der verfeinerten Sauerstoffpositionen im Kanal zu den Wassermolekülen bzw. den Hydroxylanionen ist jedoch nicht möglich. Aufgrund der verfeinerten Besetzungsfaktoren kann das Sauerstoffzentrum der Wyckoff 2a-Position (OH(1)) den Hydroxyl-Anionen und die 6c-Positionen (OH2(1), OH2(2)) den Wassermolekülen zugeordnet werden.

Tabelle 6.8: Ausgewählte Valenzwinkel des basischen Cancrinit (Probe 1) bei Raumtemperatur

Atome	Winkel [°]
O(1)-Si(1)-O(2)	109(1)
O(1)-Si(1)-O(3)	105(1)
O(1)-Si(1)-O(4)	107(1)
O(2)-Si(1)-O(3)	107(2)
O(2)-Si(1)-O(4)	117(2)
O(3)-Si(1)-O(4)	112(2)
<i>Durchschnitt:</i>	<i>109,5</i>
O(1)-Al(1)-O(2)	108(1)
O(1)-Al(1)-O(3)	115(1)
O(1)-Al(1)-O(4)	110(1)
O(2)-Al(1)-O(3)	114(2)
O(2)-Al(1)-O(4)	109(2)
O(3)-Al(1)-O(4)	101(2)
<i>Durchschnitt:</i>	<i>109,5</i>

Der durch die Strukturverfeinerung ermittelte Wassergehalt liegt mit 12 Gew.% H₂O deutlich höher als der durch die Karl-Fischer-Titration bestimmte und mit einer Thermogravimetrie bestätigte Wert von 7,2 Gew.%. Dafür kann es mehrere Gründe geben:

Da die Cancrinit-Kanäle hauptsächlich mit Wasser gefüllt sind, die Elektronen des Wasserstoffs aber nicht in der Verfeinerung berücksichtigt werden, versucht der Verfeinerungsalgorithmus dies durch höhere Besetzungsfaktoren auszugleichen. Ein weiterer Grund kann die hohe Dynamik der Wassermoleküle sein. Diese verursacht eine

Delokalisierung der Atompositionen und somit eine Verteilung der Elektronendichte entlang des Kanals. So ist die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Wasserposition problematisch

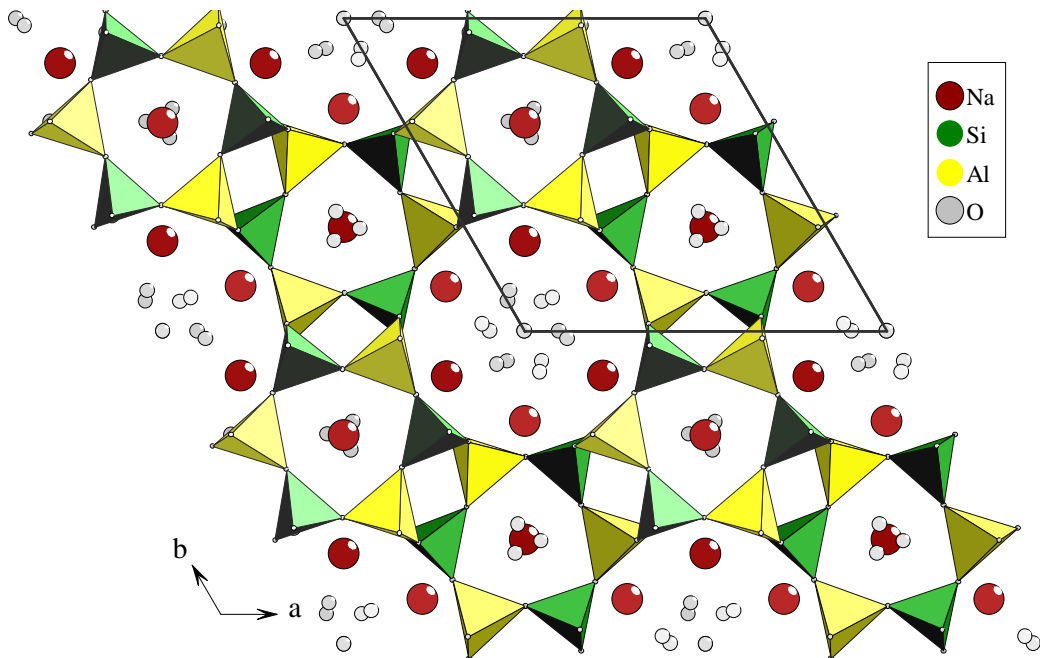


Abbildung 6.13: Strukturplot des verfeinerten Hydroxylcancrinit in der RG $P6_3$

und vermutlich zu hoch. Daneben weisen die IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen Carbonatverunreinigungen nach (s. Kap. 5.4 und Kap. 6.1.2). Der Gehalt war jedoch zu gering, um die Carbonatposition in der Verfeinerung zu berücksichtigen. Sie tragen

allerdings auch zur Elektronendichte bei und führen ebenfalls zu einer Erhöhung der Besetzungsfaktoren für die Wasserpositionen.

6.5 Zusammenfassung der Charakterisierungsergebnisse

Die kristallstrukturellen Untersuchungen ergeben, dass es sich bei den ausgewählten Proben um reine Cancrinitphasen handelt. Das Si/Al-Verhältnis des Gerüsts ist für alle Proben 1. Somit ist eine signifikante Erhöhung des Siliciumanteils unter den untersuchten Synthesebedingungen nicht möglich. Als Template sind neben Na-Kationen, Wassermoleküle und OH-Gruppen in die Cancrinitstruktur eingelagert. Daneben wird eine geringe Carbonat-Verunreinigung der Produkte festgestellt (s. Kap. 5.4). Eine Einlagerung von organischen Molekülen aus den Lösungsmitteln oder den Edukten kann ausgeschlossen werden. Die kristalline Qualität der Cancrinitproben zeigt deutliche Unterschiede, die von den eingesetzten Ausgangsstoffen beeinflusst werden: Die Verwendung von vorstrukturierten Sol-Gelen als Edukte (s. Kap. 5.3.2) führt zu Kristalliten mit deutlich ausgeprägtem Habitus (Größe $\approx 2\mu\text{m}$), während die Korngrößen von den Cancrinitprodukten der direkten Synthesereihe (s. Kap. 5.3.1) deutlich geringer sind ($< 0,5\mu\text{m}$).

Die temperaturabhängigen Untersuchungen weisen einen hohen Wassergehalt (bis zu 9,7 Gew%.) der Proben nach. Beim Heizen der Cancrinite wird die Struktur zwischen 100 und ca. 500°C dehydratisiert bis sie schließlich bei Temperaturen um 700°C zu einer nephelinartigen Phase umgewandelt wird. Die Röntgenpulverstrukturverfeinerung weist schließlich einen basischen Cancrinit der Zusammensetzung $\text{Na}_{7,32}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_{1,68}(\text{H}_2\text{O})_{7,59}$ nach (RG $P6_3$, $R_{\text{wp}} = 0,0163$; $R_p = 0,0108$; $R(F^2) = 0,0372$), in dessen Kanälen neben Natriumkationen ausschließlich Wassermoleküle und Hydroxylanionen lokalisiert sind (die Carbonatverunreinigung ist zu gering, um sie in der Verfeinerung zu berücksichtigen).

7 LITERATURVERZEICHNIS

- Ahedi, R.K., Kotasthane, A.N.** (1998),
Synthesis of FER titanosilicates from a Non-aqueous alkali-free seeded System,
J. Mater. Chem., 8 (8), 1685 - 1686.
- Akitt, J.W., Greenwood, N.W., Khaldewal, B.L., Lester, G.D.** (1972),
²⁷Al NMR Studies of the Hydrolysis and Polymerisation of the Hexa-aquo-aluminium (III)
cation,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 604 - 610.
- Andrew, E.R., Bradbury, A., Eades, R.G.** (1958),
Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated a High Speed,
Nature, 1659.
- Atkins, P.W.** (1988),
Physikalische Chemie,
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Bachmann, S.** (1997),
Untersuchungen an Alumogermanat-Sodalith- und Cancrinitphasen mit den Gastanionen I,
NO₂⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻ und OH/H₂O: Synthesebedingungen, Struktur und thermisches Verhalten,
Dissertation, Institut für Mineralogie, Universität Hannover.
- Barnakov, Y.A., Voronina, A.A., Efimov, A.N., Poborchii, V.V., Sato, M.** (1995),
One-dimensional Selenium Chain in the Channel of the Incommensurate Cancrinite Matrix,
Inorg. Mater., 31, 748 - 751.
- Barrer, R.M., White, E.A.D.** (1952),
The Hydrothermal Chemistry of Silicates. Part II. Synthetic Crystalline Sodium
Aluminosilicates,
J. Chem. Soc., 1561 - 1571.
- Barrer, R.M., Cole, J.F.** (1970),
Chemistry of Soil Minerals. Part VI. Salt Entrainment by Sodalite and Cancrinite during their
Synthesis,
J. Chem. Soc. [A], 1516 - 1523.
- Barrer, R.M., Cole, J.F., Villinger, H.** (1970),
Chemistry of Soil Minerals. Part VII. Synthesis, Properties, and Crystal Structures of Salt-
filled Cancrinites,
J. Chem. Soc. [A], 1523 - 1531.
- Barrer, R.M.** (1982),
Hydrothermal Chemistry of Zeolites,
Academic Press, London.
- Belokoneva, E.L., Uvarova, T.G., Demyanets, L.N.** (1986),
Crystal structure of synthetic Ge-cancrinite Na₈[Al₆Ga₆O₂₄]Ge(OH)₆·2H₂O,
Kristallografiya, 31, 874 - 877.
- Bibby, D.M., Dale, M.P.** (1985),
Synthesis of silica-sodalite from non-aqueous systems,
Nature, 317, 157 - 158.

- Bibby, D.M., Baxter, N.I., Grant-Taylor, D., Parker, L.M.** (1989),
Nonaqueous Synthesis of Silica Sodalite,
ACS Symp. Ser., 398, 209 - 220.
- Bogomolov, V.N., Efimov, A.N., Ivanova, M.S., Poborchii, V.V., Romanov, S.G., Smolin, Y.I., Shepelev, Y.F.** (1992),
Structure and Optical-Properties of a One-Dimensional Selenium-Atom Chain in a Cancrinite Channel,
Fizika Tverdogo Tela, 34 (6), 1722 - 1728.
- Breck, D.W.** (1964),
Crystalline molecular sieves,
J. Chem. Educ., 41, 678 - 689.
- Buhl, J.Chr.** (1991),
Sodalithe und Cancrinite mit NaB(OH)_4 , NaNO_2 , NaNO_3 und NaCO_3 -Hydrothermalsynthese, thermisches und chemisches Reaktionsverhalten und strukturelle Charakterisierung,
Habilitationsschrift, Institut für Mineralogie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster.
- Buhl, J.Chr., Stief, F., Fechtelkord, M., Gesing, Th.M., Taphorn, U., Taake, C.** (2000),
Synthesis, X-ray diffraction and MAS NMR characteristics of nitrate cancrinite
 $\text{Na}_{7.6}[\text{AlSiO}_4](\text{NO}_3)_{1.6}(\text{H}_2\text{O})_2$,
J. Alloys Comp., 305, 93 - 102.
- Burton, A., Feuerstein, M., Lobo, R.F., Chan, J.C.C.** (1999),
Characterization of cancrinite synthesized in 1,3-butanediol by Rietveld analysis of powder neutron diffraction data and solid-state ^{23}Na NMR spectroscopy,
Microp. Mesop. Mater., 30, 293 - 305.
- Cronstedt, A.F.** (1756),
Akad. Handl., Stockholm, 17, 120.
- Debras, G., Gorgue, A., Nagy, B., De Clippeleir, G.** (1986),
Physico-chemical characterization of pentasil type materials III: High power solid state ^{27}Al , ^{23}Na und ^{29}Si n.m.r of precursors and calcined samples,
Zeolites, 6, 161 - 168.
- Derome, A.E.** (1993),
Modern NMR-Techniques for Chem. Research,
Pergamon Press.
- De Witte, B., Patarin, J., Guth, J.L., Cholley, T.** (1997),
Synthesis of Mazzite-type Zeolites in the Presence of Organic Solvents: Study of the Structure Directing Role of p-Dioxane,
Microp. Mater., 10, 247 - 257.
- Dutta, P.K., Bowers, C.** (1991),
Synthesis of Zeolites A and X: Influence of Cosolvents,
Zeolites, 11, 507 - 510.
- Dyer, A.** (1988),
An Introduction to Zeolite Molecular Sieves,
John Wiley & Sons, New York.
- Edgar, A.D., Burley, B.J.** (1963),
Studies on Cancrinite I,
Canad. Miner., 7, 631 - 642.

- Engelhardt, G., Lohse, U., Lippmaa, E., Tarmak, M., Mägi, M.** (1981),
²⁹Si- NMR-Untersuchungen zur Verteilung der Silicium- und Aluminiumatome im
Alumosilicatgitter von Zeolithen mit Faujasit- Struktur,
Z. Anorg. Allg. Chem., 482, 49 - 64.
- Engelhardt, G., Fahlke, B., Mägi, M., Lippmaa, E.** (1983),
High - Resolution Solid-State ²⁹Si and ²⁷Al NMR of Aluminosilicate Intermediates in Zeolite A
Synthesis,
Zeolites, 3, 292 - 294.
- Engelhardt, G., Fahlke, B., Mägi, M., Lippmaa, E.** (1985),
High - Resolution Solid-State ²⁹Si and ²⁷Al NMR of Aluminosilicate Intermediates in the
Synthesis of Zeolite A. Part II,
Zeolites, 5, 49 - 52.
- Engelhardt, G., Michel, D.** (1987),
High - Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites,
John Wiley & Sons, New York.
- Engelhardt, G., Luger, S., Buhl, J.Chr., Felsche, S.** (1989),
²⁹Si MAS n.m.r. of aluminosilicate sodalites: Correlations between chemical shifts and
structure parameters.
Zeolites, 9, 182 - 186.
- Eskola, P.** (1915),
On the relation between the chemical and mineralogical composition in the metamorphic rocks
of the Orijarvi region,
Bull. Comm. Geol. Finland, 44, 109 - 145.
- Fechtelkord, M., Posnatzki, B., Buhl, J.Chr.** (1997),
On the synthesis of nitrate enclathrated sodalite in organic solvents,
Zeolites, 19, 334 - 342.
- Fechtelkord, M.** (1999),
Structural Study of Na₈(AlSiO₄)₆(CO₃)_x(HCOO)_{2-2x}(H₂O)_{4x}, 0,2 ≤ x ≤ 1, Synthesized in
Organic Solvents: Order and Disorder of Carbonate and Formate Anions in Sodalite,
Microp. Mesop. Mater., 28, 335 - 351.
- Fechtelkord, M., Posnatzki, B., Buhl, J.Chr.** (2000a),
Synthesis of basic cancrinite in a butanediol-water system,
Chem. Mater., submitted.
- Fechtelkord, M., Stief, F., Buhl, J.Chr.** (2000b),
Sodium cation dynamics in nitrate cancrinite. A low and high temperature ²³Na und ¹H MAS
NMR-study and high temperature Rietveld structure refinement,
Am. Min., in press.
- Fechtelkord, M., Posnatzki, B., Buhl, J.Chr.** (2000c),
Characterization of basic cancrinite synthesized in butanediol-water system,
Microp. Mesop. Mater., submitted.
- Feijen, J.P., Martens, J.A., Jacobs, P.A.** (1994),
Zeolites and their Mechanism of Synthesis,
Stud. Surf. Sci. Catal., 84, 3 - 21.

- Fischer, K.** (1935),
Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern,
Angew. Chem., 48(26), 394 - 396.
- Flanigen, E.M., Khatami, H., Szymanski, H.A.** (1971),
Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks,
Adv. In Chem. Ser., 201 -229.
- Fuchs, E., Oppolzer, H., Rehmer, H.** (1990),
Particle Beam Microanalysis-Fundamentals, Methods and Applications,
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Fyfe, C.A., Gobbi, G.C., Hartman, J.S., Klinowski, J., Thomas, J.M.** (1982),
Solid-State Magic-Angle Spinning Aluminium- 27 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Zeolites Using a 400-Mhz High-Resolution Spectrometer,
J. Phys. Chem., 86, 1247 - 1250.
- Gabelica, Z., Blom, N., Derouane, E.G.** (1983),
Synthesis and Characterisation of ZSM-5 Type Zeolites. III. A Critical Evaluation of the Role of Alkali and Ammonium Cations,
Appl. Catal., 5, 227 - 248.
- Gilson, J.P.** (1992),
Organic and Inorganic Agents in the Synthesis of Molecular Sieves,
in: Derouane, E.G. et al. (Eds.), Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity, *Kluwer Academic Publishers*, 19 - 48.
- Gesing, Th.M.** (2000),
Persönliche Mitteilung, Programm Korgui und Asin, MS- DOS- Version basierend auf VAX-Code von Möller (1983).
- Goodhew, P.J., Humphreys, F.J.** (1990)
Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendung,
McGraw-Hill, New York.
- Goßner, B., Mußgnung, F.** (1930),
Über Davyn und seine Beziehungen zu Hauyn und Cancrinit,
Z. Krist., 73, 52 - 60.
- Gramlich V., Meier, W.M.** (1971),
The crystal structure of hydrates NaA: A detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure,
Z. Krist., 133, 134 - 149.
- Guth, J.L., Caullet, P., Seive, A., Patarin, J., Delprato, F.** (1990),
New Mobilizing and Templating Agents in the Synthesis of Crystalline Microporous Solids,
in: Barthomeuf, D. et al. (Eds.), Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves, *Plenum Press*, New York, 69 - 84.
- Guth, J.-L., Kessler, H.** (1999),
Synthesis of Alumosilicate Zeolites and Related Silica-Based Materials,
in: Weitkamp, J., Puppe, L.,(Eds.), Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Application, *Springer Verlag*, Berlin, 1 - 46.

- Hackbarth, K., Fechtelkord, M., Buhl, J.Chr.** (1998),
Crystallization Kinetics of $\text{Na}_{7,4}(\text{AlSiO}_4)_6(\text{CO}_3)_{0,7} \times 4 \text{H}_2\text{O}$, an Intermediate Phase between Cancrinite and Sodalite, grown under low Temperature Hydrothermal Conditions,
React. Kint. Catal. Lett., 65, 33 - 39.
- Hackbarth, K., Gesing, Th.M., Fechtelkord, M., Stief, F., Buhl, J.Chr.** (1999),
Synthesis and Crystal Structure of Carbonate Cancrinite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{3,4}$, grown under low-hydrothermal Conditions,
Microp. Mesop. Mater., 30, 347 - 358.
- Hamilton, D.L., Henderson, C.M.B.** (1968),
The Preparation of Silicate compositions by a Gelling Method,
Mineralog. Mag., 36, 832 - 838.
- Handbook of Chemistry and Physics** (1981-86),
Editor: Weast, R.C., 62nd Edition,
CRC- Press, Inc., Florida.
- Hartmann, S.R., Hahn, E.L.** (1962),
Nuclear double resonances in the rotating frame,
Phys. Rev., 128, 2042 - 2053.
- Hassan, I.** (1996),
The Thermal Behaviour of Cancrinite,
Canad. Min., 34, 893 - 900.
- Hassan, I., Grundy H.D.** (1997),
The Crystal Structure of Basic Cancrinite, ideally $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$,
Canad. Min., 29, 377 - 383.
- Hassan, I.** (1997),
Feldspathoids and their relationship to zeolites,
Kuwait J. Sci. Eng., 24(1), 163 - 182.
- Hermeler, G., Buhl, J.- Chr., Hoffmann, W.** (1991),
The Influence of Carbonate on the Synthesis of an intermediate Phase between Sodalite and Cancrinite,
Catal. Today, 8, 415 - 426.
- Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B.** (1995),
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 5. Auflage,
Thieme Verlag, Stuttgart.
- Hino, R., Moriya, Y.** (1994),
Trial of Zeolite Synthesis in Non-Aqueous Solvent,
Mem. Fac. Sci. Shimane Univ., 28, 33 - 45.
- Hino, R., Torigoe, K., Moriya, Y.** (1995),
Synthesis of Sodalite in Nonaqueous Solvents,
J. Cer. Soc. Japan, 103, 426 - 430.
- Hund, F.** (1984),
Nitrat-, Thiosulfat-, Sulfat- und Sulfid-Cancrinit,
Z. Anorg. Allg. Chem., 509, 153 - 156.

- Hunger, M.** (1991),
¹H MAS NMR-Untersuchungen an Adsorbentien,
Habilitationsschrift, Universität Leipzig.
- Jansen, J.C.** (1991),
The Preparation of Molecular Sieves,
in: Van Bekkum, H., Flanigan, E.M., Jansen, J.C., (Eds.), *Introduction to Zeolite Science and Technique*, Elsevier, 77 - 136.
- Jarchow, O.** (1965),
Atomanordnung und Strukturverfeinerung von Cancrinit,
Z. Krist., 122, 407 - 422.
- Jarchow, O., Reese, H.H., Saalfeld, H.** (1966),
Hydrothermalsynthesen von Zeolithen der Sodalth- und Cancrinitgruppe,
N. Jb. Miner. Mh., 10, 289 - 299.
- Khomyakov, A.P., Semenov, E.I., Pobedimskaya, E.A., Nadezhina, T.N., Rastsvetaeva, R.K.** (1991),
Cancrinit Na₇[Al₅Si₇O₂₄]CO₃·3H₂O. A new mineral of the cancrinite family,
Zap. Vses. Min. Obshch., 120 (6), 80 - 84.
- Kleber, W., Bautsch, H.J., Bohm, J.** (1990),
Einführung in die Kristallographie, 17. Auflage,
Verlag Technik, Berlin.
- Kolobov, A.V., Oyanagi, H., Poborchii, V.V., Tanaka, K.** (1999a)
Dimerization of single selenium chains confined in nanochannels of cancrinite: An X-ray absorption study,
Phys. Rev. B, 59 (14), 9035 - 9043.
- Kolobov, A.V., Oyanagi, H., Poborchii, V.V., Tanaka, K.** (1999b)
Structure of single selenium chains confined in nanochannels of zeolites: A polarized X-ray absorption study,
J. Synchrotron Radiat., 6 (3), 362 - 363.
- Kozu, S., Takane, K.** (1935),
Crystal structure of cancrinite from Dodo in Korea,
Korea. Strukturber., 3, 150 und 542.
- Kuperman, A., Nadimi, S., Oliver, S., Ozin, G.A., Garces, J.M., Olken, M.M.** (1993),
Non-aqueous Synthesis of Giant Crystals of Zeolites and Molecular Sieves,
Nature, 365, 239 - 242.
- Larson, A.C., Van Dreele, R.B.** (1985),
GSAS: General Structure Analysis System,
Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545.
- Le Geoff, P.Y., Caillet, P., Guth, J.L., Benazzi, E.** (1997),
Semi-Batch Synthesis of Silicalite-1 from Alkaline Aqueous Solutions by Monitored Addition of an Acid or an Alcohol,
in: Occelli, M.L., Kessler, H. (Eds.), *Synthesis of Porous Materials - Zeolites, Clays and Nanostructures*,
Marcel Dekker, Inc., New York, 175 - 188.

- Liebau, F.** (1985),
Structural Chemistry of Silicates,
Springer Verlag, Heidelberg.
- Lindner G.G., Massa, W., Reinen, D.** (1995),
Structure and Properties of Hydrothermally Synthesized Thiosulfat Cancrinite,
J. Solid State Chem., 117, 386 - 391.
- Lindner G.G., Hoffmann, K., Witke, K., Reinen, D., Heinemann, Ch., Koch, H.** (1996),
Spectroscopic properties of Se^{2-} and Se_2^- in Cancrinite,
J. Solid State Chem., 129, 50 - 54.
- Liu, C., Li, S., Tu, K., Xu, R.** (1993),
Synthesis of Cancrinite in Butane-1,3-diol Systems,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1645 - 1646.
- Löwenstein, W., Löwenstein, M.** (1954),
The Distribution of Aluminum in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates,
Am. Miner., 39, 92 - 96.
- Lowe, I.J.** (1959),
Free induction decay of rotating solids,
Phys. Rev. Lett., 2, 285 - 287.
- Mägi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A.R.** (1984),
Solid-State High-Resolution Silicon-29 Chemical Shifts in Silicates,
J. Phys. Chem., 88, 1518 - 1522.
- Marcilly, C.** (1986),
Les Zéolithes: Structures, Synthèse et Modifications,
Pétrole et Techniques, 328, 12 - 18.
- Matijasic, A., Patarin, J.** (1999),
Synthesis of OFF-type Zeolite in a quasi Nonaqueous Medium: Structure Directing Role of p-Dioxane and Alkaline Cations,
Microp. Mesop. Mater., 29, 405 - 412.
- Matthes, S.** (1996),
Mineralogie, 5. Auflage,
Springer Verlag, Berlin.
- Meier, W.M., Olson, D.H., Baerlocher, C.** (1996),
Atlas of Zeolite Structure Types, 4. Auflage,
Elsevier, London.
- Meyer, K.** (1968),
Physikalisch-Chemische Kristallographie,
Verlag Grundstoffe, Leipzig.
- Milestone, N.B., Hughes, S.M., Stonestreet, P.J.** (1995),
Synthesis of Zeolites in Anhydrous Glycol Systems,
Stud. Surf. Sci. Catal., 98, 42 - 43.
- Milton, R.M.** (1989),
Molecular Sieve Science and Technology, A Historical Perspective,
in: Occelli, M.L., Robson, H.E. (Eds.), Zeolite Synthesis,
ACS Symp. Ser., 398, 1 - 10.

- Morris, R.E., Weigel, S.J.** (1997),
The Synthesis of Molecular Sieves from Nonaqueous Solvents,
Chem. Soc. Rev., 26, 309 - 317.
- Müller, D., Gessner, W., Behrens, H.J., Scheler, G.** (1981),
Determination of the Aluminium Coordination in Aluminium-Oxygen Compounds by Solid State High-Resolution ^{27}Al NMR,
Chem. Phys. Lett., 79(1), 59 - 62.
- Müller, M.** (1983),
Darstellung, Kristallstrukturen und Eigenschaften binärer und ternärer Pnictide der Münzmetalle,
Dissertation, Universität Dortmund.
- Mundus, K., Müller-Warmuth, W., Buhl, J.Chr.** (1996),
Crystallization of a basic sodalite under hydrothermal conditions studied by MAS-NMR, XRD and DTA/DTG,
Eur. J. Mineral., 8, 231 - 239.
- Nadimi, S., Oliver, S., Kuperman, A., Lough, A., Ozin, G.A., Garces, J.M., Olken, M.M.** (1998),
Nonaqueous Synthesis of Large Zeolite and Molecular Sieve Crystals,
Stud. Surf. Sci. Catal., 84, 93- 100.
- Nagy, B., Bodart, P., Gabelica, Z., Derouane, E.G., Nastro, A.** (1986),
Role of Alkali and Tetrapropylammonium Cations in (M) ZSM-5 Hydrogel Precursors,
Stud. Surf. Sci. Catal., 28, 231 - 238.
- Narita, E.** (1986),
A Kinetic Study of the Crystallization of Zeolite ZSM-5 in Organic Solvent/Water Mixture Systems,
J. Cryst. Growth, 78, 1 - 8.
- Newsam, J.M., Jorgensen, J.D.** (1987),
Gallosilicate sodalite-further syntheses and structural details,
Zeolites, 7, 569 - 573.
- Pahor, N.B., Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L.** (1982)
Structure of a Basic Cancrinite,
Acta Cryst., B38, 893 - 895.
- Pauling, L.** (1930),
The structure of some sodium and calcium aluminosilicates,
Proc. Nat. Acad. Sci., 16, 453 - 459.
- Pfeifer, H., Ernst, H.** (1994),
NMR Studies of Zeolites,
Annual Reports on NMR-Spectroscopy, 28, 91 - 187.
- Pines, A., Gibby, M.G., Waugh, J.S.** (1972),
Proton-Enhanced Nuclear Induction Spectroscopy. A Method for High Resolution NMR of Dilute Spins in Solids,
J. Chem. Phys., 56, 1776.
- Pines, A., Gibby, M.G., Waugh, J.S.** (1973),
Proton-Enhanced NMR of dilute spins in solids,
J. Chem. Phys., 59, 569 - 590.

- Poborchii, V.V., Ivanova, M.S., Ruvimov, S.S.** (1994),
Polarized Absorption and Raman-Spectra of 1-Dimensional Selenium Chains in Mordenite and Cancrinite Single-Crystals,
Stud. Surf. Sci. Catal., 84, 2285 - 2293.
- Poborchii, V.V.** (1997),
Raman characterization of the selenium species formed inside the confined spaces of zeolites,
Stud. Surf. Sci. Catal., 105, 631 - 638.
- Posnatzki, B.** (1996),
Untersuchungen zur Darstellung von Sodalithen in organischen Lösungsmitteln,
Diplomarbeit, Universität Hannover.
- Prasad, S., Liu, S.B.** (1994),
Roles of Amine Additives and Gel Aging on the Synthesis of AlPO₄ Molecular Sieves,
Chem. Mater., 6, 633 - 635.
- Puppe, L.** (1986),
Zeolithe-Eigenschaften und technische Anwendung,
Chemie in unserer Zeit, 20, 117 - 127.
- Ramdohr, P., Strunz, H.** (1978),
Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, 16. Auflage,
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Reed, T.B., Breck, D.W.** (1956),
Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A,
J. Am. Chem. Soc., 78, 5972 - 5977.
- Rock, S.** (1992),
Advanced Zeolite Course, (Veldhoven, The Netherlands),
Data of PQ Corporation.
- RÖMPP** (1995),
Chemie Lexikon, 9. Ausgabe,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Rössler, H.J.** (1991),
Lehrbuch der Mineralogie, 5. Auflage,
Deutscher Verlag für Grundstoffe, Leipzig.
- Shevade, S.S., Rao, B.S.** (1999),
Synthesis of Vanadium Analog of Siliceous FER,
J. Mater. Chem., 9, 2459 - 2462.
- Sieber, W., Meier, W.M.** (1974),
Formation and properties of Losod, a new sodium zeolite,
Helv. Chim. Acta, 57, 1533 - 1549.
- Sieger, P., Schneider, A.M., Wiebcke, M., Behrens, P., Felsche, J.** (1995),
Synthesis and Structural Characterization of Sodalites with Acetate and Formate Guest Anions, [Na₄(CH₃COO)]₂[Al₃Si₃O₁₂]₂ and [Na₄(HCOO)]₂[Al₃Si₃O₁₂]₂ and Their Intracage Oxidation Product [Na₅(CO₃)] [Na₃•][Al₃Si₃O₁₂]₂,
Chem. Mater., 7, 163 - 170.
- Slichter, C.P.** (1990),
Principles of Magnetic Resonance,
Springer Verlag, Berlin.

- Smolin, Y.I., Shepelev, Y.F., Butikova, I.K., Kobayakov, I.B.** (1981)
Crystal structure of cancrinite,
Sov. Phys. Crystallogr., 26(1), 33 - 35.
- Stief, F., Fechtelkord, M., Buhl, J. Chr.** (1999),
A $^{69/71}\text{Ga}$ and ^{29}Si MAS NMR study of zeolite-analogue galloalumosilicates with
cancrinite structure,
Acta. Cryst., Suppl. Iss., A55, 464.
- Strunz, H.** (1978),
Mineralogische Tabellen,
Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- Sugimoto, M., Takatsu, K., Konishi, T.** (1986),
Crystallization of High-Silica Zeolite in the Mixture of Water and Organic Solvent,
Stud. Surf. Sci. Catal., 28, 193 - 200.
- Szostak, R.** (1998),
Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification, 2nd Edition,
Blackie Academic & Professional, London.
- Thompson, R.W.** (1998),
Recent Advances in the Understanding of Zeolite Synthesis,
in: Karge H.G., Weitkamp, J. (Eds.), *Molecular Sieves - Science and Technology*, Vol.1,
Springer Verlag, Heidelberg, 1 - 34.
- ULLMANN** (1985),
Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A1,
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Van der Waal, J.C., van Bekkum, H.** (1998),
Molecular Sieves, Multifunctional Microporous Materials in Organic Synthesis,
J. Porous Mater., 5, 289 - 303.
- Vaughan, D. E.W.** (1988),
U.S. Patent, 4, 717, 560.
- Vaughan, D. E.W., Strohmeier, K.G.** (1992),
Zeolite synthesis in ammonia and aqueous ammonia solvents: Reactivity of Group IA-Cations
with pre-made silica-alumina gels,
Proc. Int. Zeolite Conf., 9th, 1, 197 - 206.
- Wedler, G.** (1970),
Adsorption: Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption,
Verlag Chemie, Weinheim.
- Werthmann, U.** (1999),
Porosilsynthese aus vorstrukturierten Kieselsäurequellen: Synthese und
Strukturuntersuchungen neuer Mitglieder der SOD- und RUT-Familien,
Dissertation, Institut für Mineralogie, Ruhr- Universität Bochum.
- Wyart, J., Michel Levy, M.** (1949),
Cristallisation des melanges $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{AlSiO}_4$ en presence d'eau sous pression,
Compt. Rend. Acad. Sci., 229, 131 - 133.

- Xu, R., Huo, G. Pang, W.** (1993),
The Crystallization of Aluminophosphate Compounds in Alcoholic System,
Proceed. 9th Intern. Zeol. Conf., 271 - 278.
- Yakubovich, O.V., Karimova, O.V., Melnikov, O.K.** (1994)
A new representative of the cancrinite family, $(\text{Cs,K})_{0.33}[\text{Na}_{0.18}\text{Fe}_{0.16}(\text{H}_2\text{O})_{1.05}](\text{ZnPO}_4)$:
preparation and crystal structure,
Kristallografiya, 39 (4), 630 - 634.
- Yang, S., Evmiridis, N.P.** (1994),
Synthesis of Omega Zeolite without Use of Tetramethylammonium (TMA) Ions,
Stud. Surf. Sci. Catal., 84, 155 - 162.
- Yang, S., Evmiridis, N.P.** (1996),
Synthesis and Characterization of an Offretite/Erionite Type Zeolite,
Microp. Mater., 6, 19 - 26.
- Yang, S., Vlessidis, A.G., Evmiridis, N.P.** (1997),
Synthesis in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ -glycerol,
Microp. Mater., 9, 273 - 286.
- Zones, S.I.** (1997),
The Synthesis of Omega Zeolite from a TMA-Free System which uses p-dioxane as a Co-Solvent,
in: Occelli, M.L., Kessler, H. (Eds.), *Synthesis of Porous Materials - Zeolites, Clays and Nanostructures*, Marcel Dekker, Inc., New York, 93 - 114.

Anhang

A) Computerprogramme

B) Reflexlisten der ausgewählten Cancrinite

A) Computerprogramme

APD-Software: APD 1700 (Phillips, Eindhoven, NL), Version 4.0 (1989), Software Package for Automated Powder Diffraction.

Korgui: MÖLLER, M. (1983), Programm zur Berechnung von Reflexlagen, modifiziert durch GESING, T. (1997), MS-DOS-Version basierend auf VAX-Quellcode.

Asin: MÖLLER, M. (1983), Programm zur Verfeinerung von Gitterkonstanten, modifiziert durch GESING, T. (1997), MS-DOS-Version basierend auf VAX-Quellcode.

OPUS: Spektroskopie-Software OPUS/IR, Version 3.0 (1995), Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe.

WIN-NMR: Spektroskopie-Software NMR, Version 6.0 (1999), Bruker-Franzen Analytik GmbH, Karlsruhe.

GSAS: LARSON und Van DREELE (1985), General Structure Analysis System.

Diamond: BRANDENBURG, K. (1995), Version 2.1c, Crystal Impact GbR, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen.

B) Reflexlisten der ausgewählten Cancrinite

(Guinier-Kamera, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Filme von Hand vermessen)

Probe 1:

hexagonal, $a=12,75(1)$ Å, $c=5,20(2)$ Å

h k l	Intensität*	2-Theta [°] (calc. ⁺)	2-Theta [°] (obs. ⁺)	2-Theta [°] (obs.-calc. ⁺)	d [Å] (calc.)	d [Å] (obs.)
1 1 0	st	13,877	13,773	0,104	6,3764	6,4244
2 0 0	sch	16,037	15,985	0,052	5,5221	5,5400
2 1 0	m	21,268	21,163	0,105	4,1743	4,1948
3 0 0	sst	24,156	24,078	0,078	3,6814	3,6931
2 1 1	sst	27,356	27,396	0,040	3,2575	3,2529
4 0 0	m	32,399	32,322	0,077	2,7611	2,7675
3 1 1	st	33,923	33,830	0,093	2,6405	2,6475
0 0 2	m	34,404	34,333	0,071	2,6047	2,6099
1 0 2	sch	35,378	35,288	0,090	2,5351	2,5414
4 0 1	m	36,812	36,746	0,066	2,4396	2,4438
3 2 1	ssch	39,519	39,460	0,059	2,2785	2,2818
4 1 1	ssch	41,240	41,128	0,070	2,1873	2,1909
3 0 2	sch	42,480	42,477	0,003	2,1263	2,1264
4 0 2	ssch	47,979	47,956	0,023	1,8946	1,8955
3 2 2	ssch	50,192	50,318	0,126	1,8162	1,8119
4 1 2	ssch	51,628	51,625	0,003	1,7690	1,7691
1 0 3	ssch	53,367	53,335	0,032	1,7154	1,7163
1 1 3	ssch	54,744	54,843	0,099	1,6754	1,6726
6 1 1	ssch	57,458	57,457	0,001	1,6026	1,6026
7 0 1	ssch	61,345	61,378	0,033	1,5100	1,5093
4 2 3	ssch	70,488	70,490	0,012	1,3349	1,3351
4 3 3	ssch	75,733	75,704	0,029	1,2549	1,2553

* sst: sehr stark, st: stark, m: mittel, sch: schwach, ssch: sehr schwach

⁺ calc.: berechnet, obs.: beobachtet, obs.-calc.: Differenz

Probe 2:hexagonal, $a=12,77(1)$ Å, $c=5,23(5)$

h k l	Intensität*	2-Theta [°] (calc. ⁺)	2-Theta [°] (obs. ⁺)	2-Theta [°] (obs.-calc. ⁺)	d [Å] (calc.)	d [Å] (obs.)
1 1 0	st	13,856	13,667	0,189	6,3859	6,4739
2 0 0	ssch	16,013	15,877	0,136	5,5303	5,5774
1 0 1	sst	18,746	18,590	0,156	4,7299	4,7691
2 1 0	m	21,236	21,052	0,184	4,1805	4,2166
3 0 0	st	24,119	24,016	0,103	3,6869	3,7025
2 1 1	sst	27,283	27,231	0,052	3,2661	3,2722
4 0 0	m	32,350	32,255	0,095	2,7652	2,7731
3 1 1	m	33,845	33,762	0,083	2,6464	2,6527
0 0 2	m	34,247	34,164	0,083	2,6162	2,6224
4 0 1	m	36,731	36,676	0,055	2,4448	2,4483
3 2 1	ssch	39,435	39,339	0,096	2,2832	2,2885
3 0 2	sch	42,327	42,303	0,024	2,1336	2,1348
4 0 2	ssch	47,824	47,729	0,095	1,9004	1,9040
3 2 2	ssch	50,035	50,090	0,055	1,8215	1,8196
4 1 2	sch	51,471	51,547	0,076	1,7740	1,7716
1 0 3	ssch	53,116	53,155	0,039	1,7229	1,7217

* sst: sehr stark, st: stark, m: mittel, sch: schwach, ssch: sehr schwach

⁺ calc.: berechnet, obs.: beobachtet, obs.-calc.: Differenz

Probe 3:hexagonal, $a=12,77(7)$ Å, $c=5,22(2)$ Å

h k l	Intensität*	2-Theta [°] (calc. ⁺)	2-Theta [°] (obs. ⁺)	2-Theta [°] (obs.-calc. ⁺)	d [Å] (calc.)	d [Å] (obs.)
1 1 0	st	13,855	13,823	0,032	6,3867	6,4012
2 2 0	ssch	16,011	16,035	0,024	5,5311	5,5228
1 0 1	sst	18,774	18,649	0,125	4,7229	4,7542
3 0 0	sst	24,116	24,028	0,088	3,6874	3,7007
2 1 1	sst	27,301	27,295	0,006	3,2640	3,2647
4 0 0	m	32,346	32,322	0,024	2,7655	2,7675
3 1 1	m	33,858	33,830	0,028	2,6454	2,6475
0 0 2	m	34,312	34,283	0,029	2,6114	2,6136
4 0 1	m	36,743	36,746	0,003	2,4440	2,4038
3 2 1	sch	39,445	39,511	0,066	2,2826	2,2789
3 0 2	m	42,379	42,426	0,047	2,1311	2,1289
4 0 2	ssch	47,870	47,906	0,036	1,89987	1,8973
5 1 1	ssch	49,015	49,011	0,004	1,8570	1,8571
3 2 2	ssch	50,079	50,117	0,038	1,8200	1,8187
4 1 2	ssch	51,514	51,525	0,011	1,7726	1,7723
2 1 3	ssch	57,277	57,556	0,021	1,6072	1,6077
4 0 3	ssch	63,045	63,036	0,009	1,4733	1,4735
6 2 3	ssch	77,583	77,564	0,019	1,2296	1,2298

* sst: sehr stark, st: stark, m: mittel, sch: schwach, ssch: sehr schwach

⁺ calc.: berechnet, obs.: beobachtet, obs.-calc.: Differenz

Probe 4:hexagonal, $a=12,75(1) \text{ \AA}$, $c=5,21(3) \text{ \AA}$

h k l	Intensität*	2-Theta [°] (calc. ⁺)	2-Theta [°] (obs. ⁺)	2-Theta [°] (obs.-calc. ⁺)	d [Å] (calc.)	d [Å] (obs.)
1 1 0	st	13,873	13,754	0,119	6,3784	6,4332
2 0 0	ssch	16,032	15,964	0,68	5,5239	5,5472
1 0 1	sst	18,812	18,676	0,136	4,7133	4,7474
2 1 0	m	21,261	21,086	0,175	4,1757	4,2099
3 0 0	st	24,148	24,099	0,049	3,6826	3,6899
2 1 1	sst	27,347	27,313	0,034	3,2586	3,2626
4 0 0	m	32,389	32,335	0,054	2,7619	2,7664
3 1 1	st	33,911	33,892	0,019	2,6414	2,6428
0 0 2	m	34,390	34,244	0,146	2,6057	2,6164
1 0 2	ssch	35,364	35,298	0,066	2,5361	2,5407
4 0 1	st	36,800	36,654	0,146	2,4404	2,4497
3 2 1	sch	39,505	39,466	0,039	2,2793	2,2814
4 1 1	ssch	41,226	41,174	0,052	2,1880	2,1907
3 0 2	m	42,464	42,479	0,015	2,1271	2,1263
5 1 1	ssch	49,089	49,108	0,019	1,8544	1,8537
3 2 2	ssch	50,173	50,213	0,040	1,8168	1,8154
4 1 2	sch	51,609	51,619	0,010	1,7696	1,7693
1 1 3	ssch	54,721	54,733	0,012	1,6761	1,6757
7 0 1	ssch	61,323	61,362	0,039	1,5105	1,5096
4 2 3	ssch	70,459	70,501	0,042	1,3354	1,3347

* sst: sehr stark, st: stark, m: mittel, sch: schwach, ssch: sehr schwach

⁺ calc.: berechnet, obs.: beobachtet, obs.-calc.: Differenz

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt :

Herrn Prof. Dr. J.-Chr. Buhl für die Betreuung der Arbeit und besonders für die stets vorhandene unkomplizierte Unterstützung,

Herrn Dr. Michael Fechtelkord für die interessante Themenstellung und die Durchführung der Strukturverfeinerung. Seine Anregungen, die konstruktiven Diskussionen und die Möglichkeit der Teilnahme an nationalen und internationalen Tagungen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen,

Frau Maja Strelzig für die zuverlässige Hilfe bei der Synthese und den Charakterisierungsuntersuchungen,

Herrn Dr. Thorsten Gesing für die Durchführung der Röntgenheizmessungen und die Einführung in deren Auswertung,

Herrn Dr. Jürgen Koepke und *Herrn Matthias Hahn* für die Untersuchungen an der Microsonde,

den Mitarbeitern der Werkstatt und *Herrn Otto Diedrich* für die zügige Erfüllung meiner Aufträge,

allen Mitgliedern des Arbeitskreises Buhl und *den MitarbeiterInnen des Instituts für Mineralogie* für die Hilfe bei kleinen und großen Problemen und die angenehmen Arbeitsbedingungen,

Frau Dr. Ulrike Werthmann (Fa. Boehringer-Ingelheim, Biberach) für ihre ständige Diskussionsbereitschaft, Aufmunterung und Ablenkung sowie für die intensive Korrektur des Manuskripts,

Herrn Dr. Bernd Marler (Institut für Mineralogie, Ruhr-Universität Bochum) für die Aufnahme des Pulverdatensatzes und zahlreiche wichtige Ratschläge und Hinweise,

Herrn Dr. Mati Raudsepp (Department of Earth and Ocean Sciences, University of British Columbia Vancouver) für die Möglichkeit der Nutzung des dortigen Rasterelektronenmikroskops,

und *meinem Mann Stephan Gaisreiter* sowie *meiner Familie*, die mich in den letzten Jahren liebevoll und tatkräftig unterstützt und jederzeit aufgemuntert haben.

Dieses Projekt wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Britta Posnatzki
Geburtsdatum	16.07.1969
Geburtsort	Hannover
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulausbildung

1975 - 1979	Besuch der Grundschule Hannover-Marienwerder
1979 - 1981	Besuch der Orientierungsstufe Garbsen
1981 - 1988	Besuch des Gymnasiums Garbsen
Mai 1988	Abiturprüfung

Studium

10/1989 - 09/1992	Grundstudium der Mineralogie an der Universität Hannover
28.10.1992	Diplomvorprüfung Mineralogie
09/1992 - 12/1996	Hauptstudium der Mineralogie an der Universität Hannover Schwerpunkt Kristallographie
	Diplomarbeit: Untersuchungen zur Darstellung von Sodalithen in organischen Lösungsmitteln
20.12.1996	Diplom-Hauptprüfung Mineralogie
seit 03/1997	Promotionsstudium an der Universität Hannover
05/2000	Forschungsaufenthalt am Department of Chemistry und am Department of Earth and Ocean Sciences der University of British Columbia, Vancouver

Anschließende Tätigkeit

03/97 - 06/1998	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mineralogie der Universität Hannover
07/1998 - 06/2000	wissenschaftliche Angestellte am Institut für Mineralogie der Universität Hannover