

Synthese und thermisches Reaktionsverhalten NaBH₄-haltiger
Sodalithe mit alumosilikatischem, gallosilikatischem und
alumogermanatischem Strukturgerüst

Naturwissenschaftliche Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften

Dr.rer.nat.

Genehmigte Dissertation von

Dipl. - Min. Tanja Höfs

Geboren am 28.11.1976 in Hannover

Referent : Prof.Dr. Josef-Christian Buhl

Institut für Mineralogie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Korreferent : Prof.Dr. Claus Rüscher

Institut für Mineralogie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Tag der Promotion : 19.3.2009

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit gelang die Synthese von NaBH_4 -haltigem Sodalith mit alumosilikatischem, gallosilikatischem und alumogermanatischem Grundgerüst unter milden hydrothermalen Bedingungen. Dabei nehmen in dieser Reihenfolge die Größe der Sodalithkäfige und somit auch die Gitterkonstanten zu, jedoch erfolgt eine gleichzeitige Abnahme des freien Durchmessers der 6er-Ring-Poren. Die Befüllung der Käfige mit NaBH_4 geschieht in unterschiedlicher Ausprägung in Abhängigkeit von den vorliegenden Synthesebedingungen, insbesondere den verwendeten Edukten, der Molarität der zur Synthese verwendeten Natronlauge und dem Grad der NaBH_4 -Hydrolyse während der Synthese. So kann neben dem dominierenden BH_4^- stets der Einbau von weiteren Templaten wie H_2O , $(\text{H}_3\text{O}_2)^-$, CO_3^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ beobachtet werden.

Weitere Untersuchungen wurden zur Klärung des thermischen Reaktionsverhaltens der Verbindungen durchgeführt, wobei die NaBH_4 -Sodalithe verschiedenen thermischen Behandlungen ausgesetzt wurden. Messungen in einer TG/DTA-Einheit in Schutzgas (Helium), in trockener synthetischer Luft und die Behandlung im Ofen unter offenen Bedingungen lieferten Daten des Probenverhaltens bei erhöhten Temperaturen bis 800° unter unterschiedlichen Umgebungsbedingungen. Auch temperaturabhängige IR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen konnten weitere Informationen liefern. Die aus der jeweiligen Behandlungsmethode entstehenden Produkte wurden anschließend mit XRD, IR- und Raman-Spektroskopie und REM/EDX weiter untersucht.

Bestimmte Reaktionen des BH_4^- -Templats können in jeder Probe beobachtet werden. Es erfolgt im Temperaturbereich bis 350°C zunächst stets die Hydrolyse des BH_4^- mit dem in der Probe enthaltenen Wasseranteilen zu $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ mit der anschließenden thermischen Dehydratation zu $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ und letztlich BO_2^- . Bei höheren Temperaturen ist die direkte Reaktion des BH_4^- mit O_2 (aus der einsetzenden Gerüstzersetzung und/oder der Umgebung) zu BO_2^- gegeben. So konnte die Existenz eines BO_2^- -Sodaliths ($a_0 \approx 8.947\text{\AA}$) zumindest im alumosilikatischen System bestätigt werden. Eine weitergehende Polymerisation der Borate zu Trimeren bzw. Polymeren ist in den Sodalith-Käfigen sowohl aus Gründen der Größenverteilung, wie auch des Gitterladungsausgleichs unwahrscheinlich, tritt jedoch käfigextern auf.

Die Stabilität des Sodaliths ist wie erwartet abhängig von der Gerüstzusammensetzung und nimmt vom alumosilikatischen über den gallosilikatischen zum alumogermanatischen Sodalith hin ab. Weiterhin zeigt sich diesbezüglich ein Einfluss der Behandlungsmethode hinsichtlich des verfügbaren $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts, so dass die Stabilität ausgehend von der temperaturabhängigen IR-Messung (NaCl-Pressling) über die TG/DTA (He) und das Tempern im Ofen zur TG/DTA (synthetischer Luft) hin abnimmt und hierbei insbesondere die Art des gebildeten Zersetzungsproduktes bestimmt. In der temperaturabhängigen IR-Untersuchung kommt es auf Grund des verwendeten NaCl-Presslings zu einem Matrix-Effekt, der zu einer Stabilisierung des Gerüsts führt. Abgesehen von der Gerüstzusammensetzung hängt die thermische Stabilität der Struktur auch vom Gehalt an Käfigbesetzungen durch Hydroxyl-Gruppen ab, welche die Stabilität insgesamt schwächen.

Qualitativ und quantitativ unterscheidet sich der Reaktionsverlauf der Borate je nach Zusammensetzung des Wirtgerüsts. So zeigte sich ein stärkerer Einfluss der Umgebungsbedingungen auf die intra-cage-Reaktionen im alumosilikatischen Sodalith, während der Ablauf der Reaktionen im gallosilikatischen und alumogermanatischen Sodalith weitgehend unabhängig von der Behandlungsmethode erfolgt. Dies kann wohl auf die schon erwähnten Unterschiede des Porendurchmessers und die daraus resultierenden Restriktionen zurückgeführt werden. Im Verlauf der Reaktionen kommt es in der Probe u.a. zu einer inhomogenen Verteilung der jeweiligen Kationen in den Gerüsttetraedern, auch amorphe Partien treten auf. Als Folge einer Reduktion des Gerüsts durch das NaBH_4 kommt es allerdings nur im gallosilikatischen und alumogermanatischen System zuletzt zur Bildung von metallischem Gallium und Germanium. Daneben führt die Freisetzung der aus den Reaktionen entstehenden gasförmigen H_2 - bzw. auch H_2O -Moleküle zu Bildung von Löchern und anschließend zu hohlen, aufgeplatzten Kristallen.

Auch die Art und Menge des gebildeten Sodalith-Zersetzungsproduktes hängt neben der Ausgangszusammensetzung von der Behandlungsmethode ab. Es erfolgt zunächst die Bildung von Tief-Carnegieit (bzw. der alumogermanatischen/gallosilikatischen Variante). Bei höheren Temperaturen liegt Nephelin (bzw. auch die alumogermanatische/gallosilikatische Form) vor, welcher z.T. einen deutlichen Borgehalt (Einbau B^{3+} in das Gerüst) aufweist. Die käfigexternen Polyborate zeigen eine elementare Zusammensetzung Na-B-O und liegen als blockartige Kristalle (TG/DTA (He)) oder als whiskerähnliche Nadeln, später dann als große separierte Kristalle in einer Nephelin-Matrix vor.

Schlagworte: Sodalith, thermisches Reaktionsverhalten, NaBH_4

Abstract

The synthesis of NaBH₄-Sodalite with aluminosilicate, gallosilicate and aluminogermanate host framework using mild hydrothermal conditions was successful in the present work. The size of the sodalite-cage and the lattice parameters hereby increase within this series whereas the free diameter of the 6ring-pores decrease. The quantitative loading of the cages with NaBH₄ is dependent on the present conditions of synthesis, mainly used educts, molarity of the used NaOH and the degree of hydrolysis of NaBH₄ during synthesis. In addition to the dominating BH₄⁻ the simultaneous inclusion of further templates as H₂O, (H₃O₂)⁻, CO₃²⁻ and B(OH)₄⁻ can be observed.

Further attempts were carried out to investigate the thermal behaviour of these NaBH₄-sodalites using different thermal treatments. Varying environmental conditions were adjusted in a TG/DTA unit in protection gas (Helium), in dry synthetic air and in a furnace under open conditions up to 800°C. Temperature dependent IR-spectroscopy and X-Ray-diffractometry supplies further information. The products of each treatment were characterized with XRD, IR-spectroscopy and SEM/EDS.

A mean reaction process for the BH₄⁻-template could be followed in each case. In a temperature range up to 350°C hydrolysis of the BH₄⁻ with enclathrated H₂O leads to the formation of B(OH)₄⁻/BH₃OH. After that the thermal dehydration of these compounds to BO(OH)₂⁻ and ultimately BO₂⁻ occurred. At higher temperatures a direct reaction of BH₄⁻ with O₂ (from starting lattice destruction and/or environment) is possible resulting in the formation of BO₂⁻. The existence of a BO₂-sodalite (a₀ ≈ 8.947 Å) according to the last step of the decomposition of the BH₄⁻-anion in any case was confirmed at least for the aluminosilicate system. A further polymerization of the simple borates to trimeric or polymeric borates inside the sodalite cages is unlikely due to reasons of size and lattice charge compensation but could be followed outside the cages.

The final stability of the sodalite host matrix is dependent on the framework composition and decreases from aluminosilicate to gallosilicate and finally aluminogermanate sodalite. Additionally an influence of the used experimental conditions, mainly the availability of H₂O/O₂ occurred which becomes manifest in a decreasing stability starting from temperature dependent IR-spectroscopy (NaCl-pellet) to TG/DTA measurement in Helium to tempering in furnace and finally TG/DTA measurement in synthetic air. Especially the decomposition product is influenced here. Due to a matrix-effect caused by the use of a NaCl-pellet the sodalite framework is stabilized in the temperature dependent IR-measurement. Apart from framework composition the final thermal stability is also dependent on the content of hydroxyl groups in the cages, which are lowering the overall stability.

Comparing the qualitative and quantitative results, the reaction path is correlated to the framework composition. A stronger influence of the experimental conditions on the intra-cage reactions is indicated in the aluminosilicate system whereas in the gallosilicate and aluminosilicate system nearly no influence could be stated. This is possibly caused by the differences in pore size diameter and the resulting restrictions as mentioned above.

During reaction progress an inhomogeneous distribution of particular framework cations as well as the formation of amorphous parts could be observed. As a result of framework reduction due to NaBH₄ at least in the gallosilicate and aluminogermanate system the formation of metallic Gallium or Germanium takes place. Besides the release of gaseous H₂ and H₂O leads to the formation of holes on the surface and finally to hollow bursted crystals.

Depending on the experimental procedure the decomposition products of each sodalite differ qualitatively and quantitatively. Initially the formation of Low-Carnegieite resp. gallosilicate/aluminogermanate derivative takes place. At higher temperatures Nepheline resp. the gallosilicate/aluminogermanate form is present which can include a notable boron content (B³⁺ in the lattice). The polyborates which were formed lately outside the sodalite cages show an elementary composition Na-B-O and were grown as blocky crystal (TG/DTA (He)) or as whisker-like needles followed by big separated crystals in a nepheline matrix.

Keywords: Sodalite, thermal reaction behaviour, NaBH₄

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Sodalith	2
1.2. NaBH ₄	8
1.3. Synthesen allgemein.....	11
1.3.1. Al-Si-Reihe	11
1.3.2. Al-Ge- und Ga-Si-Reihe	12
2. Synthese und Probenbehandlung	13
2.1. Ansätze	14
2.1.1. Alumosilikatisch	14
2.1.2. Gallosilikatisch	14
2.1.3. Alumogermanatisch	14
2.2. Probenbehandlung	15
3. Untersuchungsmethoden	16
3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	16
3.2. Spektroskopie	18
3.2.1. IR-Spektroskopie	18
3.2.2. Raman-Spektroskopie	22
3.2.3. Spektroskopie der Template	25
3.3. Rasterelektronenmikroskopie/EDX	30
3.4. Differentialthermoanalyse/TG	31
4. Syntheseergebnisse	32
4.1. Alumosilikatische Ansätze	32
4.1.1. A) aus Kaolin	32
4.1.1.1. Röntgenanalyse (XRD)	32
4.1.1.2. IR-Spektroskopie (F-IR und M-IR)	33
4.1.1.3. Raman-Spektroskopie	35
4.1.1.4. REM/EDX	36
4.1.2. B) aus Zeolith LSX	38
4.1.2.1. Röntgenanalyse (XRD).....	38
4.1.2.2. IR-Spektroskopie (F-IR und M-IR)	39
4.1.2.3. Raman-Spektroskopie	41
4.1.2.4. REM/EDX	42
4.2. Gallosilikatischer Ansatz	43
4.2.1. Röntgenanalyse (XRD)	43
4.2.2. IR-Spektroskopie (F-IR und M-IR)	44
4.2.3. Raman-Spektroskopie	47
4.2.4. REM/EDX	48
4.3. Alumogermanatischer Ansatz	49
4.3.1. Röntgenanalyse (XRD)	49
4.3.2. IR-Spektroskopie (F-IR und M-IR)	50
4.3.3. Raman-Spektroskopie	52
4.3.4. REM/EDX	54
4.4. Zusammenfassung wesentlicher Syntheseergebnisse	55

5. Thermisches Verhalten	57
5.1. Alumosilikatischer Sodalith aus Kaolin	57
5.1.1. Heiz-IR-Spektroskopie	57
5.1.2. TG/DTA (He)	60
5.1.2.1. IR-Spektroskopie	60
5.1.2.2. Röntgenanalyse	63
5.1.2.3. REM/EDX	65
5.1.2.4. TG/DTA	67
5.1.3. TG/DTA (Luft)	69
5.1.3.1. IR- und Raman-Spektroskopie	69
5.1.3.2. Röntgenanalyse	73
5.1.3.3. REM/EDX	75
5.1.3.4. TG/DTA	76
5.1.4. Tempern der Probe im Ofen	77
5.1.4.1. IR-Spektroskopie	78
5.1.4.2. Röntgenanalyse	82
5.1.4.3. REM/EDX	83
5.1.5. Temperaturabhängige Röntgenanalyse	86
5.1.6. Zusammenfassung des thermischen Verhaltens des aus Kaolin synthetisierten Sodaliths	89
5.2. Alumosilikatischer Sodalith aus Zeolith LSX	93
5.2.1. Heiz-IR-Spektroskopie	93
5.2.2. TG/DTA (He)	96
5.2.2.1. IR- und Raman-Spektroskopie.....	96
5.2.2.2. Röntgenanalyse (XRD)	101
5.2.2.3. REM/EDX.....	103
5.2.2.4. TG/DTA.....	105
5.2.3. TG/DTA (Luft)	106
5.2.3.1. IR- und Raman-Spektroskopie.....	107
5.2.3.2. Röntgenanalyse (XRD)	110
5.2.3.3. REM/EDX	112
5.2.3.4. TG/DTA	114
5.2.4. Tempern der Probe im Ofen	115
5.1.4.1. IR- Spektroskopie	115
5.1.4.2. Röntgenanalyse (XRD)	118
5.1.4.3. REM/EDX	120
5.2.5. Temperaturabhängige Röntgenanalyse	122
5.2.6. Zusammenfassung des thermischen Verhaltens des aus Zeolith LSX synthetisierten Sodaliths	126
5.3. Gallosilikatischer Sodalith	130
5.3.1. Heiz-IR-Spektroskopie.....	130
5.3.2. TG/DTA (He)	132
5.3.2.1. IR- Spektroskopie.....	132
5.3.2.2. Röntgenanalyse(XRD)	135
5.3.2.3. REM/EDX	138
5.3.2.4. TG/DTA.....	140
5.2.3. TG/DTA (Luft)	141
5.3.3.1. IR- Spektroskopie.....	141
5.3.3.2. Röntgenanalyse (XRD)	142

5.3.3.3. REM/EDX	143
5.3.3.4. TG/DTA	145
5.2.4. Tempern der Probe im Ofen	146
5.3.4.1. IR- Spektroskopie	146
5.3.4.2. Röntgenanalyse(XRD)	149
5.3.4.3. REM/EDX	150
5.2.5. Zusammenfassung des thermischen Verhaltens des gallosilikatischen Sodaliths	154
5.4. Alumogermanatischer Sodalith	157
5.4.1. Heiz-IR-Spektroskopie.....	157
5.4.2. TG/DTA (He)	159
5.3.2.1. IR- und Raman- Spektroskopie	159
5.4.2.2. Röntgenanalyse(XRD)	162
5.4.2.3. REM/EDX	164
5.4.2.4. TG/DTA	167
5.4.3. TG/DTA (Luft)	168
5.4.3.1. IR- und Raman-Spektroskopie	168
5.4.3.2. Röntgenanalyse(XRD)	169
5.4.3.3. REM/EDX	170
5.3.3.4. TG/DTA	172
5.4.4. Tempern der Probe im Ofen	172
5.4.4.1. IR- Spektroskopie	173
5.4.4.2. Röntgenanalyse (XRD)	175
5.4.4.3. REM/EDX	178
5.4.5. Zusammenfassung des thermischen Verhaltens des alumogermanatischen Sodaliths	181
5.5. Zusammenfassung des thermischen Verhaltens von NaBH ₄ -Sodalithen	184
6. Literaturverzeichnis	190

1. Einleitung

Die strukturellen und chemischen Eigenschaften verschiedenster Sodalithe werden bereits seit längerem genauer untersucht. Daraus ließ sich ganz allgemein eine sehr gute Eignung dieser Verbindung für die Verwendung als Speichermineral mit guten De- und Resorptionsmöglichkeiten erkennen. Sodalithe zeigen zudem eine gute Beständigkeit bei hohen Temperaturen, sind chemisch sehr resistent und ungiftig. Zusätzlich ist die Synthese dieser Materialien einfach und kostengünstig durchzuführen, so dass neben der wichtigen prinzipiellen Grundlagenforschung auch die Chance besteht, ökonomisch interessante und neue praktische Anwendungsbereiche zu erschließen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Untersuchungen des thermischen Reaktionsverhaltens von natriumborhydridhaltigen Sodalithen mit alumosilikatischer, alumogermanatischer und gallosilikatischer Gerüststruktur. Von diesen neuartigen Verbindungen, die erstmals am Institut für Mineralogie der LUH synthetisiert werden konnten [1,2], sind interessante Eigenschaften z.B. bezüglich der Verwendung als Speichermaterial, als Katalysator oder auch als Reduktionsmittel zu erwarten.

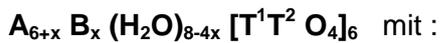
Die Einlagerung des stark hydrolyseempfindlichen Wasserstofflieferanten (10.6wt%) und in der organischen Chemie hinlänglich bekannten Hydrierungsmittels NaBH_4 in die Strukturkäfige einer Sodalithmatrix eröffnet neue Möglichkeiten: einerseits einen vollkommenen und dauerhaften Schutz des NaBH_4 vor der Zersetzung durch Hydrolyse, andererseits ermöglicht sie auch eine gezielte Freisetzung des Wasserstoffanteils durch einfaches Tempern oder spezifische gesteuerte intra-cage Reaktionen z.B. mit Wasser oder Kohlendioxid.

Dafür werden jedoch Grundlagenkenntnisse zum allgemeinen Verhalten dieser Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur benötigt, deren Erarbeitung Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist. Insbesondere soll geklärt werden, ob und wie die Freisetzung des Wasserstoffanteils (zur direkten Desorption von H_2 werden Temperaturen von $\sim 220^\circ\text{C}$ benötigt [1]) ablaufen kann.

1.1. Sodalith

Die natürliche Bildung des Minerals Sodalith (lat. *Soda* Natrium-haltig und griech. *Lithos* Stein) erfolgt hauptsächlich in natriumbetonten, silikatuntersättigten Magmen neben weiteren Foiden wie Nephelin oder Cancrinit z.B. Phonolithen oder Nephelin-Syeniten und dort z.T. sogar gesteinsbildend [2-8].

Daneben ist Sodalith jedoch auch Teil der sog. Sodalith-Gruppe, welche Minerale mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung und gleicher Kristallstruktur umfasst [5,6]. Die Systematik kennt dabei Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung



A = Alkali-Metalle (Na, K..), B = div. Gastanionen, T¹= Al und T²= Si.

Die Einlagerung unterschiedlicher Gastanionen B in die alumosilikatische Matrix führt zu den weiteren natürlichen Vertretern

Nosean $\text{Na}_8 [(\text{SO}_4)/(\text{AlSiO}_4)_6]$,

Hauyn $(\text{Na,Ca})_{4-8} [(\text{SO}_4)_{1-2}/(\text{AlSiO}_4)_6]$ oder

Lasurit /Ultramarin $(\text{Na,Ca})_8 [(\text{S,SO}_4,\text{Cl}_2)/(\text{AlSiO}_4)_6]$ [5,6].

Zusätzlich können aber auch zahlreiche andere Zusammensetzungen bzgl. A, B und T synthetisiert werden. So zeigt Sodalith eine große Variabilität bei der Einlagerung von Gastanionen, wie z.B. Cl⁻ [9], Br⁻ [9], I⁻ [9], NO₃⁻ [10], NO₂⁻ [11], ClO₄⁻ [12], ClO₃⁻ [12], BrO₃⁻ [12], MnO₄⁻ [12], MoO₄²⁻ [12], WO₄²⁻ [13], ReO₄⁻ [14], CrO₄²⁻ [13], SO₄²⁻ [15], SCN⁻ [16], B(OH)₄⁻ [17] oder auch die farbgebenden S₂⁻ (gelb-grün) und S₃⁻ (blau) [18] oder Se₂⁻ (rötlich) [19], aber auch die Kationen können variieren : Li⁺ [20], K⁺ [21], Cu⁺ [22], Tl⁺ [23], Ag⁺[24], Cs⁺ [24] ebenso wie die T-Atome : Al, Si, Ge, Ga, Zn, Be etc. [12,25].

Die Struktur des natürlichen Minerals Sodalith Na₈[AlSiO₄]₆Cl₂ besteht nach Pauling [26] aus eckenverknüpften, streng alternierenden AlO₄⁻ und SiO₄⁻ Tetraedern (s. Abb. 1a), von denen sich 24 zu einem Kuboktaeder, dem Sodalith- oder β-Käfig [4⁶6⁸] anordnen, an dessen Ecken sich die T-Atome befinden (Abb. 1b). Dieser Käfig enthält sechs 4-Ring-Fenster senkrecht [100] und acht 6-Ring-Fenster senkrecht [111]. Letztere stapeln sich übereinander in einer kubisch dichtesten Packung der Folge ABC A'B'C'. Jede Elementarzelle enthält pauschal die Atome für zwei β-Käfige mit Cl⁻ auf (0, 0, 0) und (½, ½, ½), was zusammen eine [Al₆Si₆O₂₄]⁶⁻-Gerüstmatrix ergibt [26, 27, 28] (Abb.1c).

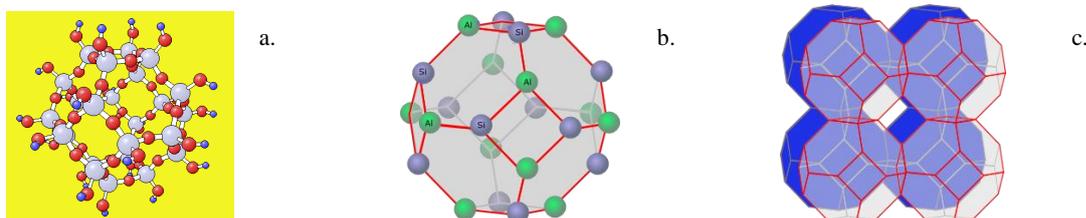


Abb.1 Sodalithkäfige : a. atomare Anordnung [29]; b. Schema [30]; c. Packung zur Gerüststruktur [30]

Innerhalb der Käfige befinden sich aufgrund des benötigten Gitter-Ladungsausgleichs verschiedene Kationen/Anionen-Kombinationen, aber z.T. auch zusätzliche neutrale Moleküle. Im Falle des natürlichen Sodaliths enthält so jeder Käfig einen $[\text{Na}_4\text{Cl}]^{3+}$ -Cluster, wobei sich das Chlorid im Zentrum des Käfigs befindet und tetraedrisch von den vier Na-Kationen umgeben ist. Entsprechend der Cluster-Zusammensetzung kann die innere Käfiggeometrie auch abweichen, verhindert aber in jedem Fall einen Gitterkollaps durch spezifische Gast-Wirt-Wechselwirkungen [9-28, 31]. Im NaBH_4 -Sodalith findet sich so das Bor des BH_4^- -Anions im Zentrum des Käfigs tetraedrisch koordiniert von den vier Na^+ -Kationen [32]. Die strukturelle Anordnung zeigt Abbildung 2.

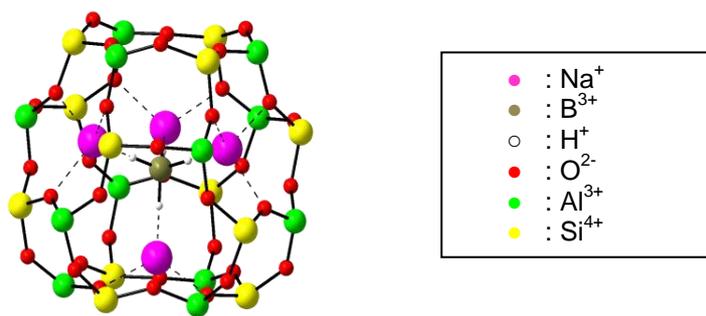


Abb.2 NaBH_4 im Sodalithkäfig nach [32]

Die Kation/Anion-Kombinationen können während einer Synthese oder aber durch anschließende Austauschreaktionen modifiziert werden. Das Gerüst passt sich dabei durch den sog. ‚tilt-Mechanismus‘ (eine kooperative Drehung der eckenverknüpften Tetraeder um die 4- Achse [28,31,33-37]) der Größe und Form der eingelagerten Gäste an, wenn diese kleiner sind als das maximal mögliche Käfigvolumen (daher auch ‚partial collapse‘)[26,31]. Hierbei wird, wie in Abbildung 3a und 3b gezeigt, in den meisten Fällen anstelle eines völlig expandierten ein teilweise kollabiertes Gerüst gebildet, in dem der freie Durchmesser des 6er-Rings (S6R) zwischen 1.8Å bis 2.4Å (1.6Å - 2.8Å [58]), entsprechend dem sich ebenfalls anpassenden T-O-T-Winkel (125°-162°), variiert und auch das Zellvolumen angeglichen wird [37-43].

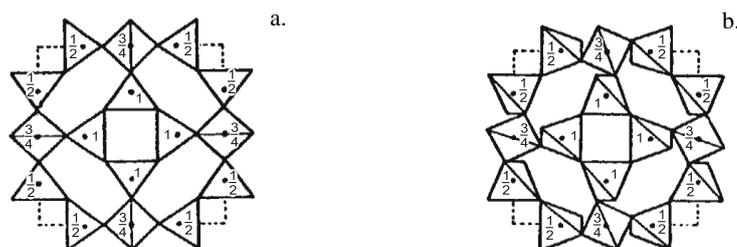


Abb. 3 Vollständig expandiertes (a) und teilweise kollabiertes (b) Sodalithgerüst [37]

Die erste Strukturbestimmung des Minerals Sodalith von Pauling 1930 [26] basierend auf kristallchemischen Überlegungen ergab die Raumgruppe $P43n$, welche später durch Löns und Schulz 1966 [27] über die Strukturverfeinerung eines natürlichen Sodaliths endgültig bestätigt wurde. Weitere Untersuchungen führten zur Unterscheidung vier möglicher verschiedener Raumgruppen. Die höchstmögliche, allerdings selten gefundene Symmetrie eines Sodalith-Isotyps mit nur einer Art von T-Atomen ist, entsprechend einem vollständig expandierten Gerüst (maximale Expansion), $I m\bar{3}m$ [33], welche in einigen Hoch-Temperatur-Phasen auftritt [34,35]. Sofern zwei verschiedene T-Atome (nach Löwensteinscher Regel alternierend z.B. Al^{3+}/Si^{4+}) vorhanden sind, reduziert sich die Symmetrie und die Innenzentrierung wird aufgehoben, die kubische Symmetrie und das Inversionszentrum bleiben jedoch erhalten, was zur Raumgruppe $P m\bar{3}n$ [36] führt.

Kommt nun andererseits ein tilt-Winkel größer null (kollabiertes Gerüst) hinzu, so wird das Inversionszentrum aufgehoben, aber das kubische System und die Innenzentrierung bleiben, entsprechend der Raumgruppe $I43m$, erhalten (NaI-SOD [45], Bicchulite [46]).

Wenn nun, wie in den meisten Sodalithen, neben einem partiell kollabierten Gerüst auch noch zwei verschiedene Sorten T-Atome (wiederum nach Löwenstein alternierend) auftreten, reduziert sich die Raumgruppe auf $P43n$ [16,17,25,36,37].

Die Struktur der alumogermanatischen und gallosilikatischen Sodalithe weist keine grundsätzlichen Unterschiede zur alumosilikatischen Struktur auf. Die T-Atome Ga und Ge anstelle von Al und Si sollten jedoch schon aufgrund der Zunahme ihrer Ionenradiensumme im Sodalith eigentlich eine relativ starke Zunahme der Größe der Elementarzelle bedingen, dies wird aber teilweise durch eine Abnahme der TOT-Winkel in der Struktur kompensiert. Daraus resultiert zwangsläufig auch eine Zunahme des tilt-Winkels [41], zusätzlich nimmt auch die T-O-Bindungslänge zu, so dass letztendlich neben dem Vorliegen einer kaum größeren Elementarzelle eine Begrenzung des effektiven Sechsringfensterdurchmessers die Folge ist [25,47]. Durch die nun kleineren Poren werden die Diffusionsraten in der Struktur verändert, u.a. werden auch die Dehydrationsvorgänge erschwert. Das Käfigvolumen verhält sich jedoch genau umkehrt zur Fenstergröße, so dass in alumogermanatischen und gallosilikatischen Sodalithen größere Template eingebaut werden können, z.B. Selenocyanat-Anionen im AlGe-Sodalith, die zu groß sind für einen SiAl-Sodalithen [25,48,49].

Neben der direkten Synthese einer gewünschten Zusammensetzung kann ein Austausch der Template auch im Anschluss daran stattfinden. Je nach Art und Bindung können die Kationen und einige Anionen in den Käfigen direkt ersetzt bzw. entfernt (ausgewaschen, thermisch ausgetrieben), ausgetauscht oder modifiziert werden, sofern ihre Größe eine

Diffusion durch das System erlaubt oder eine intra-cage Reaktion stattfinden kann und das gewählte System unter den vorliegenden Bedingungen stabil ist.

So kann z.B. das leicht hydrolysierbare Rhodanid-Anion SCN^- bei der Synthese als Templat in die β -Käfige eingebaut und dort unter oxidativen Bedingungen zu Sulfid und Cyanat zersetzt werden. Das Sulfid kombiniert in Folge von Diffusionsprozessen zu Schwefelpolyanionen mit Radikalcharakter, wodurch sich die Wirtsphase blau verfärbt, wohingegen das Cyanat an Luft sofort weiteroxidiert und desorbiert wird [50].

Die Möglichkeit einer Adsorption hängt allgemein vom kinetischen Durchmesser der betreffenden Moleküle ab [38]. Liebau [51] zählt den Sodalith, als Folge der vergleichsweise geringen Durchmesser der 6er-Ring-Fenster, allerdings zu den Clathralithen (Einschlussverbindungen = große Hohlräume, kleine Fenster), welche eine Gasteinlagerung im Wesentlichen nur im Rahmen der Synthese zulassen und für viele Template bei Raumtemperatur kaum freie Diffusion im Anschluss daran zulassen (z.B. der dehydratisierte Hydroxosodalith). Eine Ausnahme stellt hierbei der Hydrosodalith dar, in welchem H_2O -Moleküle im Sinne von zeolithisch gebundenem Wasser frei durch die Struktur diffundieren [52,53].

Die über Resonanzbindung gebundenen T-Atome hingegen können nur während der Synthese variiert werden. So kann die Substitution von Al und Si u.a. durch Ga, Ge, P, As, Fe, B, Be, Mg oder Zn erfolgen [24,48,54-56] wobei sich neben der Größe der 6-Ring-Fenster u.a. auch die katalytischen Eigenschaften oder die F-Zentren-Konzentration der Sodalithe je nach Zusammensetzung gezielt verändern lassen [57,58]. Dabei gelang auch die Darstellung eines Sodaliths mit P-N-Grundgerüst [59] oder auch die Synthese eines Zn-P- [60] oder Zn-As-Sodalithen [61].

Die thermischen Eigenschaften des Sodalithsystems werden maßgeblich bestimmt von der Fähigkeit, die Gerüstmatrix bei Temperaturerhöhung aufzuweiten, wobei das Ausmaß dieser Aufweitung abhängig ist von der Größe des Templats und spezifischer Gast-Wirt-Wechselwirkungen, wie z.B. in der Hydrosodalithfamilie (dort maßgeblich von der Zerstörung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen des Gitters und den eingelagerten Wassermolekülen, welche die Käfige vorher „zusammengezogen“ haben). Im basischen Sodalith mit $(\text{H}_3\text{O}_2)^-$ -Templat ist allerdings aufgrund der hier schon zuvor nicht vorhandenen Brückenbindungen auch ein Kollaps der Elementarzelle bei Dehydratation möglich [52,53,62].

Im Zuge der Gerüstexpansion erfolgt eine Abnahme des tilt-Winkels bei gleichzeitiger Zunahme des T-O-T-Winkels, was insgesamt zu einer nicht linearen Expansion des Gerüsts führt. Die Raumgruppe des Sodaliths verändert sich dabei von $P43n$ im kollabierten Zustand nach $Pm\bar{3}n$ im expandierten Zustand [36,63,64]. Mit steigender Temperatur erfolgt weiterhin eine Zunahme der Bewegung der Gastionen im Käfig, dabei

wird das Natriumkation aus seiner Position ausgelenkt (8e (x, x, x) in P43n) und rückt näher an das Zentrum des 6er-Ring-Fensters des Gerüsts.

Der Schmelzpunkt des natürlichen Minerals Sodaliths liegt bei 1079°C [65], während der maximale Stabilitätsbereich der meisten synthetischen Sodalithe abhängig von der Zusammensetzung hingegen im Bereich 800-1000°C zu finden ist [53,24].

Die Stabilität des Gerüsts bei thermischer Beanspruchung nimmt i.A. vom aluminosilikatischen über den alumogermanatischen zum gallosilikatischen Sodalith hin ab [49].

Bei natriumhaltigen Sodalithen erfolgt die Zersetzung zu NaAlSiO_4 als rekonstruktive thermische Festkörper-Phasenumwandlungen zunächst zu Tieftemperatur-Carnegieit und bei weiterer Temperung polymorph zu Nephelin resp. ab ca. 1200°C zu Hoch-Carnegieit in folgenden Schritten [66-68]:

Na-SOD → Amorphe Phase → Tief-Carnegieit → Na-Nephelin → Hoch-Carnegieit → Glas

- Vollständige Dehydratation, Kationen sind koordiniert mit Gittersauerstoffen, dies führt zu einer Verzerrung des TO_4 –Gitters, kristallchemisch gesehen bereits NaAlSiO_4 -Polymorphe, aber die Ausgangsstruktur ist noch erhalten [67]
- Kollaps der Ausgangsstruktur, Bildung einer amorphen Phase (Verlust der langreichweitigen Ordnung, z.T. auch direkte fest-fest-Umwandlung [67,69])
- Bildung der neuen kristallinen Phase Tief-Carnegieit, rekonstruktive Änderungen der primären Baueinheiten (PBU) zu einfachen 6er-Ringen (S6R, oval) [67,68]
- Polymorphe Umwandlungen zu Nephelin, die S6R bleiben erhalten, es liegen jedoch verschiedene Deformationstypen vor (oval+ditrigonal) [68]
- Polymorphe Umwandlung zu Hoch-Carnegieit, S6R wohl regulär hexagonal [68,70]

Die Eigenschaften des hier letztlich gebildeten Tief-Carnegieits bzw. Nephelins werden bestimmt von den strukturellen Merkmalen des Ausgangsmaterials, sowie dessen Al/Si-Verhältnis, so dass die chemische Zusammensetzung jeweils zwischen stöchiometrisch (NaAlSiO_4 , aus Edukten, welche ebenfalls ein Si/Al-Verhältnis von eins aufweisen, wie in der vorliegenden Arbeit) und nicht-stöchiometrisch ($\text{Na}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$, aus Edukten mit $\text{Si/Al} > 1$) variieren kann [68]. Die sekundären Baueinheiten (Secondary Building Units: SBU) der beiden Reaktionsprodukte, einfache 6er-Ringe (S6R), werden unterschiedlich gestapelt: im Tief-Carnegieit (Cristobalit-Isotyp) ABCABC, im Falle des Nephelins (Tridymit-Isotyp) ABAB [68] entlang der c-Achse. Im kubischen Hoch-Carnegieit (Cristobalit) erfolgt die ABCABC-Stapelung entlang $\langle 111 \rangle$ [70].

Durch die Möglichkeit eine angestrebte Porengröße eines Sodaliths über entsprechende Synthese oder auch Ionenaustausch einzustellen, ist theoretisch ein weites Feld an technischen Nutzungsmöglichkeiten eröffnet. Dieses wird allerdings eher durch die Gruppe der Zeolithe genutzt, bei denen reversible Entwässerung und zahlreiche Modifikationen bedingt durch Kanäle größeren Durchmessers wesentlich leichter möglich sind, so dass zur Zeit an die 60 natürliche Zeolithe (der letzte wurde 2002 in Grönland entdeckt: Nabsit, ein Na-Be-Si-Zeolith [71]) und 179 Zeolithstrukturen bekannt sind [72,73].

Klassische Felder der Zeolith-Nutzung sind hierbei die selektive Reaktionsführung bei Adsorption und Katalyse z.B. als Crack-Katalysator für Erdöl in der Petro-Chemie (ZSM-5 [74], Zeolith Y [75]) oder die Verwendung als Molsiebe oder Ionentauscher ([76]). Neuerdings wird auch die Verwendung in anderen Bereichen wie z.B. in Niedrigtemperatur-Asphalt-Mischungen [77] oder als thermochemischer Wärmespeicher [78] diskutiert.

Sodalithe hingegen finden in der Praxis bis auf den Ultramarin (Schmuckstein, Blaupigment) zur Zeit keine Verwendung, dennoch ist eine Nutzung als optisches Datenspeichermineral (Ag-getauschte Halosodalites [79,80]) oder auch zur Sanierung von Bergbauabwässern (Schadstoffentfernung aus kontaminierten Porenlösungen im Uran- und Kohlebergbau über ‚technischen Sodalith‘) oder anderen radioaktiv kontaminierten Bereichen denkbar [81,82].

Interessant sind auch die farblichen Eigenschaften zahlreicher Sodalithe, neben verschiedenen photochromen (lichtinduzierter Ladungstransfer, Änderung der Farbe über verschiedene K^+/A^- -Variationen [83]), barochromen und hydrochromen (bei Dehydratation [84]), auch die kathodochromen Eigenschaften im anregenden Elektronenstrahl [85]. Da die Sodalithe eine enge chemische und strukturelle Verwandtschaft mit Zeolithen aufweisen, ist ihre Untersuchung auch prinzipielle Grundlagenforschung für zeolitische Verbindungen mit Sodalithkäfigen als struktureller Grundbaueinheit, insbesondere also für Zeolith A, X und Y [50]. Die möglichen Größenveränderungen des 6-Ring-Fensters sind hierbei besonders interessant für Ionentausch- und Ionenleitungseigenschaften.

Der Einsatz von Zeolithen und speziell von Sodalith im Themenbereich Wasserstoffum- und freisetzung erscheint also besonders vielversprechend, da diese Verbindungen ihre guten Eigenschaften bezüglich De- und Resorption von eingelagerten und z.T. instabilen Templaten schon beweisen konnten, bei den Sodalithen z.B. die farbgebenden Te_2 und Te_2^- -Ionen (grünblau) [86] oder die bereits erwähnten Rhodanidanionen, die durch die Matrix stabilisiert werden [16]. Weitkamp et al. [87] haben verschiedene Zeolithe auf ihre direkte Speicherfähigkeit für gasförmigen Wasserstoff getestet und dabei herausgefunden, dass insbesondere Zeolithe mit der größtmöglichen Anzahl an β -Käfigen in der Struktur dafür geeignet scheinen. So besaß Sodalith die höchste Speicherkapazität für H_2 (mehr als $9\text{cm}^3/\text{g}$ bei $200^\circ\text{C}/10\text{MPa}$) natürlich aufgrund der höchsten Konzentration dieser Käfige [87] im

Vergleich zu z.B. Zeolith NaX, in dem bei Raumtemperatur der Wasserstoff auch in die β -Käfige eingelagert wird. (1 $\mu\text{mol/g}$ molekularer H₂ bei 1atm H₂-Druck) [88]

In anderen Zeolithen liegen abweichende Speichermechanismen vor, so z.B. im Zeolith NaA, wo bei Raumtemperatur die Einlagerung zuerst in die α -Käfige der Struktur erfolgt, erst bei höheren Temperaturen ($\sim 200^\circ\text{C}$) auch in die Sodalithkäfige (1.5-2 $\mu\text{mol/g}$ molekularer H₂ in beiden Käfigen bei $T > 200^\circ\text{C}/1 \text{ atm H}_2$ -Druck) [89].

Eine weitere Methode Wasserstoff sicher zu speichern und zurückzugewinnen ist die Beladung einer geeigneten Matrixstruktur mit Hydrid-Salzen wie Al(BH₃), Li(BH₃) oder Na(BH₃) und die kontrollierte Freisetzung von H₂ entweder durch die intra-cage Reaktion mit Wasser oder durch Calcinieren [90].

Ein Hauptproblem bei einer solchen Speicherung in Zeolithen ist der hohe experimentelle Aufwand sowohl bei der Einlagerung (extreme Reaktionsfreudigkeit der Hydridsalze) als auch zur Kontrolle der Freisetzungsreaktion. Ein anderes Problem ist struktureller Natur : eine Einlagerung in die größeren Zeolithkäfige (z.B. die α - Käfige) bietet keinen Schutz vor der unkontrollierten Reaktion der Hydride mit atmosphärischem Wasser der Luftfeuchtigkeit. Genau das lässt sich jedoch mit der Verwendung von Sodalithen als Speichermaterial vermeiden, da diese ja als Clathralite [51] bei Raumtemperatur nur geringe Diffusionsraten von Wasser durch die Struktur erlauben.

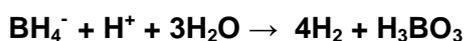
1.2. NaBH₄

Na(BH₄) ist ein weißes, giftiges und insbesondere leicht entzündliches (Flammpunkt bei 69°C) komplexes Salz mit kubischer NaCl-Struktur, die Gitterkonstante beträgt $a_0 = 6.164 \text{ \AA}$ [91,92]. Unterhalb 190K liegt eine raumzentrierte tetragonale Phase mit $a_0 = 4.354 \text{ \AA}$ und $c_0 = 5.907 \text{ \AA}$ bei 20K vor. Die Umwandlung ist eine einfache order-disorder Phasenänderung, mit zwei äquivalenten Orientierungen des BH₄⁻ - Ions im Gitter [92]. Die Herstellung von NaBH₄ erfolgt u.a. über das Schlesinger-Verfahren, durch Umsetzung von Borosilikatglas mit Na und H₂ oder über die Reaktion von NaH mit Triethylborat B(OCH₃)₃ [76,93].

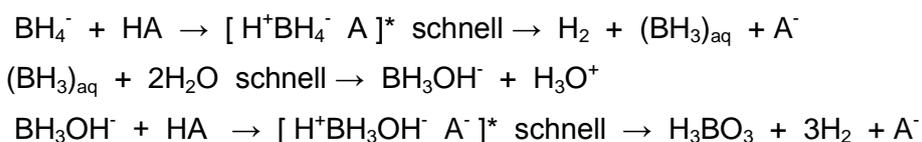
NaBH₄ ist ein starkes Reduktionsmittel in wässriger Lösung, wobei eine Reaktion mit gelösten Metallionen entweder zur Reduktion des Metalls, zur Bildung von Metallboriden oder zur Darstellung von flüchtigen Metallhydriden führt. In der organischen Chemie dient NaBH₄ als wirksames selektives Hydrierungsmittel oder auch als Reduktionsmittel für Carbonyle, Aldehyde, Ketone und Amide [93-95]. In der Analytik erfolgt unter Verwendung von NaBH₄ der Aufschluss von Halbmetallen wie Arsen oder Antimon zu leicht flüchtigen Verbindungen für den Nachweis in der Hydrid-AAS [96]. Auch als Bleichmittel für Papier, Holz, Leinwand oder Mörtel in der Restauration findet NaBH₄ Verwendung [97].

Insbesondere der recht hohe Wasserstoffgehalt von 10.6wt% macht NaBH₄ dagegen interessant für die Verwendung als Wasserstofflieferant in der neueren Brennstoffzellentechnologie. So existiert bereits seit 2002 der Prototyp des Daimler-Chrysler-Minivans ‚Natrium‘ in welchem die katalytische Hydrolyse des NaBH₄ zur Produktion von Wasserstoff für die eingebaute Brennstoffzelle genutzt wird. Reaktionsprodukt ist hier Natriummetaborat NaBO₂, welches reversibel wieder mit Wasserstoff beladen werden soll [98]. Auch ein tragbares Brennstoffzellensystem der Firma Horizon Fuel Cell System Technology, welches ebenfalls die NaBH₄-Umsetzung nutzt, soll 2008 vorgestellt werden [99].

Die langsame thermische Zersetzung des NaBH₄ an Luft beginnt ab 300°C und ist bei ~420°C vollständig, an trockener Luft ist das Salz bis 400°C (Schmelztemperatur) stabil. Der Siedepunkt liegt bei ca. 500°C [91]. Mit Wasser erfolgt die langsame Zersetzung des NaBH₄ unter der Bildung von elementarem Wasserstoff. Diese Reaktion beinhaltet nicht nur die Aufspaltung des Wassermoleküls in seine Ionen, sondern auch seine ‚Reduktion‘ zu H₂ (g), bzw. die Bildung einer sehr schwachen Säure H⁺ H⁻ aus den H-Ionen des Wassers und den H-Ionen des BH₄. Die allgemeine Hydrolysereaktion lautet [100,101]:



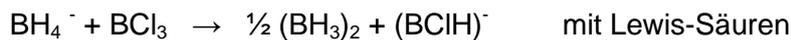
Dabei wird eine Säure-Katalyse (aus der Autoprotolyse des Wassers) der Reaktion ab einem pH-Wert von ~12.5 angenommen [102, 103], bei pH-Werten über 12.5 spielt die Hydrolyse von NaBH₄ kaum eine Rolle. Der Mechanismus der Hydrolyse-Reaktion ist folgender [100, 102, 104-106] :



Als Zwischenprodukte der Reaktion entsteht dabei H₃BOH und die H₂-Abgabe erfolgt schrittweise, wobei der erste Schritt der insgesamt geschwindigkeitsbestimmende und schnellste [100-102] ist. Mesmer und Jolly [107] konnten allerdings nicht mehr als 5% des eingesetzten Edukts zu ‚intermediates‘ wie H₃BOH, H₂B(OH₂) oder HB(OH₃)⁻ umsetzen. Die theoretisch entstandene Borsäure (als Zwischenprodukt nicht nachweisbar [102]) reagiert im Anschluss mit Wasser weiter zu B(OH)₄⁻, welches eine weitere Hydrolyse katalysiert [104]. Die ganze Reaktion ist unsensibel gegenüber Salzen (NaCl, NaBr, NaSCN), aber metallische Verunreinigungen beeinflussen u.a. die Art der Isotopenverteilung im gebildeten Wasserstoffgas, so dass eine Trennung von D₂ und H₂ möglich wird [108]. Folgereaktionen

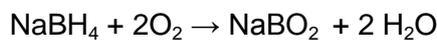
des B(OH)₄⁻ sind aufgrund der möglichen intra-cage-Reaktionen in den Sodalithen ebenfalls zu bedenken, so z.B. die Dehydratation über BO(OH)₂⁻ zu Metaborat [109]. In einer schützenden Matrix ist dabei sogar die Bildung des monomeren BO₂⁻ möglich, welches allerdings zu polymerem Metaborat altert [110].

In nicht wässrigen Lösungsmitteln erfolgt mit Säuren die Bildung des giftigen und an Luft entzündlichen Gases Diboran [93, 103, 107]:



welches mit Wasser zu Borsäure reagiert [102]. Im basischen Milieu erfolgt so gut wie keine Reaktion [101] und auch eine Adsorption von O₂ in NaBH₄ (aq) findet kaum statt, so dass z.B. Oxidations-Reaktionen theoretisch nur bei niedrigen pH-Werten zu bedenken wären.

Die thermische Zersetzung des NaBH₄ an Luft führt letztlich zur Bildung von Metaborat NaBO₂ über die Reaktion [93,108] :



Dabei kann in einer Matrix ebenfalls zuerst das Monomer entstehen, welches anschließend zum Polymer altert [110]. Als Zwischenschritt resp. Nebenreaktion konnte dabei in Alkalihalid-Matrix die trimere planare Gruppe B₃O₃(OH)₃ bzw. (BO₂⁻)₃ als orthorhombische Metaborsäure nachgewiesen werden [110, 111]. Abbildung 4 zeigt die in dieser Arbeit zu erwartenden möglichen Reaktionswege des BH₄⁻-Anions.

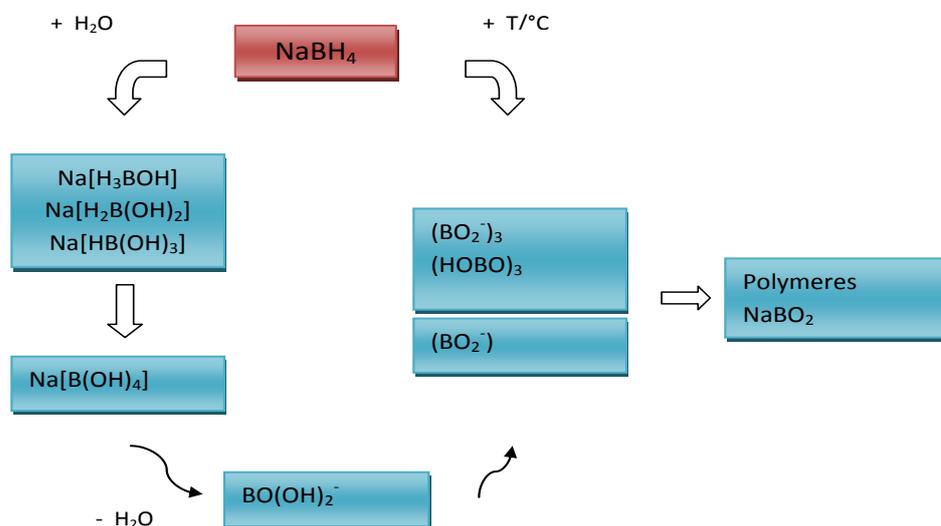


Abb. 4 mögliches Reaktionsschema von NaBH₄

NaBH₄ ist also stabil im Alkalischen, zumindest wird die Hydrolyse derart verlangsamt, dass sie unwichtig wird. Gleichzeitig erfolgt eine thermische Reaktion schon bei relativ geringen Temperaturen. Für die Synthese ist daher zur Vermeidung der Zersetzung des NaBH₄ der Einsatz hoher OH⁻-Konzentrationen, niedriger Synthesetemperaturen und möglichst kurzer Reaktionszeiten notwendig.

1.3. Synthesen allgemein

1.3.1. Al-Si-Reihe

Erste Syntheseversuche zur Darstellung von Mineralen der Sodalithgruppe wurden von Lemberg 1876 [112], Thugutt 1891 [113] und Morocewicz 1893 [114] auf nassem Weg oder aus schmelzflüssiger Lösung durchgeführt. Dabei entstanden neben den natürlichen Vertretern der Sodalith-Reihe Nosean, Hauyn, Lazurit und Sodalith eine Reihe weiterer sodalithartiger Stoffe mit verschiedenen eingelagerten Templaten. Erste Hydrothermalsynthesen werden bereits bei Friedel und Friedel 1890 [115] beschrieben, diese Methode konnte sich jedoch erst nach der Entwicklung geeigneter Autoklaven Mitte der sechziger Jahre durchsetzen. Frühere Synthesen erfolgten u.a. über Sinterreaktionen [116, 117] oder aus schmelzflüssiger Lösung [118]. Bekannte und erprobte Verfahren zur Synthese von Sodalithen sind u.a. :

- Hydrothermalsynthesen [115]
- Sinterreaktionen [116-117]
- Synthesen aus schmelzflüssiger Lösung (Flux-Methode) [114,119]
- Mikrowellensynthese [120], Festkörperreaktionen [121]

sowie indirekte Synthesen aus vorkristallisierten Sodalithen :

- Austauschreaktionen in wässriger Lösung [122]
- Austauschreaktionen in geschmolzenen Salzen [119]

Allgemein gilt, dass sich die Kristallinität und Phasenreinheit von Sodalithen verbessert, je schärfer die Synthesebedingungen sind und je länger die Synthesedauer ist, zumindest wenn die eingelagerten Template unter den gewählten Bedingungen stabil sind. Die erzielte Kristallqualität ist zudem stark abhängig von der Auswahl der Edukte. So können zur Synthese neben den gebräuchlichen Materialien Kaolin, Metakaolin, Oxiden in stöchiometrischer Zusammensetzung oder Hydrogelen auch Halloysit, Quarz, Montmorillonit, Zeolith A und viele weitere verwendet werden [122-126].

Dieses Ausgangsmaterial wird in der Hydrothermalsynthese mit Natronlauge und den aus den gewünschten Kationen- und Anionen bestehenden Salzen (meist Nitrate) zu Sodalithen umgesetzt, wobei NaOH unter hydrothermalen Bedingungen die sonst schwerlöslichen Alumosilikate in Lösung bringt (Bildung von ‚Mineralisator-Komplexen‘) [52,122-126].

Bei Verwendung anderer anorganischer Basen, wie z.B. LiOH, KOH oder RbOH als Lösungsmittel, bilden sich abweichende Alumosilikatstrukturen [52,127,137]. Mit den meisten organischen Lösungsmitteln hingegen entstehen oft nur amorphe Produkte, die Bildung von Sodalith bei der Verwendung von Glycol, Methanol/Pentanol-NaOCH₃ oder TMA ist

allerdings bekannt [128-130]. Auch das einzubauende Kation bzw. Anion besitzt strukturdirigierende Eigenschaften, so dass bei einwertigen Anionen der Templateffekt eine Bildung von Sodalith favorisiert, mit zweiwertigen Anionen hingegen bevorzugt Cancrinit gebildet wird (auch mit Ausnahmen wie NO_3^- , N_3^-) [48,131,132,133,134,] und ein Na^+ -reiches System z.B. die Bildung von Sodalith, ein K-reiches hingegen die Bildung von Kaliophillit favorisiert [135-137]. Zusätzlich kommt es unter hydrothermalen Bedingungen während der Synthese stets zu einem geringen Einbau von H_2O in die Strukturkäfige [52,133,134]. Der Einbau bestimmter Kationen/Anionen verbessert zusätzlich die thermische Stabilität des Gerüsts, z.B. beim Einbau von SO_4^{2-} in Sodalith [50] oder aber auch die thermische Stabilität des Templats, so erfolgt die Zersetzung von NaClO_4 an Luft z.B. bei 520°C , in einer Sodalithmatrix aber erst bei 650°C , wobei das entweichende O_2 -Gas den hydrostatischen Druck im Kristall erhöht und sich eine Schmelzzone bzw. ‚anorganischer Schaum‘ bildet [134]).

1.3.2. Al-Ge- und Ga-Si-Reihe

Die Synthese von Alumogermanat-Sodalithen kann durch Sintern oder über die Flux-Methode erfolgen [119,138], wird aber hauptsächlich hydrothermal durchgeführt. Dabei wird zur Erhöhung der Reaktivität und Senkung der Synthesetemperaturen im Allgemeinen der gut zu präparierende und wasserlösliche Beryllonit NaAlGeO_4 [49,139,140] als Edukt eingesetzt, neuerdings findet auch Na_2GeO_3 in Verbindung mit NaAlO_2 Verwendung [19,48]. Die Synthesebedingungen lagen zu Beginn bei hohen Drücken von 100-220 MPa und Temperaturen von 300 - 800°C (‚sealed-capsule‘-Methode von Fleet [49], McLaughlan und Marshall [141]), was keinen Einbau thermisch empfindlicher Ionen in das Gerüst erlaubte, nach Sieger [142] sind diese extremen Bedingungen zumindest bei Na-haltigen Alumogermanatgerüststrukturen jedoch nicht nötig. Die Synthesen erfolgen hier ohne Verwendung eines Precursors direkt über die Reaktion von GeO_2 , Al_2O_3 , NaOH und einzubauendem Na-Salz bei 150 - 180°C unter autogenem Druck in Stahlautoklaven innerhalb von 3 Tagen.

Der Ersatz der zumeist verwendeten 8 molaren NaOH durch 16 molare NaOH (Wiebcke et al. [142]) verbessert zudem die Löslichkeit der Germanate und Aluminate, allerdings erfolgt dafür die verstärkte Einlagerung von OH^- in die Struktur und eine allgemeine Abnahme der Ausbeute. Zur Darstellung reiner Produkte führt die Verwendung von Na_2GeO_3 (Festkörperreaktion aus GeO_2 und Na_2CO_3 bei $800^\circ/48\text{h}$) und NaAlO_2 als Ausgangsstoffe bei hydrothormaler Synthese ($180^\circ/48\text{h}$) [19] oder auch die Verwendung Na_2GeO_3 anstelle von Na_2SiO_2 bei Syntheseansätzen unter Umgebungsdruck nach Hund [143].

Die Synthese von Gallosilikat-Sodalithen kann ähnlich den Alumogermanaten über die Flux – Methode erfolgen [119], wird aber ebenso auch hydrothermal durchgeführt [19,48,144,145], wobei die ‚sealed capsule-methode‘ [49,58] nicht zur Synthese von GaSi-Sodalithen geeignet ist [48]. Es finden wiederum verschiedene Edukte Verwendung, zum einen eine Natrium-Gallat-Lösung aus der Reaktion von Ga_2O_3 mit NaOH_{aq} (1h/100°C) bei anschließender Zugabe von SiO_2 und entsprechendem Na-Salz bei Newsam & Jorgensen [144], zum anderen NaGaO_2 (Ga_2O_3 und Na_2CO_3 getempert bei 800°C/48h) [143]. Zusätzlich erleichtert die besser lösliche Silikatquelle $\text{NaSiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ anstelle von SiO_2 den Reaktionsumsatz [19,143].

Durch die gute Löslichkeit von Alumogermanaten bzw. Gallosilikaten in basischer Lösung ist die zu erwartende Ausbeute bei Verwendung hochmolarer Natronlauge relativ gering. Die Zunahme der NaOH-Konzentration führt zur Abnahme der Keimbildungsrate, aber auch zur Zunahme der Größe und Perfektion der Kristallite (z.B. bei AlGe-Sod mit NO_2^-). Insgesamt ist die Keimbildungssituation für Ge-haltige Sodalithe schwieriger als in alumosilikatischen Umgebungen, noch schwieriger ist sie allerdings für Ga-haltige Sodalithe [48,144]. Zudem zeigt sich auch eine deutlich geringere Zahl einbaubarer Template für gallosilikatische Sodalithe. Die Art der Struktur wird in beiden Systemen ebenfalls bestimmt von der Ladung der einzubauenden Anionen: einwertige Anionen liefern i.d.R. Sodalithe (Ausnahmen NO_3^- , N_3^-), zweiwertige Anionen führen wiederum zu Cancriniten. Im Gegensatz zu den Alumosilikaten erfolgt jedoch im Beisein von NaCO_3 die Bildung einer LOSOD-Struktur [48].

2. Synthese und Probenbehandlung

Die Synthesen wurden nach den bereits publizierten Verfahren durchgeführt [31,146]. Die Darstellung der untersuchten Substanzen erfolgt dabei hydrothermal in Stahlautoklaven nach Tölg [147] mit Tefloneinsatz (Fa. Berghof/Eningen, Druckaufschlusssystem DA II, Volumen 50ml). Die jeweils verwendete Natronlauge wird aus NaOH (Fluka 71691) und H_2O dest. frisch hergestellt.

Um eine frühzeitige Zersetzung des NaBH_4 -Salzes bei Kontakt mit der Lauge zu vermeiden werden die Edukte nicht vermischt, sondern die Durchmischung erfolgt über Thermokonvektion im Autoklaven. Dazu erfolgt ein aufeinander geschichtetes Einbringen der jeweiligen Edukte in die Autoklaven, beginnend mit NaBH_4 , dann folgend die zur Sodalithbildung erforderlichen Substanzen und abschließend die Natronlauge. Die Autoklaven werden rasch verschlossen und bei 120°C für 24h im Ofen belassen. Nach dem Abkühlen werden die Autoklaven geöffnet, wobei ein gelegentlich auftretender Überdruck resultierend aus freigesetztem H_2 abgelassen wird, und die überstehende Lösung

abdekantiert. Der Rest der Lösung wird mit 150ml dest. Wasser gespült und anschließend bei 80°C für ca. 24 Stunden im Trockenschrank getrocknet.

2.1. Ansätze

2.1.1. Alumosilikatisch

- A) 2g NaBH₄ (Merck 806373), 20:80 für ¹⁰B/¹¹B
 1g Zeolith LSX (CWK-Bad Köstritz) und abschließend
 10ml Natronlauge, 16 molar (Fluka 71691)
- B) 2g NaBH₄ (Merck 806373) , dann
 1g Kaolin (Fluka 60609), aus natürlichen Vorkommen
 10ml Natronlauge, 16 molar (Fluka 71691)

2.1.2. Gallosilikatisch

- 2g NaBH₄ (Merck 806373), darüber
 0.5g Galliumoxid Ga₂O₃ (Fluka 49540) dann
 1.5g Natriumsilikat Na₂SiO₃ (Aldrich 30,781-5)
 10ml Natronlauge, 6 molar (Fluka 71691)

2.1.3. Alumogermanatisch

Zuerst wird Ge-Beryllonit nach Fleet [27] als Precursor hergestellt. Dafür werden

- 10mmol GeO₂ (Alfa 721100)
 5mmol γ-Al₂O₃ (Merck 1095)
 5mmol Na₂CO₃ (Merck 6398)

im Platin-Tiegel bei 1200°C für 12 Stunden getempert. Danach wird das Produkt auf Raumtemperatur abgeschreckt und abschließend noch einmal bei 800°C für 48 Stunden getempert. Die Befüllung der Autoklaven erfolgt nun wie üblich geschichtet mit:

- 2g NaBH₄ (Merck 806373)
 1g Ge-Beryllonit (aufgemörsert)
 10ml NaOH, 4 molar (Fluka 71691)

Verschiedene Synthesereihen zeigen für alle Ansätze [32,33,146], dass die hier gewählten Bedingungen soweit optimal für die zu synthetisierenden Proben sind. Bereits Temperaturen über 120°C fördern die Zersetzung des NaBH₄, bevor es in die Struktur eingebaut werden kann, wobei besonders die daraus folgende Wasserstoffentwicklung innerhalb der Autoklaven bedacht werden sollte. Auch erfolgt bei Temperaturen über 120°C die verstärkte Einlagerung von z.B. (H₃O₂⁻) [34] oder auch Hydroxoborat innerhalb der Käfige [33,35]. Andererseits ist bei mildereren Bedingungen die Umsetzung zu Sodalith qualitativ wie quantitativ nicht adäquat und auch die Kristallinität der Probe ist entsprechend schlechter. Ebenso sollte die Synthesedauer zur Vermeidung der Hydrolysereaktion möglichst kurz ausfallen, dabei allerdings ausreichen, um eine möglichst vollständige Umsetzung der Edukte zu ermöglichen. Als Reaktionszeit wird dementsprechend die Dauer von 24h gewählt, eine kürzere Dauer führt zu einer unvollständigen Reaktionsumsetzung, mehr Zeit führt zu einer verstärkten Wasserstoffbildung aufgrund der länger fortschreitenden Hydrolyse des NaBH₄.

Bei abnehmender Alkalinität kann der verstärkte Einbau von Verunreinigungen (H₂O, CO₃²⁻, (H₃O₂⁻)) anstelle von BH₄⁻ erfolgen, ebenso bei abnehmender Temperatur, auch ist NaBH₄ stabiler unter stark alkalischen Bedingungen. Der Einsatz der vergleichsweise niedrig konzentrierten 4-6 molaren Natronlauge in der alumogermanatischen und gallosilikatischen Synthese ist ein Kompromiss zwischen der eigentlich besseren Stabilität des BH₄⁻-Anions in wässriger Lösung bei stark alkalischen Bedingungen und dem Problem der bei diesen Bedingungen sehr guten Löslichkeit der Ga- und Ge-haltigen Produkte. So ist im gallosilikatischen Ansatz zwar eine gute Löslichkeit des Ga₂O₃ bei Konzentrationen c₀ > 6M gegeben, aber das Reaktionsgleichgewicht liegt auf Seiten der Edukte, im alumogermanatischen Ansatz hingegen erfolgt bei Konzentrationen c₀ > 4M die Bildung von basischem Sodalith als Folge des Konzentrationsgradienten zwischen BH₄⁻/OH⁻ zu Synthesebeginn und der gleichzeitig vorliegenden hohen Keimbildungsrate durch den sich rasch lösenden Ge-Beryllonit [146].

2.2. Probenbehandlung

Zur Untersuchung der synthetisierten Produkte werden Röntgenpulverdiffraktometrie, IR (MIR und FIR)- und Raman-Spektroskopie sowie Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse (REM/EDX) genutzt.

Weitere thermische Behandlungen erfolgen anschließend durch verschiedene Temperungsmethoden, so werden die Proben jeweils folgenden Verfahren unterzogen:

- Heiz-Messungen in der IR-Spektroskopie (NaCl-Pressling) und in der Pulverdiffraktometrie (Quarz-Kapillare)
- Temperung in der TG/DTA in Schutzgas (He)
- Temperung in der TG/DTA an trockener technischer Luft (80% N₂ 20% O₂, Linde AG)
- Temperung im Ofen an Luft

Die daraus gewonnenen Proben werden wiederum mit den schon genannten Methoden untersucht, auf die im nächsten Kapitel vertiefend eingegangen wird.

3. Untersuchungsmethoden

3.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

Zur Untersuchung der Phasenreinheit und der Bestimmung von Gitterparametern werden alle behandelten Proben mittels röntgenographischer Methoden untersucht. Zur Klärung des thermischen Verhaltens – dem Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit- werden z.T. zusätzlich Heiz-Messungen von ca. 100-600°C in Schritten von 24°C durchgeführt.

Die Präparation der Pulverproben erfolgt entsprechend dem jeweils verwendeten Diffraktometer der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH zum einen als Schlämmpreparat mit Aceton für die Messung am Bruker AXS D4-Diffraktometer und zum anderen im Quarzmarkröhrchen für die Heiz-Messungen am Bruker AXS D8- Diffraktometer. Tabelle 1 zeigt die jeweiligen Messbedingungen.

Tab.1 Messparameter der Röntgenanalysen

	AXS D4, Reflection	AXS D8, Reflection
Strahlung	CuK _{α1/2}	CuK _{α1/2}
Monochromator	Ni, 18μ	Göbelspiegel
Schrittgröße	0.02°	0.03°
Messzeit	6 s	15.55 s
Messbereich	5 – 85°2theta	5 - 59,99°2theta
Generator	40kV, 20mA	40kV, 20mA

Anhand des sog. Fingerprints, der für Sodalithe im Bereich zwischen 57-65 °2θ liegt [148], lassen sich auch schon direkt Unterschiede in Zusammensetzung oder Phasenreinheit ablesen, ebenso kann anhand des Verhältnisses der 110/211 - Reflexe auf Käfiginhalte, bzw. die Gewichtung der dort vorliegenden Atome tendenziell zurückgeschlossen werden.

Die abschließende Bearbeitung der Daten erfolgt mit dem Analyseprogramm Topas [149]. Dabei werden für die Verfeinerung des BH₄-Sodaliths die Werte aus dem Paper von Buhl et al. [31,146] genutzt. Weitere Sodalith-Phasen, welche sich hauptsächlich durch die Art der

Template unterscheiden, werden z.T. in Ermangelung geeigneter Datensätze ausgehend vom jeweils genannten Sodalith verfeinert. Sofern nicht anders vermerkt werden die Proben mit der D4-Anordnung vermessen.

Zwei (D4) bzw. sieben (D8) Chebychev Polynomial background - Parameter, allgemeine Parameter wie der Nullpunkt des Zählers, der Skalenfaktor und Hintergrundprofilparameter sowie die Gitterkonstanten nebst ggf. variablen Atompositionen und dazugehöriger Auslenkungsparameter werden gleichzeitig verfeinert. Bei den Messungen galt es hinsichtlich der hauptsächlichen Zielsetzung der Röntgenuntersuchungen - nämlich der Gitterkonstantenbestimmung bzw. der Abschätzung des Trends von Änderungen des Zellvolumens und im Phasenbestand – einen Kompromiss zwischen Messzeit und Güte des Datensatzes einzugehen. In der vorliegenden Arbeit soll bei der Auswertung der Röntgendaten auch eine Problematik einbezogen werden, die in vielen Untersuchungen hydrothermal synthetisierter Sodalithe bisher vernachlässigt wurde; bei nahezu allen hydrothermalen Sodalithsynthesen werden neben dem eingesetzten Templat (hier also dem NaBH_4) stets in geringer Menge auch Bestandteile und Kontaminationen der zur Synthese verwendeten wässrigen NaOH -Lösung eingelagert. Dabei handelt es sich um Wassermoleküle, $(\text{H}_3\text{O}_2)^-$ -Anionen und Carbonatgruppen [207]. Im Falle der hier durchgeführten Synthesen entstehen dadurch BH_4 -Sodalithe mit geringen Anteilen an den genannten ‚Verunreinigungen‘ in Teilen der Sodalithkäfige. Auch Anteile an $\text{B}(\text{OH})_4^-$, gebildet durch die Hydrolyse von NaBH_4 , sind hier zu berücksichtigen [31]. Insbesondere im Falle der aus Zeolith LSX hergestellten Verbindung aber auch den gallosilikatischen und alumogermanatischen Sodalithen bilden sich auch größere Probenanteile mit diesen Käfigbesetzungen im Sinne eines mehrphasigen Produktes heraus. Da das thermische Reaktionsverhalten des BH_4^- innerhalb der Sodalithkäfige äußerst empfindlich auf solche weiteren Gastkomponenten reagiert, insbesondere dann, wenn Wassermoleküle irgendwo im Kristalliat vorhanden sind, ist die Einbeziehung auch der als Verunreinigung der Syntheseprodukte vorliegenden Käfigbesetzungen in die Diskussion der thermischen Eigenschaften wichtig. Für die aus Zeolith LSX hergestellte Verbindung und für den gallosilikatischen und den alumogermanatischen BH_4^- -Sodalith, sowie für die thermischen Reaktionsprodukte aller hier betrachteten Sodalithe wurde daher mit der TOPAS-Software der heterogene Charakter dieser Proben weiter aufgeschlüsselt, in dem eine Verfeinerung weiterer Sodalithphasen (z.B. Anteile von basischem Carbonat-Sodalith (bCS)) neben der BH_4 -haltigen Hauptphase durchgeführt wurde. Wegen des bereits erwähnten Kompromisses zwischen Messzeit und Güte der Röntgendaten liegen dabei die Restwerte stets um ~15% ($R_{\text{wp}} = 0.15$), der Trend im Syntheseverhalten und die Rolle des heterogenen Phasengemisches bei der thermischen Zersetzung des BH_4^- können aber durch diese Beschreibungsweise recht gut erkannt und diskutiert werden.

3.2. Spektroskopie

3.2.1. Infrarot-Spektroskopie

Alle Spektren der vorliegenden Arbeit wurden mit einem IFS 66v/S FTIR-Spektrometer der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH aufgenommen. Für die Messungen im MIR-Bereich ($370\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$) wurden die Proben mit KBr zu Tabletten mit 13 mm Durchmesser verpreßt (1 mg Probe auf 200 mg getrocknetes KBr). Die Darstellung der Spektren erfolgt immer in Absorptionseinheiten (A.E.) entsprechend einer Berechnung $A.E. = \lg I/I_0$, wobei I bzw. I_0 die gemessenen transmittierten Intensitäten durch die Probe eingebettet in KBr, bzw. allein KBr darstellt. Die Intensitätsspektren wurden mit einer jeweiligen Scandauer von 1 Sekunde und 32 Scans aufgenommen. Ein ausgewählter Teil der Proben wurde im Rahmen der Heiz-IR-Untersuchungen zur Vermeidung von K^+ - Na^+ -Austauscheffekten bei höheren Temperaturen als NaCl-Pressling präpariert (1 mg Probe/100 mg NaCl) [150]. Die Messungen wurden wie schon oben beschrieben durchgeführt, jedoch wurde hier bei einer Scanzzeit von einer Sekunde über 50 Scans gemittelt. Das Aufheizen erfolgte im ersten Schritt auf 300°C mit anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur und erst im zweiten Schritt auf 600°C mit folgender Abkühlung, so dass ein Nachweis der Reaktionszwischenprodukte möglich wurde. Die höchste erreichbare Temperatur betrug gerätebedingt 600°C . Die Messungen im F-IR Bereich erfolgen ebenfalls wie oben beschrieben, allerdings unter Verwendung von PE-Presslingen (2 mg Probe auf 48 mg PE). Der Messbereich liegt bei $20\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ bei einer Scanzahl von 32 mit je einer Sekunde Messzeit.

Die im Folgenden aufgeführten Literaturdaten werden später genutzt um Informationen zur strukturellen Beschaffenheit der Proben bzw. deren Veränderungen bei Temperaturanstieg und insbesondere zur Art der eingelagerten Template und deren Folgereaktionen bei ansteigender Temperatur und anschließender Abkühlung zu erhalten.

Die IR-Moden können in zwei Kategorien unterschieden werden, zum einen in interne Schwingungen der XO_4 - Tetraeder im Bereich $300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ [9,2,8,12] und zum anderen in externe Schwingungen (liberations, translations) im Bereich $50\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ [151,152].

Die Banden im Bereich zwischen 400 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} („Fingerprint-Bereich“) entsprechen in alumosilikatischen Zeolithen und Sodalithen nach Flanigan [152] den Schwingungstypen :

420 – 500 cm^{-1}	TOT - Deformationsschwingungen
620 – 720 cm^{-1}	symmetrische TOT – Streckschwingung
950 – 1250 cm^{-1}	asymmetrische TOT – Streckschwingung

und Veränderungen in diesem Bereich erlauben z.B. Rückschlüsse auf Kationentauscheffekte, die thermische Austreibung eingelagerter Verbindungen und das thermische Expansionsverhalten. Bei den alumosilikatischen Sodalithen werden die hier vorliegenden drei symmetrischen TOT-Streckschwingungen noch in das Triplet ν_1 ($\sim 670 \text{ cm}^{-1}$), ν_2 ($\sim 710 \text{ cm}^{-1}$) und ν_3 ($\sim 730 \text{ cm}^{-1}$) unterteilt [153].

In späteren Arbeiten wurden diese Zuordnungen der Sodalithbanden noch weiter systematisiert und ausgedeutet [151,152,154-157]:

300-500 cm^{-1} : T-O-Deformationsschwingungen, eine Mode um 450 cm^{-1} ist ebenfalls in allen polymeren Silika vorhanden - transversale Schwingung der O^{2-} - Atome in der das Silicium halbierenden Ebene [155], primär Si-O-Deformation [156]

650-850 cm^{-1} : T-O Streckschwingungen, primär Al-O- Streckung [154]

900-1100 cm^{-1} : Si-O Streckschwingungen, asymmetrisch [154,156]

Auch polymere Silika haben zwei Banden in diesem Bereich, polymere AlO_4 -Tetraeder hingegen keine Lagen über 900 cm^{-1}

Weiterhin lassen sich für das Sodalithgerüst entsprechend der Raumgruppe $P\bar{4}3n$, T_d^4 – Symmetrie [26] nach Faktorgruppen-Analyse insgesamt 108 zero-wavevector modes, bzw. 105 optische Modi der Symmetriespezies $3A_1 + 5A_2 + 8E + 13T_1 + 14T_2$ der Faktorgruppe T_d und drei akustischen Moden (u.a. eine der T_2 -Moden [vgl.[157]) berechnen. Hierbei sind allein die $14T_2$ Moden IR- aber auch Raman-aktiv (starke dipolare Schwingungen der Baueinheiten), jedoch ist nur eine geringe Anzahl von Banden, aufgrund ihrer nicht hinreichenden Intensität oder durch Überlappungen der Banden experimentell nachweisbar. Nach neuen computergestützten Modellierungen erscheint jedoch eine definitive Zuordnung einer Mode zu einem bestimmten TO_4 -Typ kaum möglich [157-160]. Lediglich Tendenzen, z.B. dass im Bereich über 900 cm^{-1} eher SiO_4 -Beiträge und im Bereich 600-800 cm^{-1} eher AlO_4 -Beiträge zu erwarten sind, lassen sich erkennen [160]. In diesem Fall wird folgendermaßen unterschieden [160,157]:

- $> 900 \text{ cm}^{-1}$: großräumige Bewegungen aneinandergrenzender TO_4 -Tetraeder, welche in Antiphase gekoppelt über die T-O-T-Brücken schwingen und wo die Bewegung des Sauerstoffs daher ungefähr parallel zu der die T-Atome verbindenden Richtung ist. Streckschwingungen der 4er-Ringe (S4R) und 6er-Ringe (S6R) der Struktur
- 600-800 cm^{-1} : die dazugehörige in-Phasen-Schwingung, in der der Sauerstoff der T-O-T-Brücke nahezu senkrecht schwingt, Deformationsschwingung in der Ebene der S4R
- 100-400 cm^{-1} lokale Modi durch langreichweitige sinusoidale Bewegungen der S4R

Wählt man die SBU-Betrachtungsweise, so können die intensivsten T_2 -Moden - ein Doublett berechnet bei $990/967\text{ cm}^{-1}$ und eine weitere Bande bei 461 cm^{-1} - hauptsächlich den 4er-Ringen zugeordnet werden [157,160]. Diese Aufspaltung wird verursacht durch die Anwesenheit zweier T-Atome mit verschiedener Masse, was zu verschiedenen Kraftkonstanten innerhalb der betroffenen S4R-Ketten führt (höherer Teil Al-verkettet/unterer Teil Si-verkettet) [160]. Das charakteristische Triplett im Bereich $600-800\text{ cm}^{-1}$ wird hauptsächlich den S6R-Deformations-Moden zugeschrieben [160,157]. Lediglich bei $\nu_3 = 750\text{ cm}^{-1}$ überwiegt der Anteil der 4er-Ring Symmetrie, daher resultiert die starke Abhängigkeit dieser Bande vom Grad der Planarität des 4er-Rings, was die allgemeine Abnahme dieser Bande bei abnehmendem tilt-Winkel verursacht.

Die Substitution von Al durch Ga bzw. von Si durch Ge führt in den Spektren zu einer Entartung dieser drei symmetrischen Streckschwingungen. Dies ist u.a. die Folge der sich nun ändernden Ge-O (173pm) und Al-O (174pm) [146,161] bzw. Ga-O (183pm) und Si-O (161pm)-Bindungsabstände [162] in den TO_4 -Tetraedern (vgl. Al-O (174pm)- Si-O (163pm) in der alumosilikatischen Verbindung [31]) und der größeren Massen von Ga/Ge. Somit kommt es zu einer Verschiebung der Struktur-Absorptionsbanden zu kleineren Wellenzahlen, entsprechend nun größerer Gitterkonstanten [48, 161, 163]. Ebenfalls betroffen ist natürlich das Doublett im Bereich 1000cm^{-1} , wo die Aufspaltung entweder stärker (Ga-Si) oder schwächer (Al-Ge) ausfällt. Die Zuordnung der Banden nach Flanigan et al. [152] gelten aber prinzipiell auch für diese substituierten Sodalithe [163], da diese ja die gleichen Strukturdaten, Raumgruppe $P43n$, T_d^4 -Symmetrie, besitzen.

Die Interpretation der IR-Spektren der hier erwarteten thermischen Zersetzungsprodukte des Sodaliths - Tief-Carnegieit und Nephelin - erfolgt ebenfalls anhand der bekannten Zuordnungen für Gerüstsilikate, Zeolithe und SiO_2 -Polymorphe zunächst für das alumosilikatische System [68]. Dabei besitzen beide Minerale drei intensive Gruppen von Schwingungsbanden bei 470cm^{-1} („rocking-modes“, Schaukelschwingungen), 690cm^{-1} (Deformationsmodi) und 1100cm^{-1} (Streckschwingungen), welche den internen Vibrationen der T-O-T-Brücke zugerechnet werden [68,164]. Für den Tief-Carnegieit werden gut separierte Schwingungen bei $442\text{ cm}^{-1}/472\text{ cm}^{-1}/493\text{ cm}^{-1}$, bei $652\text{ cm}^{-1}/693\text{ cm}^{-1}$ und bei $992\text{ cm}^{-1}/1084\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Im Nephelin nimmt die Intensität der Banden bei $\sim 478\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 714\text{ cm}^{-1}$ soweit zu, dass die $442\text{ cm}^{-1}/493\text{ cm}^{-1}$ und 652 cm^{-1} -Schultern nicht mehr separat beobachtet werden können. Es treten dafür neue Signale bei 515 cm^{-1} und 550 cm^{-1} auf. Schwingungen im Bereich $550-650\text{ cm}^{-1}$ deuten allgemein auf Veränderungen der Ring-Stöchiometrie und Symmetrie, d.h. jeweils auf nicht ganz reguläre, niedriger symmetrische Ringe hin (Pseudogitterschwingungen der S6R) [68], wobei die $3Si3Al$ -Ringe im stöchiometrischen Tief-Carnegieit in diesem Fall eine ovale Deformation aufweisen, während

im stöchiometrischen Nephelin eher ovale und ditrigonale Deformationen auftreten [68]. In den nicht-stöchiometrischen Phasen sind diese Banden aufgrund von Si-O-Si-Bindungen zu verbreitert, um beobachtet werden zu können. Die Streckschwingungen des Nephelins liegen bei 993 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} und 1109 cm^{-1} [164].

Anhand des FIR-Spektrums lassen sich die Art der eingelagerten Kationen und Anionen und deren, aufgrund der dichten Packung in der EZ des Sodaliths, z.T. stark miteinander gekoppelte Modi beobachten. Alle Modi werden beeinflusst vom Si/Al-Verhältnis des Gitters, bzw. der daraus resultierenden Ladung/Besetzung des Gitters, vom Strukturtyp und von der Art und Position der beteiligten Ionen. Während die Frequenzlage der Kationen dabei weitgehend unabhängig ist von der Art der eingelagerten Anionen, so ist doch die Frequenzlage und der Kopplungsgrad der Schwingungen der Anionen abhängig vom eingelagerten Kation (Art, Masse, Radius) [165-167]. So führt z.B. die Zunahme der Elementarzellengröße bei Einlagerung größerer Kationen zu einer Zunahme des Abstandes zwischen den Anionen benachbarter Zellen, was zu einer Abnahme in der Aufspaltung der korrelierten Anionen-Moden führt [165].

Das in der vorliegenden Arbeit betrachtete Templat-Kation ist ausschließlich Natrium, dessen erwartete Banden typischerweise bei 200 cm^{-1} (E-Type, Bewegung des Kations parallel zur Ebene des S6R, nicht sonderlich anionensensitiv) und im Bereich $100\text{-}115\text{ cm}^{-1}$ (A_1 , gekoppelte Schwingung, Bewegung des Kations senkrecht zur Ebene des S6R- in Richtung des Anions im Käfigzentrum = Na-X Streckmode) liegen [165,166,168]. Letztere Bande ist deutlich anionensensitiv, d.h. in der Reihe NaX-SOD mit $X = \text{MnO}_4^-$, ClO_4^- , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- nehmen die vorgefundenen Frequenzen nach von 115 cm^{-1} über 112 cm^{-1} , 111 cm^{-1} , 108 cm^{-1} , 106 cm^{-1} zu 105 cm^{-1} ab [165-167]. Diese Aufspaltung in zwei Banden ist ein deutlicher Hinweis auf stark gekoppelte Moden.

Für die hier betrachteten BH_4^- -Anionen, sowie für die Na-Kationen liegen noch keine weiteren Daten in einem BH_4^- -Sodalith vor, dennoch können Rückschlüsse aus bereits untersuchten Systemen gezogen werden. Der Spektralbereich, in der die Anionen-Schwingungen (z.B. für ClO_4^- oder MnO_4^- -Sodalith) beobachtet werden können, liegt hier stets im Bereich unter 200 cm^{-1} [165-168]. Sowohl die halogenidhaltigen Sodalithe (Cl^- , Br^- , I^- -SOD), als auch die ClO_4^- - und MnO_4^- -haltigen Sodalithe weisen jeweils zwei den Anionen zugeordnete Banden auf, eine bei höheren Frequenzlagen : $192\text{-}143\text{ cm}^{-1}$ und eine bei tieferen Frequenzen : $97\text{-}52\text{ cm}^{-1}$, was eigentlich für die Einordnung in die Raumgruppe in P43m spräche (in P43n wäre nur eine Mode erwartet) [166]. Als Folge dieser Einordnung müssten dann aber auch 3 Kationenmodi auftreten, was nur erklärt werden kann, wenn bei 200 cm^{-1} zwei ineinander geschachtelte Modi vorliegen würden, welches als Erklärung für die breite Bande dienen könnte. Es lässt sich jedoch in verschiedenen Spektren, z.B. im NaBr-,

NaI- oder auch NaClO₄- Sodalith sogar noch eine dritte zusätzliche Anionenschwingung beobachten. Diese Struktur der Anionenschwingungen resultiert u.U. aus der Oszillatorstärke entsprechend einer großen longitudinalen-transversalen Aufspaltung. Es erfolgt eine Aufhebung der dreifachen Entartung der IR-aktiven Modi resp. eine Erniedrigung der Symmetrie des Gitters. Daher können die optischen Moden hier in zwei Komponenten gesplittet werden (LO-TO-Splitting, longitudinal-optisch/transversal-optisch), allerdings nur bei Normalschwingungen in denen die Änderung des transition dipole -Moments nicht gleich null ist (IR-aktive fundamentals) [166,167]. Die Aufspaltung wäre also umso größer, je stärker ionisch die betrachtete Bindung ist (zB. NaBr {163 cm⁻¹ -135 cm⁻¹} > NaClO₄ {145 cm⁻¹-130 cm⁻¹} > NaI {143 cm⁻¹-133 cm⁻¹}). Die auch im MnO₄⁻ - Sodalith erwartete Aufspaltung lässt sich jedoch nicht beobachten [169]. Auch in einer Spurenelementanalyse einer RbI-Matrix wurden im FIR-Bereich für BH₄⁻ bei 10K nur Schwingungen bei ca. 162/167cm⁻¹ gefunden [179]. Eine alternative Ursache für die zusätzlichen Anionenschwingungen wären schwache Freiheitsbewegungen (liberational motions) des betroffenen Anions, was aber wieder nur in der Raumgruppe P43m zu beobachten wäre.

Verbreiterte Banden sind im FIR-Bereich ein Hinweis auf eine reduzierte Besetzung mit Kationen/Anionen im Käfig [166], aber auch das Vorhandensein von Wassermolekülen führt zu einer Verbreiterung: im Hydrosodalith liegt eine Bande bei 128 cm⁻¹ [170, 145] vor; im Na(H₃O₂)⁻ -Sodalith können lediglich verbreiterte Kationenbanden bei 195/112 cm⁻¹ erkannt werden, während in der dehydrierten Form als OH-SOD diese dann bei 208/108 cm⁻¹ zu finden sind, mit zugehörigen OH⁻ -Anionenmodi bei 170 cm⁻¹ und 140 cm⁻¹ (das SOD-Gitter ist dabei kollabiert, die Kationen geraten näher ans Gerüst, weg vom Anion im Na₄-Tetraeder, die Anionen sind nicht mehr im Käfigzentrum lokalisiert).

Das Sodalith-Gerüst weist im FIR lediglich eine typische T₂ – Schwingung bei 296 cm⁻¹ auf, welche allerdings damit im Bereich 100-400 cm⁻¹ als lokaler Modus der langreichweitigen sinusoidalen Bewegungen der S4R [157,166] erfasst wird.

3.2.2. Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren der vorliegenden Arbeit wurden mit dem konfokalen Ramanmikroskop CRM200 der Firma WITec, ausgestattet mit Nd-YAG Laser (532 nm) und Mikroskopobjektiv, bei einer Messzeit von 120 Sekunden je Probe am Institut für Biophysik in Hannover aufgenommen.

Die Ramanspektroskopie liefert oft die IR-Daten ergänzende Informationen, so können aus Raman-Daten von Zeolithen z.B. Informationen über die Größe des T-O-T-Verbindungswinkels (entsprechend den IR-Messungen nehmen die Frequenzen der Gitterschwingungen mit zunehmender Größe der Elementarzelle allgemein ab [156]) oder die Si-Al-Verteilung im Gitter (SOD [160], LTA [154], FAU [171,172]) gewonnen werden. Auch sind bestimmte Ramanbanden charakteristisch für bestimmte Ringstrukturen in Zeolithen, z.B. der isolierte 5er-Ring der Pentasilen [173] oder Doppel-Ring-Moden [159].

Für das Sodalithgitter sind nach Creighton et al [160] die $3A_1 + 8E + 14T_2$ -Moden ramanaktiv, mit Anionen/Kationen im Gitter kommen noch 7 weitere Moden über $4A_1 + 10E + 18T_2$ [151] hinzu. Dabei lässt sich jedoch ein Großteil dieser theoretisch berechneten Schwingungen im gemessenen Spektrum wegen zu geringer Auflösung resp. zu geringen Intensitäten oder Überlappungen nicht auffinden.

Auch hier gelten natürlich dieselben Unterteilungen wie im IR-Bereich, was die Zuteilungen der Baueinheiten/ TO_4 angeht. Hinzu kommen allerdings weitere Informationen :

Betrachtet man die Sodalithstruktur als eine Verknüpfung von 4er- und 6er-Ringen, dann ergibt sich für die im Raman-Spektrum am besten zuzuordnenden Banden der A_1 -Symmetrie in dem alle SiO_4 -Tetraeder der Ringe in Phase mit gleichen Amplituden schwingen und dies entweder in Phase, oder in Anti-Phase mit den AlO_4 -Tetraedern tun [151,160], folgendes Bild :

- 989 cm^{-1} : Schwingung in der symmetrischen Stretch-Koordinate S_1 der Si-Tetraeder in Antiphase mit S_1 der AlO_4 -Tetraeder, anders ausgedrückt eine 4er-Ring Streckschwingung mit einer Bewegung der Sauerstoffatome tangential zum 4er-Ring. Die Polarisierbarkeitsänderungen der zwei unterschiedlichen Tetraeder sind dabei nicht gleich, wenn also nur SiO_4 -Tetraeder in der Struktur vorliegen dann heben sich + und – der benachbarten Tetraeder auf. Im Sodalith liegen hingegen entsprechend der Löwenstein Regel alternierende Al- SiO_4 -Tetraeder vor, so daß die Al-Si-Verteilung anhand der Intensität nachzuverfolgen wäre [160]
- 471 cm^{-1} : die dazugehörige Schwingung in der die AlO_4 – und SiO_4 –Tetraeder in Phase schwingen, mit einer Bewegung der Sauerstoffatome radial zum 4er-Ring
Nach [156] repräsentiert diese Mode eine Bewegung der Sauerstoff-Atome in der Ebene welche den T-O-T-Winkel halbiert, d.h. ν_s [174,175]. Dieses Band ist zudem abhängig von der Größe des Al-Si-Rings in Zeolithen z.B. bei 4er-Ringen oder 5er-Ringen [176]. Nach [159] erfolgt ebenfalls die Zuordnung zum 4er-Ring $Si_2Al_2O_4$. Die Frequenz dieser Bande nimmt ab, wenn der durchschnittliche T-O-T-Winkel zunimmt [154-156].
,S4R breathing modes' [157]

- 235 cm^{-1} : die Sauerstoffatome bewegen sich orthogonal zu ihren anderen A_1 -Auslenkungen, als nicht ebene 4er-Ring-Deformationsschwingung der Sauerstoffatome (out of plane bending mode) [160]

Die zwei intensivsten Raman-Signale bei $\sim 500/1000\text{ cm}^{-1}$ weisen als A_1 Modi der asymmetrischen bzw. symmetrischen Schwingung der T-O-T-Verbindung zwischen den Tetraedern mit zunehmendem T-O-T-Winkel einen zunehmenden Abstand auf [160,156]. Dabei erhält die höhere A_1 -Mode zunehmend einen hauptsächlich T-O-T-Streckanteil, die untere T-O-T-Mode einen zunehmenden Deformations-Anteil. Die E-Modi sind aufgrund ihrer geringen Intensität im Spektrum kaum zu finden bzw. zuzuordnen. Lediglich die Bande bei 606 cm^{-1} (S4R-Deformation) ist im Spektrum zu finden. Die T_2 -Modi im Sodalithgerüst sind Raman- und IR aktiv und können in LO- und TO-Komponenten aufspalten, was sich theoretisch nur im Ramanspektrum bemerkbar macht, da im IR-Spektrum lediglich die transversal optischen Moden aktiv sind (in der Praxis sind auch hier LO-Anteile zu finden). Diese Aufspaltung ist am größten bei stark dipolaktiven Moden, also denjenigen mit der stärksten Intensität im IR-Spektrum, welches in diesem Falle die T_2 -Moden im Bereich um 1000 cm^{-1} sind [160,151]. Die zugehörigen LO-Banden finden sich dann nur im Ramanspektrum bei Werten über 1000 cm^{-1} [151] (abhängig von der Morphologie bei 1057 cm^{-1} noch eine E-Mode [160]). In Sodalithen liegt der Abstand bei $\sim 70\text{ cm}^{-1}$. Die ebenfalls vorhandene LO-TO-Aufspaltung der anderen T_2 -Moden (z.B. bei 730 cm^{-1} , 292 cm^{-1} [160]) ist aufgrund geringer Intensitäten schwer zu beobachten. Abbildung 5 zeigt ein typisches Raman-Spektrum für einen NaCl-Sodalith. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben zeigen insbesondere nach der Behandlung bei höheren Temperaturen jedoch größtenteils starke Absorptionseffekte (verursacht durch die entstehenden Borate), so daß nur wenige auswertbare Daten vorliegen.

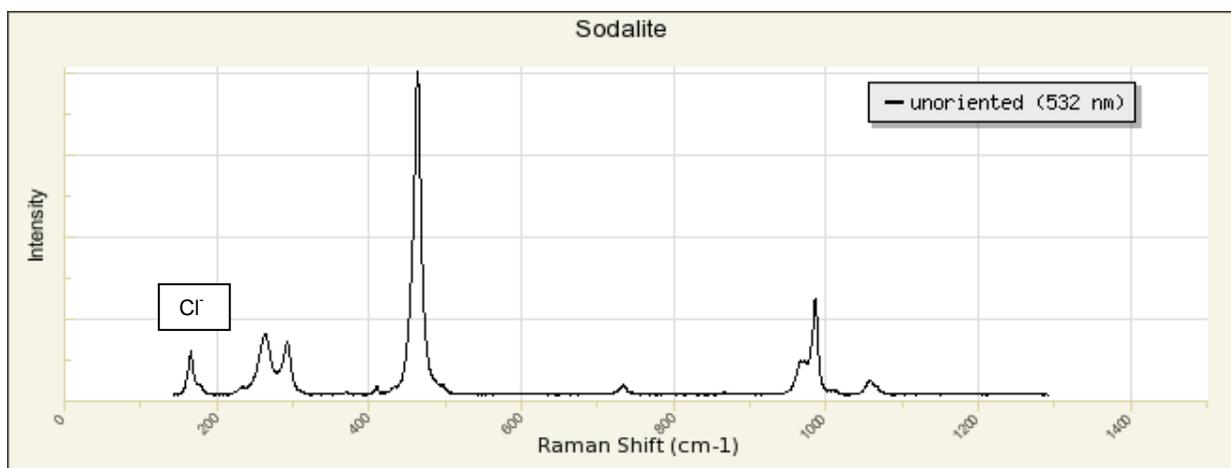


Abb. 5 Raman-Spektrum eines NaCl-Sodaliths [177]

3.2.3. Spektroskopie der Template

In dieser Arbeit kommen als mögliche reaktionsbedingte Template der Sodalithkäfige neben NaBH_4 die z.T. schon in Abschnitt 1.2. genannten Verbindungen wie B(OH)_4^- , H_3BO_3 , $(\text{H}_3\text{BOH})^-$, BO(OH)_2^- oder BO_2^- etc. in Frage. Alle diese Borverbindungen können in den Spektren einen mehr oder weniger starken Isotopeneffekt zeigen, wobei die ^{11}B -Schwingungen prinzipiell bei niedrigeren Wellenzahlen zu finden sind, als die Schwingungen des ^{10}B [110]. Die natürliche Verteilungsrate der Borisotope ^{10}B und ^{11}B ist 20:80 [92] und liegt auch im in dieser Arbeit verwendeten NaBH_4 vor.

Die Anionen des vierfach koordinierten Bors B(4)X , d.h. hier also BH_4^- oder auch B(OH)_4^- , besitzen idealerweise die Tetraeder-Symmetrie T_d . Diese ergibt nach einer Faktorgruppenzerlegung als interne Schwingungstypen : ν_1 (A_1 sym. Streckschwingung), ν_2 (E sym. Deformationsschwingung), ν_3 (F_2 asym. Streckschwingung), ν_4 (F_2 asym. Deformationsschwingung), welche alle ramanaktiv sind [153]. Nur die F_2 -Schwingungen sind IR-aktiv [153]. Daneben sind auch Obertonschwingungen und Kombinationen von verschiedenen Niveaus möglich. Der Isotopeneffekt $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ führt in dieser Symmetriegruppe zu einer Verschiebung der ν_3 - und ν_4 -Frequenzen. Für NaBH_4 ergibt sich das in Tabelle 2 zusammengefasste Bild.

Tab.2 IR-Schwingungen des NaBH_4 in verschiedenen Matrizen

^{11}B (^{10}B)	ν_1/A_1	ν_2/E	ν_3/F_2	ν_4/F_2	$2\nu_4/A_1$	$2\nu_4/F_2$	$\nu_2 + \nu_4/F_2$	$2\nu_2/A_1$
In Rbl [178]/80K	2274 (2282)	1224 (1224)	2250 (2262)	1103 (1111)	2151 (2159)	2231 (2238)	2336 (2346)	2449
In KBr [179]/80K	2315 (2325)	1255	2296	1130 (1138)	2198 (2196)	2231 (2244)	2392	
In $\text{NH}_3(l)$ /[180]- 50°C	2264 (2270)	1210 (1208)	2244 (2250)	1080 (1093)	2146 (2161)		Lösungs- mittel	2398 (2405)
KBr /fcc 25°[181]			2295	1128		2229	2391	
	Raman	Raman	IR+Raman	IR+Raman	Raman	IR+Raman	IR+Raman	Raman

() Daten für ^{10}B , alle Angaben in $[\text{cm}^{-1}]$

Für die F_2 -Schwingungen sind die Raman und IR-Frequenzen an derselben Position, lediglich die Intensitäten unterscheiden sich gelegentlich aufgrund von unterschiedlichen Fermi-Resonanzen (interlevel couplings [179]). Auch die anormal hohe Intensität des $2\nu_4$ -Obertons liegt darin begründet [179,92]. Die prinzipielle Frequenz der Banden ist allgemein stark abhängig von der umgebenden Matrix, bzw. dem Koordinationsfeld welches diese vorgibt [178]. Die hier angegebenen Daten gelten dabei für eine exakte T_d -Symmetrie des BH_4^- . Bei nicht orientierten BH_4^- -Gruppen bzw. nicht voller T_d -Symmetrie z.B. in bcc-Umgebung [180] ist eine Linienverbreiterung (nebst Verschiebung der ν_4 -Position zu

höheren Wellenzahlen (1120 cm^{-1} nach 1070 cm^{-1}) und letztlich eine Aufspaltung der dreifach entarteten ν_3 und ν_4 –Banden zu erwarten [92].

Für NaB(OH)_4 als Hydrolyseendprodukt des NaBH_4 [102,182] finden sich die in Tabelle 3 angegebenen Daten.

Tab.3 IR-Schwingungen der B(OH)_4^- -Gruppe

^{nat} B	$\nu_1/A_1 \nu_s$	$\nu_2/E \bar{\delta}_s$	$\nu_3/F_2 \nu_{as}$	$\nu_4/F_2 \bar{\delta}_{as}$	ρ_{BOH}	$\bar{\delta}_{\text{BOH}}$	ν_{OH}
[182] in aq	754 (10)	379 (1)	947 (4)	533 (1)			
[102] in aq	740	Erwartet ~300	935	erwartet ~500	685	1090- 1094 1185- 1193 1287-1297	3250 3345 3385 3635
[183] kristallin	746,752		895,940,975	507,527, 534,565			
In SOD [184,150, 161]							3640 3650 zu 3620 bei +T
	Raman (IR)	Raman	IR+Raman	IR+Raman	IR	IR	IR

() Intensitäten; Alle Angaben in [cm^{-1}]; Borisotope in natürlicher Verteilung

Goubeau und Kallfass [102] konnten beide BO-Valenzschwingungen, ν_3 und die eigentlich nicht IR-aktive ν_1 -Schwingung beobachten. Auch Kessler & Lehmann [183] konnten ebenfalls eine Aufspaltungen der IR-aktiven Schwingungen nachweisen, wonach auf eine Verringerung der Tetraeder-Symmetrie als Folge der abgewinkelten OH-Gruppen geschlossen werden kann. Dies hat zusätzlich eine Aufspaltung der OH-Schwingungen zur Folge, so daß derer vier ν_{OH} hier zugeordnet werden können. Aufgrund zahlreicher Überlagerungseffekte ist es nicht möglich den Isotopeneffekt genauer aufzuschlüsseln [183].

Als Zwischenprodukt der Hydrolyse konnte in IR-Spektren lediglich $(\text{BH}_3\text{OH})^-$ nachgewiesen werden [102], woraus sich die Daten in Tabelle 4 ergeben. Es besitzt die Symmetrie C_{3v} , welche als Untergruppe von T_d die ν_3 und $\nu_4 - F_2$ - Schwingungen in A_1+E spaltet. Alle Schwingungen sind hier IR- und Raman-aktiv.

Tab.4 IR-Schwingungen der BH_3OH^- -Gruppe

^{nat} B	ρ	ν_{OX}	$\bar{\delta}_{as} \text{BH}_3$	$\bar{\delta}_s \text{BH}_3$	$\bar{\delta}_{\text{BOH}}$	$\nu_s \text{BH}_3$	$\nu_{as} \text{BH}_3$	ν_{OH}
[102] in aq	862	937 st	1125sst	1170	1307st	2250st	2375	3520

Alle Angaben in [cm^{-1}]; Borisotope in natürlicher Verteilung, st: stark – sst: sehr stark

Bei thermischer Zersetzung dismutiert das $(\text{BH}_3\text{OH})^-$ zu $\text{NaBO}_2 + \text{NaBH}_4$ [102].

Dreifach koordiniertes Bor B(3)X liegt im möglichen Reaktionszwischenprodukt BO(OH)_2^- vor und ist als diskrete Gruppe in Harnstoff-Matrix [185] oder in der Verbindung $\text{Cu}_2[\text{BO(OH)}_2](\text{OH})_3$ [186] nachgewiesen. Auch im trimeren Metaborat $(\text{BO}_2^-)_3$ [110,187] bzw. $(\text{HOB O})_3$ [111,188] liegt B(3)X vor. Die maximale Symmetrie dieser planaren Moleküle ist D_{3h}

mit vier Normalschwingungen ν_1 (A_1 : Raman), ν_2 (A_2 : IR) und ν_3 neben ν_4 (E : IR+Raman) [153]. Das cyclische Trimer liegt in reiner Form jedoch als Metaborsäure mit Schichtstruktur vor, für welche sich die site-symmetrie C_{2v} ergibt [111]. Dieses sollte jedoch in einer (Sodalith-) Matrix nicht möglich sein, so daß hier eher die Ergebnisse von Hisatsune [110] (aus der Oxidation von BH_4^- , bzw. Dehydratation von $B(OH)_4^-$) gemessen in einer Alkalihalid-Matrix übertragbar sein dürften. Der Isotopeneffekt bedingt auch in diesem Fall eine geringfügig auftretende Reduzierung der Symmetrie auf C_{2v} [110], so daß nun alle Schwingungen IR-aktiv werden, wobei die Intensitäten der dadurch hauptsächlich betroffenen ν_1 -Banden gering bleiben. Die Zuordnung der Schwingungen erfolgt daher weiter nach der Gruppe D_{3h} . Tabelle 5 zeigt die zugehörigen Datensätze während in Abbildung 6a) und b) die graphische Darstellung der Spektren erfolgt.

Tab. 5 IR-Schwingungen des trimeren Metaborates

^{nat} B	A ₁ '	A ₂ '	E'	A ₂ ''	E''	H-O-Kette D _{2h}	overtones
(HOBO) ₃ [111] In KBr	595w 1239s	478 w,sh 1473m	462m 939m 956w (2ν ₉) 1342vs 1360vs 1397vs,b	745s,b	650w	833s,b 1099 m 1147s 1196m 3185s 3257s 3356s	1132m 1289w
(BO ₂) ₃ [110] In KBr	1200w	700w	473w 947w (2ν ₉) 950m 1225vs 1249s 1405vs	387m 736s 773w (2ν ₁₂)	717m		765 w ν ₉₊₁₄ 1166w ν ₄₊₉ 1440s ν ₇₊₁₀ 1480w ν ₇₊₁₀ 1510w ν ₇₊₁₄ 1544w ν ₃₊₈ 1718w ν ₇₊₉ 1798w ν ₇₊₁₀₊₁₂ 1906w ν ₄₊₇ 2015w ν ₃₊₆ 2250w ν ₂₊₆
	Raman*	Inaktiv *	IR+Raman	IR	Raman*	IR	

*IR-aktiv in C_{2v}, Alle Angaben in [cm⁻¹], Borisotope in natürlicher Verteilung
Intensitäten : w: weak, m: middle, s: strong, vs :very strong, sh: shoulder, b: broad

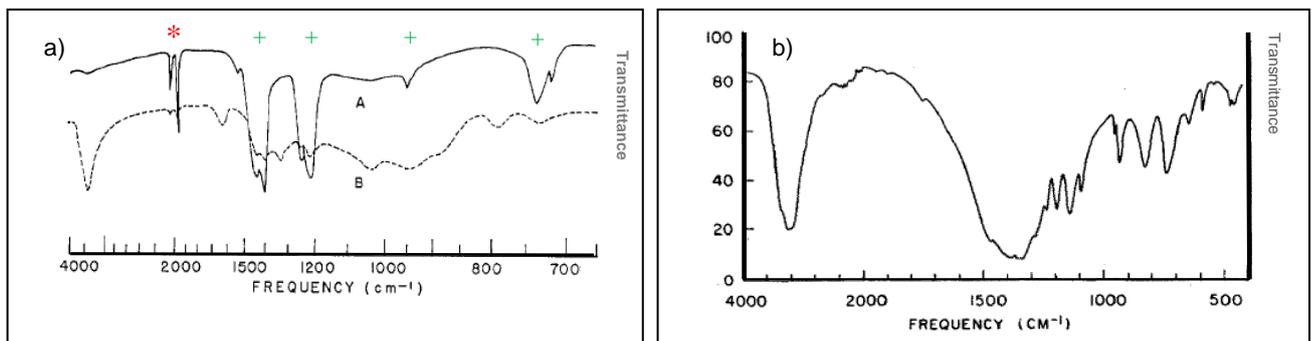


Abb. 6 a) Spektrum verschiedener Metaborat-Ionen in KBr-Matrix bei Raumtemperatur [110]

A : Ausgangsspektrum, B : nach mörsern, Polymere ; BO₂⁻ : * , (BO₂)₃ : +

b) Spektrum der orthorhombischen Metaborsäure (HOBO)₃ [111]

Neben den Grundschwingungen können noch Schwingungen der H-O-Ketten (Kopplung der Moleküle über H-Brücken auch über längere Distanzen) und verschiedene Obertonschwingungen unterschieden werden. Eine Änderung der Matrix, insbesondere der Kationen, verändert auch hier die Lage und Intensität von Schwingungen [110]. Die Verbindung zeigt eine starke Fluoreszenz im Ramanspektrum [111].

In der Borsäure $B(OH)_3$ ist das Gitter aus symmetrischen Schichten von über H-Brücken verbundenen, fast planaren $B(OH)_3$ -Molekülen aufgebaut, welche durch van-der-Waals-Kräfte verknüpft sind. Daraus resultiert die Symmetriegruppe C_{6h} für die Schichtstruktur, wohingegen die site-symmetry des einzelnen Borsäuremoleküls, für welche die Daten in Tabelle 6 hier gegeben sind, C_{3h} (Untergruppe von D_{3h}) ist [189, 190, 191].

Tab.6 IR-Schwingungen der Borsäure

^{nat} B		* v_3	* v_4		* v_5		δ_{BOH}	* v_9	* v_6		* v_7	v_2/v_{OH}
[189]		540 s	648 s		824 s	882		1197 s	1450 s,br	2008 2042 2105 2280 2505	3200 s,br	
[190]	418	544 s	639 s	671	~800 (690-870)	882		1183s 1117sh 1220sh	1428 vs	1985 2025 2080 2240 2330 2475	3150 s,br	
[153]		545 (v_4)	648- 668 (v_2)						1428- 1490 (v_3)			
[190] Raman		500				880 v_1	1060	1140	1430		3180	3250

*Servoss & Clark [190], Alle Angaben in $[cm^{-1}]$; Borisotope in natürlicher Verteilung
Intensitäten : s: Strong, vs: very strong, sh:shoulder, br: broad

Das Molekül $BO(OH)_2^-$, als ebenfalls mögliches Reaktionszwischenprodukt mit $B(3)X$ -Koordination, besitzt nach Qi et al [185] in einer Harnstoffmatrix die Symmetrie m , woraus die Punktgruppe C_s abgeleitet werden kann [153]. Daraus folgt eine Raman- und IR-Aktivität aller Banden und im Vergleich zu D_{3h} eine Aufspaltung der zweifach degenerierten v_3 und v_4 -Schwingungen ([153] $\sim 1400/700cm^{-1}$). Allerdings liegt hier keine Literatur vor, in der eine genauere Zuordnung vorgenommen wurde, so dass nur die in Tabelle 7 gezeigten Daten vorliegen.

Tab.7 IR-Schwingungen der $BO(OH)_2^-$ -Gruppe

^{nat} B					
[184] in SOD			1220sh		1450
[186] *	1130m	1200	1345s	1380 (^{10}B)	1468st
[150] in SOD					1400-1500sh

Alle Angaben in $[cm^{-1}]$, * keine genauen Angaben, daher Werte aus Abbildung abgelesen

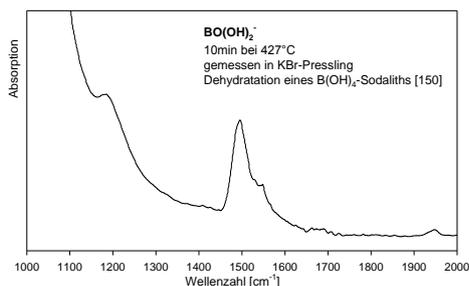


Abb.7 $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ -Spektrum [150]

Zur besseren Veranschaulichung ist in Abbildung 7 das Spektrum von $\text{BO}(\text{OH})_2^-$, wie es aus der Dehydratation eines $\text{B}(\text{OH})_4^-$ Sodalithen erhalten werden kann, dargestellt [150]. Dort zuvor beobachteten OH-Schwingungen nehmen dabei ab.

Zweifach koordiniertes Bor wurde bisher in Form von isolierten monomeren Metaboraten in Gasphase oder verschiedenen Matrizen beobachtet [110,193-195]. Feste Metaborate sind normalerweise Polymere aus planaren BO_3^- und/oder tetraedrischen BO_4^- Baueinheiten, welche isoliert oder über Ecken verknüpft zu Insel-, Schicht- oder Raumnetzstrukturen angeordnet werden. Die Zahl an Strukturmöglichkeiten übertrifft dabei die der Silikate [93,196,197]. Als dreiatomiges, linear-symmetrisches Ion besitzt das BO_2^- -Monomer die Symmetrie $D_{\infty h}$ [153, 198] und demzufolge drei Normalmodi ν_1 (nur Raman-aktiv), ν_2 und ν_3 (nur IR-aktiv) [153, 111, 110], deren Schwingungspositionen in Tabelle 8 vorliegen.

Tab.8 IR-Schwingungen des BO_2^-

^{11}B (^{10}B)	$\nu_1 \text{ sym} / A_1$	ν_2 / E	$\nu_3 \text{ asym stretch} / A_2$	$\nu_3 + \nu_2 - \nu_2$
In KBr [110,198] 25°		588 608 ($^{10}\text{BO}_2^-$)	1959 2029 ($^{10}\text{BO}_2^-$)	1950 2019 ($^{10}\text{BO}_2^-$)
In SOD [183,150]			1930/2002	
In KBr [199]	1070	587 ($^{11}\text{BO}_2^-$) 607 ($^{10}\text{BO}_2^-$)	1959 ($^{11}\text{BO}_2^-$) 2029 ($^{10}\text{BO}_2^-$)	1950 ($^{11}\text{BO}_2^-$) 2019 ($^{10}\text{BO}_2^-$)

Alle Angaben in $[\text{cm}^{-1}]$

Die Klasse E ist zweifach entartet, so dass im Falle des Auftretens von zwei Schwingungen das Ion nicht auf einer Symmetrieachse liegt [198]. Zusätzlich sind die Frequenzlagen des BO_2^- -Ions zumindest in einer Alkalihalid-Matrix linear abhängig von den Gitterkonstanten der sie umgebenden Matrix. Die höchste Frequenzlage liegt dabei bei der kleinsten gemessenen Gitterkonstante vor [198]. Das Monomer ist instabil, wenn die Matrix zermörsert oder lange an Luft gelagert wird (vgl. Abb.6), innerhalb der Matrix erfolgt eine wechselseitige Abschirmung der Ionen [30]. Die Oxyborat-Polymere, welche z.B. nach Alterung des Trimers entstehen können [110], besitzen im Gegensatz zum Monomer Einfachbindungen, deren Schwingungen im Bereich 1490-1170 cm^{-1} liegen [198].

Zur Zeit sind über 800 verschiedene Borat-Strukturen bekannt [ICSD], in welchen die strukturellen Grundeinheiten der Borate zu komplexen Borat-Polyanionen in Form von unendlichen Ketten, Schichten oder Gitteranionen kondensieren [197, 93]. Die wohl bekannteste dieser Verbindungen ist das Tetraborat Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ [200]. Für Polyborate können verschiedene Schwingungsbereiche eingeteilt werden, die allerdings

nicht einfach auf die Monomere übertragbar sind. Zudem zeigen zahlreiche Polymere im Raman-Spektrum starke Fluoreszenz. Tabelle 9 zeigt eine Einteilung für hydratisierte Polyborat-Anionen :

Tab.9 Schwingungsbereiche hydratisierter Polyborat-Anionen

Banden [cm ⁻¹]	Aktivität	Zuordnung
1450-1300	IR	Asymmetrische Streckschwingung von B(3)O
1300-1150	IR	ebene Deformationsschwingung von B-O-H
1150-1000	IR,Raman	Asymmetrische Streckschwingung von B(4)O
960-890	IR,Raman	Symmetrische Streckschwingung von B(3)O
890-740	IR,Raman	Symmetrische Streckschwingung von B(4)O
750-620	IR	Nicht ebene Deformationsschwingung von B(3)O
590-510	IR	Deformationsschwingung von B(3)O+B(4)O

Ausgewählte Bereiche [192]

Die Verbindung (α -) NaBO₂ aus der Metaborsäure abgeleitet, besteht als Triborat (B₃O₆)³⁻ aus BO₃-Gruppen welche über gemeinsame Sauerstoffatome zu hexagonal planaren Ringen verknüpft sind [201]. Ein Orthoborat mit isoliert trigonal-planaren (BO₃)³⁻ -Ionen existiert als Natriumverbindung so nicht. Diese Baugruppen finden sich wahrscheinlich nur in der glasigen Form von 3Na₂O · B₂O₃, das beim Erhitzen von wasserfreiem Na₂B₄O₇ mit einem Überschuss an Na₂CO₃ auf 450°C entsteht. Die Bildung von Na₃B₃O₆ hingegen erfolgt u.a. durch die Reaktion von NaBH₄ mit starken Oxidationsmitteln [195, 202]. Bei hohem Na₂O-Gehalt kristallisiert hier die polymere Form (NaBO₂)_n. Die IR-Schwingungen für das α - NaBO₂ sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tab.10 IR-Schwingungen des α - NaBO₂

702	720	950	1227	1255	1425-1450	1575	1730	1815	1930	1970	2055	2285	2410	2820	2980
m	m	m	st	st	st	st	s	s	s	s	m	s	ss	s	s

[195], Angaben in [cm⁻¹], Intensitäten : ss: sehr schwach, s: schwach, m:mittel, st: stark

3.3. Rasterelektronenmikroskopie/EDX

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird eine Charakterisierung von Kristallitmorphologie und -größe möglich, anhand derer sich u.a. Reaktionsfortgänge verfolgen lassen. Zudem kann bei der Verwendung des EDX-Modus sowohl die qualitative aber innerhalb bestimmter gerätespezifischer Nachweisgrenzen auch die quantitative chemische Zusammensetzung einer Probe im Nanobereich ermittelt werden.

Die Untersuchungen erfolgen am Rasterelektronenmikroskop JSM-7000F der Firma Jeol Ltd/Tokyo mit thermischer FEG am Institut für physikalische, anorganische und Strukturchemie der Universität Stockholm (FOOS-KEMI). Die Beschleunigungsspannung ist abhängig vom genutzten Detektor (SEI oder COMPO) und der erwarteten Probenstabilität und wird jeweils auf den REM-Abbildungen angegeben. Sie liegt i.A. zwischen 1 – 5 keV.

Angeschlossen ist ein EDX-System mit einer Auflösung von 137eV und der Nachweisgrenze $Z \geq \text{Bor}$. Die Problematik der EDX-Analyse liegt in diesem Fall zum Einen in der starken Mobilität des Na-Ions im anregenden Elektronenstahl und zum Anderen in der Lage des Bors nahe der Nachweisgrenze des Gerätes, so daß die Messergebnisse dieser beiden Elemente stets besonders kritisch betrachtet werden müssen. In jedem Fall kann aber die prinzipielle An- oder Abwesenheit von Bor oder Natrium in einem System damit sicher belegt werden. Auch die Kristallitmorphologie kann über die verschiedenen möglichen Minerale Auskunft geben, so unterscheiden sich die in diesem Fall auftretenden Kristallite wie folgt :

Sodalith : typischerweise rhombendodekaedrische Kristallite

Nephelin : kurzprismatische hexagonale Kristalle [7,8]

Carnegieit : fibröses Wachstum (Hoch-Carnegieit aus Nephelin), ggf. Polytyp mit Nephelin [67], aus amorpher Phase nadelige Kristalle von $\sim 10\mu\text{m}$ Länge [205]

Illit/Montmorillonit/Glimmerminerale : feinschuppig, pseudohexagonale Begrenzung, Blättchen [7,8]

NaBO_2 : nadelförmige Kristalle, Bündel paralleler Stäbchen, stark hygroskopisch [202]

3.4. Differentialthermoanalyse/Thermogravimetrie

Die Thermoanalyse als Kombination von Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA) ermöglicht die Beobachtung der Masseänderung der Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit, d.h. in diesem Falle die Ermittlung des Gehalts und Umsatzes an Wasser resp. Wasserstoff unter gleichzeitiger Betrachtung der dazugehörigen charakteristischen Energieumsätze, nebst ohne Massenänderung ablaufender Phasenänderungen der Sodalithmatrix. Zur Verfügung steht eine Setaram, Setsys evolution1750- DTA-TG-Einheit mit Messbereich bis 1600°C . Für die Experimente werden ca. 20-30mg der Pulverprobe in einem Korundtiegel bei einer Heizrate von 4K/min auf die jeweils angegebenen Temperaturen erhitzt. Dabei erfolgt die Temperung in verschiedenen Gasatmosphären, zum einen im Schutzgas Helium, zum anderen an trockener synthetischer Luft (Linde AG UN 1959 20% O_2 – 80% N_2). Der Gasdurchfluss beträgt in beiden Fällen 1.2 l/h.

Die Zersetzung und Rekristallisation des Sodaliths zu Tief-Carnegieit bzw. Nephelin erfolgt zumeist endotherm [20,53,203], in der Hydrosodalith-Familie hingegen auch exotherm [24,145,203]. Die jeweilige Zersetzungstemperatur ist dabei auch stark abhängig von der verwendeten Heizrate. Die Abgabe der stets enthaltenen Wassermoleküle erfolgt vor der Zersetzung entweder kontinuierlich (Hydrosodalith [24]) oder eher schrittweise (basischer Sodalith), aber stets endotherm [203,53].

4. Synthesergebnisse

4.1. Alumosilikatische Ansätze

4.1.1. A) aus Kaolin

4.1.1.1. Röntgenanalyse (XRD)

Die Röntgenmessung wird am Bruker AXS D4-Diffraktometer durchgeführt. Die in Abbildung 8 dargestellten Daten der aus Kaolin synthetisierten Probe werden mit mehreren Phasen verfeinert, zum einen mit dem zu erwartenden Sodalith und zum anderen mit Illit 2M#1 (PDF-Set 26-911/ [206]). Letzterer ist bereits im Edukt Kaolin zu finden und stellt eine übliche Verunreinigung dieses zur Synthese verwendeten Naturprodukts (Fluka 60609) dar. Die im Vergleich zum PDF-Set abweichenden Intensitäten insbesondere der Hauptintensitäten des 200-Reflexes bei $26.6^\circ 2\theta$ -100% und des 311 -Reflexes bei $8.83^\circ 2\theta$ -90% erklären sich aus einer Orientierung der zu den Phyllosilikaten zählenden Kristallite. Die in der Probe vorliegende Menge an Illit lässt sich mit Hilfe des TOPAS-Programms [149] auch wegen dieser Orientierungen nur grob auf $\sim 15 (\pm 3)\%$ abschätzen.

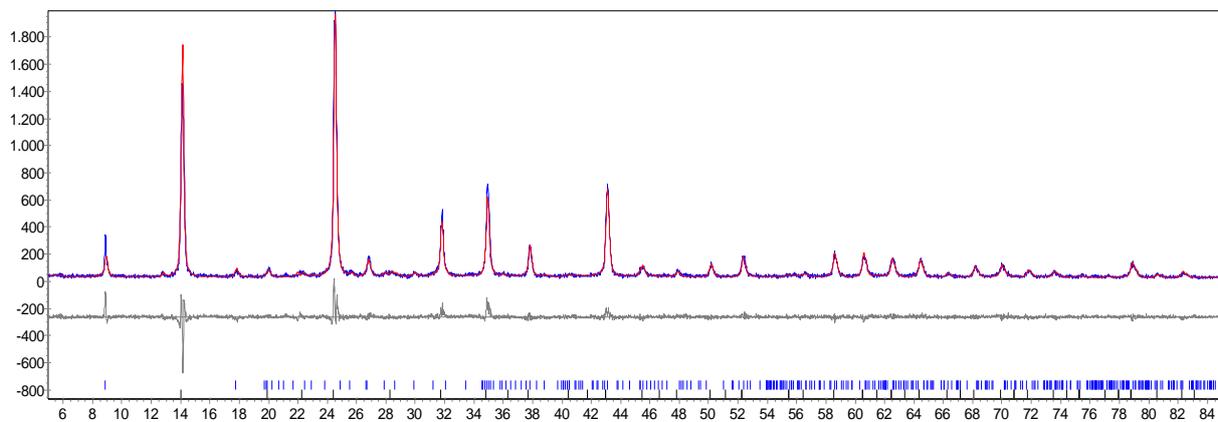


Abb. 8 Röntgenbeugungsdiagramm der aus Kaolin synthetisierten Probe (oben), Differenzkurve (Mitte) und Peakpositionen (Striche unten)

Für den aus Kaolin hergestellten $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{BH}_4)_2$ -Sodalith wurde in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ die Gitterkonstante $8.9182(3) \text{ \AA}$ ermittelt, welche damit gut mit dem in der Literatur genannten Wert von $8.9161(2) \text{ \AA}$ übereinstimmt [31], so dass eine Einlagerung des BH_4^- -Anions in die überwiegende Anzahl der β -Käfige angenommen werden kann. Zudem sprechen auch die relativ symmetrischen Reflexe im Fingerprint-Bereich für das Vorliegen von zumindest weitestgehend mit BH_4^- gefüllten Sodalithkäfigen. Wie bereits in Kapitel 3.1. geschildert finden sich jedoch auch Käfigbesetzungen mit H_2O , $(\text{H}_3\text{O}_2)^-$ und CO_3^{2-} in zwar geringer, bei den thermischen Reaktionen aber zu berücksichtigender, Weise.

4.1.1.2. IR-Spektroskopie (F-IR und M-IR)

Die Probe wurde im fernen und mittleren IR-Bereich untersucht, daraus wurden anschließend die Abbildungen 9 und 10 zusammengestellt.

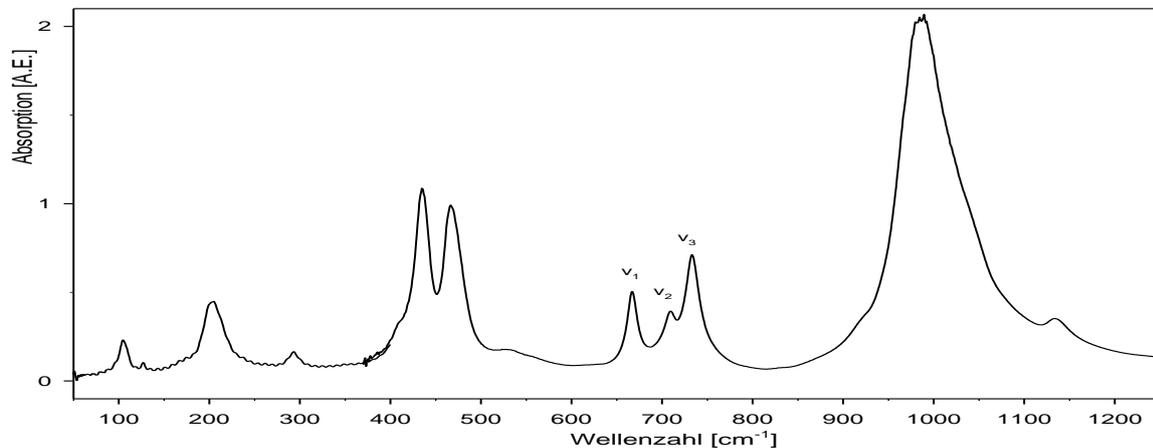


Abb. 9 FIR-MIR-Bereich der aus Kaolin synthetisierten Probe

Im FIR-Bereich zeigen sich vier Signale bei 105cm^{-1} (s), 127cm^{-1} (w), 203cm^{-1} (vs) und 291cm^{-1} (m). Die stärksten Banden bei 203cm^{-1} resp. 105cm^{-1} können dabei in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten den Na^+ -Kationen (E-mode parallel zum 6er-Ring, an Anionen gekoppelte A_1 -Mode senkrecht zum 6er-Ring Richtung Anionenzentrum- daher leichte Verschiebung (-5cm^{-1}) im Vergleich zum kleineren Cl^- -SOD) zugeordnet werden.

Der Bereich zwischen bzw. vor den Na^+ - Banden ist bei Sodalithen typischerweise der Bereich in dem Anionen- und/oder $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Schwingungen auftreten. Die Bande bei 127cm^{-1} in Kombination mit der Schulter bei 184cm^{-1} könnte im Vergleich mit z.B. den ebenfalls tetraedrisch aufgebauten ClO_4^- - (145cm^{-1} , 130cm^{-1} , 45cm^{-1} [166,167]) oder MnO_4^- - Anionen (192cm^{-1} , 60cm^{-1} [169]), den BH_4^- - Anionen zugeordnet werden. Dabei ist aufgrund der mangelnden Auflösung und Intensität, aber auch aufgrund des kovalenten Bindungscharakters der BH_4^- -Ionen fraglich, ob eine hier zu erwartende LO-TO-Aufspaltung [166] stattfindet, auch fehlt ein vergleichbares Signal im vordersten Wellenzahlbereich. Das Signal bei 291cm^{-1} wiederum entspricht der erwarteten Gitterschwingung des Sodaliths in diesem Bereich (T_2) [61-64].

Die im MIR-Bereich bei $400\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ zu erkennenden Fingerprintbanden zeigen das nach Flanigan [152] für ein Sodalithgerüst typische Bild mit einem Maximum der asymmetrischen Streckschwingung bei 985cm^{-1} (hauptsächlich Si-O -asymmetrische Streckschwingungen oder Streckschwingungen der S6R/S4R), dem charakteristischen Triplet der symmetrischen Streckschwingungen (primär Al-O, S4R-Moden) bei $\nu_1=667\text{cm}^{-1}$, $\nu_2=709\text{cm}^{-1}$ und $\nu_3=732\text{cm}^{-1}$ und den T-O-T-Deformationsschwingungen bei 434cm^{-1} und 466cm^{-1} (hauptsächlich Si-O-Deformationsschwingungen/S4R).

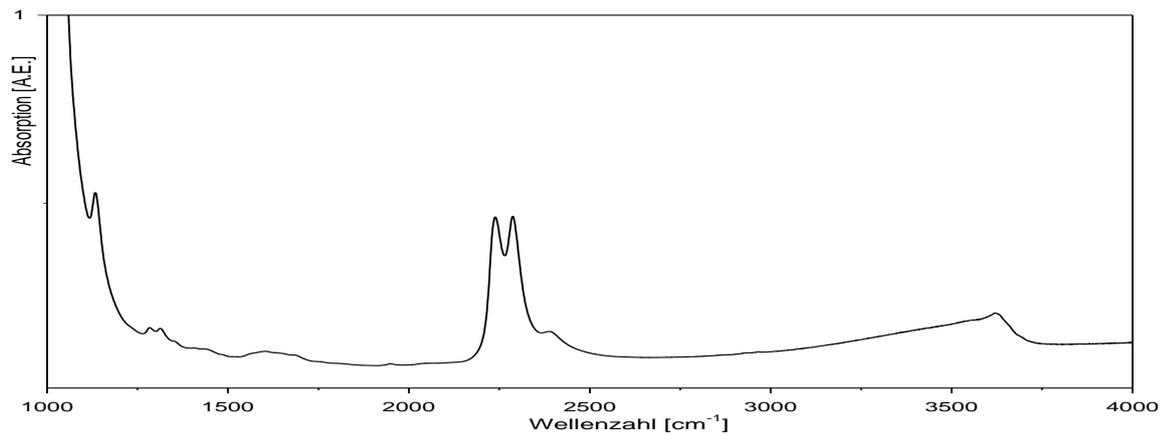


Abb. 10 MIR-Bereich der aus Kaolin synthetisierten Probe

Die Betrachtung des Absorptionsbereichs der Gastmoleküle zeigt, dass eine Beladung der Käfige mit NaBH_4 , entsprechend den erwarteten BH_4^- -Absorptionsbanden bei 1130cm^{-1} (ν_4), 2238cm^{-1} ($2\nu_4/\text{F}_2$), 2288cm^{-1} (ν_3/F_2) und 2386cm^{-1} ($\nu_2+\nu_4/\text{F}_2$) eindeutig gelungen ist (vgl. Abschnitt 3.2.3).

Zusätzlich sind jedoch noch weitere Banden präsent, so sind eine schwache Schulter im Bereich 1625cm^{-1} (O-H-Deformationsschwingungen, Molekulares Wasser) und ein breites Signal im Bereich $3100\text{-}3500\text{cm}^{-1}$, Zentrum bei $\sim 3520\text{cm}^{-1}$ (O-H-Streckschwingungen, intermolekulare H-Brücken) zu finden, welche die Anwesenheit von geringen Mengen an Kristallwasser anzeigen. Die leichte Schulter bei 1450cm^{-1} spricht für die Anwesenheit von Carbonatgruppen in den Käfigen (asym. Streckschwingung [153,164]). Daneben liegt ein schärferes, dennoch recht breites OH^- -Signal bei 3627cm^{-1} vor, welches Käfigfüllungen wie sie im basischen Carbonat-Sodalith oder insbesondere in dieser Ausformung im $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Sodalith zu finden sind anzeigt, auch wenn die Bande hier eigentlich nicht definiert genug ist für freie OH^- -Gruppen. Der Anteil der eingelagerten Carbonat/Hydroxid-Moleküle ist ausgehend von den betroffenen schwachen Intensitäten relativ gering, so dass zumindest im OH-Bereich eine Überlagerung mit einem weiteren basischen Templat ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) zu erwarten ist. Allerdings finden sich auch für den Illit in diesem Bereich OH-Gruppen [209,208].

Das Doublett bei 1281cm^{-1} und 1312cm^{-1} ist schwer einer Verbindung zuzuordnen, es liegt aber im Bereich der B-OH-Deformationsschwingungen wie sie z.B. im $\text{B}(\text{OH})_4^-$ - oder BH_3OH^- -Sodalith zu finden sind. Erstere, die im Zusammenhang mit zuvor beschriebenen Schwingungen schon wahrscheinliche zusätzliche Käfigfüllung, zeigte in einer Sodalithmatrix bisher allerdings nur Banden im OH-Schwingungsbereich, weitere Schwingungen konnten in diesem Fall in dieser Matrix spektroskopisch zuvor noch nicht beobachtet werden [150,161,184]. Allerdings spricht neben der 1281cm^{-1} -Bande auch die Anwesenheit von Schultern bei 531cm^{-1} ($\nu_4/\text{F}_2 \delta_{\text{as}}$) und im Bereich um 920cm^{-1} für das Vorhandensein geringer Mengen an $\text{B}(\text{OH})_4^-$ in den Käfigen. Die Schwingung bei 1312cm^{-1} könnte dabei nach Kessler

& Lehmann [183] dem ^{10}B -Isotop zugeordnet werden. Die restlichen zu erwartenden Schwingungen des $\text{B}(\text{OH})_4^-$ werden durch die BH_4^- -Banden überlagert.

Die zweite Bande bei 1312cm^{-1} entspricht mit dieser Position aber auch einer der beobachteten starken Banden des BH_3OH^- (δ_{BOH}). Auch hier wird ein großer Teil der zu erwartenden Banden von den BH_4^- -Schwingungen überlagert, lediglich die Schulter bei $\sim 920\text{cm}^{-1}$ wäre neben der breiten OH-Schwingung bei 3520cm^{-1} ein Hinweis auf diese Verbindung. Beide Varianten wären als Folge einer beginnenden Hydrolyse des NaBH_4 schon während der Synthese verfügbar und könnten in die Käfige eingebaut werden.

Möglich wäre auch eine Aufspaltung einer einzelnen Bande mit Schwerpunkt bei ca. 1296cm^{-1} , welche aus einer Wechselwirkung der betroffenen B-(OH)-Gruppe mit im Nachbarkäfig vorliegenden $\text{BH}_4^-/\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Gruppen resultieren könnte, vergleichbar einer bereits beobachteten Aufspaltung der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung des Carbonat-Ions im Zusammenhang mit H_2O in dieser Matrix. Eine solche Bande ließe sich jedoch keiner zuvor genannten Verbindung zuordnen und würde eine neue noch unbekanntes Boratspezies darstellen.

4.1.1.3. Raman-Spektroskopie

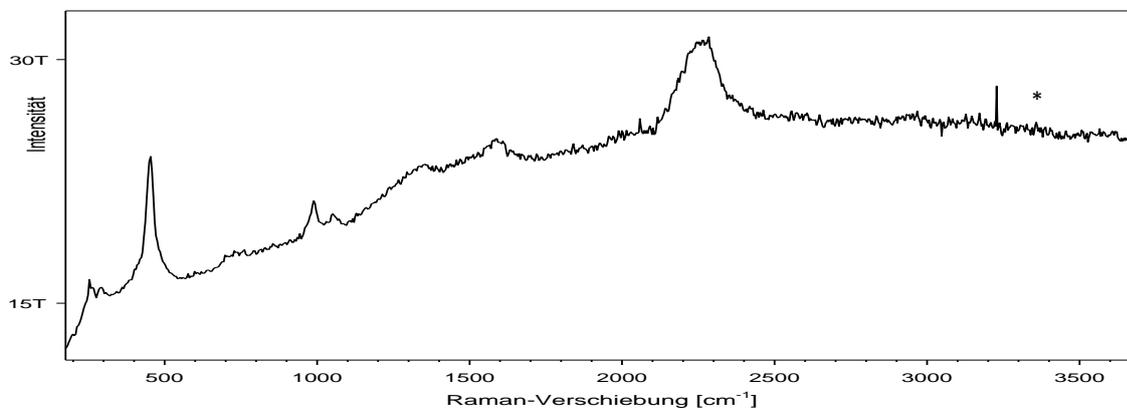


Abb.11 Raman-Spektrum der aus Kaolin synthetisierten Probe, (* atm. Störung)

Das Ramanspektrum der aus Kaolin synthetisierten Probe in Abbildung 11 zeigt neben der deutlich zunehmenden Fluoreszenz auch eine schlechte Auflösung der Banden mit geringen Intensitäten, wobei neben der Kristallinität der Probe möglicherweise auch eine Belastung der Probe durch die Laserquelle als Ursache in Frage käme. Dennoch lassen sich einige Peaks zuordnen: als dem Sodalithgerüst zugehörig können die Banden bei 247cm^{-1} (m, A_1), 295cm^{-1} (w, T_2), 455cm^{-1} (vs, A_1), die Schulter bei $\sim 740\text{cm}^{-1}$ (sh, T_2), $\sim 960\text{cm}^{-1}$ (T_2) als Schulter zu 990cm^{-1} (s, A_1), 1011cm^{-1} (LO-splitt [160], E-Mode [151]), 1052cm^{-1} (LO-splitt [160], E [151]) betrachtet werden.

Erwartete geringe $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Anteile können aufgrund der Überlagerung mit den Sodalith-Banden kaum nachgewiesen werden, lediglich ein äußerst schwaches Signal in der 750cm^{-1} -Schulter wäre diskutabel. Die breite Schulter im Bereich 1355cm^{-1} ist mit der Anwesenheit von Boraten, wie z.B. $(\text{HOBO})_3$ zu erklären, welches in diesem Bereich starke Intensitäten aufweist [111]. Auch die für diese Verbindung beobachtete starke Fluoreszenz findet sich im Spektrum, allerdings fehlen weitere starke Reflexe bei $\sim 1150/1250\text{cm}^{-1}$, so dass keine genaue Einordnung der vorliegenden Boratspezies möglich ist. Zur Bildung eines Trimers und daraus folgend Polymeren kann es während der Messung als Folge der Hitzeeinwirkung des Lasers abhängig von der genutzten Laserstärke kommen. Eine weitere breite Schulter bei 1590cm^{-1} kann nicht zugeordnet werden, bei diesen Wellenzahlen werden jedoch weder Sodalith-, noch B-O-, B-OH- oder B-H-Schwingungen erwartet, so dass am ehesten Deformationsschwingungen des Wassers hier in Frage kommen.

Der Bereich mit den Banden bei 2218cm^{-1} , 2286cm^{-1} und die Schulter bei 2340cm^{-1} kann mit schlechter Auflösung, aber in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten den $2\nu_4/\text{F}_2$ -, ν_3/F_2 - und $\nu_2+\nu_4/\text{F}_2$ -Schwingungen des BH_4^- -Anions zugerechnet werden. Weitere erwartete Raman-aktive Schwingungen dieser Substanz sind hier nicht zu finden.

4.1.1.4. REM/EDX

Die Abbildungen 12 a) und b) zeigen REM-Bilder des aus Kaolin synthetisierten Sodaliths nebst zugehöriger EDX-Analyse in Tabelle 11.

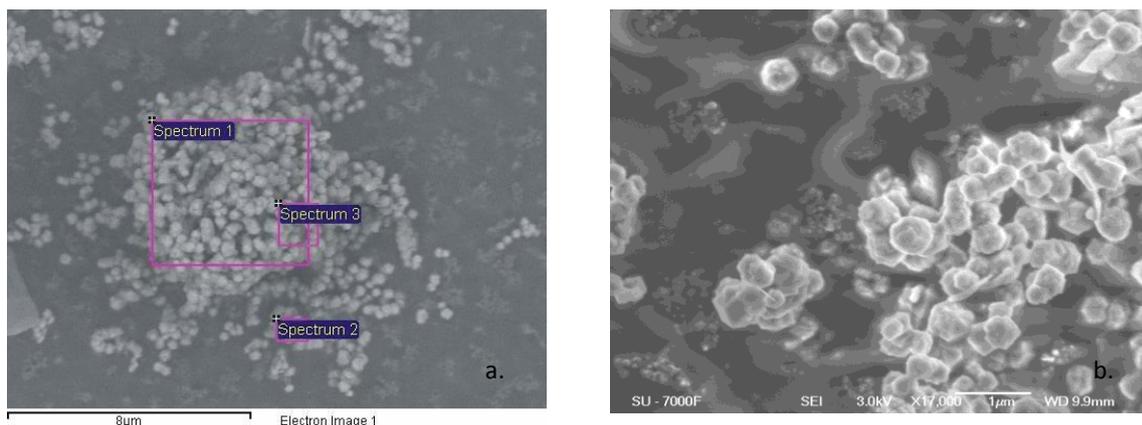


Abb. 12 a. und b. REM-Aufnahmen der aus Kaolin synthetisierten Probe

Die Größe der rundlichen, (noch) nicht perfekt ausgebildeten Kristallite liegt bei $\sim 0.5\ \mu\text{m}$, ist also sehr klein. Besonders in Abb. 12 b) sind auch Zwillinge, resp. Viellinge zu erkennen. Das ebenfalls in der Probe vorliegende Glimmermineral Illit weist im EDX-Spektrum einen

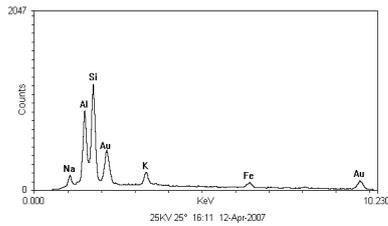


Abb. 13 EDX-Spektrum von Illit

charakteristischen leichten Kaliumgehalt auf (Abb. 13) und ist hier in Form von kleinsten Blättchen bzw. Schuppen in Abb. 12 b) und als größerer Kristall am linken Rand in Abb.12 a) zu erkennen.

Die EDX-Analyse der Sodalith-Kristallite bestätigt das Al:Si -Verhältnis des Gerüsts um 1.0 innerhalb der Standardabweichung und ebenfalls die Anwesenheit von Bor in den Käfigen. Tabelle 11 ist dabei Abbildung 12a zuzurechnen.

Tab. 11 EDX-Analyse der aus Kaolin synthetisierten Probe

Spectrum	In statistics	B	O	Na	Al	Si
Spec. 1	Yes	10.30	54.67	12.71	11.02	11.30
Spec. 3	Yes	4.05	61.98	10.82	9.90	13.25
Mean		7.17	58.33	11.77	10.46	12.28
Std. deviation		4.42	5.17	1.34	0.79	1.38

Angaben in Atom%, In statistics : in statistic for standard deviation

4.1.2. B) aus Zeolith LSX

4.1.2.1. Röntgenanalyse (XRD)

Das in Abbildung 12 gezeigte Diffraktogramm der am Bruker AXS D4-Diffraktometer durchgeführten Messung wird aufgrund leicht asymmetrischer Fingerprintbanden mit zwei Phasen, zum einen mit dem erwarteten NaBH_4 -Sodalith und zum anderen mit einem basischen Carbonat-Sodalith, nachfolgend bCS genannt, (ebenfalls aus den Synthesebedingungen zu erwarten) verfeinert.

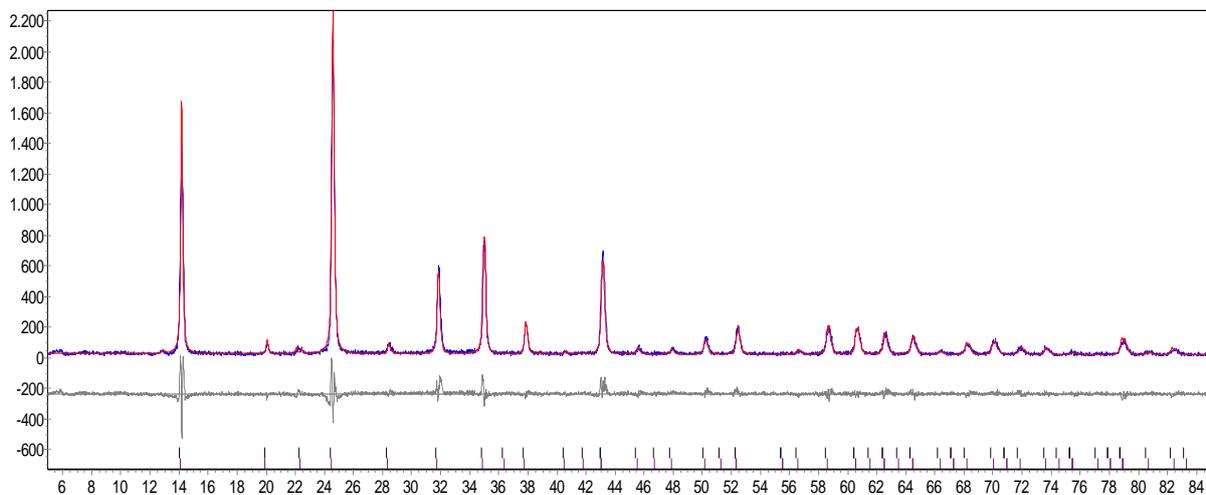


Abb.14 Röntgenbeugungsdiagramm der aus Zeolith LSX synthetisierten Probe (oben), Differenzkurve (Mitte) und Peakpositionen (Striche unten)

Die dabei ermittelten Gitterkonstanten liegen für den Carbonat-Sodalith bei $8.9043(5) \text{ \AA}$ und damit in relativ guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten eines basischen Carbonat-Sodalithen $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($8.900(1)$), wie er bei Buhl [207] beschrieben wird. Die Verfeinerung erfolgt aufgrund der dafür nicht vorhandenen Strukturdaten als Hydro-Carbonat-Sodalith, was u.a. Abweichungen in der Vergleichskurve verursacht. Im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit synthetisierten Sodalithen ist der Anteil an basischem Carbonatsodalith hier relativ hoch.

Der NaBH_4 -Sodalith zeigt hier eine Gitterkonstante von $8.9229(2) \text{ \AA}$ ebenfalls in recht guter Übereinstimmung mit den zuvor für den Kaolin-Ansatz ermittelten Daten ($8.9182(3) \text{ \AA}$) und den Literaturwerten mit $8.9161(2) \text{ \AA}$ [31].

4.1.2.2. IR-Spektroskopie (F-IR und M-IR)

Die Probe wurde wiederum im fernen und mittleren IR-Bereich untersucht, woraus anschließend die folgenden Abbildungen 15 und 16 zusammengestellt wurden.

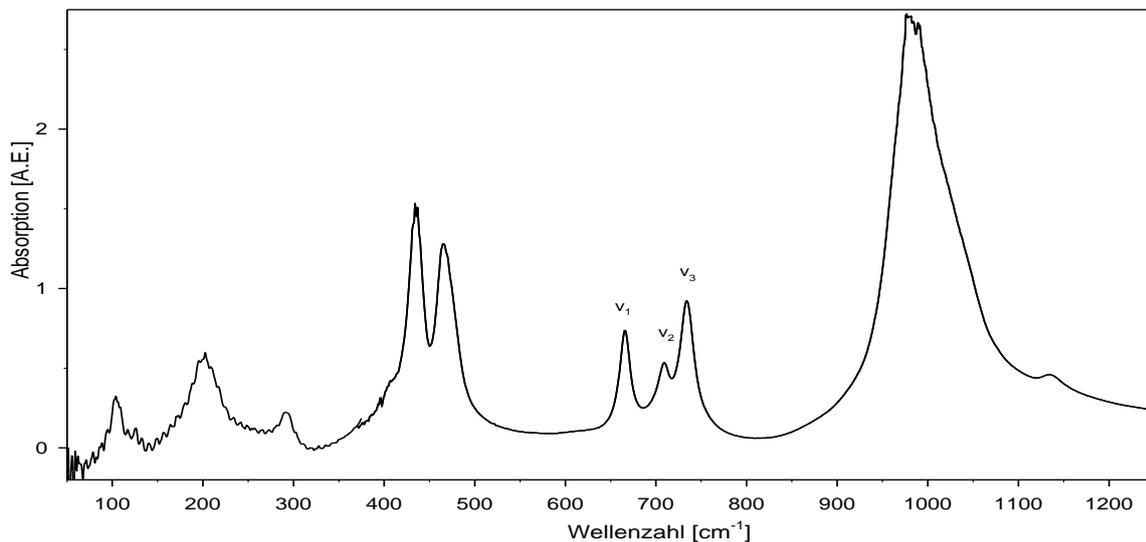


Abb. 15 FIR-MIR-Bereich der aus Zeolith LSX synthetisierten Probe

Hier zeigen sich im FIR-Bereich drei deutliche Signale bei 103cm^{-1} (s), 202cm^{-1} (vs) und 291cm^{-1} (m) und ein schwaches Signal bei 125cm^{-1} . Die stärksten Banden werden entsprechend dem Kaolin-Sodalith den Na^+ -Kationen (E-mode parallel zum 6er-Ring, an Anionen gekoppelte A_1 -Mode senkrecht zum 6er-Ring Richtung Anionencentrum- daher leichte Verschiebung (-5cm^{-1}) im Vergleich zum Cl^- -SOD oder ClO_4^- -SOD) zugeordnet [61-63].

Die relativ undeutliche Bande bei 125cm^{-1} wird in Verbindung mit dem verbreiterten Signal bei 200cm^{-1} wieder den BH_4^- -Anionen zugerechnet. Eine LO-TO-Aufspaltung lässt sich auch hier auf Grund des undeutlichen Signals nicht beobachten. Es fehlt wiederum ein entsprechend den Vergleichsdaten der ClO_4^- oder MnO_4^- -Ionen erwartetes Signal im vordersten Wellenzahlbereich. Die im Vergleich zum ersten Sodalith geringere Intensität dieser Bande deutet jedoch auch auf einen geringeren Anteil an BH_4^- -Anionen in den Käfigen. Es kann auch anhand des deutlich verbreiterten Signals bei 200cm^{-1} und des leicht asymmetrischen Signals im Bereich 112cm^{-1} ein Vorhandensein von basischem Sodalith angenommen werden (was anhand der MIR-Daten bestätigt wird).

Die Bande bei 291cm^{-1} entspricht wieder der erwarteten Gitterschwingung des Sodaliths in diesem Bereich (T_2) [61-64].

Der MIR-Bereich in Abbildung 15 und 16 zeigt die typischen Fingerprintbanden des Sodaliths mit der asymmetrischen Streckschwingung bei 985cm^{-1} , dem charakteristischen Triplet der

symmetrischen Streckschwingungen bei $\nu_1=665\text{cm}^{-1}$, $\nu_2=708\text{cm}^{-1}$ und $\nu_3=733\text{cm}^{-1}$ und den T-O-T-Deformationsschwingungen bei 434cm^{-1} und 464cm^{-1} .

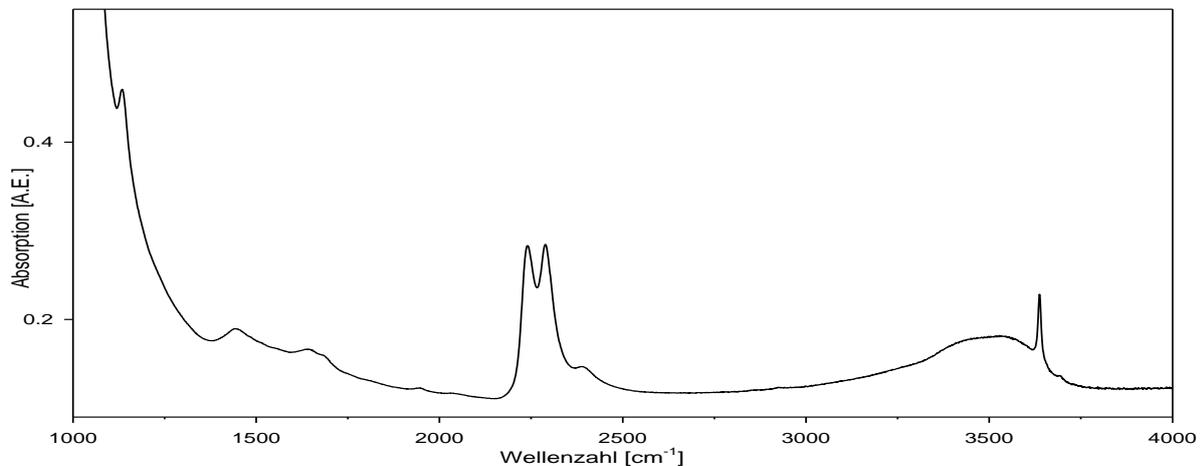


Abb.16 MIR-Template-Bereich der aus Zeolith LSX synthetisierten Probe

Im Absorptionsbereich der Template zeigt sich, dass eine Beladung der Käfige mit NaBH_4 , entsprechend dem Auftreten der aus der Literatur erwarteten Banden bei 1130cm^{-1} (ν_4), 2238cm^{-1} ($2\nu_4/F_2$), 2288cm^{-1} (ν_3/F_2), und 2386cm^{-1} ($\nu_2+\nu_4/F_2$) eindeutig gelungen ist.

Zusätzlich liegen auch hier Verunreinigungen vor, so findet sich ein breites Signal bei $1658\text{--}1670\text{cm}^{-1}$ (Deformationsschwingungen des H_2O) und eine breite Bande im Bereich $3100\text{--}3700\text{cm}^{-1}$ (O-H-Streckschwingungen, hier stärkere intermolekulare H-Brücken als im vorigen Sodalith) als Hinweis auf die Anwesenheit von molekularem Wasser resp. Kristallwasser in der Struktur. Daneben liegt ein starkes, scharfes Signal bei 3636cm^{-1} für OH^- -Gruppen vor, welches allerdings gesplittet ist und eine Schulter bei 3689cm^{-1} aufweist. Insgesamt deutet dies auf die Einlagerung von (H_3O_2^-) - bzw. ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-$)- Gruppen, entsprechend einem im basischen Sodalith zu findenden Anion hin, welches allerdings aufgrund von Wechselwirkungen mit den in Nachbarkäfigen befindlichen H_2O -Anteilen oder einer allgemeinen Verzerrung der Struktur durch verschiedene Käfigfüllungen seine Symmetrie soweit ändert, dass diese Banden aufspalten.

Das Signal bei 1440cm^{-1} entspricht der asymmetrischen Streckschwingung des CO_3^{2-} -Anions, welches als Verunreinigung der frisch präparierten Natronlauge in die Synthese gerät. Dazu ist bei niedrigthermalen Synthesen (353K) der basische Carbonatsodalith $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bekannt, dessen Verhalten dem des reinen basischen Sodaliths stark ähnelt [207]. In diesem liegt die CO_3^{2-} -Bande ebenfalls nicht aufgespalten vor, zusätzlich konnte eine Aufspaltung der OH^- -Signale beobachtet werden. Allerdings ist die in der vorliegenden Probe auftretende Konzentration der zusätzlich eingelagerten Carbonatanteile noch relativ gering, da die sonst auch zu beobachtende nicht-ebene CO_3^-

Deformationsschwingung bei 890cm^{-1} nicht auftritt. Gegen eine Einordnung als $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ spricht hier neben der zu niedrigen Wellenzahl auch die Intensitätsverteilung des Reflexes. Während der Synthese geht Zeolith LSX im Vergleich zum Kaolin wesentlich schneller in Lösung, so dass in diesem Fall der Einbau von CO_3^{2-} -Ionen schon bei geringeren Temperaturen und in längerer Dauer realisiert werden kann.

4.1.2.3. Raman-Spektroskopie

Das Ramanspektrum der aus Zeolith LSX synthetisierten Probe in Abbildung 17 zeigt neben leicht zunehmender Fluoreszenz zusätzlich eine nicht allzu gute Auflösung der Banden.

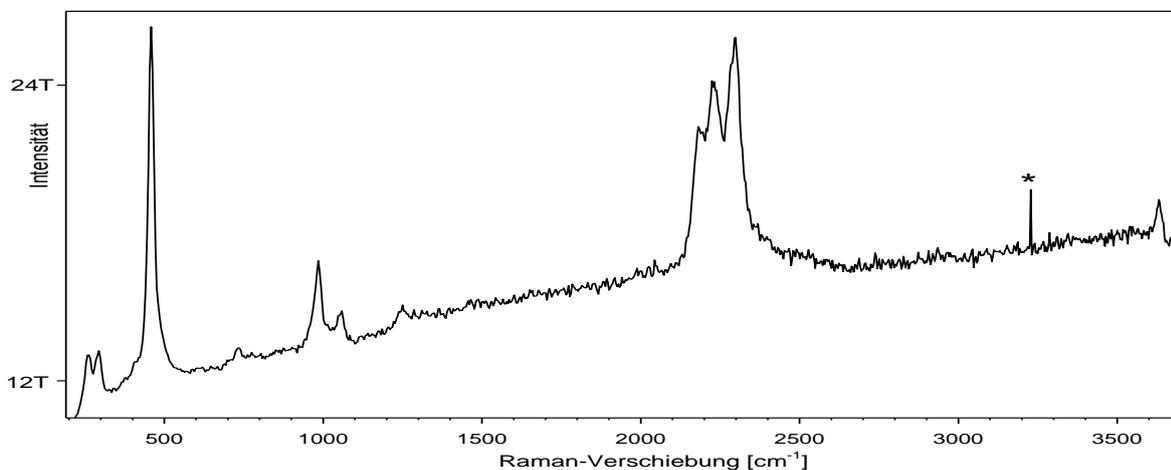


Abb.17 Raman-Spektrum der aus Zeolith LSX synthetisierten Probe, (* atm. Störung)

Die Banden bei 261cm^{-1} (m, A_1), 293 (w, T_2), 458cm^{-1} (vs, A_1), die Schulter bei $\sim 760\text{cm}^{-1}$ (sh, T_2), $\sim 960\text{cm}^{-1}$ (T_2) als Schulter zu 976cm^{-1} (s, A_1), 1058cm^{-1} (LO-splitt [160], E [151]) werden dem Sodalithgerüst zugerechnet.

Die Schwingungen des BH_4^- -Moleküls sind hier durch die deutlich zu erkennenden Banden bei 2180cm^{-1} ($2\nu_4/A_1$), 2235cm^{-1} ($2\nu_4/F_2$) und 2303cm^{-1} (ν_1/A_1) repräsentiert. Der breite Peak im Bereich 1234cm^{-1} kann ebenfalls dem BH_4^- -Anion (ν_2/E) zugerechnet werden. Der Zuordnung zum Trimer (ν_3/E' [110]) die ebenfalls möglich wäre, widerspricht das gänzlich andere Erscheinungsbild des Peaks im Vergleich zum Kaolin-Ansatz und auch das Fehlen der dort beobachteten stärkeren Fluoreszenz, was eventuell aber auch eine Folge einer leicht verbesserten Kristallinität sein kann.

Ein relativ scharfes Signal bei 3631cm^{-1} lässt sich in dieser Probe als OH-Valenzschwingung zuordnen, die für Carbonat bei $680-714\text{cm}^{-1}$, $1060-1087\text{cm}^{-1}$ und $\sim 1415-1430\text{cm}^{-1}$ zu erwartenden Signale [153,207] sind dagegen überlagert oder besitzen eine nicht ausreichende Intensität.

4.1.2.4. REM/EDX

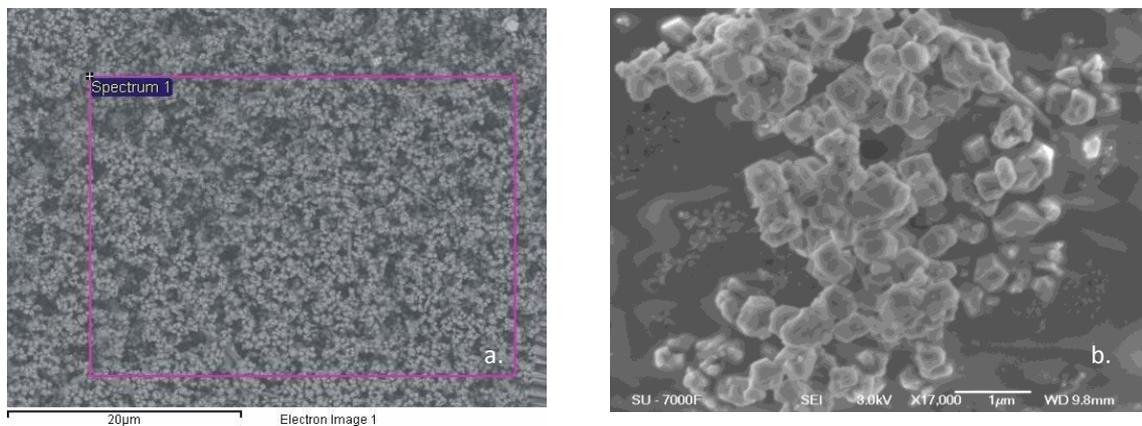


Abb. 18 REM-Aufnahmen der aus Zeolith LSX synthetisierten Probe

Die Abbildungen 18 a) und b) zeigen die aus Zeolith LSX synthetisierten Sodalithe. Die Kristallite zeigen bei einer Größe von ca. $0.5\mu\text{m}$ bereits klare Kanten und liegen zumeist in Form von Viellingen und Verwachsungen vor. Die Kristallinität der Probe scheint gegenüber der aus Kaolin synthetisierten Probe leicht verbessert. Die in Tabelle 12 angegebenen Werte der EDX-Messung zu Abbildung 16 a) bestätigen wiederum das um 1.0 liegende Verhältnis der Al:Si-Gerüstatome und die Anwesenheit von Bor in den Kristalliten.

Tab.12 EDX-Analyse der aus Zeolith LSX synthetisierten Probe

Spectrum	B	O	Na	Al	Si
Spec. 1	5.98	58.58	13.85	10.84	10.75

Angaben in Atom%,

4.2. Gallosilikatischer Ansatz

4.2.1. Röntgenanalyse (XRD)

Die Messung der gallosilikatischen Probe wird am Bruker AXS D4-Diffraktometer durchgeführt und die Daten in Abbildung 19 und 20 dargestellt. Als Ausgangsdaten dienen die in [146] angegebenen Werte eines gallosilikatischen NaBH_4 -Sodaliths.

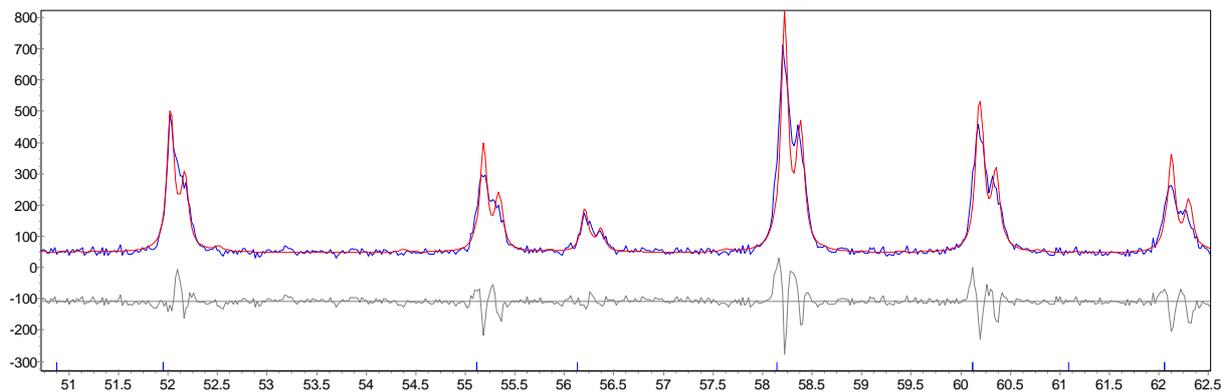


Abb.19 (oben): Röntgenbeugungsdiagramm der gallosilikatischen Probe und berechnete Kurve (rot)
Differenzkurve (Mitte) und Peakpositionen (Striche unten)

Dabei deuten die repräsentativ in Abbildung 19 zu erkennenden, systematischen Intensitätsabweichungen bei einer einphasigen Verfeinerung als BH_4^- -Sodalith neben den allgemein breiten Reflexen und fehlenden Schultern auch hier mindestens auf eine zweite Sodalithphase hin.

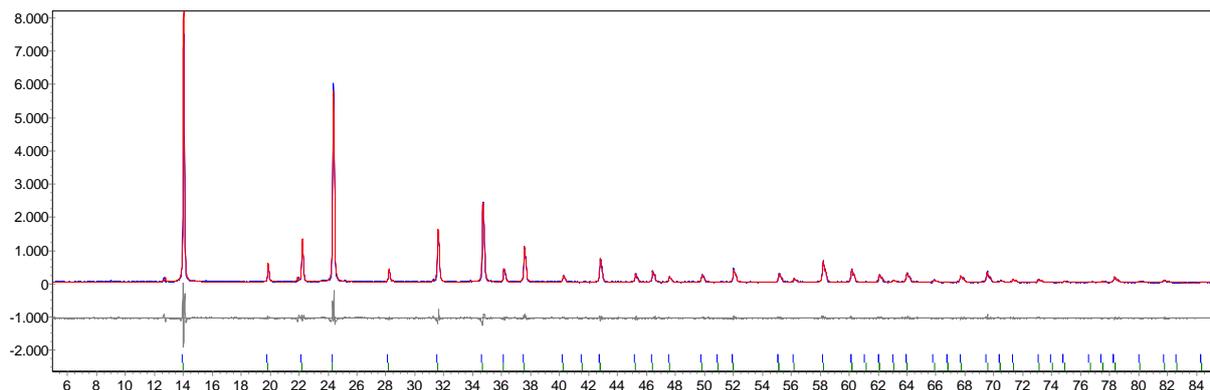


Abb.20 oben : Röntgenbeugungsdiagramm der gallosilikatischen Probe, Differenzkurve (Mitte) und Peakpositionen (Striche unten)

Eine Verfeinerung mit zwei Phasen liefert Gitterkonstanten von $a_0 = 8.9686(1) \text{ \AA}$ für den NaBH_4 -Sodalith und eine weitere Sodalith-Phase mit $a_0 = 8.9578(2) \text{ \AA}$. Der für den NaBH_4 -Sodalith berechnete Wert liegt dabei in relativ guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert ($8.9590(1) \text{ \AA}$ [146]).

Der Wert für die zweite Phase, welcher auch aufgrund des später angeführten thermischen Verhaltens nicht dem BH_4^- -Sodalith zugerechnet wird, liegt nicht im Bereich für z.B. einen zu erwartenden reinen gallosilikatischen Hydrosodalith ($\sim 8.85\text{\AA}$, [24, 47,145]). Eine Erklärung für die Zunahme der Gitterkonstanten könnte jedoch, ähnlich wie im alumosilikatischen Sodalith, die Einlagerung von Carbonat- oder auch basischen Anteilen in die Käfige sein, bei der eine Vergrößerung des Gitterparameters wahrscheinlich ist.

4.2.2. IR - Spektroskopie (M-IR und F-IR)

In Abbildung 21 und 22 dargestellt sind die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchung des gallosilikatischen Sodaliths. Für Abbildung 21 wurden dabei die jeweils im FIR- und MIR- Bereich aufgenommenen Spektren zusammengefügt.

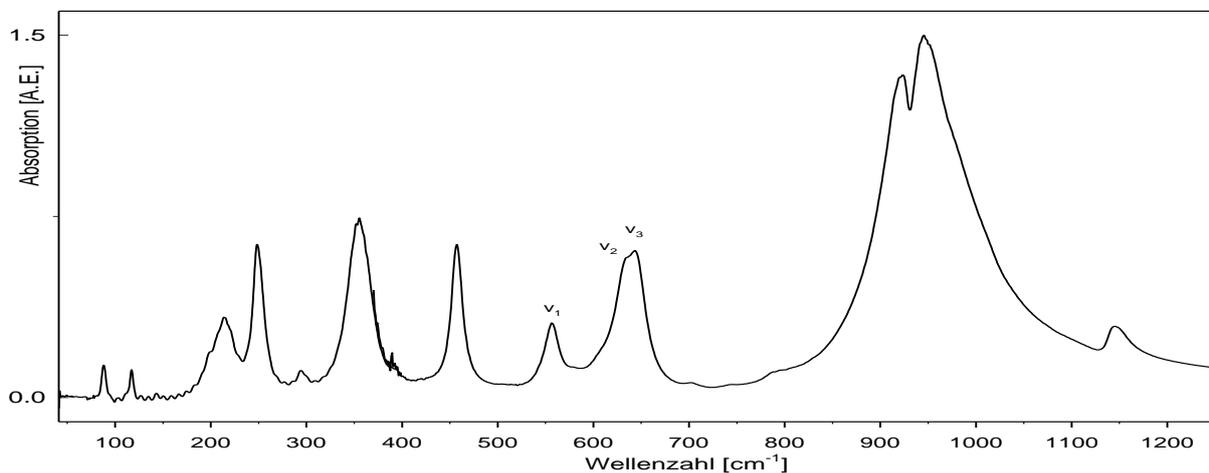


Abb. 21 FIR-MIR-Bereich der gallosilikatischen Probe

Im MIR-Bereich zeigt sich im Vergleich zu den alumosilikatischen Proben im Fingerprint ein deutlich verändertes Bild. So erfolgt zunächst eine allgemeine Verschiebung der Schwingungspositionen entsprechend der hier größeren Gitterkonstante des Sodaliths zu kleineren Wellenzahlen. So finden sich z.B. die Positionen der asymmetrischen T-O-T-Streckschwingungen nach Flanigan [152] hier bei 923cm^{-1} , resp. 944cm^{-1} . Die hier (stärker) zu beobachtende Aufspaltung dieser Schwingung resultiert letztlich aus der größeren Differenz der Ga-O- und Si-O- Bindungsabstände in den TO_4 -Tetraedern verglichen mit den Al-O-/ Si-O-Abständen.

Die symmetrischen T-O-T-Streckschwingungen, welche ja im alumosilikatischen Gerüst primär Al-O- Strecksignale darstellen, zeigen hier demzufolge wesentliche Veränderungen, so dass eine genaue vergleichbare Zuordnung der v_1 - v_3 -Positionen schwierig ist. Es kämen dafür vier Banden in Frage [8,145]: 556cm^{-1} , 634cm^{-1} , 643cm^{-1} und 704cm^{-1} , wobei letztere

entsprechend der starken Abhängigkeit der ν_3 -Bande vom Gerüstexpansionsgrad, bzw. dadurch auch der Gitterkonstanten eigentlich im Vergleich zum gallosilikatischen NaCl-Sodalithen mit ähnlicher Gitterkonstante hier wesentlich stärker ausfallen müsste, daher erfolgt die Zuordnung der Banden wie in Abbildung 21 beschrieben [8].

Im Bereich der T-O-Deformationsschwingungen lässt sich das Signal bei 455cm^{-1} prinzipiell den SiO_4 -Tetraedern zuordnen, da dieses in selbiger Position in vielen Silikaten vertreten ist. Die zweite zu erwartende Schwingungsposition zeigt aufgrund der schon für die asymmetrische Streckschwingung genannten Argumente die stärkere Aufspaltung dieser Banden mit einer Position bei 355cm^{-1} .

Im FIR-Bereich finden sich Signale bei 87cm^{-1} (m), 117cm^{-1} (m), (136cm^{-1}), 198cm^{-1} (sh), 213cm^{-1} (s), 250cm^{-1} (vs) und 293cm^{-1} (w). Auch hier unterscheidet sich das Spektrum deutlich vom alumosilikatischen System, so dass einzelne Zuordnungen z.T. schwierig sind. Aufgrund der hier ebenso zu erwartenden stärkeren Aufspaltung der Gerüstbanden werden die Schwingungen bei 293cm^{-1} (entspricht noch der erwarteten Lage für das Sodalithgerüst) und zusätzlich die Bande bei 247cm^{-1} dem Sodalith zugerechnet, welche ebenfalls in gallosilikatischen NaCl-, NaBr- und NaI-Sodalithen beobachtet wird [8]. Auch in den alumosilikatischen NaBr- und NaI-Sodalithen sind im Bereich $240/290\text{cm}^{-1}$ zwei Gerüstschwingungen zu finden, allerdings mit anderer Intensitätsverteilung [165,166].

Die Schwingungen des Na^+ -Ions können hier bei 213cm^{-1} und 117cm^{-1} vermutet werden, wobei beide Werte deutlich von den zuvor ermittelten abweichen. Gedeutet wird die Zunahme des ersten Wertes als eine Folge von Kationenpositionen, welche näher am Gerüstgitter liegen, quasi eine Aufweitung des Na_4 -Tetraeders resp. Kollaps des Gerüsts durch die relative Abnahme der TOT-Winkel und Zunahme des tilts (vgl. dehydr. basischen Sodalith [165,166,47], dort allerdings auch Auslenkung des OH^- aus der Käfigmitte). Daraus resultieren dann veränderte Na-B-Abstände, was wiederum den Wert der zweiten gekoppelten Schwingung nach oben verschiebt (ev. auch hier Orientierungen der BH_4^- -Ionen zu einem präferierten Na). Die recht starke Verschiebung ist u.U. auch eine Folge der deutlich unterschiedlichen Ga-O- und Si-O-Abstände, welche die lokale Umgebung des Na-Ions stärker verzerren, als dies z.B. in alumosilikatischen oder -germanatischen Sodalith der Fall ist.

Für die Anionenschwingungen des BH_4^- bleiben nun zum einen die Signale bei 136cm^{-1} und 198cm^{-1} , welche im alumosilikatischen System ebenfalls vorhanden sind ($127\text{cm}^{-1}/195\text{cm}^{-1}$), dort weisen sie allerdings eine größere Aufspaltung ($\Delta 68$ zu hier $\Delta 62$) auf. Als Folge der zunehmenden Gitterkonstanten und damit auch zunehmender Abstände der Anionen im Gitter kann hier eine Abnahme des Anionensplittings resultieren [165]. Der Peak bei 87cm^{-1} ist dagegen schwer zuzuordnen, möglich wäre, dass er als eine Folge des abnehmenden Anionensplittings der BH^- -Ionen zum ersten Mal im Spektrum beobachtet werden kann (als

noch fehlendes Signal im vordersten Wellenzahlbereich). An dieser Position wird allerdings auch ein Peak in anderen gallosilikatischen Sodalithen beobachtet (Cl⁻, Br⁻, I⁻) [8]

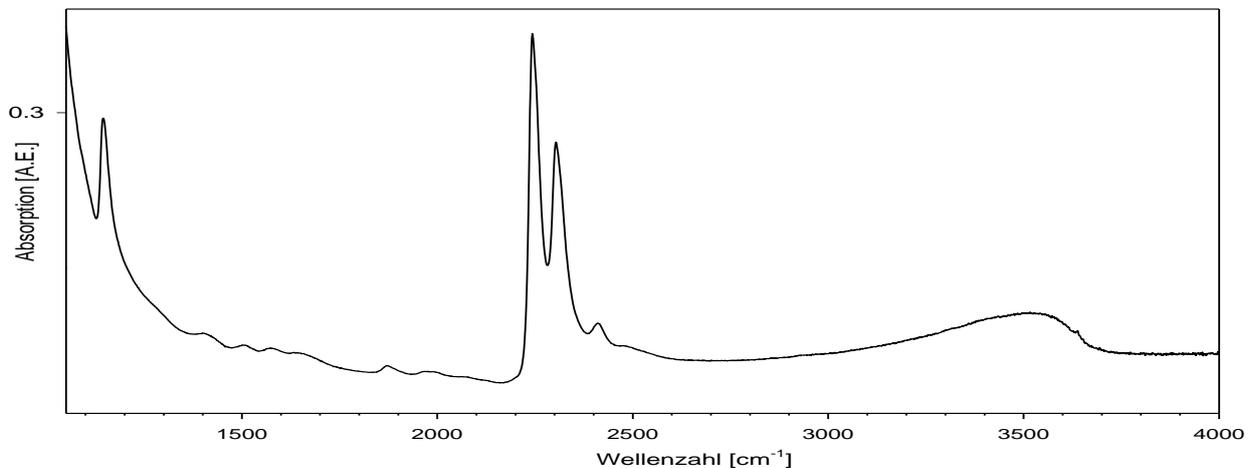


Abb. 22 MIR-Template-Bereich der gallosilikatischen Probe

Der Templat-Bereich zeigt entsprechend den Schwingungen bei 1143cm^{-1} (ν_4/F_2), 2250cm^{-1} ($2\nu_4/\text{F}_2$), 2340cm^{-1} (ν_3/F_2) und 2410cm^{-1} ($\nu_2+\nu_4/\text{F}_2$), das eine Beladung der Käfige mit BH_4^- erfolgreich stattgefunden hat. Gleichzeitig finden sich noch geringe Spuren von Verunreinigungen oder zusätzlichen Käfigfüllungen, wie z.B. bei 1423cm^{-1} Spuren von Carbonat CO_3^{2-} (asym. Streckschwingung), bei $1550\text{-}1650\text{cm}^{-1}$ relativ geringe H_2O -Anteile (Deformationsschwingungen), und im Bereich $1880\text{cm}^{-1}/1980\text{cm}^{-1}$ Reste von organischem Material.

Auch in dieser Probe deutet das massive Signal ab 3000cm^{-1} bis 3700cm^{-1} auf ein deutliches Vorhandensein von Wasser in resp. an der Struktur, was zusammen mit der beobachteten Carbonatschwingung für ein Vorliegen von Käfigbesetzungen mit Wasser und Carbonat spricht. Daneben spricht der schwache Peak bei 3638cm^{-1} auch für eine bestimmte Menge an basischen OH^- -Anteilen in den Käfigen, wie sie auch bei den alumosilikatischen Produkten, in dieser Form insbesondere in der aus Kaolin synthetisierten Probe, zu finden sind. Der Einbau der Carbonat-Anionen sollte bei der Verwendung von 6 molarer NaOH-Lösung in der Synthese eigentlich geringer als bei den alumosilikatischen Verbindungen (16M NaOH) sein, aufgrund der schnellen Löslichkeit der gallosilikatischen Edukte wäre er dennoch in geringem Maße im vorgegebenen niedrigthermalen Temperatur-Zeit-Fenster möglich. Daneben erleichtert die geringere Alkalinität während der Synthese auch eine Hydrolyse des vorliegenden NaBH_4 , so dass hier auch Hydrolyseprodukte wie BH_3OH^- oder $\text{B}(\text{OH})_4^-$ in den Käfigen vorliegen und eine Erklärung für die 3638cm^{-1} -Bande liefern können. Zusätzlich dafür sprechen auch die Schultern bei $\sim 1980/2070\text{cm}^{-1}$, welche BO_2^- -Monomere in den Käfigen signalisieren. Insgesamt sind also neben der hauptsächlichen Käfigfüllung mit NaBH_4 wiederum mehrere verschiedene Template in den Käfigen zu vermuten.

4.2.3. Raman-Spektroskopie

In Abbildung 23 ist das Raman-Spektrum der gallosilikatischen Probe dargestellt. Das Spektrum unterscheidet sich dabei sowohl hinsichtlich der besseren Qualität als auch der Anzahl der zu beobachtenden Banden deutlich von den alumosilikatischen Proben. Ersteres ist auf eine deutlich bessere Kristallinität der Probe zurückzuführen, letzteres resultiert aus den Unterschieden des Gerüstaufbaus. So werden hier neben den stärksten Signalen der A_1 -Schwingungen bei 270cm^{-1} (mit Schultern bei $250/290\text{cm}^{-1}$ / F_2 , s. IR-Spektrum), 475cm^{-1} (überlagert eine erwartete F_2 -Bande bei 475cm^{-1} , Schulter 545cm^{-1} / E) und 950cm^{-1} (Schulter 925cm^{-1} / F_2) zusätzlich weitere, auch IR-aktive F_2 -Schwingungen bei 349cm^{-1} , 643cm^{-1} und der LO-Splitt des F_2 - 925cm^{-1} -Signals bei 1022cm^{-1} beobachtet. Die Signale bei 142cm^{-1} , 169cm^{-1} und 190cm^{-1} können keiner bekannten Komponente zugeordnet werden, treten jedoch in diversen gallosilikatischen Sodalithen (NaCl, NaBr, NaI [145, 170]) je nach Templat mit unterschiedlichen Intensitäten aber vergleichbaren Positionen auf.

Die A_1 -Modi der asymmetrischen bzw. symmetrischen Schwingung der T-O-T-Verbindung zwischen den Tetraedern hier bei 475cm^{-1} und 950cm^{-1} sollten mit zunehmendem T-O-T-Winkel einen zunehmenden Abstand aufweisen [156,160]. Da hier der Abstand im Vergleich zu den alumosilikatischen Sodalithen ($\Delta 535$ bzw. $\Delta 518$) auf $\Delta 475$ abgenommen hat, kann eine Abnahme der T-O-T-Winkel angenommen werden. Dies deckt sich mit der strukturellen Beobachtung, dass bei einer Substitution der Al^{3+} - durch Ga^{3+} -Ionen, welche schon aufgrund der Zunahme der Ionenradiensumme eigentlich eine relativ starke Zunahme der Größe der Elementarzelle bedingen sollte, dieser teilweise durch eine Abnahme der T-O-T-Winkel in der Struktur entgegen gewirkt wird.

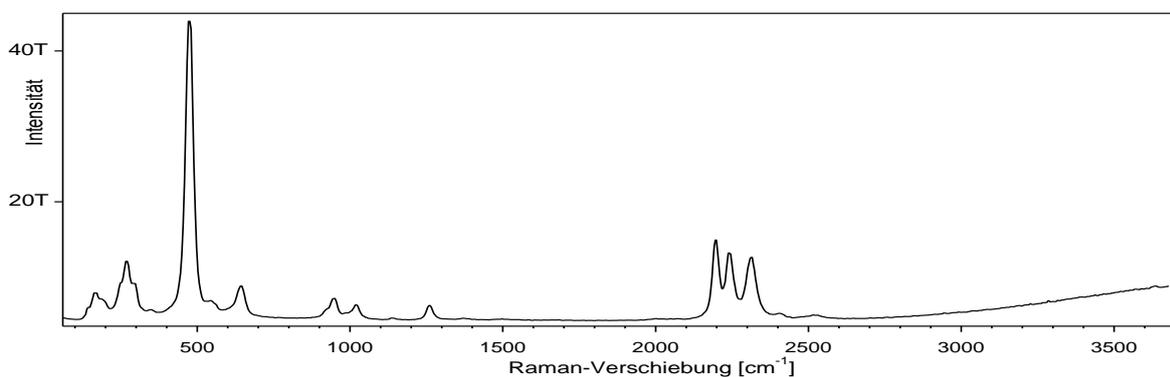


Abb. 23 Raman-Spektrum der gallosilikatischen Probe

Die Schwingungen der BH_4^- -Moleküle sind hier durch die sehr gut zuzuordnenden Banden bei 1137cm^{-1} (ν_2/F_2), 1263cm^{-1} (ν_2/E), 2195cm^{-1} ($2\nu_4/A_1$), 2241cm^{-1} ($2\nu_4/F_2$), 2315cm^{-1} (ν_1/A_1) und 2405cm^{-1} ($\nu_2+\nu_4$) neben eventuell 2520cm^{-1} als mögliche, bisher noch nicht aufgetretene Obertonschwingung ($2\nu_2/E$), vertreten. Eine schwache Schulter bei 1375cm^{-1} kann wieder

geringen Mengen einem, bei der Messung im Laser entstehenden, Metaborat zugerechnet werden.

4.2.4. REM/EDX

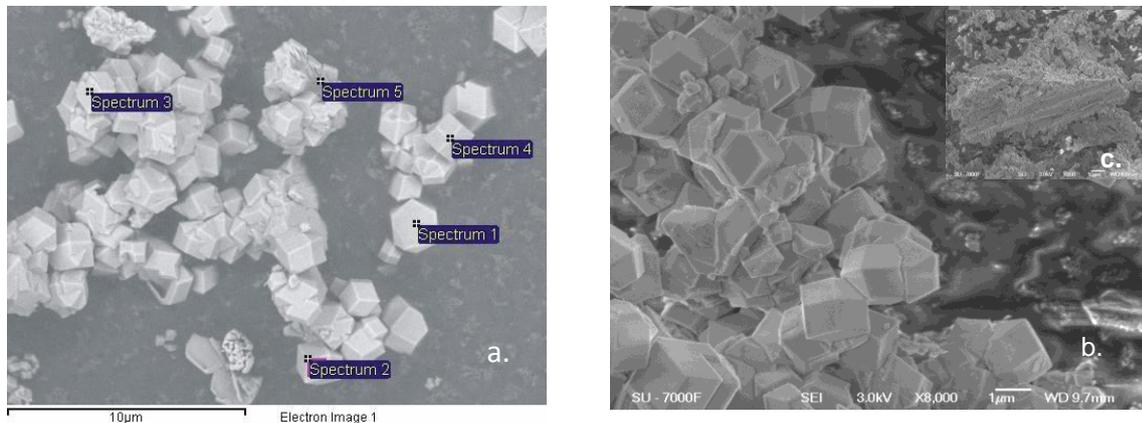


Abb. 24 a., b. und c. (rechts oben) REM-Aufnahmen der gallosilikatischen Probe

Die Abbildungen 24 a., b. und c. zeigen REM-Bilder des gallosilikatischen Sodaliths nebst zugehöriger EDX-Analyse in Tabelle 13. Die Kristalle sind mit durchschnittlich ca. 2-3µm deutlich größer als in den alumosilikatischen Ansätzen. Neben idiomorphen Individuen finden sich auch hier Zwillinge, Verwachsungen und wenige Reste (noch) nicht vollständig ausgebildeter Kristallite, zusätzlich lassen sich in Abbildung 21 c. Hinweise auf eine heterogene Keimbildung z.B. an der Autoklavenwand (hier als negativer Abdruck) erkennen.

Tab.13 EDX-Analyse der gallosilikatischen Probe

Spectrum	In statistics	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	16.99	54.13	2.36	12.53	13.98
Spec. 2	Yes	19.52	54.07	5.01	9.80	11.61
Spec. 3	Yes	19.52	54.07	5.01	9.80	11.61
Spec. 4	Yes	7.91	61.37	3.64	12.29	14.79
Spec. 5	Yes	6.19	54.98	9.27	15.74	13.82
Mean		12.60	56.68	4.35	12.42	13.96
Standard deviation		5.71	3.27	3.06	2.14	1.49

Angaben in Atom%, In statistics : in statistic for standard deviation

Anhand der EDX-Auswertung kann innerhalb der angegebenen Standardabweichung insgesamt wieder ein Verhältnis des Gallium- und Silicium-Gehalts um 1.0 in den Kristalliten angenommen werden, wobei lokale Inhomogenitäten vorhanden sind. Auch der Einbau von Bor kann bestätigt werden.

4.3. Alumogermanatischer Ansatz

4.3.1. Röntgenanalyse (XRD)

Die Untersuchung wird am Bruker AXS D4 Diffraktometer durchgeführt und die gewonnenen Daten in Abbildung 25 und 26 dargestellt. Ausgangsdaten sind wieder die in [146] angegebenen Werte für einen alumogermanatischen NaBH_4 -Sodalith.

Die Verfeinerung zeigt neben Sodalith als überwiegendem Probenbestandteil noch zusätzlich das Edukt α -Korund (aus der Beryllonit-Synthese).

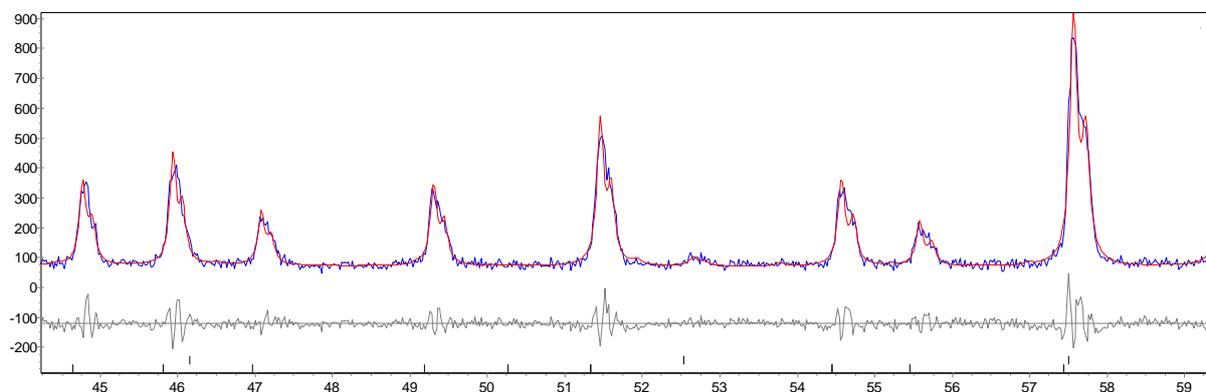


Abb. 25 oben : Röntgenbeugungsdiagramm der alumogermanatischen Probe und berechnete Kurve (rot), Differenzkurve (Mitte) und Peakpositionen (Striche unten)

Dabei sprechen insbesondere die Asymmetrie der Reflexe, z.B. in Abb. 25 aber auch im vorderen Winkelbereich, als auch insgesamt verbreiterte Reflexe und z.T. deutliche Intensitätsabweichungen der verfeinerten Phase von den gemessenen Daten für das Vorhandensein mindestens einer weiteren Sodalithphase.

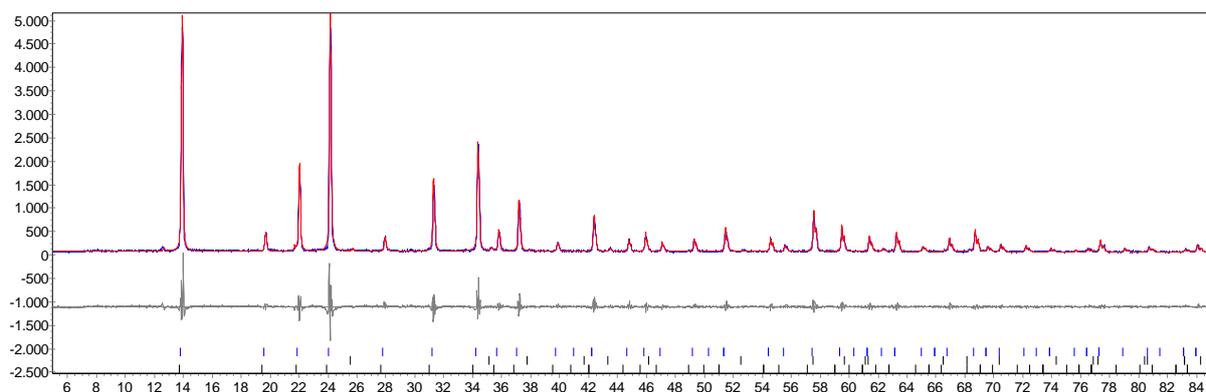


Abb.26 Röntgenbeugungsdiagramm der alumogermanatischen Probe (oben), Differenzkurve (Mitte) und Peakpositionen (Striche unten)

Ein mit zwei verschiedenen Phasen, d.h. unterschiedlichen Templaten verfeinertes System ergibt eine Gitterkonstante von $9.0590(2)$ Å für einen BH_4^- -haltigen Sodalith, welche sich

damit in recht guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur genannten Wert von $a_0 = 9.0589(1) \text{ \AA}$ befindet [146].

Die Gitterkonstante der zusätzlichen Sodalith-Phase beträgt $a_0 = 9.0706(2) \text{ \AA}$. Dieser Wert liegt dabei nicht im Bereich z.B. für einen alumogermanatischen Hydrosodalith (HS : $8.964(1) \text{ \AA}$ [24]). Eine Erklärung für die Zunahme der Gitterkonstante wäre auch hier das Vorliegen eines Gemisches mit basischen und carbonathaltigen Anteilen mit der daraus folgenden Vergrößerung der Gitterkonstanten. So besitzt der Sodalith $\text{Na}_{6+x}[\text{Al}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 1.6$, $n \approx 3.0$) eine eher vergleichbare Gitterkonstante von $a_0 = 9.034(2) \text{ \AA}$ [142].

4.3.2. IR-Spektroskopie (M-IR und F-IR)

In Abbildung 27 und 28 sind die IR-Spektren des alumogermanatischen Ansatzes dargestellt. Für Abbildung 27 wurden FIR- und MIR- Bereich getrennt gemessen und nachträglich zusammengefügt.

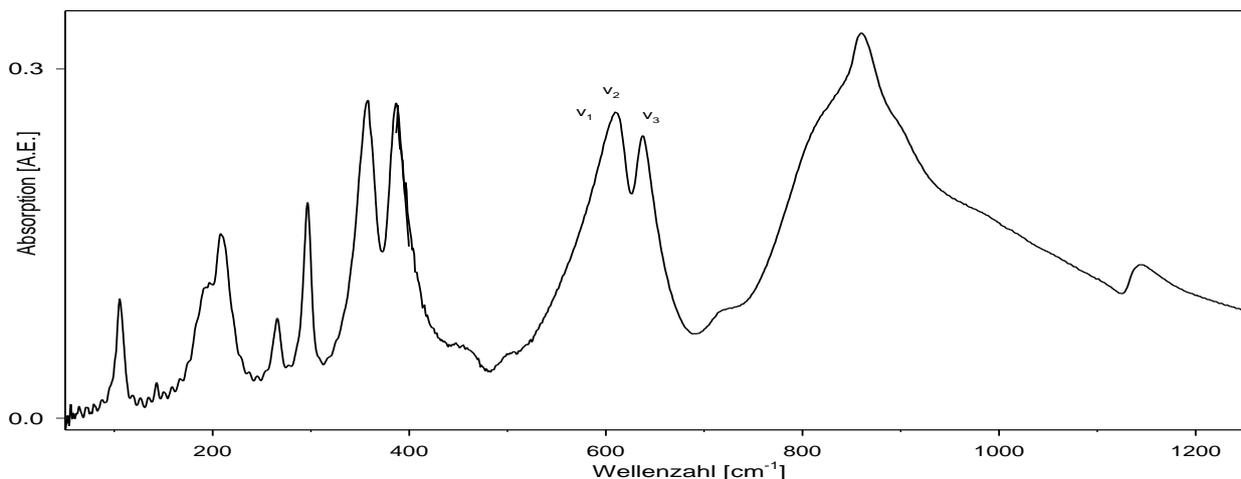


Abb. 27 FIR-MIR-Bereich der alumogermanatischen Probe

Das IR-Spektrum der alumogermanatischen Probe unterscheidet sich wiederum signifikant von dem der alumosilikatischen Probe. So finden sich hier Banden bei 357cm^{-1} , 385cm^{-1} , 609cm^{-1} , 637cm^{-1} , (716cm^{-1}) und 860cm^{-1} entsprechend einer allgemeinen Verschiebung der Schwingungspositionen zu kleineren Wellenzahlen aufgrund der hier noch größeren Gitterkonstante des Sodaliths. Die Position der, als Folge der sehr ähnlichen Al-O- und Ge-O-Bindungsabstände in den TO_4 -Tetraedern nur als einzeln zu erkennenden, asymmetrischen T-O-T-Streckschwingung nach Flanigan [152] liegt bei 860cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit verschiedenen Literaturdaten [161, 163, 48]. Die bei Hänisch [161] beschriebene Schulter bei ca. 970cm^{-1} findet sich auch hier und ist ähnlich wie die Schulter

bei $\sim 800\text{cm}^{-1}$ in allen Spektren des alumogermanatischen Sodaliths in unterschiedlichen Ausprägungen (auch bei wiederholter Messung derselben Probe) zu finden. Diese unterschiedliche Ausbildung der Banden scheint daher wohl im Zusammenhang mit Korngrößen- und Verteilungseffekten im Pressling zu stehen.

Für die Zuordnung der symmetrischen Streckschwingungen kommen hier auch aufgrund intensitätsbezogener Überlegungen lediglich die zwei Banden bei 637cm^{-1} und 609cm^{-1} in Frage, wobei die deutliche Asymmetrie letzterer ein Hinweis auf zwei nahe beieinander liegende Banden (nahezu gleiche Bindungsabstände für Al-O, Ge-O), entsprechend der eher den S6R-Deformations-Moden zugerechneten ν_1 und ν_2 – Schwingungen darstellen kann. Demzufolge wäre der Peak bei 637cm^{-1} der ν_3 -Bande zuzuordnen.

Im Bereich der T-O-T-Deformationsschwingungen finden sich zwei Signale bei 385cm^{-1} und 357cm^{-1} , welche im Vergleich zu den anderen untersuchten Sodalithen, aufgrund der schon erwähnten nahezu gleichen Bindungsabstände für Al-O und Ge-O, eine schwächere Aufspaltung zeigen. Eine Einteilung in eher Al-O-lastige oder Ge-O-lastige Schwingungen ist aus dem Vergleich zur alumosilikatischen Probe nicht möglich, jedoch zeigen z.B. reine Aluminat-Sodalithe eher eine Position im Bereich $\sim 390\text{cm}^{-1}$ [163].

Im FIR-Bereich sind Signale bei 105cm^{-1} , 142cm^{-1} , 196cm^{-1} , 208cm^{-1} , 265cm^{-1} und 296cm^{-1} zu finden. Die dem Gerüst zuzuordnenden Schwingungen liegen in diesem Fall, ähnlich wie im gallosilikatischen oder auch alumosilikatischen NaBr- und NaI-Sodalithen, aufgespalten bei 296cm^{-1} (für Sodalith erwartete Schwingung) und 265cm^{-1} vor, gleichwohl die Intensitäten hier anders verteilt sind. Dem Na^+ zugeordnet werden die Banden bei 208cm^{-1} und 105cm^{-1} . In diesem Fall ähneln beide Werte wieder mehr den Daten des alumosilikatischen Systems, jedoch hat auch hier der erste Wert leicht zugenommen, so dass eine Veränderung der Kationenpositionen im Käfig angenommen werden kann, bei der wiederum eine Annäherung des Na^+ an das Gerüst stattgefunden hat (relativer Kollaps des Gerüsts hier durch Abnahme des TOT-Winkels und Zunahme des Tilts, ‚Expansion‘ des Na-Tetraeders) bzw. auch eine Auslenkung des Anions aus der Käfigmitte möglich ist. Die gekoppelte Bande bei 105cm^{-1} nimmt allerdings nicht zu, so dass hier in der Tat die Werte des dehydratisierten basischen Sodaliths [165,166], erreicht werden. Aufgrund der sehr ähnlichen Al-O- und Ge-O-Abstände kommt es hier nicht zu einer stärkeren Verzerrung der lokalen Na^+ -Umgebung. Die Anionenschwingungen des BH_4^- sind wieder durch die Signale bei 142cm^{-1} und 196cm^{-1} vertreten, welche als Folge der zunehmenden Gitterkonstanten und damit auch zunehmender Abstände der Anionen im Gitter hier eine weitere Abnahme des Anionensplits [165] von $\Delta 68$ über $\Delta 62$ auf $\Delta 54$ zeigen. Die noch im gallosilikatischen Sodalith beobachtete Bande bei 87cm^{-1} kann hier nicht gefunden werden.

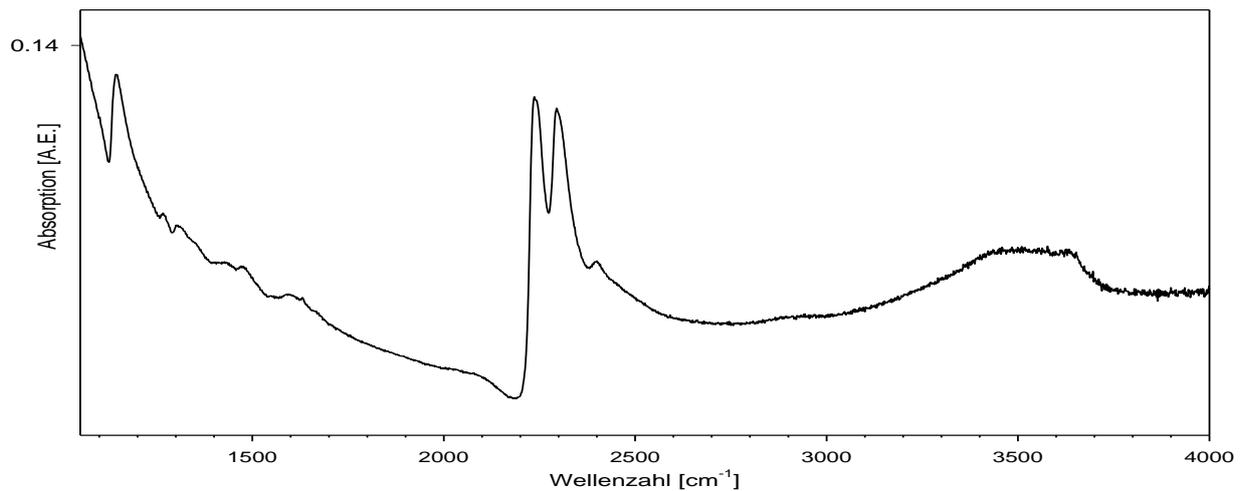


Abb. 28 MIR-Templat-Bereich der alumogermanatischen Probe

Im Schwingungsbereich der Template in Abb. 28 lässt sich die Füllung der Käfige mit BH_4^- anhand der Banden bei 1143cm^{-1} (ν_4/F_2), 2239cm^{-1} ($2\nu_4/\text{F}_2$), 2295cm^{-1} (ν_3/F_2) und 2398cm^{-1} ($\nu_2+\nu_4/\text{F}_2$) bestätigen. Zusätzlich lassen sich jedoch auch hier noch Verunreinigungen finden, so deuten z.B. die Banden bei $1437\text{cm}^{-1}/1480\text{cm}^{-1}$ auf Carbonatanteile und der breite Absorptionsbereich bei $3100\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ als OH-Streck-Mode für intermolekulare H-Brücken auf die Präsenz von Wasser in der Struktur oder auch anhaftend als Oberflächenwasser hin. Zusätzlich neben einer Schulter bei 1600cm^{-1} findet sich noch ein scharfes Signal für die Deformationsschwingung des Wassers bei 1632cm^{-1} . Auch bei 3632cm^{-1} liegt eine definiertere OH-Schwingung vor. Insgesamt entspricht dies einem Bild wie es in einem Carbonat-Hydrosodalith vorzufinden ist. Da im Ansatz lediglich 4 molare Natronlauge verwendet wurde ist die Menge der zur Verfügung stehenden Base hier nicht ausreichend genug für die Bildung eines basischen Carbonatsodaliths, wie z.B. in den alumosilikatischen Sodalithen (16M NaOH).

Das hier erneut auftretende Doublett bei $1268\text{cm}^{-1}/1305\text{cm}^{-1}$ ist, wie im aus Kaolin synthetisierten Sodalith, als B-OH-Deformationsschwingung wie sie z.B. im $\text{B}(\text{OH})_4^-$ - oder BH_3OH^- -Sodalith zu finden ist, zu diskutieren. Bei ersterem sind hier allerdings die Schultern bei 531cm^{-1} ($\nu_4/\text{F}_2 \delta_{\text{as}}$) und im Bereich um 920cm^{-1} überlagert. Auch spricht das breite leicht abgetrennte OH-Signal bei 3632cm^{-1} für die Anwesenheit von $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Gruppen.

4.3.3. Raman-Spektroskopie

In Abbildung 29 ist das Raman-Spektrum des alumogermanatischen Sodaliths dargestellt.

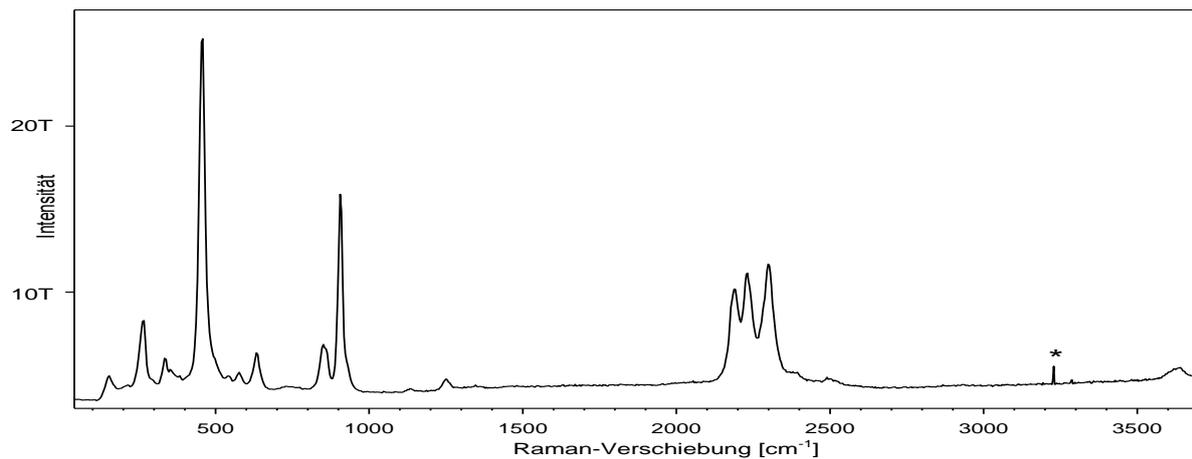


Abb. 29 Raman-Spektrum der alumogermanatischen Probe, * atm. Störung

Dieses Spektrum zeigt neben einer guten Auflösung infolge der guten Kristallinität der Probe deutliche Unterschiede zu den vorhergehenden, was sowohl die Zahl, als auch die Positionen der Gerüstschwingungen angeht. In diesem Fall werden die Schwingungen der A_1 -Symmetrie bei 264cm^{-1} , 457cm^{-1} und 850cm^{-1} angetroffen. Daneben finden sich die ebenfalls im IR-Spektrum vorliegenden T_2 -Banden bei 860cm^{-1} (ν_{as}), 635cm^{-1} (ν_s), 384cm^{-1} und 350cm^{-1} , wobei eine bei 296cm^{-1} zu erwartende intensive T_2 -Bande hier nicht zu finden ist. Ebenfalls unklar ist die Zuordnung des Signals bei 133cm^{-1} (ein ähnliches Signal findet sich im gallosilikatischen Sodalith, dort als Folge der unterschiedlichen Bindungsabstände Ga/Si-O allerdings in 2 Banden aufgespalten). Auch das Signal bei 336cm^{-1} , welches möglicherweise die vermisste T_2 -Bande darstellt, wobei an dieser Position hier allerdings keine IR-Entsprechung besteht (vgl. [48],) und die Schultern bei 542cm^{-1} und 575cm^{-1} (möglicherweise E-Modi) sind schwer zuzuordnen. Ähnlich wie im gallosilikatischen Sodalith hat auch hier der Abstand der A_1 -Modi der asymmetrischen bzw. symmetrischen Schwingung auf $\Delta 393$ abgenommen, was einem ebenfalls hier noch stärker abnehmendem T-O-T-Winkel zwischen den Tetraedern entspricht [160,156].

Der Nachweis der BH_4^- -Anionen erfolgt wiederum über die Banden bei 1130cm^{-1} (ν_4/F_2), 1251cm^{-1} (ν_2/E), 2190cm^{-1} ($2\nu_4/A_1$), 2219cm^{-1} ($2\nu_4/F_2$), 2288cm^{-1} (ν_3/F_2), 2300cm^{-1} (ν_1/A_1), 2380cm^{-1} ($\nu_2+\nu_4/F_2$) und 2500cm^{-1} (Obertonschwingung $2\nu_2/E$).

Ein relativ deutliches Signal (ähnlich dem im LSX-Ansatz, dort aber lokalisierter) bei 3635cm^{-1} lässt sich als OH-Valenzschwingung zuordnen, das für Carbonat bei $1050\text{-}1089\text{cm}^{-1}$ erwartete Signal oder auch andere Borat-Schwingungen sind dagegen nicht vorhanden, so dass diese Bande hier eher einem gewissen Anteil an Hydrosodalith zugeordnet werden mag.

4.3.4. REM/EDX

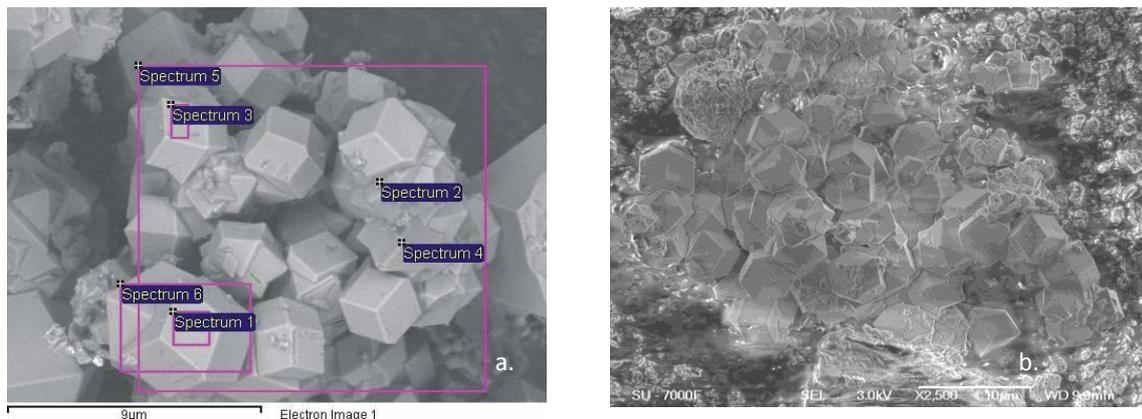


Abb. 30 a. und b. REM-Aufnahmen der alumogermanatischen Probe

Die Abbildungen 30 a) und b) zeigen REM-Aufnahmen der alumogermanatischen Sodalithe nebst zugehörigem EDX-Spektrum in Tabelle 14. Diese Kristalle sind mit durchschnittlich 3-5µm noch etwas größer als die gallosilikatischen Sodalithe und liegen zumeist in Form von idiomorphen Kristalliten, Zwillingen und Verwachsungen vor. Daneben finden sich Reste von feinkristallinem Material, welches anhand der EDX-Analyse als Korund identifiziert werden kann, welcher zur Synthese ein-, jedoch offensichtlich noch nicht vollständig umgesetzt wurde. Auch Ansammlungen feinkristallinen Materials in Rhombendodekaeder-Form liegen hier vor (vorgeformter Sodalith).

Tab.14 EDX-Analyse der alumogermanatischen Probe

Spectrum	In statistics	B	O	Na	Al	Ge
Spec. 1	Yes	17.81	56.31	4.73	10.75	10.40
Spec. 2	Yes	22.96	54.66	1.13	11.40	9.86
Spec. 3	Yes	14.61	59.66	2.36	11.45	11.93
Spec. 4	Yes	16.60	59.82	1.60	11.74	10.24
Spec. 5	Yes	5.35	58.73	11.70	11.32	12.90
Spec. 6	Yes	2.40	66.58	7.57	12.02	11.43
Mean		13.29	59.29	4.85	11.45	11.13
Standard deviation		7.85	4.10	4.12	0.43	1.17

Angaben in Atom%, In statistics : in statistic for standard deviation

Die EDX-Analyse bestätigt neben dem Vorliegen eines Al:Ge-Verhältnisses um 1.0 in den Kristallen auch den Einbau von Bor in die Sodalithe.

4.4. Zusammenfassung wesentlicher Syntheseresultate

Es gelang die Synthese von NaBH_4 -haltigen Sodalithen mit alumosilikatischer, alumogermanatischer und gallosilikatischer Gerüstzusammensetzung. Die Gitterkonstanten dieser Substanzen variieren dementsprechend:

Al:Si (Kaolin) : $a_0 = 8.9182(3) \text{ \AA}$

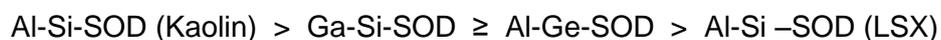
Al:Si (LSX) : $a_0 = 8.9229(2) \text{ \AA}$

Ga:Si : $a_0 = 8.9686(1) \text{ \AA}$

Al:Ge : $a_0 = 9.0590(2) \text{ \AA}$

Der Zunahme der Gitterkonstanten resultierend aus der Zunahme der Atomradiensumme wirkt eine relative Abnahme der T-O-T- Bindungswinkel und zugleich eine Zunahme des tilt-Winkels entgegen. Daraus resultiert wiederum ein Abnahme des Durchmessers der freien 6R-Poren, so dass zwar der Sodalithkäfig größer wird, aber der Zugang dazu kleiner. Diese Veränderungen sind hauptsächlich im FIR- und Raman-Spektrum zu verfolgen.

Die Beladung der Käfige mit NaBH_4 gelang entsprechend den in den IR/Raman-Spektren zu verfolgenden Absorptionsbanden in unterschiedlicher Ausprägung, so dass der prozentuale Füllungsgrad in der Reihe

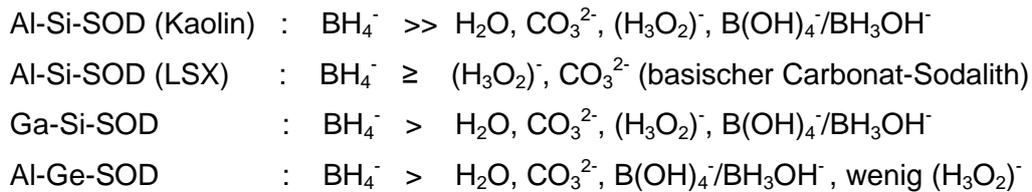


abnimmt. Daneben finden sich noch verschiedene andere Template in den Käfigen, so kann der Einbau von Wasser, auch in Form von Kristallwasser in jedem Fall beobachtet werden. Der Einbau von Carbonat und basischen Anteilen erfolgt abhängig von der Molarität der Ausgangslauge und der jeweiligen Umsetzungsrate bei der Synthese, so reagiert der im Vergleich zum Kaolin besser lösliche Ansatz mit Zeolith LSX zunächst mit der darüber geschichteten Lauge (beide 16M), bevor die Thermokonvektion die Verfügbarkeit der BH_4^- -Ionen erhöht. Daher kann hier der höchste Carbonat-/ OH^- -Anteil nachgewiesen werden und das Kristallisat entspricht einem zweiphasigen Gemenge aus NaBH_4 -Sodalith und basischem Carbonat-Sodalith. In den Ansätzen mit niedriger konzentrierter Base ist das Angebot an $\text{CO}_3^{2-} / \text{OH}^-$ -Anionen, und demnach auch der Einbau in die gebildete Sodalithstruktur, geringer ausgeprägt.

Der ebenfalls beobachtete Einbau von B(OH)_4^- /Borat-Gruppen erfolgt im Zusammenhang mit der zeitlich fortschreitenden Hydrolyse des NaBH_4 -Bodensatzes, welche neben der Abhängigkeit von der verwendeten, NaBH_4 -stabilisierenden Basenkonzentration, aus der Reaktionskinetik der Edukte herrührt. Eine gemäßigte Umsetzungsrate bei geringen Temperaturen führt dann bei höheren Temperaturen zu einer zeitgleich einsetzenden

Lösung der Edukte bei verstärkter Thermokonvektion, was den vollen Kontakt zwischen den zuvor in getrennten Schichten eingebrachten Edukten NaBH_4 und $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ermöglicht. Daraus resultiert die volle Verfügbarkeit von BH_4^- -Ionen während der Ausbildung des Sodalithgerüsts aber daneben natürlich auch eine verstärkte Hydrolysereaktion des Salzes.

Neben dem zumeist dominierenden Templat BH_4^- sind also folgende Zusammensetzungen in den Käfigen zu beobachten :



Die Kristallinität der Proben verbessert sich vom alumosilikatischen über den gallosilikatischen bis zum alumogermanatischen Sodalith deutlich, was sich u.a. anhand der Kristallitgröße bemerkbar macht ($\sim 0.5\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$, $2-3\mu\text{m}$, $3-5\mu\text{m}$) und auch positive Folgen für die Auflösung der Spektren bewirkt. Die zahlreichen kleinen Kristallite in den alumosilikatischen Ansätzen sprechen für eine gute Keimbildungssituation. Wie erwartet führt eine niedrigere Keimbildungsrate in den beiden anderen Fällen zu einem besseren Größenwachstum der weniger zahlreichen Kristallite, im Falle des gallosilikatischen Ansatzes scheint jedoch auch eine heterogene Keimbildung (erkennbar an Abschnitten mit kleinsten, dicht gestapelten Kristalliten) z.B. an der Autoklavenwand, stattgefunden zu haben. Ein Einfluss von z.T. vorhandenen mineralischen Verunreinigungen (Illit, Korund) während der Synthese konnte nicht festgestellt werden.

5. Thermisches Verhalten

5.1. Alumosilikatischer Sodalith aus Kaolin

5.1.1. Heiz-IR-Spektroskopie

In den folgenden Abbildungen werden die temperaturabhängig gemessenen IR-Spektren der im NaCl-Pressling in-situ geheizten Probe dargestellt und die sich ändernden integralen Intensitäten der jeweils angegebenen Bereiche näher betrachtet.

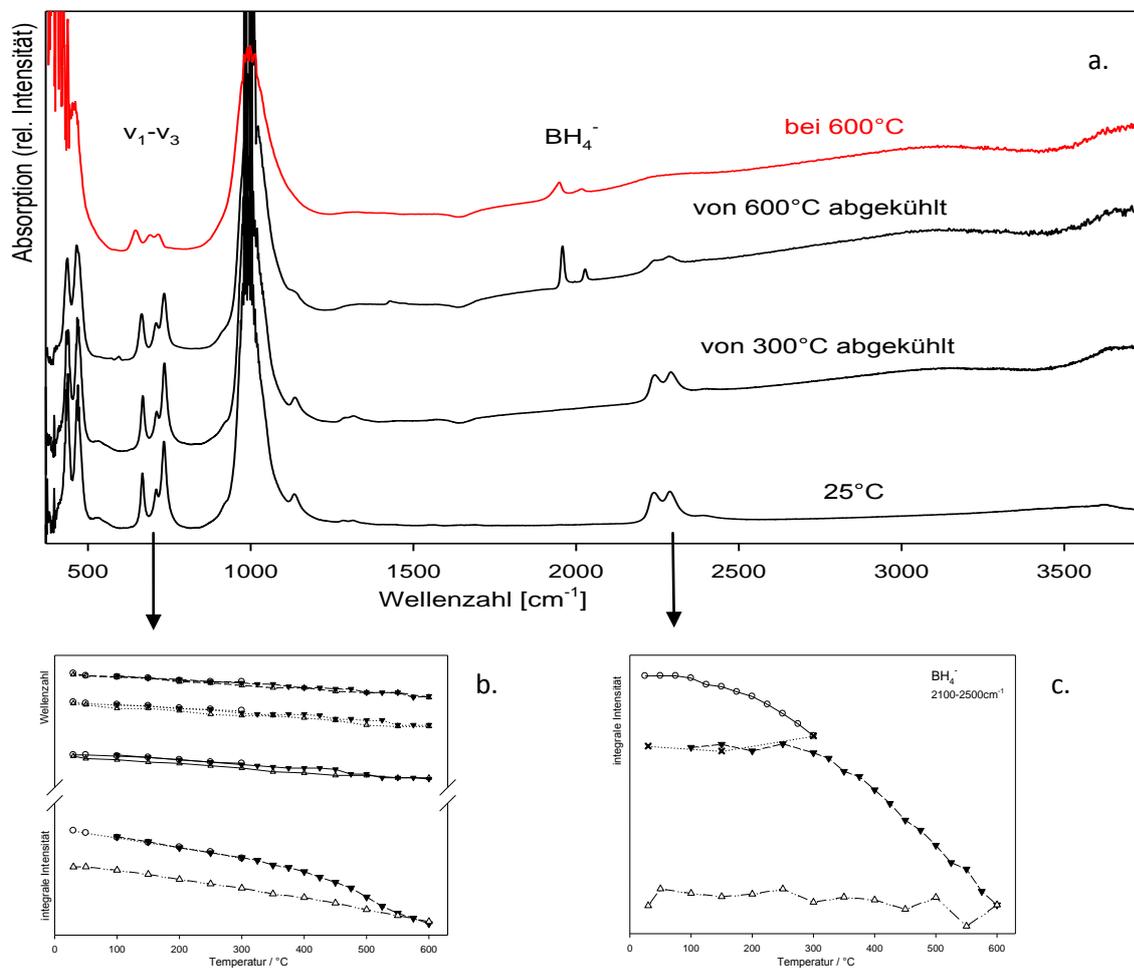


Abb. 31 a. Heiz-IR-Spektren des alumosilikatischen Sodaliths aus Kaolin; Veränderung der integralen Intensitäten b. des Gerüsts und Wellenzahlpositionen des Gerüsts, c. des BH_4^- -Ions

Die Positionen der Gerüstschwingungen $\nu_1-\nu_3$ verschieben sich, wie in Abbildung 31b zu sehen, reversibel mit steigender Temperatur zu niedrigeren Wellenzahlen (s.Tab.15), was allgemein einer erwarteten Zunahme der Gitterkonstanten bei thermischer Expansion des Gerüsts entspricht. Auch die deutliche Abnahme der ν_3 -Schwingung (4R Deformations-Mode), besonders gut erkennbar im 600°C-Spektrum, spricht für einen abnehmenden tilt-

Winkel der Sodalithstruktur und somit für eine thermische Expansion des Gerüsts. Gleichzeitig lässt sich nach Erreichen der 600°C eine irreversible Abnahme der

Tab.15 Lage der ν_1 , ν_2 , ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	667	709	733
300	659	705	727
30	667	711	735
600	647	692	716
30	666	710	734

integralen Intensitäten für die ν_1 - ν_3 -Gerüstschwingungen feststellen, was für eine beginnende Zersetzung des Sodalithgerüsts bei höheren Temperaturen, hier ab ca. 475°C (deutliche Änderung der Steigung, Abb.31b), spricht.

Die BH_4^- - Anteile in den Käfigen reagieren im Laufe der Heizmessung ab Temperaturen über 100°C, was anhand der abnehmenden betroffenen integralen Intensitäten im Bereich 2100-2500 cm^{-1} (aber auch bei 1130 cm^{-1}) nachvollzogen werden kann (Abb. 31c). So sind nach 300°C ca. 19% und nach 600°C ca. 63% des ursprünglichen BH_4^- -Anteils umgesetzt. Wie nun aus Abbildung 32 ersichtlich, erfolgt eine irreversible Zersetzung zu verschiedenen Boraten. Noch in Abbildung 31a ist die Austreibung des Kristallwassers im Bereich 1630 cm^{-1} /3200-3550 cm^{-1} bis 300°C und der in den Käfigen vorliegenden OH-Anteile (basischer Sodalith, auch $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Anteile) zu verfolgen, welche erst bei ca. 490°C beendet ist.

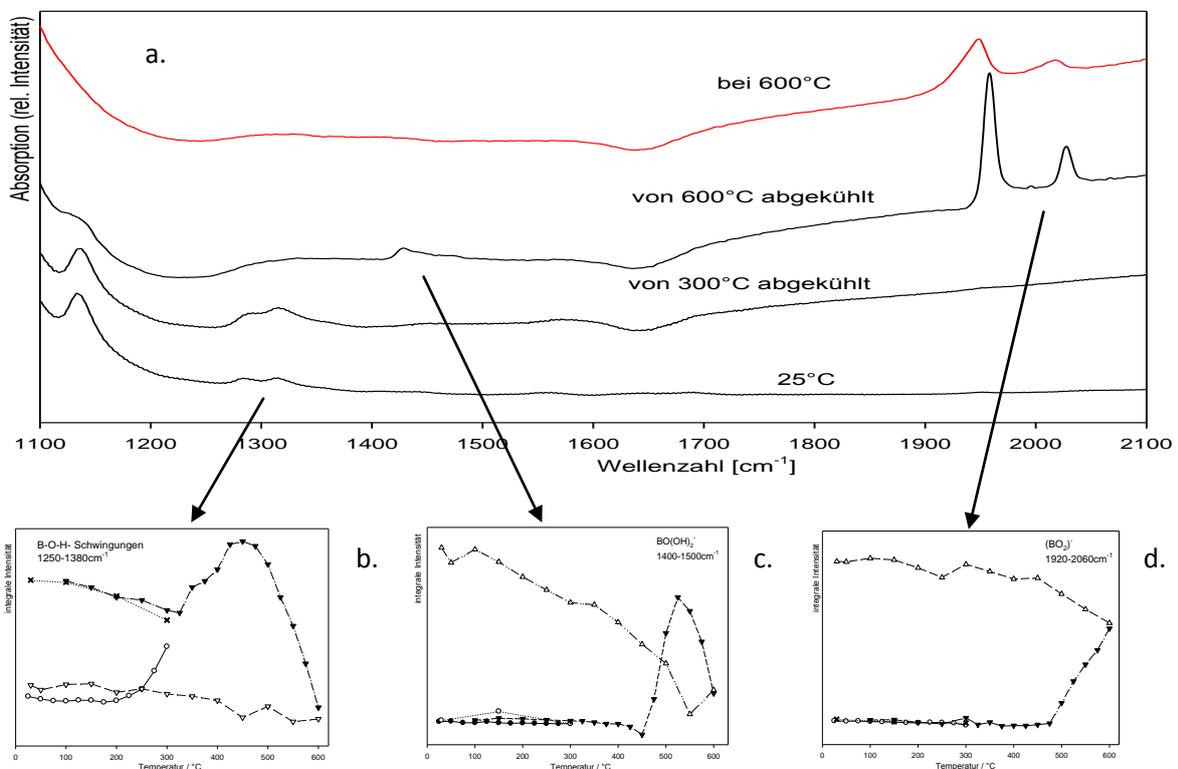


Abb. 32 a. Heiz-IR-Spektrum des Templat-Bereichs, Veränderung der integralen Intensitäten der Template : b. B-O-H-Schwingungen, c. $\text{BO}(\text{OH})_2$, d. $(\text{BO}_3)_4^{2-}$

Aus Abbildung 32 ist eine bestimmte temperaturabhängige Reaktionsfolge innerhalb der Sodalithkäfige zu erkennen, in welcher die Umsetzung zu den Boraten stattfindet. So nimmt die integrale Intensität der Schwingungen im B-OH-Bereich ab ca. 200°C deutlich zu, wobei auch nach dem ersten Abkühlen dieser erreichte Wert gehalten wird, um nach einem Maximum bei ~450°C wieder abzufallen. Da in diesem Temperaturbereich zunächst Wasser in den Käfigen mobilisiert wird, ist von einer Reaktion $\text{BH}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{B}(\text{OH})_4^-$ auszugehen. Gleichzeitig erfolgt die Zunahme der integralen Intensität im Bereich 1410-1490 cm^{-1} ab ca. 450°C bis zu einem Maximum bei 525°C und folgender Abnahme des Signals. Die Bildung von BO_2^- setzt ab ca. 475°C ein. Aufgrund der zeitlichen Abfolge kann das Doublett bei 1428/1475 cm^{-1} im Reaktionsverlauf als $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ eingeordnet werden, allerdings sind in dieser Position auch die Banden von CO_3^{2-} oder allgemein B(3)O-Schwingungen von Polyboraten zu finden.

Der Gesamtumsatz kann demzufolge in verschiedene Reaktionstypen gegliedert werden:

- Hydrolyse des BH_4^- -Anteils aus der Reaktion mit Wasser
 $\text{BH}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}_2$ deutlich ab ca. 200°C
 $\{\text{BH}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{BH}_3\text{OH})^- + \text{H}_2\}$
 Dehydratation des $\text{B}(\text{OH})_4^-$ in zwei Schritten
 $\text{B}(\text{OH})_4^- \rightarrow \text{BO}(\text{OH})_2^- + \text{H}_2\text{O}$ ab ca. 450°C
 $\text{BO}(\text{OH})_2^- \rightarrow \text{BO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ ab ca. 500°C
- Direkte thermische Oxidation der BH_4^- -Gruppe zu BO_2^- ,
 $\text{BH}_4^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{BO}_2^- + 2\text{H}_2$ ab ca. 475°C, O_2 durch die gleichzeitige
- Zersetzung des Sodalithgerüstes ab ca. 475°C

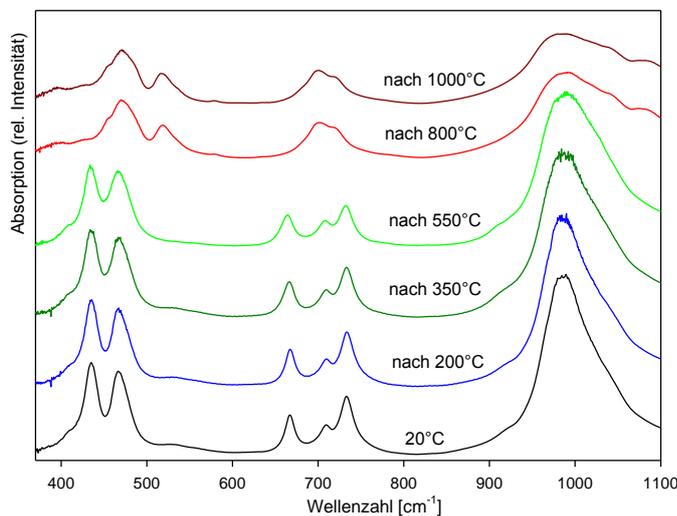
Der endgültige Umsatz an BH_4^- beträgt am Ende 63%. Der Sodalith bleibt bei geringeren Temperaturen weitgehend stabil und passt sich über die thermische Gerüstexpansion der steigenden Temperatur an. Das zur Hydrolyse benötigte Wasser liegt sowohl in den NaCl-Presslingen (obwohl getrocknet, kann der Wassergehalt erheblich sein [110]), als auch an der Probe selbst anhaftend vor. Zudem geben auch die in der Probe nachgewiesenen geringen Anteile an Käfigbesetzungen analog einem basischen Carbonatsodalith stufenweise Wasser frei. Nach Buhl [207] erfolgt die Abgabe zweier Wassermoleküle bei 220°C ohne Einfluss auf den Gitterparameter, bei 520°C wird dann ein weiteres Wassermolekül bei gleichzeitig kollabierendem Gerüst abgegeben. Aufgrund der anzunehmenden geringen Menge dieser Template lässt sich dieser Kollaps jedoch im Spektrum nicht nachverfolgen. Die z.T. zu beobachtende Zunahme der Produktintensitäten beim Abkühlen erklärt sich durch ein Fortschreiten der Reaktionen bei zunächst noch erhöhten Temperaturen.

5.1.2. TG/DTA (He)

Es wurden insgesamt fünf verschiedene Durchgänge mit unterschiedlichen Endtemperaturen bei 200°C, 350°C, 550°C, 800°C und 1000°C in Helium-Atmosphäre durchgeführt und die jeweiligen Reaktionsprodukte anschließend wie in diesem Kapitel weiter angegeben untersucht. Die Ergebnisse der TG/DTA-Messungen werden in Abschnitt 5.1.2.4 diskutiert.

5.1.2.1. IR-Spektroskopie

In den folgenden Abbildungen 33, 34 und 35 sind die IR-Spektren der Produkte der TG/DTA-Untersuchungen dargestellt.



Tab. 16 Lage der ν_1, ν_2, ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	667	709	733
200	666	709	732
350	665	709	732
550	663	708	731
800	-	-	-

Abb. 33 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Gerüststruktur

Wie aus Abbildung 33 und Tabelle 16 zu ersehen ist, bleiben die Positionen der Gerüstschwingungen bis 550°C im Fingerprint-Bereich nahezu konstant, was ebenso auf eine nur leicht vergrößerte Gitterkonstante hinweist, wie die nur minimale Abnahme der ν_3 -Intensität bis 550°C. Gleichzeitig nimmt jedoch die Breite der Banden bis 550°C entsprechend einer Gitterkonstantenveränderung als Folge der merklich einsetzenden Reaktion der BH_4^- -Gruppen in den Sodalithkäfigen zu.

Im 800°C- und unverändert auch im 1000°C-Spektrum liegen dann Schwingungsbanden bei 470cm^{-1} , 520cm^{-1} , 581cm^{-1} (möglich auch BO_2), bei 701cm^{-1} , 718cm^{-1} und bei 996cm^{-1} , $1040\text{cm}^{-1}(\text{sh})$ und 1080cm^{-1} vor, welche einem Nephelin zugerechnet werden können. Dabei weist das Erscheinungsbild der Banden (starke Verbreiterung der Peaks, keine Schwingungen im $550\text{-}650\text{cm}^{-1}$ -Wellenzahlbereich) eher auf eine nicht-stöchiometrisch zusammengesetzte Phase hin [68], was auf Si-O-Si-Bindungen hindeuten würde. Allerdings kann auch die Kristallitgröße hier Einfluss auf das Spektrum nehmen.

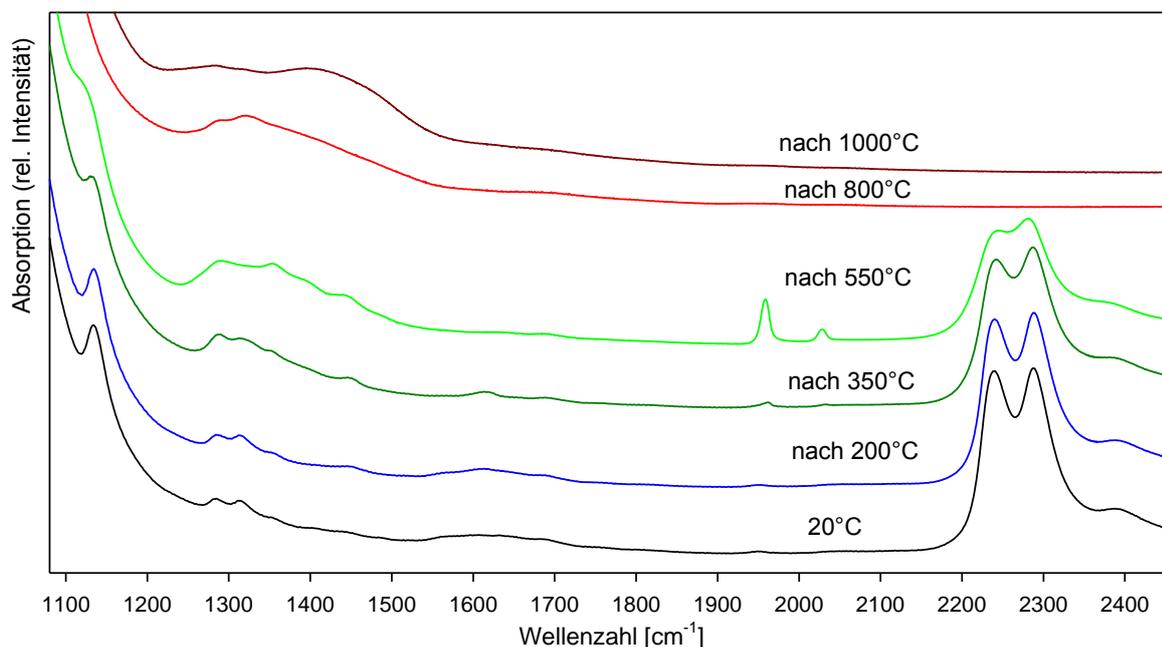


Abb. 34 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Template

In Abbildung 34 lassen sich die Käfigfüllungen des Sodaliths in Abhängigkeit von der jeweils eingestellten DTA/TG-Temperatur verfolgen. Erste deutliche Veränderungen finden sich im Spektrum nach 350°C, in welchem die Banden bei 1285/1312cm⁻¹ (B(OH)₄⁻,BH₃OH⁺) eine Zunahme der Intensität zeigen und zudem eine weitere Bande bei 1444cm⁻¹ (ev. BO(OH)₂⁻) neu hinzukommt. Ebenso finden sich ab hier erste Spuren der BO₂⁻-Schwingung bei 1959cm⁻¹. Der BH₄⁻-Umsatz liegt hier bei ~19% nach 350°C, nachdem bei 200°C nur ca. 2% Abnahme vorliegen.

Nach 550°C liegen mit jeweils deutlicher Zunahme eine einzelne Bande bei 1289cm⁻¹ mit einer Schulter bei 1260cm⁻¹, neben Banden bei 1352cm⁻¹, bei 1400cm⁻¹ (Schulter), bei 1441cm⁻¹ mit Schulter bei 1486cm⁻¹ und bei 1957/2028cm⁻¹ (BO₂⁻) vor. Diese Banden zeigen dabei z.T. starke Überlagerungen, so dass die Zuordnung eines einzelnen Reaktionsproduktes schwierig wird, die Schwingungspositionen entsprechen aber in etwa einer Addition der Banden des (HOBO)₃ von Parsons [111] und des in Kapitel 5.1.1. schon beobachteten BO(OH)₂⁻. Allerdings kann auch der Einfluss anderer unbekannter Verbindungen nicht ausgeschlossen werden. Die Abnahme des BH₄⁻-Gehalts in der behandelten Proben beträgt hier ~43%.

Erst bei 800°C ist die Zersetzung der BH₄-Gruppe vollständig, es liegt nun ein Borat mit einem breiten Absorptionsbereich von 1220cm⁻¹ bis 1570cm⁻¹ vor, in dem sich temperaturabhängig verändernde Maxima bei 1285cm⁻¹/1312cm⁻¹ (800°C) im Bereich der B-OH-Schwingungen bzw. bei 1280cm⁻¹ / 1405cm⁻¹ (1000°C) im Bereich einer asymmetrischen B(3)O-Schwingung zu finden sind.

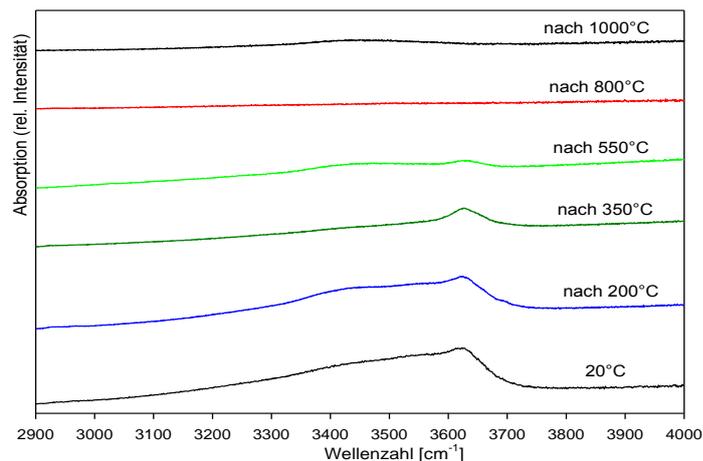


Abb. 35 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der OH-Gruppen

Aus Abbildung 35 lässt sich nach 350°C anhand der deutlichen Abnahme der Schwingungen bei 3100-3580cm⁻¹ und im Bereich 1590-1700cm⁻¹ ein Verlust von anhaftendem Kristallwasser vermuten. Es bleiben hier dennoch eine Schwingung bei ~1600 cm⁻¹ und eine deutliche Bande bei 3628cm⁻¹ erhalten, was weiterhin auf das Vorhandensein von OH⁻-

und B(OH)₄⁻-Gruppen in der Struktur deutet. Nach 550° verlieren jedoch beide Banden klar an Intensität, welche dann nach 800°C gänzlich verschwunden ist.

Es kommen zusammenfassend folgende Reaktionen der Template in den Sodalithkäfigen in Frage:

Bis 350°C :

Es ist hauptsächlich eine Mobilisierung des Wassers in der Struktur zu erwarten (bei stabilem Gerüst, resultierend aus Kristallwasser, Wasser aus amorphen Anteilen oder der ersten Zersetzungsstufe einiger mit (H₃O₂)⁻ und H₂O gefüllter Käfige, daher kann eine Hydrolyse von BH₄⁻-Anteilen (der Umsatz von BH₄⁻ beträgt ~19%) angenommen werden.

Produkte : B(OH)₄⁻, BH₃OH⁻

Dafür spricht die Abnahme der Banden bei 3100-3600cm⁻¹ mit bestehender 3628cm⁻¹-Bande bei einer gleichzeitigen Zunahme der 1285/1312cm⁻¹-Banden (ebenso eine Schulter bei 530cm⁻¹ → B(OH)₄⁻). Aufgrund der geringen Wasseranteile in der Struktur wird auch nur eine geringe Anzahl mit B(OH)₄⁻/BH₃OH⁻-gefüllter Käfige erwartet. Da nach 350°C ebenfalls erste Spuren von (BO₂)⁻ (1959cm⁻¹-Bande) auftreten und das Sodalithgerüst nach wie vor stabil vorliegt, kann jetzt bereits eine Dehydratation der B(OH)₄⁻-Anteile angenommen werden, wobei daher auch das Zwischenprodukt BO(OH)₂⁻ im Spektrum auftauchen sollte (Hinzukommen der 1441cm⁻¹-Bande).

Produkte nach 350°C : wenig BO(OH)₂⁻, wenig BO₂⁻

Bis 550°C :

Bei erhöhten Temperaturen kann nun auch die direkte thermische Oxidation der BH₄⁻-Gruppe zu BO₂⁻ erfolgen (zunehmende Banden bei 1957/2028cm⁻¹), was einen verstärkten BH₄-Umsatz von nun 43% zur Folge hat. Der dafür benötigte Sauerstoff ist in diesem Fall auch auf die bereits einsetzende Zersetzung des Sodalithgerüsts zurückzuführen. Die Bildung käfigexterner Produkte, wie z.B. (HOBO)₃ kann als Erklärung für neu

hinzukommende Banden im Bereich $1230\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ diskutiert werden. Auch weitere unbekannte Spezies können nicht ausgeschlossen werden ($1260/1289\text{cm}^{-1}$ -Bande).

Produkte nach 550°C : BO_2^- , (ev. $(\text{HOBO})_3$)

Bis 800°C :

Die Zersetzung der Sodalithstruktur erfolgt bis 800°C , dabei findet auch ein vollständiger Umsatz der zuvor gebildeten $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-/\text{BO}(\text{OH})_2^-/(\text{HOBO})_3/\text{BO}_2^-$ -Anteile statt. Es liegt ein Gemenge aus Nephelin und weiteren borathaltigen Phasen vor, deren Bestimmung bisher unklar ist.

Zu diskutieren wäre hier die Frage, ob z.B. eine Füllung der Käfige mit $(\text{BO}_2)_3^-$ rein größenmäßig möglich ist, bzw. eine Diffusion von BO_2^- zur Bildung des Trimers bei intaktem Gitter erfolgen kann. Bei einer näherungsweise Berechnung des Moleküldurchmessers des mit einer OH-Gruppe linear verlängerten trimeren Boroxinringes ergibt sich ein Wert von 3.624\AA . Als Berechnungsgrundlage dienen dabei die Bindungslängen B-OB in $\text{B}_3\text{O}_6^{3-} = 1.433\text{\AA}$ und B-O⁻ in $\text{B}_3\text{O}_6^{3-} = 1.28\text{\AA}$ von Coulson & Dingle [215]. Da der Sodalithkäfig zumindest für die alumosilikatischen Systeme einen Durchmesser von $\sim 2.2\text{-}2.8\text{\AA}$ aufweist, ist ein Molekül dieser Größe nicht innerhalb der Struktur zu erwarten. Selbst mögliche ‚Faltungen‘ des Moleküls sollten nicht ausreichen, dies zu ermöglichen.

Als weiterer möglicher Reaktionsweg kommt z.B. auch die Zersetzung des Hydrolyse-Zwischenproduktes BH_3OH^- in Frage, welches z.B. nach $\text{BH}_3\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{BO}^- + \text{H}_2$ reagieren könnte. Vergleichsspektren oder Literaturbelege für eine solche Reaktion liegen jedoch nicht vor.

Es zeigt sich im Vergleich mit den IR-Heizmessungen (Probe im NaCl-Pressling) zudem, dass die Zersetzungsreaktionen in der TG/DTA unter Schutzgas früher beginnen, was auf einen stabilisierenden Einfluss des NaCl-Presslings hindeutet. Auch die Umsetzung des $\text{B}(\text{OH})_4^-$ beginnt in der TG/DTA-Messung früher als in der T-IR Messung, da hier die H_2O -Anteile des Presslings die $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Bildung begünstigen.

5.1.2.2 Röntgenanalyse (XRD)

In Abbildung 36 und 37 sind die Beugungsdiagramme der jeweiligen Endprodukte der TG/DTA-Messungen (in He-Atmosphäre) dargestellt.

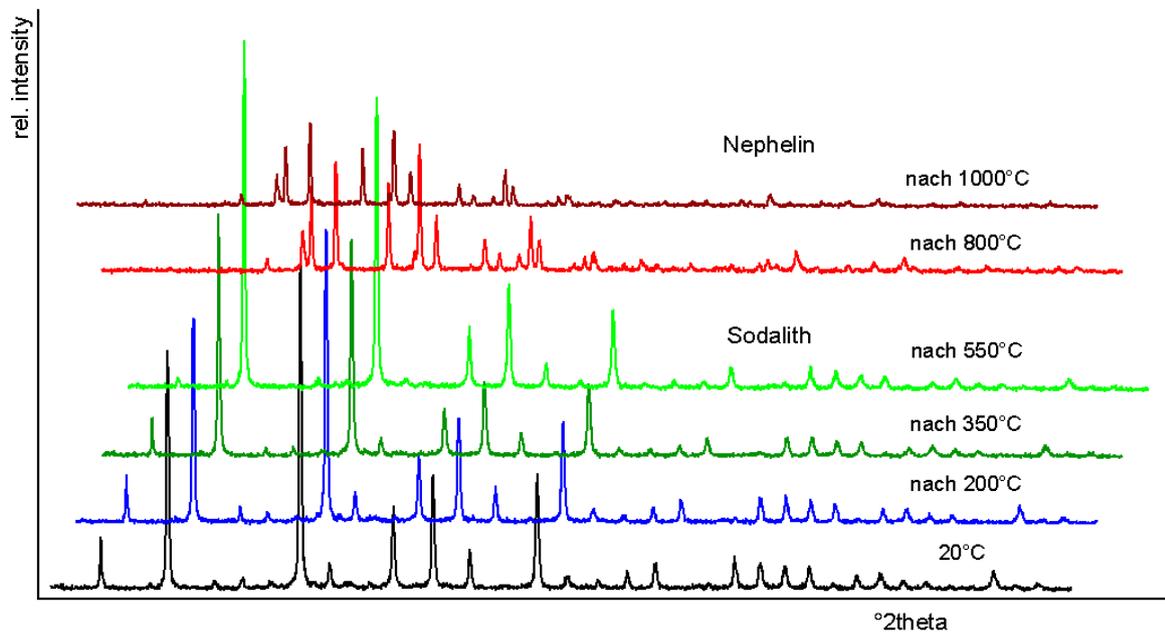


Abb. 36 Beugungsdiagramme der TG/DTA- Reaktionsprodukte (in He-Atmosphäre), ggf. um +/-°2θ verschoben

Deutlich zu erkennen ist hierbei die Phasenumwandlung zu Nephelin, welche bei Temperaturen über 550°C stattfindet. Über die Zahl und Art der vorliegenden Sodalithphasen hingegen lassen sich erst bei Betrachtung des Fingerprint-Bereichs in Abbildung 37 genauere Überlegungen anstellen. Die Intensitäten des Illitgehalts in der Probe zeigen insbesondere bei 550°C eine klare Abnahme, aus der Verfeinerung ergibt sich jedoch lediglich eine Abnahme von $15\pm 2\%$ auf $11\pm 2\%$, so dass hier Orientierungseffekte zu berücksichtigen sind. Erst ab Temperaturen über 550°C erfolgt die Zersetzung des Illits.

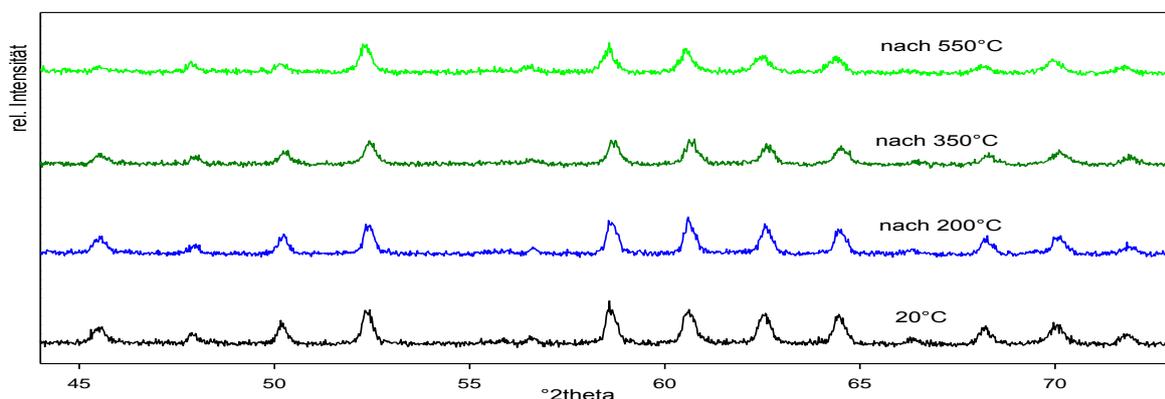


Abb. 37 Fingerprintbereich der Beugungsdiagramme der TG/DTA- Reaktionsprodukte

In Abbildung 37 lässt sich die zunehmende Verbreiterung der Reflexe im Fingerprint-Bereich erkennen, was in Übereinstimmung mit den IR-Daten auch für eine verstärkt ablaufende BH_4 -Zersetzungsreaktion, zusammen mit den Zerfallsreaktionen der geringfügig vorhan-

denen anderen Käfigfüllungen, spricht. So tritt neben dem schon bekannten NaBH_4 -Sodalith hier ein weiterer Sodalith auf. Die Gitterkonstanten der Probenrückstände nach den jeweiligen Thermoanalyseexperimenten sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tab.17 Gitterkonstanten der TG/DTA-Reaktionsprodukte (He-Atmosphäre)

	20°C	Nach 200°C	Nach 350°C	Nach 550°C
BH_4^- -SOD :	8.9182(3) Å	8.9168 (3) Å	8.9192 (4) Å	8.9243(3) Å
BO_2^- -SOD :	-	-	-	8.945(1)

Der NaBH_4 -Sodalithanteil der Probe zeigt in Übereinstimmung mit den IR-Daten einen nur minimal abnehmenden Gitterparameter, der nach 550°C wieder leicht zunimmt, so dass eine dauerhafte thermische Gerüstexpansion hier nicht nachweisbar ist.

Aufgrund der auch im Bereich kleinerer 2θ -Werte verbreiteten Reflexe ist nach 550°C ein Probenanteil mit größerem Gitterparameter zu erwarten. Unter Beachtung des IR-Spektrums, in welchem in dieser Probe zum ersten Mal deutlich die BO_2^- -Schwingung beobachtet wird, kann dieser Probenanteil als BO_2^- -Sodalith angenommen werden. Die offenbar gute Kristallinität dieses Sodaliths begründet dabei zusätzlich eine Zunahme der Reflexintensitäten (insbesondere bei kleineren 2θ -Werten). Zusätzlich finden sich im Diffraktogramm bereits schwache Reflexe des Tief-Carnegieits infolge einer beginnenden Gerüstzersetzung.

Nach 800°C ist röntgenographisch ein gut kristalliner Nephelin in der Probe nachzuweisen [PDF 35-424], wobei Tief-Carnegieit aufgrund der ähnlichen Reflexlagen jedoch ebenfalls noch vorliegen könnte. Andererseits spricht aber auch die IR-Auswertung für Nephelin. Der Illit ist vollständig zersetzt, wobei zu erwartende Produkte dieser Zersetzung wie z.B. mixed-layer Minerale wie Smektite [208] hier röntgenographisch nicht aufzufinden sind. Auch finden sich keine Spuren eines Borates. Nach 1000° liegen keine wesentlichen Veränderungen mehr vor.

5.1.2.3. REM/EDX

Die folgenden Abbildungen 38a-h zeigen die REM-Aufnahmen der in der TG/DTA behandelten Probe des aus Kaolin synthetisierten Sodaliths. Jeweils neben den zugehörigen Aufnahmen befinden sich die EDX-Daten der einzelnen Proben in den Tabellen.

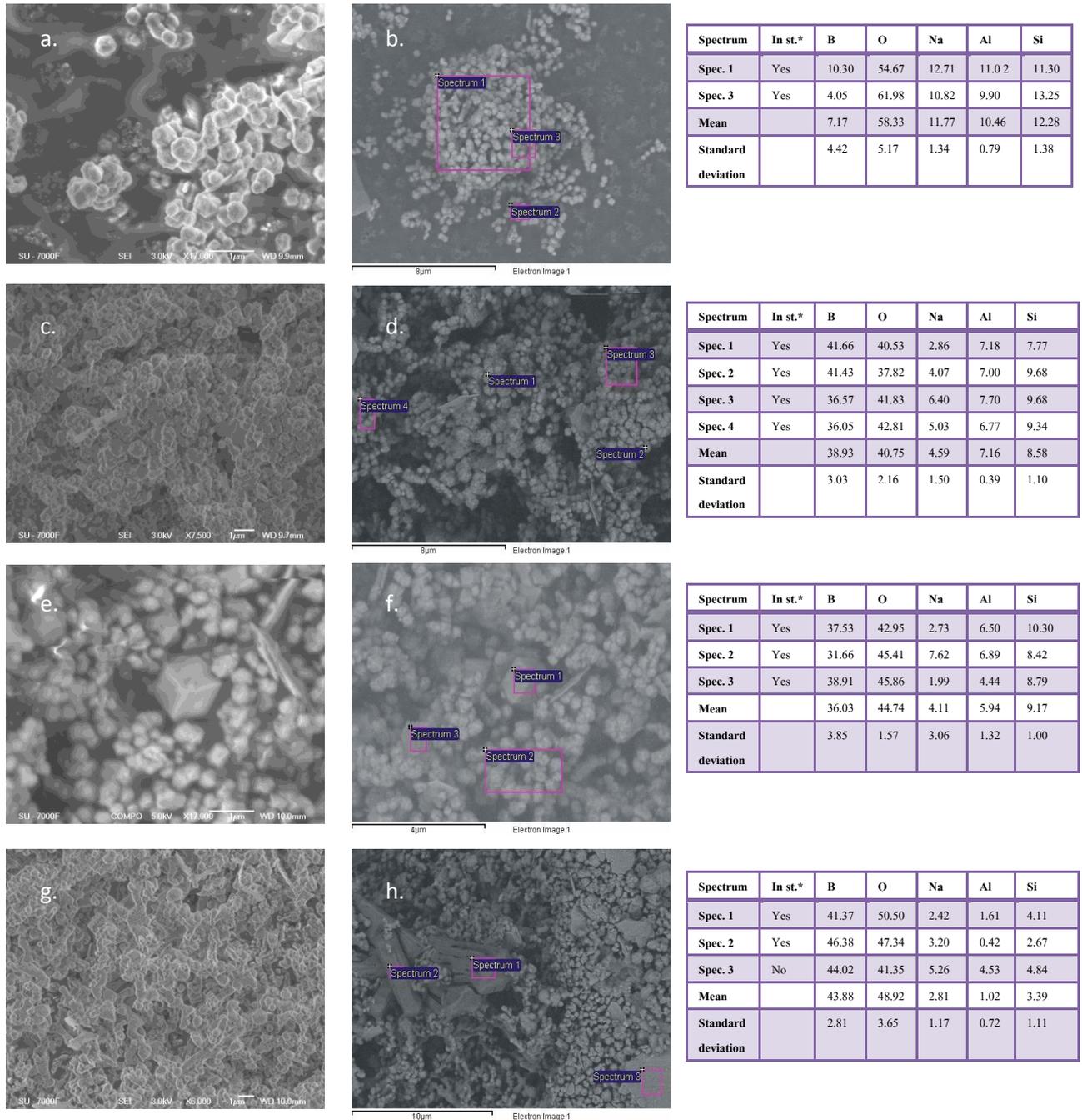
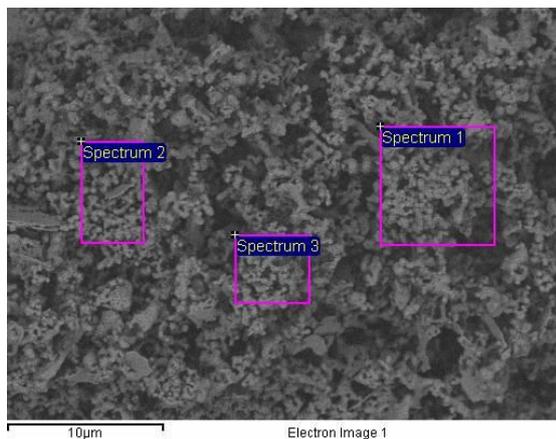


Abb.38 REM-Aufnahmen a.+b. : 20°C, c.+d. : nach 350°C, e.+f. : nach 550°C, g.+h. nach 800°C
Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, in st.* : in statistics for standard deviation

Der Hauptteil der rundlichen rhombendodekaedrischen Kristallite zeigt in den Aufnahmen eine Größe von ~0.5µm, daneben findet sich jedoch beginnend ab 350°C (d.) eine geringe, aber bei 550°C klar zunehmende Anzahl deutlich größerer, gut ausgebildeter Kristalle. Diese können aufgrund der Koizidenz des Auftretens sowohl in den IR-Spektren, als auch in den Röntgenpattern als BO₂⁻-haltiger Sodalith eingeordnet werden, wobei die EDX-Daten hier zusätzlich eine leichte Si-Anreicherung in diesen Kristallen anzeigen (Abb.38 f : Spec. 1 + 3). Die in den Abbildungen 38 a.-f. ebenfalls zu findenden Blättchen (0.1 x 2 x 2µm) weisen die typische Morphologie des Glimmerminerals Illit auf. Dieser ist, entsprechend den

Röntgendaten, erst ab 800°C nicht mehr in den Abbildungen zu finden. Die EDX-Daten zeigen, ausgehend von einem innerhalb der Standardabweichung liegenden Verhältnis von Aluminium zu Silicium um 1.0 bei der unbehandelten Probe, bis zu einer Temperatur von 550°C eine leichte, aber stetige Zunahme des durchschnittlichen Si:Al-Verhältnisses zumindest in der sodalithischen Probe. Der Verbleib des Aluminiums ist unklar (ev. Bildung einer röntgenamorphen Phase, z.B. Al-Hydroxide).



Tab. 18 EDX-Analyse der Probe nach 800°C

Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Si
Spec. 1	Yes	35.88	41.56	7.37	7.58	7.61
Spec. 2	Yes	39.07	40.96	5.15	7.33	7.48
Spec. 3	Yes	37.71	39.51	6.55	8.43	7.80
Mean		37.55	40.68	6.36	7.78	7.63
Standard deviation		1.60	1.06	1.12	0.58	0.16

EDX-Analysedaten in Atom%, in st.* : in statistics for standard deviation

Abb.39 REM-Aufnahme des TG/DTA-Reaktionsproduktes nach 800°C

Nach 800°C ist die Zersetzung des Sodaliths zu Nephelin erfolgt, wobei dieser einen deutlichen Bor-Gehalt aufweist, welcher nun innerhalb des Gerüsts oder als Templat eingebaut werden kann. Illit ist ebenfalls zersetzt, wobei die jeweilige Kristallform teilweise noch pseudomorphisch erhalten ist (Blättchen, rundliche Kristallite Abb.39). Ein großer Teil der Probe weist jedoch typische Schmelzstrukturen auf (Abb.38 g). Zugleich hat eine Homogenisierung des Si/Al-Verhältnisses stattgefunden, welches nun wieder bei ~1 liegt. Daneben findet sich hier noch in geringem Umfang eine neue kristalline Phase in Abbildung 38h (~8 x 2 x 2 µm), welche röntgenographisch nicht nachweisbar war und entsprechend der EDX-Analyse die elementare Zusammensetzung Na : B : O besitzt. Eine genaue atomprozentuale Angabe der Zusammensetzung dieser Phase ist dabei allerdings ebenso wenig möglich, wie der Ausschluss oder die Zuordnung von Al- und/oder Si-Spuren infolge von überlagernden Nephelin-Kristallen, da diese Phase ebenfalls recht instabil im Elektronenstrahl ist.

5.1.2.4. TG/DTA

Von den Einzeluntersuchungen der TG/DTA-Analyse wird hier lediglich die 1000°C-Untersuchung, bei der auch die völlige Zersetzung des Sodalithgerüsts erreicht wird, zur Diskussion des vollständigen Reaktionsbilds in Abbildung 40 vorgestellt.

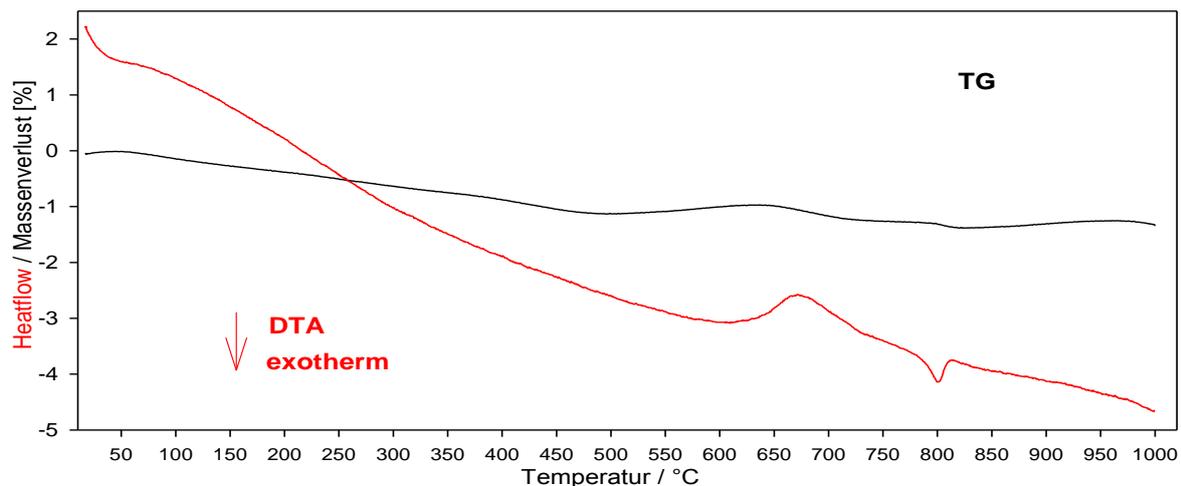


Abb. 40 TG/DTA-Analyse der aus Kaolin synthetisierten Probe bis 1000°C

Aus der DTA-Kurve ist in Kombination mit den zuvor ermittelten Daten eine endotherme Zersetzung der Sodalithstruktur infolge der rekonstruktiven Phasenumwandlung zu Tief-Carnegieit/Nephelin beginnend bei ca. 580°C zu erkennen (Maximum bei 672°C). Danach kann bei 802°C ein exothermes Signal beobachtet werden, welches wahrscheinlich auf eine Reaktion beteiligter Borate zurückzuführen ist. Die DTA wird bis zur Zersetzung des Sodalithgerüsts durch das Verhalten des BH_4^- maßgeblich mitbestimmt. Eine Unterscheidung der Zersetzung der in geringen Mengen vorhandenen Gruppen wie H_3O_2^- , CO_3^{2-} , H_2O , BO_2^- etc. ist dabei aufgrund der niedrigen Anteile, sowie von Überlagerungen mit der exothermen BH_4^- -Zersetzung [108] kaum möglich. Lediglich der breite asymmetrische DTA-Peak (max. 672°C) weist auf eine kontinuierliche Zersetzung hin, wobei die Gastkomponenten gestaffelt abgebaut werden (die Zersetzung der OH^- und CO_3^{2-} -Gruppen ist z.B. bei höheren Temperaturen zu erwarten [207]).

Der Gesamtmassenverlust der Probe beträgt nach 1000°C ca. 1.33 Gew.%. Dies entspricht dem Gesamtgehalt des in der Probe (bei Vernachlässigung des enthaltenen Illits) d.h. von Beginn an vorhandenen, freisetzbaren H_2 - und H_2O -Anteils (ein Verdampfen der Probe oder einzelner Bestandteile ist noch nicht zu erwarten). Bei einem jeweiligen Umsatzgrad von 100% sollte daraus die Ausgangszusammensetzung der Probe zu ermitteln sein, jedoch haben auch schon geringe Unsicherheiten bei der chemischen Ausgangszusammensetzung der Template (BH_4^- , daneben jedoch noch Anteile von z.B. $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $(\text{H}_3\text{O}_2)^-$, H_2O ...) großen Einfluss auf die quantitative Berechnung, so dass hier letztlich nicht genügend Informationen zu einer sinnvollen prozentualen Berechnung der Ausgangszusammensetzung vorliegen. Sicher ist lediglich, dass ein reiner BH_4^- -Sodalith einen maximalen Anteil von 0.862 Gew.% an H_2 abgeben kann, und somit die zu 1.33 Gew.% verbleibenden restlichen 0.47 Gew.% wohl hauptsächlich auf H_2O -Anteile entfallen. Die Art und der Anteil der Template ist daraus hier nicht zu ersehen. Diese Verteilung deutet dabei jedoch auf einen recht großen

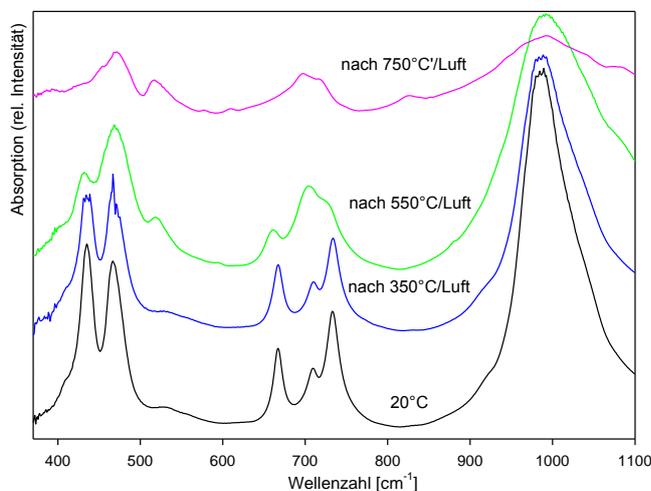
Füllungsgrad der Käfige mit BH_4^- hin (>90%). Vergleichend kann im Hydrosodalith eine Abnahme um 14.45Gew.% und im basischen Sodalith immerhin eine Abnahme von 3.72 Gew.% bei vollständiger Freisetzung der Wasser- bzw. $(\text{H}_3\text{O}_2)^-$ -Anteile erwartet werden [24,53,145,203].

5.1.3. TG/DTA (Luft)

Die Probe wurde in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft (80% N_2 , 20% O_2) in drei Durchgängen auf unterschiedliche Endtemperaturen (350°C, 550°C, 750°C) geheizt. Die jeweiligen Reaktionsprodukte werden anschließend untersucht. Die Ergebnisse der TG/DTA-Messungen sind in Abschnitt 5.1.3.4. dargestellt.

5.1.3.1. IR- und Raman-Spektroskopie

Die Abbildungen 41-43 zeigen die IR-Spektren der Reaktionsprodukte des DTA/TG-Durchlaufes unter Verwendung von synthetischer Luft. In Tabelle 19 sind die Gerüstschwingungen der Proben zusammengestellt.



Tab.19 Lage der ν_1, ν_2, ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	667	709	733
350	667	710	734
500	661	(705)*	(722)*
750	-	-	-

Abb.41 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Gerüststruktur, * Überlagerungen

Erste deutlichere Veränderungen in den Spektren zeigen sich nach 550°C, hier haben sich die Gerüstschwingungen des Sodaliths entsprechend einer zunehmenden Gitterkonstante leicht zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Anhand der Intensität der ν_3 -Bande lässt sich allerdings keine Aussage über den Expansionsgrad der Struktur machen, da diese zusammen mit der ν_2 -Bande von bereits gebildeten Nephelinanteilen (ev. zusätzlich auch überlagerndem Tief-Carnegieit, siehe Tabelle 19), in der Probe überlagert wird.

Nach 750°C finden sich im Spektrum nur noch die Signale des nicht-stöchiometrisch aufgebauten Nephelins mit Banden bei 470cm^{-1} , 518cm^{-1} , 705cm^{-1} , 719cm^{-1} sh, 994cm^{-1} und

1078cm^{-1} [68], und u.U. Spuren eines Tief-Carnegieits als Schulter bei 399cm^{-1} und $452\text{cm}^{-1}/490\text{cm}^{-1}$, wobei ein genauer Nachweis durch die schlechte Auflösung und Überlagerung der Banden nicht möglich ist. Die leichten Signale bei $594\text{cm}^{-1}/610\text{cm}^{-1}$ sind entweder ebenfalls diesen Alumosilikaten zuzuordnen (was wiederum für deformierte S6R-Ringe einer stöchiometrischen Phase spräche), wären aber auch passend für Schwingungen der $(\text{BO}_2)_3^-$ oder BO_2^- -Gruppe. Eine weitere Schulter bei 825cm^{-1} stimmt ebenfalls mit einer ν_1 -Bande des $(\text{BO}_2)_3^-$ oder einer $(\text{HOBO})_3^-$ -Bande überein, die Intensität ist hier aber deutlich stärker als eigentlich erwartet. In borathaltigen Phasen liegen allgemein im Bereich $740\text{-}890\text{cm}^{-1}$ die symmetrischen Streckschwingungen von B(4)O-Einheiten vor.

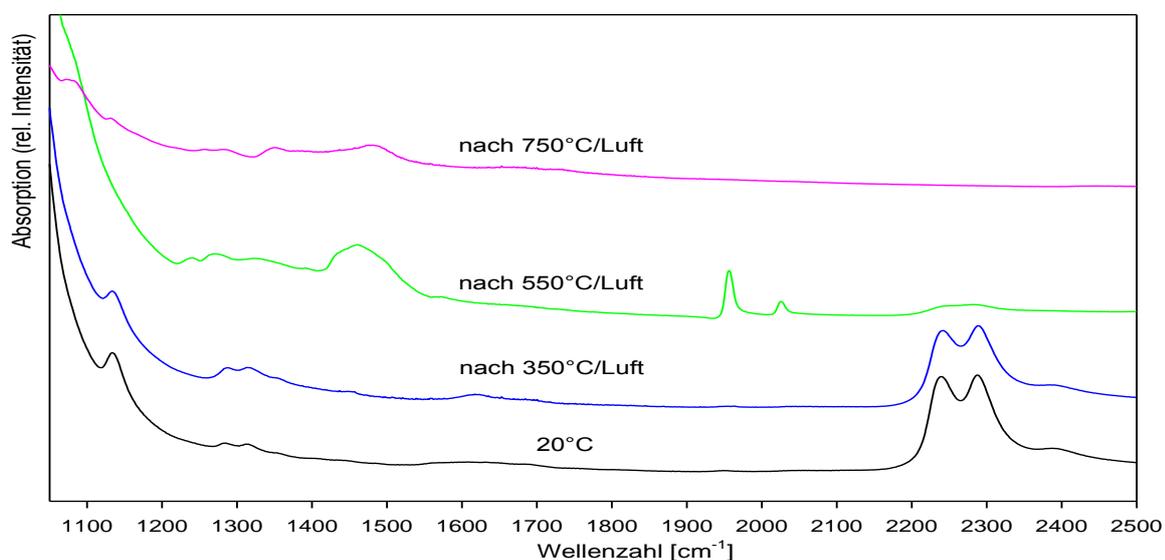


Abb.42 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Template

Qualitativ lediglich geringe Unterschiede zur Ausgangsprobe zeigt das Spektrum im Bereich der Template (Abb. 42) nach 350°C , so hat hier der BH_4^- -Gehalt um ca. 16% abgenommen. Gleichzeitig nehmen die Intensitäten der Banden bei 1287cm^{-1} und 1307cm^{-1} ($\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$) geringfügig zu und es findet sich eine sehr schwache Schulter bei 1439cm^{-1} .

Nach 550°C hat der BH_4^- -Gehalt in der Probe drastisch abgenommen (um 93%). Klar ersichtlich ist daraufhin die Bildung von BO_2^- (1957cm^{-1} , 2025cm^{-1}), welches nur in einer schützenden Sodalith-Matrix stabil sein sollte, neben weiteren Schwingungen im Bereich $1220\text{-}1560\text{cm}^{-1}$ mit Schwerpunkten bei 1242cm^{-1} , 1273cm^{-1} , 1325cm^{-1} (sh,b), 1394cm^{-1} (sh), $1435/1444\text{cm}^{-1}$ und insbesondere bei 1461cm^{-1} mit einer leichten Schulter bei $\sim 1500\text{cm}^{-1}$.

Dieser breite Absorptionsbereich resultiert aus der Überlagerung verschiedener Boratschwingungen, was eine eindeutige Zuordnung einzelner Banden erschwert, jedoch ist aus den hier zu erwartenden intra-cage-Reaktionen eine Addition von $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ und Metaboraten zu erwarten. Ersterer Verbindung wurden zuvor bereits Schwingungen bei $\sim 1440\text{cm}^{-1}$ mit einer Schulter bei 1486cm^{-1} zugeordnet, beide liegen soweit vor. Die

verbleibenden Banden ähneln insbesondere mit ihrer Breite, aber auch mit den Schwingungspositionen im Bereich $1300\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ der $(\text{HOB})_3$ -Metaborsäure von Parsons, allerdings stimmen die relativ klare Ausprägung der Schultern bei $1242/1273\text{cm}^{-1}$ und die intensiven Schwingungsbanden über 1400cm^{-1} und insbesondere eine Bande bei $\sim 1510\text{cm}^{-1}$ eher mit der bei Hisatsune [110] beschriebenen $(\text{BO}_2^-)_3$ -Gruppe überein. Abweichungen zur Literatur können in beiden Fällen aus den in unterschiedlichen Matrizen gemessenen Proben erklärt werden. Letztlich ist jedoch in beiden Fällen davon auszugehen, dass eine Beladung der Käfige mit solch großen Molekülen $((\text{BO}_2^-)_3$ wäre zudem dreifach negativ geladen) nicht möglich sein sollte. Da bei 550°C neben Sodalith auch schon Nephelin (ev. auch Tief-Carnegieit) nachzuweisen ist, ist eine klare Zuordnung des Borates zu einem Mineral kaum möglich, wahrscheinlich ist die Bildung einer ‚externen‘ Boratphase. Natürlich ist auch die Bildung weiterer bisher unbekannter Boratspezies (z.B. H_2BO^-) allgemein nicht auszuschließen. Auch eine Interpretation insbesondere der Bande bei 1273cm^{-1} als $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Schwingung ist möglich.

Nach 750°C ist die Umsetzung des Sodaliths und des BH_4 -Gehaltes vollständig, auch das gebildete BO_2^- ist nicht mehr stabil. Insgesamt sind die Intensitäten der Boratschwingungen zurückgegangen. Aufgrund der Gerüstersetzung und der anzunehmenden Bildung von größeren Boratpolymeren ist hauptsächlich von ‚freien‘ Boraten auszugehen, obwohl eine Einlagerung in die Kanäle der Nephelin-Struktur nicht gänzlich auszuschließen ist. Die nun vorliegenden Banden von $1075\text{-}1550\text{cm}^{-1}$ können einem Borat-Polymer wie folgt zugeordnet werden: $\text{B}(4)\text{O}$ -Streckschwingungen $1000\text{-}1150\text{cm}^{-1}$ (1083cm^{-1} -Doppelbande, eine davon Nephelin, 1132cm^{-1} -zu intensiv für Nephelin-Schwingung); B-O-H -Schwingungen $1150\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ (1256cm^{-1} , 1285cm^{-1}); $\text{B}(3)\text{O}$ -Streckschwingungen $1300\text{-}1450\text{cm}^{-1}$ (1359cm^{-1} , 1472cm^{-1}) [192]. Es bestehen insgesamt Ähnlichkeiten zu dem Polymer, welches bei Alterung von Metaborationen beobachtet wurde [110].

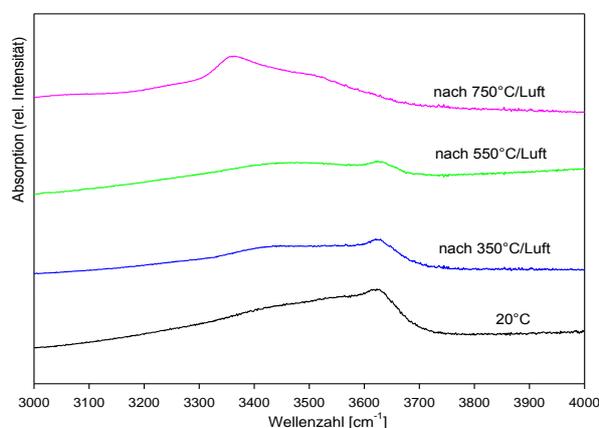


Abb.43 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der OH-Gruppen

Im Schwingungsbereich der OH-Banden lässt sich nach 350°C die Abnahme der Intensitäten im Bereich $3100\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ infolge der Abgabe von Kristallwasser (auch Abnahme bei $1590\text{-}1700\text{cm}^{-1}$) verfolgen, welche bis 550°C weiter fortschreitet. Zugleich bleibt jedoch das Signal bei $\sim 3636\text{cm}^{-1}$, obwohl ebenfalls abnehmend, erhalten, so dass noch von

einigen Käfigfüllungen mit OH^- und CO_3^{2-} bzw. auch noch B(OH)_4^- auszugehen ist. Nach 750°C liegt ein neues Produkt vor, in welchem die Banden bei 3358cm^{-1} / 3510cm^{-1} den normalerweise in polymeren Boraten vorliegenden Banden ähneln [110, 210, 195].

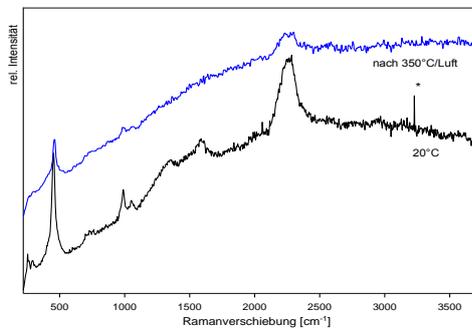


Abb. 44 Raman-Spektrum des TG/DTA-Reaktionsproduktes nach 350° , * atm. Störung

Aus den Raman-Daten in Abbildung 44 kann hier nach 350°C lediglich eine klare Verschlechterung der Kristallinität angenommen werden, da sowohl die Intensitäten der Gerüst-, als auch die der Templatschwingungen deutlich zurückgehen.

Von den Reaktionsprodukten nach höheren Temperaturen ist kein auswertbares Spektrum mehr zu erhalten.

Insgesamt können folgende Reaktionen in den Sodalithkäfigen vermutet werden :

Bis 350°C :

Zunächst ist auch hier hauptsächlich eine Reaktion des Wassergehaltes der Probe mit dem vorliegenden BH_4^- -Anteil aufgrund der mit der erhöhten Temperatur einsetzenden Entwässerung zu erwarten. Der Umsatz an BH_4^- beträgt bis hierhin ca. 16%.

Produkte : B(OH)_4^- , BH_3OH^-

Auch hier spricht die Abnahme der Banden bei $3100\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ bzw. $1590\text{-}1700\text{cm}^{-1}$ (Kristallwasser) bei gleichzeitiger Zunahme der Banden bei 1287cm^{-1} und 1307cm^{-1} (B(OH)_4^- / BH_3OH^-) für eine Hydrolyse. Da die Untersuchung an technischer Luft (getrocknet) erfolgt, ist die zu erwartende Menge der mit B(OH)_4^- / BH_3OH^- gefüllten Käfige gekoppelt an das in der Probe enthaltene Wasser, zudem ist die Umsetzung des Wasseranteils nicht vollständig, wie z.B. in der Untersuchung unter Schutzgas. Thermische Zersetzungsprodukte wie BO(OH)_2^- oder BO_2^- treten im Spektrum bis 350°C nicht auf.

Bis 550°C :

Bei höheren Temperaturen ist ein verstärkter Umsatz des BH_4^- mit dem hier im Überschuss zur Verfügung stehenden Sauerstoff zu erwarten. Daraus folgt die nahezu vollständige Zersetzung der BH_4^- -Gruppe (93%), wobei verschiedene Borate gebildet werden. Klar zuzuordnen sind die Banden des BO_2^- (1957cm^{-1} , 2025cm^{-1}), daneben können weitere Polyborate wie $(\text{BO}_2^-)_3$ / $(\text{HOBO})_3$ ($1220\text{-}1560\text{cm}^{-1}$) vermutet werden, welche als Trimere des BO_2^- bei einer weiterführenden Reaktion entstehen. Dabei ist allerdings von käfigexternen Bildungen auszugehen. Auch ist die Existenz höherer Polymere nicht auszuschließen.

Produkte nach 550°C : BO_2^- , $(\text{BO}_2^-)_3$ resp. $(\text{HOBO})_3$

Gleichzeitig sollte nun die thermische Zersetzung der zuvor gebildeten B(OH)_4^- / BH_3OH^- -Anteile bei höheren Temperaturen anlaufen, so dass auch von der Anwesenheit von

$\text{BO}(\text{OH})_2^-$ ($\sim 1440\text{cm}^{-1}$ mit einer Schulter bei 1486cm^{-1}) und des schon beschriebenen, auch auf diese Weise gebildeten BO_2^- ausgegangen werden kann.

Produkte nach 550°C : $\text{BO}(\text{OH})_2^-$, BO_2^-

Im Bereich der Gerüstschwingungen finden sich jetzt bereits Hinweise auf eine deutliche Zersetzung der Sodalithstruktur zu Nephelin. Dabei bleibt noch eine verbreiterte Schulter der OH^- -Banden bei $\sim 3636\text{cm}^{-1}$ erhalten. Es handelt sich dabei um OH^- -Gruppen der wenigen, zuvor mit H_3O_2^- gefüllten Käfige und möglicherweise auch um OH^- -Gruppen des $\text{B}(\text{OH})_4^-$, welches durch eine weiterlaufende Hydrolyse des jetzt ja deutlich umgesetzten BH_4^- möglich ist. Das dafür benötigte Wasser kann aus der Polymerisation der Borate bereitgestellt werden, welche hier auch in verstärktem Masse vorliegen. Weitere Auskunft darüber liefert die Auswertung der Röntgendaten.

Bis 750°C :

Es erfolgt die komplette Zersetzung des Sodalithgerüsts zu Nephelin und ein vollständiger Umsatz der zuvor gebildeten Borate. Die dennoch weiterhin vorhandenen Borat-schwingungen weisen nun Ähnlichkeiten mit einem gealterten Polymer bei [110] auf.

5.1.3.2. Röntgenanalyse (XRD)

Abbildung 45 zeigt die röntgenographischen Messungen der Produkte der an synthetischer Luft durchgeführten DTA/TG-Messungen.

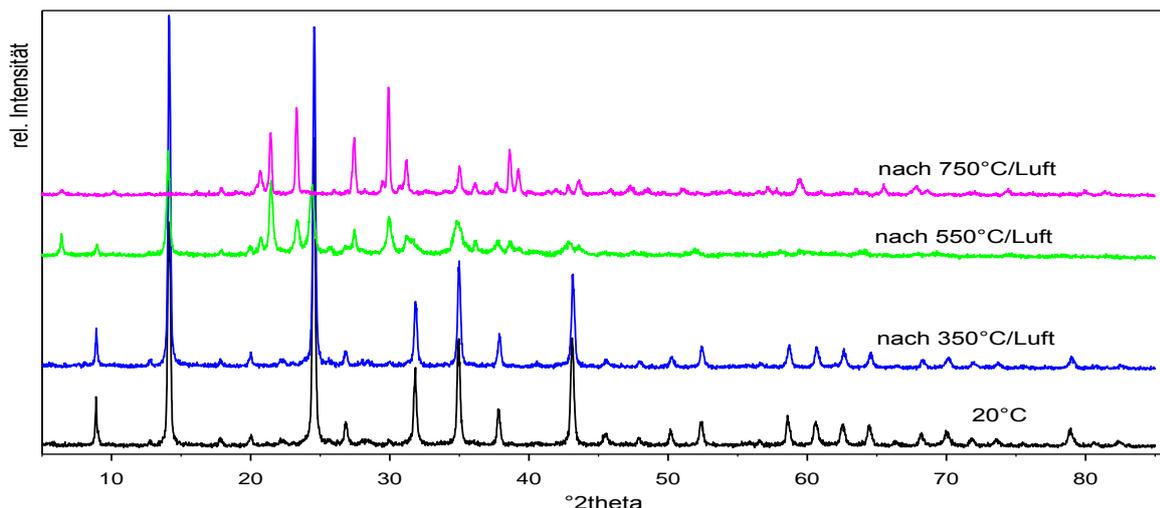


Abb.45 Beugungsdiagramme der TG/DTA-Produkte (an Luft)

Auch hier lässt sich die beginnende Phasenumwandlung verfolgen, welche in diesem Fall allerdings schon deutlich nach 550°C zu erkennen ist. Neben noch vorhandenem Sodalith ist wiederum ein Nephelin (PDF 35-424) zu finden. Daneben nimmt die Intensität der Illit-

Reflexe in der Probe deutlich ab. Ab 550°C kann folgend die Neubildung einer weiteren Phase beobachtet werden (Smektit), welche nach 750°C wiederum nahezu vollständig zersetzt ist.

Die in Tabelle 20 angegebenen Gitterparameter der jeweils auftretenden Sodalithe lassen sich tendenziell auch in den sich verbreiternden, zunehmend asymmetrischen Reflexen des Fingerprint-Bereichs verfolgen und verändern sich wie folgt :

Tab.20 Gitterkonstanten der TG/DTA-Reaktionsprodukte (an Luft)

	20°C	Nach 350°C	Nach 550°C
BH ₄ ⁻ - SOD :	8.9182(3) Å	8.9148(4) Å	-
BO ₂ ⁻ - SOD :	-	-	8.947(1) Å
B(OH) ₄ ⁻ - SOD :	-	-	9.005(2) Å

Der für den NaBH₄-Sodalith ermittelte Gitterparameter zeigt eine leichte Abnahme nach 350°C, wie sie auch in der TG/DTA-Behandlung an Schutzgas beobachtet werden konnte. Nach 550° ist eine BH₄⁻-Füllung der Käfige in Übereinstimmung mit den IR-Daten nicht mehr nachzuweisen.

Hier sind zwei Sodalithanteile nun deutlich zu unterscheiden, neben einem BO₂⁻-Sodalith ($a_0 = 8.94751 \text{ \AA}$) liegt noch eine weitere Sodalithphase mit deutlich vergrößerter Gitterkonstante vor.

Dieser neu auftretende Sodalith mit einer Gitterkonstanten von 9.005Å zeigt gute Übereinstimmung mit einem B(OH)₄⁻-Sodalithen (PDF 43-250) [16,207]. Der dabei zur Hydrolyse des BH₄⁻ benötigte Wasseranteil kann hier während der Polymerisation der Borate freigesetzt werden oder stammt letztlich aus dem Wasseranteil der Probe. Auch im IR ist die Zuordnung einer verbreiterten Bande bei $\sim 3636\text{cm}^{-1}$ und 1273cm^{-1} zu B(OH)₄⁻ möglich. Die Zunahme des Gitterparameters ist ebenfalls in den IR-Daten des Gerüstfingerprints klar zu verfolgen. Andererseits ist auch eine Füllung der Käfige mit verschiedenen Boraten nicht auszuschließen.

Ebenfalls nach 550°C tritt ein neuer intensiver Reflex bei $6.4^\circ 2\theta$ auf, welcher gut mit den Reflexen eines Montmorillonits übereinstimmt [PDF 19-1498, 13-259]. Dabei kann in Kombination mit den zwar schwächeren, aber ebenfalls noch vorhandenen Illit-Reflexen wahrscheinlich von einer Smektit (Montmorillonoid) -Phase ausgegangen werden, in welcher diese Schichtminerale alternierende Stapelfolgen bilden können [208,216]. Der zur Aufweitung der Struktur benötigte Wasseranteil kann durch die Rehydratisierung bei der Lagerung an Luft wieder aufgenommen werden.

Nach 750°C ist in der Probe kein Sodalith mehr nachweisbar, auch Illit und die Zwischenphase sind fast vollständig zersetzt. Hauptbestandteil der Probe ist Nephelin, wobei die Anwesenheit von Tief-Carnegieit hier möglich, aufgrund der mit Nephelin überlagernden Reflexe aber schwer nachzuweisen ist. Zusätzlich können neue schwache Reflexe (26.0,

28.19, 30.69) beobachtet werden, welche der nun zu erwartenden Borat-Phase zugeordnet werden. Eine genaue Identifizierung ist jedoch anhand der vorliegenden Daten nicht möglich, auch wenn ein Polyborat (wie z.B. $\text{NaB}_3\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [20-1081]) wahrscheinlich ist.

5.1.3.3 REM/EDX

Abbildung 46 zeigt die REM-Aufnahmen der in der TG/DTA an synthetischer Luft getemperten Proben nebst den danebenstehenden zugehörigen EDX-Analysen.

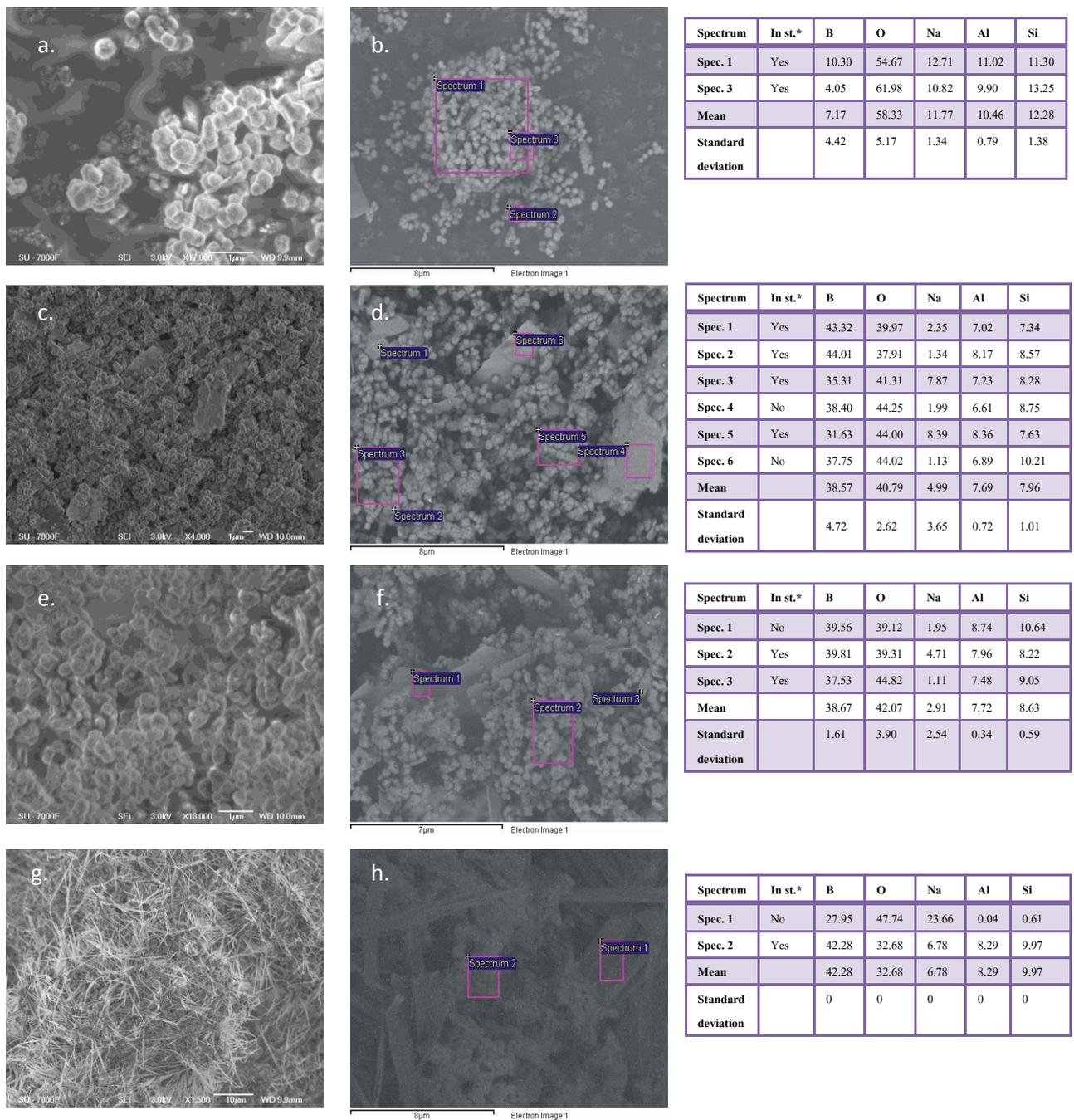


Abb. 46 REM-Aufnahmen der TG/DTA-Produkte: a.+b. : 20°C, c.+d. : nach 350°C, e.+f. : nach 550°C, g.+h. : nach 750°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, in st.* : in statistics for standard deviation

Ausgehend von einer Kristallitgröße von $0.5\mu\text{m}$ in der unbehandelten Probe (Abb.46 a,b) zeigt der sodalithische Teil der Probe nach 350°C in Abbildung 46c. und d. kaum Veränderungen. Die zuvor in Kapitel 5.1.2.3 zu beobachtenden BO_2^- -Sodalithe treten hier nicht auf, auch das Si/Al-Verhältnis bleibt konstant. Illit ist nach wie vor vertreten.

Nach 550°C zeigen sich in Abbildung 46 e. und f. mit abgerundeten und z.T. zusammengewachsenen Kristalliten erste Spuren der aus der Röntgenanalyse bekannten Umsetzung zu Nephelin, wobei Sodalith ja weiterhin in der Probe vorhanden ist. Eine Unterscheidung dieser beiden Phasen anhand der EDX-Daten oder der Kristallitmorphologie ist hier aber nicht möglich.

Ein nach den Röntgendaten zu vermutendes Illit-Montmorillonit-Schichtmineral (Smektit) sollte aufgrund der Ähnlichkeit mit reinem Illit schwer in den Abbildungen zu finden sein. Die schichtartigen Strukturen in Abbildung 46-f sind allerdings deutlich größer ($1 \times 7 \times \sim 3 \mu\text{m}$) als die zuvor beobachteten eher schuppigen Illite (z.B. bei 20°C : $0.1 \times 2 \times 2\mu\text{m}$). Spuren von zeolithischen Kristallen oder aber auch Boraten finden sich nicht.

Nach 750°C kann kein Schichtsilikat mehr in den Abbildungen beobachtet werden, auch der Sodalith ist wie schon bekannt vollständig umgesetzt, statt dessen finden sich hier schwammige, poröse Kristallmassen, welche neben ihrem alumosilikatischen Gerüstanteil auch klare Borgehalte in der EDX-Analyse aufweisen (Abb.46-h-2). Es kann daher angenommen werden, dass ein gewisser Anteil an Boraten in die neugebildete Nephelinstruktur eingebaut wird. Daneben liegen in Abb.46 g. und h. größere Mengen einer nadel- bis bandförmigen kristallinen Phase vor (ca. $0.5 \times 2 \times 8 \mu\text{m}$), welche einem erwarteten externen Na-Borat entsprechen, was auch in der EDX-Analyse bestätigt wird. Röntgenographisch ist diese Phase jedoch nicht zu identifizieren.

5.1.3.4. TG/DTA

Das Ergebnis der TG/DTA-Untersuchung an synthetischer trockener Luft bis 750°C ist in Abbildung 47 dargestellt.

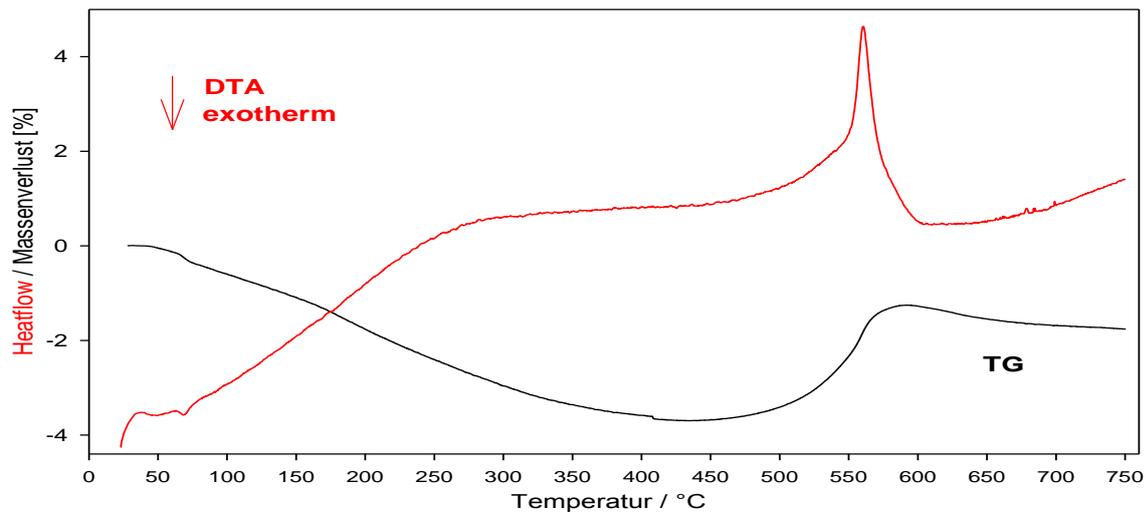


Abb.47 TG/DTA-Analyse der aus Kaolin synthetisierten Probe an synthetischer Luft bis 750°C

Aus der DTA-Kurve ist eine stark endotherme Zersetzung der Sodalith-Struktur beginnend schon bei ca. 450°C zu erkennen (Maximum 560°). In diesem Fall ist der Peak deutlicher begrenzt als bei der TG/DTA-Messung in Helium. Röntgenographisch ist bei 550°C hauptsächlich Nephelin nachzuweisen, so dass die Umsetzung zunächst zu Tief-Carnegieit, dann zu Nephelin, hier aufgrund der Reaktionsbedingungen und insbesondere des erhöhten Sauerstoffanteils, schneller und vollständiger vorzuliegen scheint.

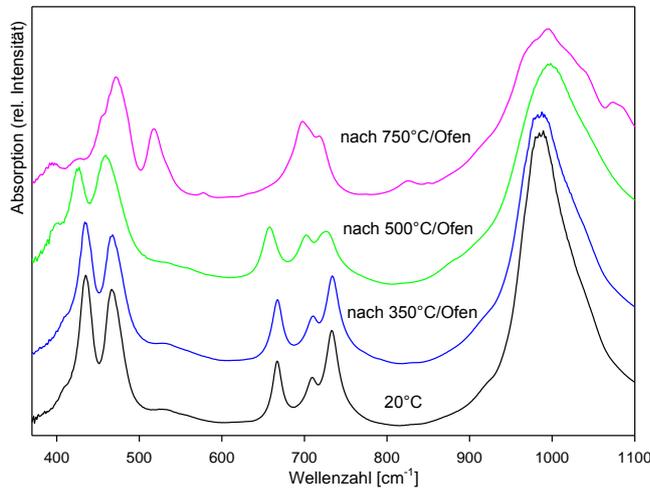
Auch ein Beitrag des Umsatzes von Boraten zum Signal ist zu erwarten, wobei dieser jedoch zumindest bei der Oxidation des NaBH_4 exotherm ausfallen sollte [108]. Ab ca. 580°C liegt die Grundlinie der Messung unter dem zuvor erreichten Niveau, was auf einen solchen überlagerten exothermen Reaktionsbeitrag, vergleichbar dem exothermen Signal bei 802°C in Kapitel 5.1.2.4. hindeutet und in beiden Fällen wahrscheinlich auf Reaktionen beteiligter Borate zurückzuführen ist. Allerdings werden jeweils andere Borate gebildet. In den IR-Spektren ist die Bildung von BO_2^- , aber auch von (Poly-) Boraten dabei deutlich zu erkennen. Die klare Gewichtszunahme der Probe ab ca. 460°C, welche nur durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Umgebung erklärt werden kann, ist der Bildung der Polyborate zuzuordnen. Der Gesamtmassenverlust liegt hier daher letztlich bei 1,76Gew.%, ein Maximum wird jedoch mit 3,68Gew.% Verlust erreicht, wobei hier auch von einer Beteiligung des Illit-Anteils (Reaktion zu Smektit) aus der Probe auszugehen ist.

5.1.4. Tempern der Probe im Ofen

Die Proben wurden im Muffelofen unter offenen Bedingungen an normaler Umgebungsluft mit derselben Heizrate, wie in den TG/DTA-Messungen (4K/min), getempert und dabei auf 350°C, 550°C, 750°C und 1000°C geheizt. Nach 1000°C liegt allerdings ein Glas vor, welches nicht mehr aus dem Tiegel herauspräpariert werden konnte.

5.1.4.1. IR-Spektroskopie

Die folgenden Abbildungen 48-50 zeigen die IR-Daten der bei der jeweils angegebenen Temperatur im Ofen getemperten Probe.



Tab.21 Lage der ν_1, ν_2, ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	667	709	733
350	666	710	734
500	657	702	725
750	-	-	-

Abb.48 IR-Spektren der im Ofen getemperten Proben, Bereich der Banden der Gerüststruktur

Wie aus Abbildung 48 und Tabelle 21 ersichtlich, verschieben sich die Fingerprint-Banden des Gerüsts erst nach der Temperung bei 500°C relativ deutlich zu kleineren Wellenzahlen, was ebenso wie die Abnahme der ν_3 -Intensität für eine Zunahme der Gitterkonstanten und eine Expansion der Sodalithmatrix spricht. Gleichzeitig deuten die verbreiterten Signale im Fingerprint-Bereich auf bereits ablaufende Templatreaktionen und dadurch bedingte Gitterparameteränderungen hin. Erst nach 750°C ist dagegen ein deutlicher Phasenwechsel zu erkennen. Das nach 500°C vorliegende zusätzliche Signal bei 400cm^{-1} ist mit dieser Intensität am ehesten einem Borat-Templat zuzurechnen.

Nach 750°C finden sich Schwingungsbanden verschiedener Produkte überlagert wieder. Die Schultern bei $428\text{cm}^{-1}/455\text{cm}^{-1}$ weisen in ihrer Übereinstimmung mit den vorherigen Sodalith-TOT-Deformationsschwingungen, der breiten Schulter bei 393cm^{-1} und einem ausreichend breiten Signal im Bereich $650\text{-}750\text{cm}^{-1}$ auf das Vorliegen eines amorphen, ehemals sodalithischen Probenanteils hin. Andere Banden bei 472cm^{-1} , 518cm^{-1} , 579cm^{-1} , 696cm^{-1} , 718cm^{-1} , 995cm^{-1} und 1084cm^{-1} können mit ihrer Position und Ausprägung dem nicht-stöchiometrisch aufgebauten Nephelin zugeordnet werden. Eine zusätzliche Schulter bei 825cm^{-1} stimmt, entsprechend Kapitel 5.1.4.2, wieder mit einer Bande des $(\text{BO}_2)_3^-$ bzw. $(\text{HOBO})_3$ überein, auch hier ist die Intensität aber deutlich stärker als eigentlich erwartet. Ebenso möglich wäre daher eine Zuordnung zu den symmetrischen Streckschwingungen der B(4)O- Gruppen in Boraten.

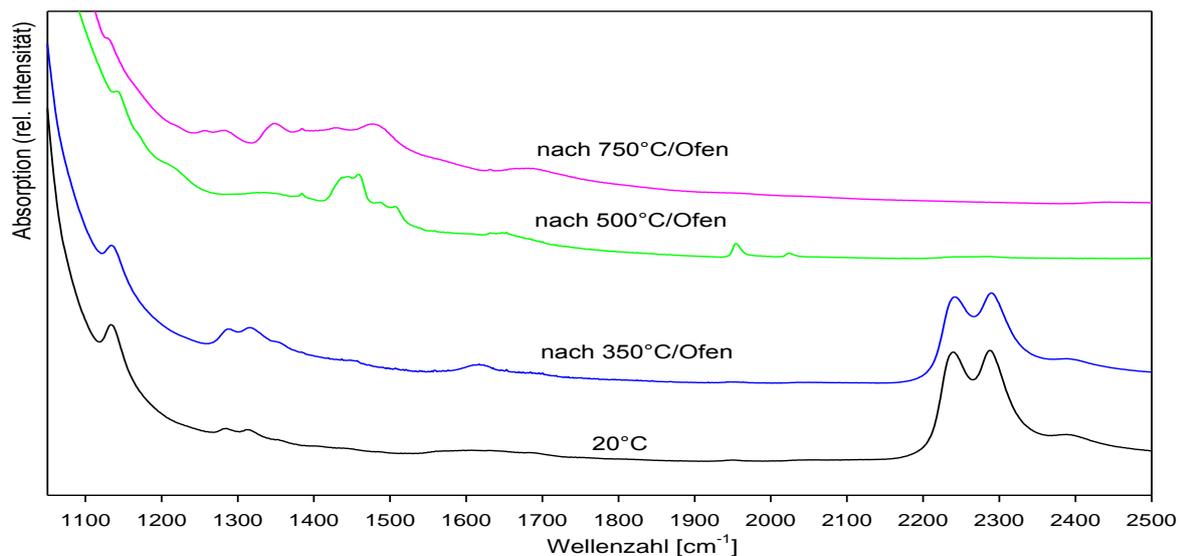


Abb.49 IR-Spektren der im Ofen getemperten Probe, Bereich der Banden der Template

Im Bereich der Template zeigen sich nach 350°C klare Änderungen was die zunehmenden Intensitäten des Doubletts bei $1285\text{cm}^{-1}/1318\text{cm}^{-1}$ ($\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$) und eine Bande für molekular gebundenes Wasser bei 1616cm^{-1} , welche hier das erste Mal auftritt, angeht. Daneben findet sich eine sehr schwache Schulter bei 1441cm^{-1} . Der Wassergehalt kann u.a. durch eine Rehydratisierung an Luft erklärt werden. Der BH_4^- -Gehalt der Probe nimmt geringfügig ab ($\sim 15\%$).

Nach 500°C verliert das Doublett stark an Intensität, auch die BH_4^- -Banden sind nicht mehr nachweisbar, es finden sich jedoch schwache Banden des monomeren BO_2^- ($1952\text{cm}^{-1}/2022\text{cm}^{-1}$) neben den Schwingungen weiterer Borate im Bereich $1190\text{-}1560\text{cm}^{-1}$: einer Schulter bei 1220cm^{-1} , 1383cm^{-1} , 1443cm^{-1} (sh) 1459cm^{-1} , 1487cm^{-1} und 1507cm^{-1} . Das Spektrum ähnelt dabei stark dem Spektrum der Messung an synthetischer Luft, allerdings ist die Auflösung der Banden hier zumindest im Bereich $1380\text{-}1550\text{cm}^{-1}$ deutlich besser (keine beginnende Sodalithzersetzung). Es ist auch hier von einer Überlagerung der Schwingungen verschiedener Boratspezies auszugehen. Die wieder bei 1443cm^{-1} und 1487cm^{-1} auftauchenden Banden werden dem $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ zugerechnet. Ansonsten entspricht die Ausformung der Spektren (z.B. ein klares Doublett) in diesem Fall eher der bei Hisatsune [110] beobachteten $(\text{BO}_2^-)_3$ -Spezies, allerdings fehlt ein weiteres klares Doublett im vorderen Schwingungsbereich ($\sim 1220\text{-}1250\text{cm}^{-1}$). Auch verweist die breite Schulter im Bereich $1300\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ eher auf $(\text{HOBO})_3$ [111]. Dabei ist allerdings auch die Möglichkeit der Bildung weiterer Borate zu bedenken, wie z.B. die scharfe Bande bei 1383cm^{-1} , welche auch nach 750°C noch vorliegt und in dieser Position nicht näher eingeordnet werden kann, veranschaulicht.

Nach 750°C ist die Umsetzung des Sodaliths nahezu abgeschlossen, auch BO_2^- ist nicht mehr stabil. Aufgrund der Gerüstersetzung und der dabei anzunehmenden Bildung von größeren Boratpolymeren ist nun hauptsächlich wieder von gerüstexternen Boraten auszugehen, wobei eine Einlagerung in die Kanäle der Nephelin-Struktur nicht gänzlich auszuschließen ist. Das hier gemessene Spektrum stimmt mit der Messung bei 750°C an synthetischer Luft fast vollständig überein (hier wiederum eine bessere Auflösung). Für ein Polymer werden die vorliegenden Banden von $1075\text{-}1550\text{cm}^{-1}$ wie folgt zugeordnet: B(4)O-Streckschwingungen (1083cm^{-1} -Doppelbande, eine davon Nephelin-, 1129cm^{-1} -zu intensiv für Nephelin-Schwingung); B-O-H-Schwingungen (1257cm^{-1} , 1272cm^{-1}); B(3)O-Streckschwingungen (1350cm^{-1} , 1385cm^{-1} , 1430cm^{-1} , 1477cm^{-1}) [192].

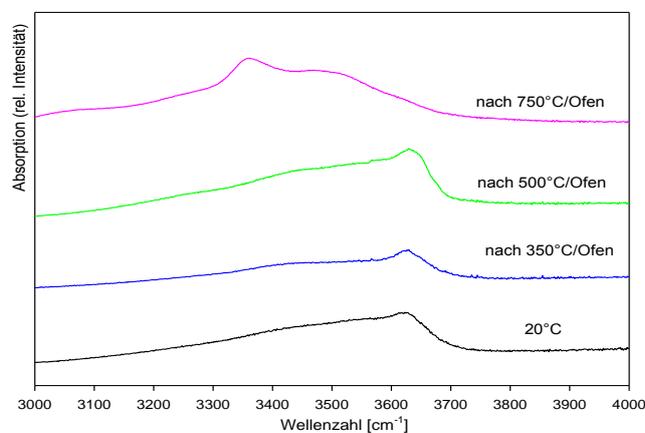


Abb.50 IR-Spektren der im Ofen getemperten Probe, Bereich der Banden der OH-Gruppen

Der Absorptionsbereich der OH-Banden zeigt nach 350°C eine Abnahme der Intensitäten im Bereich $3100\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ u.a. infolge der Austreibung von Kristallwasser. Eine anschließende Rehydratisierung beim Abkühlen ist dabei hier möglich (Bande bei 1616cm^{-1}). Nach 500°C sind deutliche Intensitätsänderungen im Spektrum zu erkennen. Es erfolgt insbesondere

eine Zunahme und Verschlankung des Signals der OH-Gruppen bei 3628cm^{-1} (3645cm^{-1} , sh), aber auch Schwingungen bei 1649cm^{-1} , $\sim 3400\text{cm}^{-1}$ und $\sim 3260\text{cm}^{-1}$ liegen vor. Dieses wäre mit einer Rehydratisierung der Probe und/oder mit der Neubildung OH-haltiger Borate (z.B. $(\text{HOBO})_3$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$) zu erklären. Auch der Anteil an OH-Gruppen aus ehemaligen H_3O_2^- -Füllungen sollte in diesem Temperaturbereich noch stabil sein. Nach 750°C liegt ein (re-)hydratisiertes Produkt vor, in welchem die Banden bei 3357cm^{-1} / 3506cm^{-1} mit den Banden der an synthetischer Luft getemperten Probe übereinstimmen, und wieder den normalerweise in polymeren Boraten vorliegenden Signalen ähneln [110, 210, 195].

Bei einer Proben temperatur unter offenen Bedingungen laufen also folgende Reaktionen ab :

Bis 350°C :

Wie auch bei den vorherigen Proben ist hauptsächlich von einer Reaktion der mobilisierten Wassermoleküle als Hydrolyse des BH_4^- -Anteils in diesem Temperaturbereich auszugehen. Dabei erfolgt die Bildung von $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$, welche unter den vorliegenden offenen Bedingungen (Luftfeuchte) vereinfacht ablaufen sollte. Dennoch werden zunächst nur $\sim 15\%$ des BH_4^- -Gehaltes umgesetzt.

Produkte : $B(OH)_4^- / BH_3OH^-$

Dafür sprechen die Zunahme der Banden bei $1285/1318\text{cm}^{-1}$ bei gleichzeitiger Abnahme des Wassergehaltes der Probe, welcher sich besonders im Bereich $3100-3600\text{cm}^{-1}$ bemerkbar macht. Gleichzeitig findet sich hier eine sehr schwache Schulter bei 1441cm^{-1} , was schon für eine beginnende thermische Zersetzung des neugebildeten $B(OH)_4^-$ spricht

Produkt : $BO(OH)_2^-$

Bis 500°C :

Der BH_4^- -Umsatz beträgt nahezu 100%. Es ist nun wiederum die thermische Oxidation der BH_4^- -Gruppe zu erwarten, welche jedoch bei dieser relativ geringen Temperatur noch nicht in diesem Ausmaße stattfinden sollte (vgl. Kap. 5.1.1), so dass nur minimale Mengen des monomeren BO_2^- (Hinzukommen der $1952/2022\text{cm}^{-1}$ -Banden) hier direkt gebildet werden können.

Produkt : BO_2^-

Die thermische Zersetzung des $B(OH)_4^-/BH_3OH^-$ zu $BO(OH)_2^-$ beginnt auch schon bis zu dieser Temperatur, so dass dieses (Banden bei $1441/1487\text{cm}^{-1}$), überlagert durch die Schwingungen von Boraten (Bereich $1190-1560\text{cm}^{-1}$), verstärkt auftritt. Hierbei erfolgt die Bildung von polymeren Boraten wahrscheinlich durch Kondensation direkt aus $B(OH)_4^-/BH_3OH^-/BO(OH)_2^-$, da ja die direkte thermische Oxidation des BH_4^- zu BO_2^- mit anschließender Kondensation noch nicht zu erwarten ist. Dabei können wiederum Wassermoleküle freigesetzt werden, was die Bildung hydrathaltiger Phasen resp. weitere Reaktionen begünstigt. Zudem scheint noch ein weiteres (hier möglicherweise auch käfiginternes) unbekanntes Borat vorzuliegen (u.a. Bande bei 1385cm^{-1}).

Produkte : $BO(OH)_2^-$, $(BO_2^-)_3/(HOBO)_3$, X?

Das Sodalithgerüst bleibt, soweit aus den IR-Daten ersichtlich, weitestgehend intakt. Die Verbreiterung der Banden im Fingerprint-Bereich deutet dabei auf sich verändernde unterschiedliche Käfigfüllungen. Für die Entwicklung der OH^-/H_2O -Banden können in diesem Zusammenhang verschiedene Ursachen in Frage kommen, neben einer Rehydratisierung der Probe an Luft hauptsächlich jedoch die Bildung hydrathaltiger Boratphasen ($B(OH)_4^-$ /Metaborate). Auch eine geringe Menge an Käfigfüllungen mit OH^- sowie CO_3^{2-} -Verunreinigungen liegt hier noch vor. Nähere Erkenntnisse dazu liefert die Röntgenanalyse.

Bis 750°C :

Es erfolgt die Zersetzung des Sodalithgerüsts zu Nephelin, wobei noch Restspuren einer amorphen, ehemals sodalithischen Phase zu finden sind. Die zuvor gebildeten Borate werden umgesetzt, es ist die Bildung einer oder mehrerer neuer Phasen (Polyborate, aufgrund der Molekülgröße gerüstextern) zu erwarten.

Produkte : Käfig-externe Polyborate

5.1.4.2. Röntgenanalyse (XRD)

In Abbildung 51 und Tabelle 22 sind die Ergebnisse der Röntgenanalyse der im Ofen getemperten Proben dargestellt.

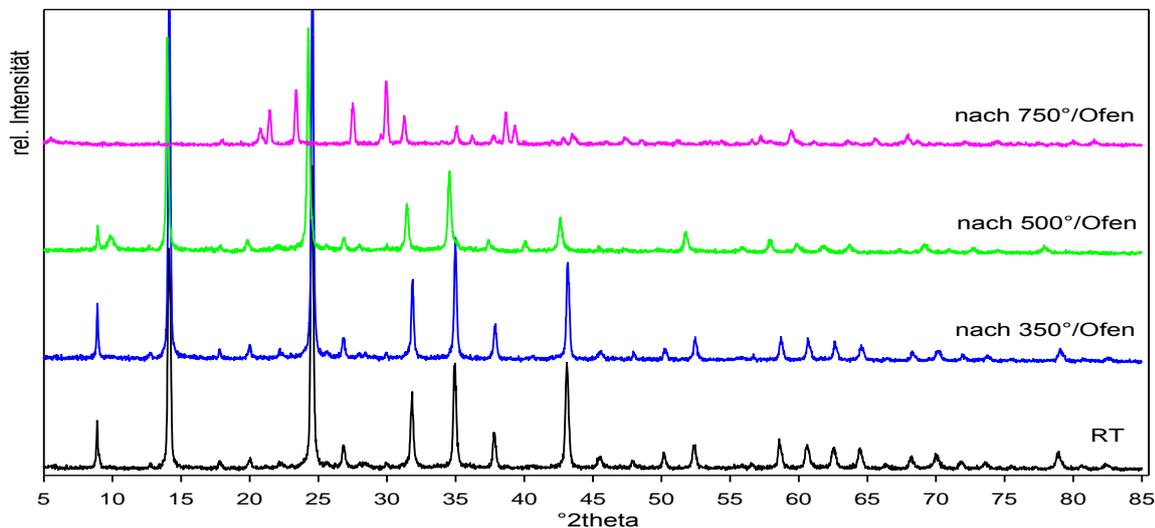


Abb.51 Beugungsdiagramme der im Ofen getemperten Proben

In diesem Falle ist eine vollständige Phasenumwandlung des Sodaliths zu Nephelin [PDF 35-424] erst nach der Temperung bei 750°C zu erkennen, obgleich schon bei 500°C eine neue Phase neben Sodalith zu finden ist. Letztere ist aber bis 750°C wieder verschwunden. Die Reflexintensitäten des Illits nehmen hier bis 500°C ab und sind nach 750°C ebenfalls komplett verschwunden.

In Tabelle 22 werden die Gitterparameter der jeweiligen Probenbestandteile angegeben. Dabei zeigt sich in Übereinstimmung mit vorherigen Ergebnissen und den IR-Daten, dass der Gitterparameter des BH_4^- -haltigen Sodaliths nach 350°C geringfügig abgenommen hat, während nach 500°C bereits ein vollständiger Umsatz dieses Templats stattgefunden hat.

Tab. 22 Gitterkonstanten der im Ofen getemperten Probe

	20°C	Nach 350°C	Nach 500°C
BH_4^- - SOD :	8.9182(3) Å	8.9118(3) Å	-
BO_2^-/X^- - SOD :	-	-	8.983(1) Å
$\text{B}(\text{OH})_4^-$ - SOD :	-	-	9.0187(6) Å
Nosean	-	-	9.021(5) Å

Nach 500°C sind keine Spuren des ursprünglich vorliegenden BH_4^- -Sodaliths mehr zu finden, ausgehend von den IR-Daten werden nun borathaltige Sodalithe erwartet. Dabei ist auch hier die deutliche Zunahme der OH-Bande zu beobachten, welche, wie schon in Kapitel 5.1.3.2. einhergeht mit dem Auftreten eines neuen Sodalithen mit größerem Gitterparameter, hier $a_0 = 9.0187(6)$ Å. Diese Zunahme ist auch in den IR-Daten des Gerüstfingerprints klar zu

verfolgen. Der Wert liegt dabei gut im Bereich eines $B(OH)_4$ -Sodalithen [PDF 43-250, 16, 207]. Dessen Bildung kann u.a. durch das während der Polymerisation der Borate freiwerdende Wasser möglich sein, allerdings kann auch das Vorliegen von anderen unbekanntem hydrathaltigen Boraten letztlich nicht völlig ausgeschlossen werden.

Aus den Sodalithen erfolgt hier zudem die Neubildung einer Nosean-Gerüststruktur (u.a. breiter 100-Reflex bei $9.86^\circ 2\theta$) mit vergleichbarer Gitterkonstante. Der Nosean ist ebenso wie Sodalith aus β -Käfigen aufgebaut, welche im Idealfall hälftig mit zweiwertigen Anionenclustern z.B. $[NaCO_3]^{2-}$ und hälftig mit $[Na_4]^{4+}$ -Clustern besetzt werden [213], woraus zwei unterschiedlich große Käfige mit u.a. ebenso unterschiedlichen Positionen der Gittersauerstoffe resultieren, woraus auch die Aufspaltung der ν_3 -IR-Schwingung in wasserfreien Systemen [213] folgt. Letztere ist hier im IR-Spektrum lediglich als verbreiterte Bande wahrzunehmen. Die genaue Identität der benötigten Gegenionen im zweiten Käfig ist nicht genau zu klären, zu vermuten sind aber entweder zweiwertige Borate (z.B. Dimere) oder aber größere (Borat-) Moleküle, die die benötigte Gitterverzerrung ermöglichen.

Daneben findet sich eine weitere sodalithische Phase mit $a_0 = 8.983(1) \text{ \AA}$, anstelle des zuvor stets beobachteten BO_2^- -Sodaliths. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hierbei um eine Kombination von BO_2^- -Sodalith, welcher einen erwarteten Wert von $a_0 \approx 8.94 \text{ \AA}$ aufweisen sollte, mit weiteren unbekanntem Borat-Templaten (z.B. Dimeren oder auch mit $BO(OH)_2^-$).

Die Reflexe des Illits sind auch nach 500°C noch deutlich im Spektrum zu erkennen, so dass dieser zumindest nicht maßgeblich an den vorherigen Reaktionen beteiligt zu sein scheint. Auch lassen sich keine Spuren extern vorliegender Borate im Beugungsdiagramm finden.

Nach 750°C liegt wieder der bekannte Nephelin [35-424] vor, wobei eventuelle Carnegieit-Anteile überlagert werden würden. Aufgrund der stark nachlassenden Intensitäten kann von ebenfalls in der Probe vorliegendem, amorphem Material ausgegangen werden. Zusätzlich findet sich hier ein einzelner breiter Reflex bei $5.5^\circ 2\theta$, welcher aber nicht weiter zugeordnet werden kann. Nicht röntgenographisch nachzuweisen sind hier wiederum die zu erwartenden ‚externen‘ Borate.

5.1.4.3 REM/EDX

Die folgenden Abbildungen 52a-h und Tabellen zeigen die REM-Aufnahmen der im Ofen behandelten Probe nebst zugehöriger EDX-Analysen daneben.

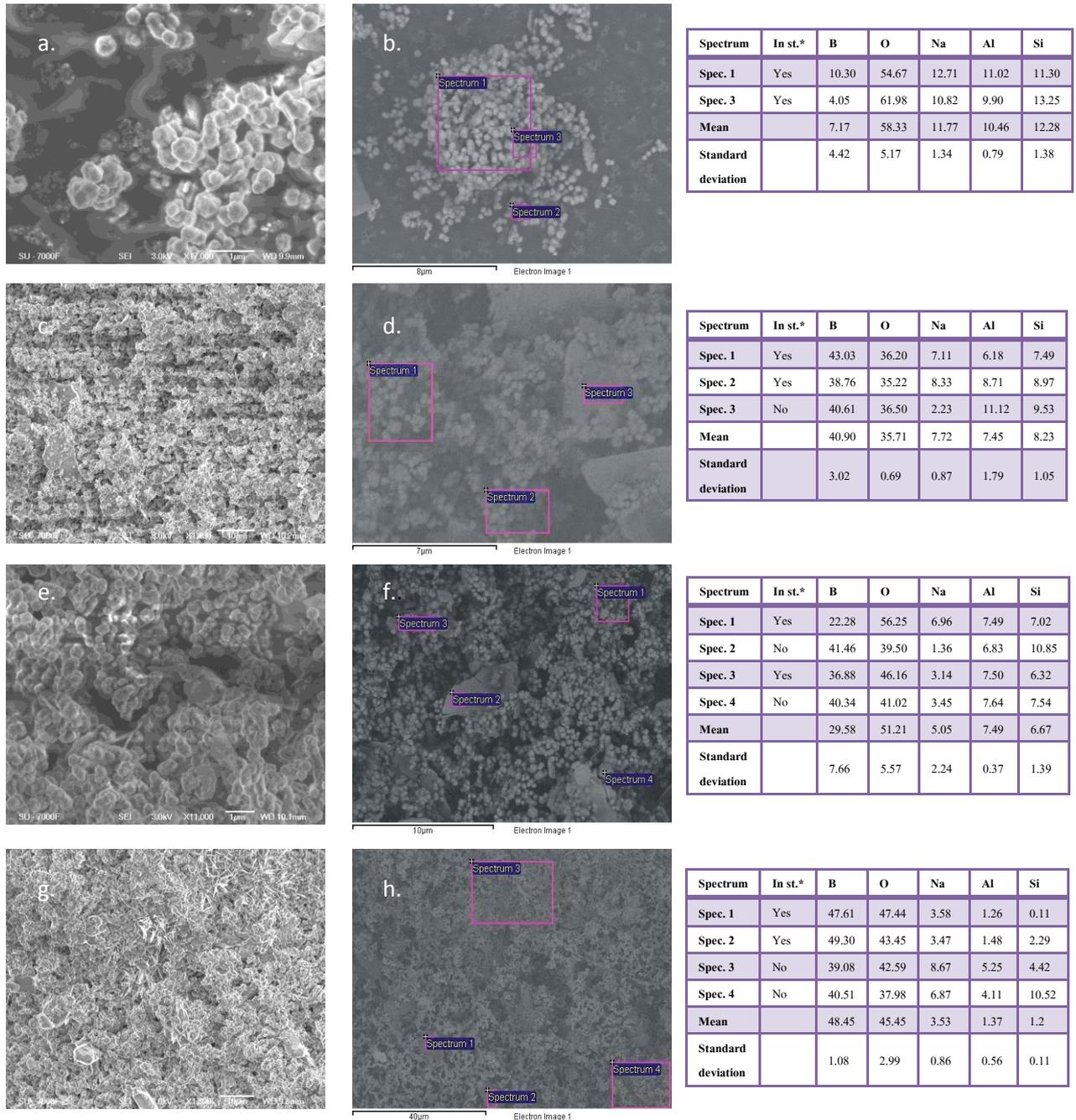


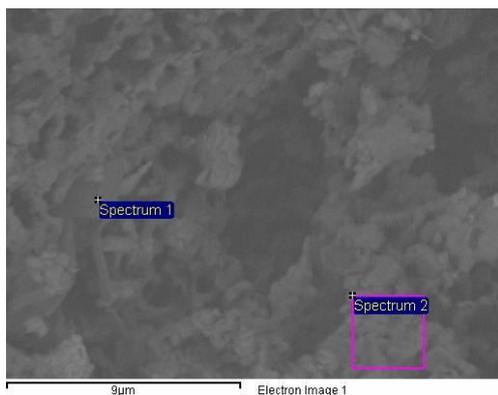
Abb.52 REM-Aufnahmen nach der Temperung im Ofen: a.+b. : 20°C, c.+d. : 350°C, e.+f. : 500°C, g.+h. : 750°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, in st.* : in statistics for standard deviation

Aus den Aufnahmen 52a.-f. lässt sich eine nahezu konstante Größe der Sodalithkristallite von ~0.5µm auch bis nach der Temperung auf 500°C erkennen. Die Al : Si-Verteilung in den Sodalithen bleibt dabei weitestgehend homogen. Im Illit hingegen zeigen sich diesbezüglich leichte Inhomogenitäten, so dass nach 350°C eine Al-Anreicherung (Abb.52 d-3) und nach 500°C eine Si-Anreicherung (Abb.52 f-2) beobachtet werden kann. Zusätzlich nimmt die durchschnittliche Größe der Illit-Blättchen ab, wie auch deren Intensitäten in der Röntgenbeugung.

In der auf 500°C getemperten Probe finden sich neben den kleineren Sodalith-Rhombendodekaedern auch größere Sodalith-Kristallite (Abb.52 f-4, ~1 µm), wie sie schon

in Kapitel 5.1.2.3 Abb.34 e. auftauchen und dort einem BO_2^- -Sodalith zugeordnet wurden. Daneben ist in Abbildung 52 e. ein blockiger Kristall von $1 \times 1.5 \times 1.5 \mu\text{m}$ Größe zu erkennen, der in Zusammenhang mit dem beobachteten Nosean stehen könnte.

Nach 750°C ist auch hier die Zersetzung zu Nephelin erfolgt, wobei ein großer Teil der Probe typische Schmelzstrukturen aufweist (Abb.52 g.). Es liegt eine weitere Zunahme der Si/Al-Inhomogenität in der Probe vor, so dass sich Si- neben Al-angereicherte Probenpartien finden (Abb.52g- 3,4), was auch auf amorphe Anteile in der Probe zurückzuführen sein kann. Auch der Nephelin lässt aus der IR-Auswertung eher eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung vermuten, zudem tritt hier ein deutlicher Borgehalt auf. Die zuvor beobachteten blockartigen Kristallite sind nicht mehr nachzuweisen, dafür findet sich eine neue Phase in Abbildung 52h., welche wesentlich größere Kristallite ($\sim 5 \times 10 \times 10 \mu\text{m}$) aufweist und nach EDX-Analyse (Abb.52h-1,2) die elementare Zusammensetzung Na : B : O besitzt. Der Si/Al-Anteil strebt auch hier gegen Null. Ebenfalls tritt das schon in Kapitel 5.1.4.3 Abb.34g. beobachtete unbekannte, nadelförmige Na-Borat auf. Röntgenographisch ist jedoch kein Nachweis irgendeiner dieser Boratphasen möglich



Tab.23 Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%

Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Si
Spec. 1	Yes	48.36	14.96	3.64	15.91	17.13
Spec. 2	No	37.13	38.35	11.13	6.00	7.38

Abb. 53 REM-Aufnahme der bei 750°C im Ofen behandelten Probe

Daneben tritt noch eine sauerstoffarme Al-Si-B-Verbindung in Abbildung 53 (Tab.23-1) in Form von blättchenartigen Kristalliten auf. Auch dafür sind keine röntgenographischen Daten vorhanden.

5.1.5 Temperaturabhängige Röntgenanalyse

Die folgenden Abbildungen 54a. und b. zeigen die Ergebnisse der temperaturabhängig gemessenen röntgenographischen Untersuchung, welche am Diffraktometer Bruker AXS D8 durchgeführt wurden. Auf die Darstellung aller gemessenen Daten wurde aus Platzgründen verzichtet.

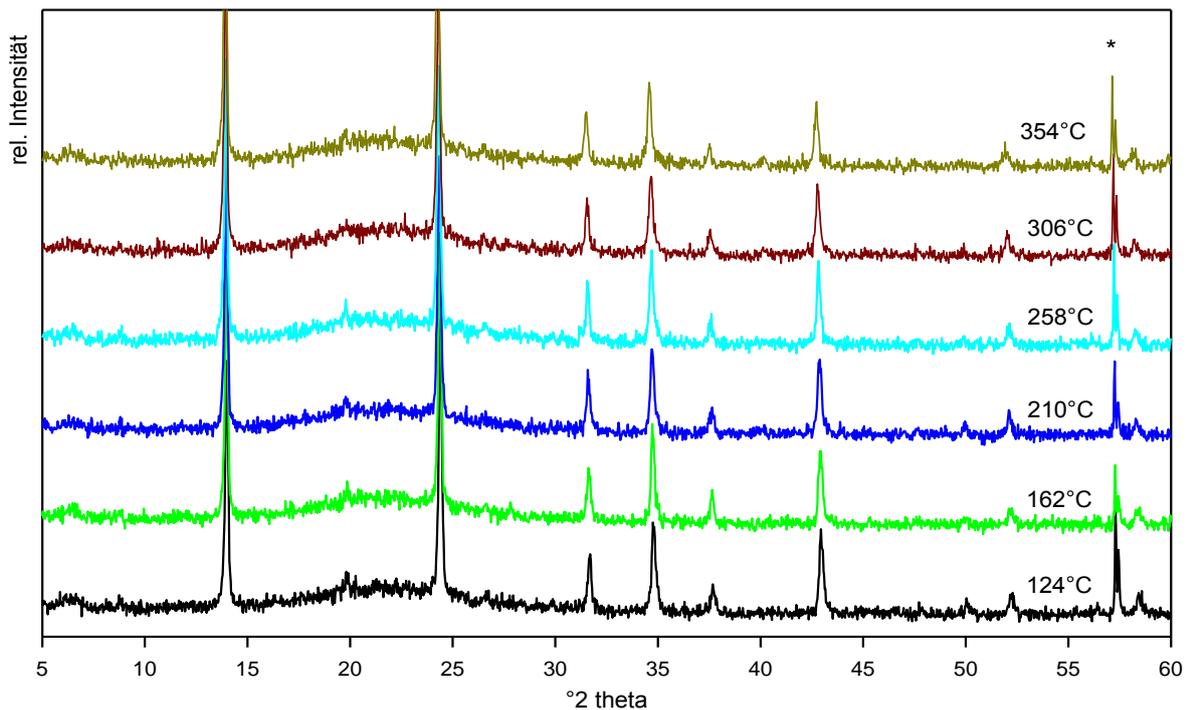


Abb. 54 a Temperaturabhängig gemessene Röntgendiffraktogramme 124°C-354°C,
* Reflexe der Heizvorrichtung

Bei der Berechnung der Gitterparameter wird hier zunächst von einem rein mit NaBH_4 gefüllten Sodalith ausgegangen, da aufgrund der eingeschränkten Qualität der Messungen die Verfeinerung des ebenfalls in geringem Umfang vorhandenen basischen Carbonatsodaliths kaum möglich ist.

Der zuvor nachgewiesene Illit zeigt in dieser Messung kaum nennenswerte Reflexe, was auf die Probenaufbereitung, d.h. insbesondere ein gründlichstes Zermörsern des Pulvers zurückgeführt werden kann, da so eine Orientierung der nun stark zerkleinerten Schichtminerale erschwert wird.

Der ebenfalls im Diffraktogramm enthaltene, breite ‚amorphe‘ Reflex der Glaskapillare, sowie gelegentlich auftretende Reflexe bei 58 ° 2θ , welche der Halterung der Heizvorrichtung zuzuordnen sind, werden ebenfalls bedacht.

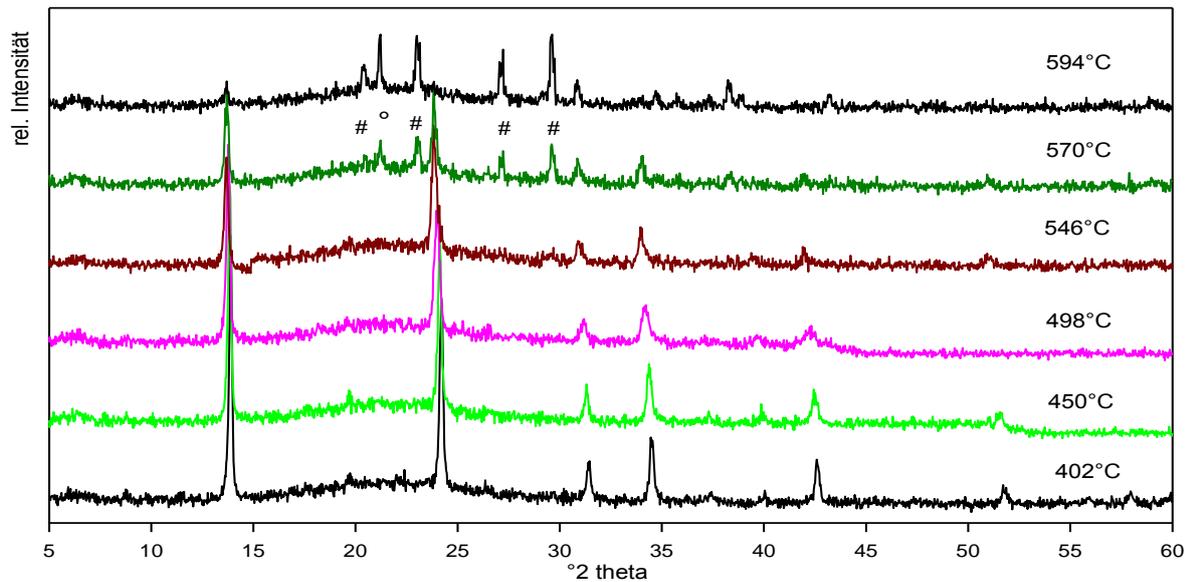


Abb.55 b Temperaturabhängig gemessene Röntgendiffraktogramme 402°C-594°C
Nephelin, ° Tief-Carnegieit (+ Nephelin)

Bei ca. 450°C beginnend kann anhand der sich nun ausprägenden zunehmend asymmetrischen Reflexe im Fingerprintbereich eine neu hinzukommende Sodalithphase vermutet werden, welche bis zur kompletten Zersetzung der Struktur im Temperaturbereich zwischen 570-594°C stabil vorliegt. In der 570°C-Messung sind bereits Spuren von Nephelin und Tief-Carnegieit nachzuweisen, bei höheren Temperaturen finden sich danach nur noch diese beiden.

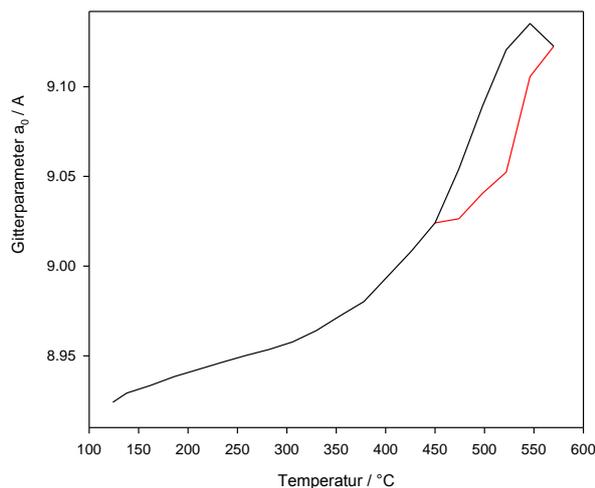


Abb. 56 Entwicklung des Gitterparameters in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 56 zeigt die Entwicklung der Gitterkonstanten mit steigender Temperatur, die als Folge der thermischen Expansion der Käfige bis 310 °C konstant und nahezu linear zunimmt. Danach erfolgt ein stärkerer Anstieg, welcher auf beginnende intra-cage-

Reaktionen zurückgeführt werden kann. Ausgehend von der temperaturabhängigen IR-Untersuchung ist eine beginnende Hydrolyse des BH_4^- -Anteils anzunehmen, welche zunächst zur Bildung von $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$, nachfolgend thermisch zersetzt zu BO(OH)_2^- und ab ca. 475°C zu BO_2^- , führt. Letzteres kann auch durch die Oxidation von BH_4^- mit Gerüst- oder anderen Sauerstoffanteilen gebildet werden.

Auch in dieser Röntgenuntersuchung (vgl. 5.1.2.2) führt die Bildung von BO_2^- -Templaten zum Nachweis zweier verschiedener Sodalithphasen, welche sich in der Entwicklung ihrer Gitterparameter unter thermischer Beanspruchung unterscheiden, wobei jedoch die Grundtendenz der Expansion erhalten bleibt. Aufgrund des jeweils stark expandierten Charakters der Strukturen können allerdings zur Zuordnung des betreffenden Abschnitts in Abbildung 56 keine Vergleiche zu den bei Raumtemperatur gemessenen Daten herangezogen werden.

Ab $\sim 570^\circ\text{C}$ beginnt die rasche Zersetzung der gesamten Probe zunächst zu Tief-Carnegieit, anschließend zu Nephelin.

5.1.2. Zusammenfassung des thermischen Verhaltens des aus Kaolin synthetisierten Sodaliths

Anhand verschiedener Behandlungsmethoden wurden unterschiedliche Reaktionswege in der aus Kaolin synthetisierten Probe induziert und nachverfolgt. Dabei konnten in jedem Fall, wenn auch in unterschiedlich starker Ausprägung, folgende zwei Reaktionstypen innerhalb der Käfige nachgewiesen werden :

- Hydrolyse des BH_4^- -Anteils zu $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ durch die Reaktion mit Kristallwasser und später auch mit den bei der Dehydratation/Zersetzung der mit $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2^-)/\text{CO}_3^{2-}$ gefüllten Käfige freiwerdenden Wasseranteilen. Beginnt ab ca. 200°C und endet bei ca. 450°C
- Dehydratation der $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -Käfigfüllung zu BO(OH)_2^- (ab ~450°C) und BO_2^-
- Direkte Oxidation der BH_4^- -Gruppe zu BO_2^- beginnend ca. ab ~500°C. Der benötigte Sauerstoff wird aus der Zersetzung des Sodalithgerüsts und ggf. aus der Umgebung bereitgestellt
- Bildung polymerer Borate, wahrscheinlich schon käfigextern

Bei intaktem Sodalithgerüst überwiegt zunächst die probeninterne Hydrolysereaktion zu $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$. Dabei kommt es zu einem vergleichsweise geringen Umsatz des BH_4^- -Anteils, welcher einhergeht mit der Umsetzung der schon aus der Synthese in der Probe vorhandenen $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2^-)/(\text{CO}_3^{2-})$ -Template. Als thermisches Zersetzungsprodukt entsteht daraus bei erhöhten Temperaturen unter Abgabe von Wassermolekülen als Zwischenprodukt BO(OH)_2^- und als Endstufe das Monomer BO_2^- in den Käfigen. Zumeist ist die Bildung des BO_2^- -Monomers jedoch eine Kombination der Dehydratation der B(OH)_4^- -Template mit der beginnenden direkten thermischen Reaktion von BH_4^- mit Sauerstoff (ggf. bei einsetzender Gerüstzerlegung zur Bereitstellung des benötigten O_2).

Dabei treten die daraus resultierenden Zersetzungsprodukte je nach Untersuchungsmethode mit unterschiedlichen Quantitäten auf. Die Verhältnisse sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Tab.24 Quantitative Verhältnisse der Zersetzungsprodukte

	BH_4^- -Umsatz nach 550°C	$\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ nach 350°C	BO(OH)_2^-	BO_2^-	Borate (Trimere/ Polymere u.a.)	OH-Bereich nach 550°C
Heiz-IR- Spektroskopie	63% (600°C)	++	+	+++		nn
TG/DTA (He)	43%	++	++ [#]	+	+	+
TG/DTA(Luft)	93%	+ ^o	ü (++)	++	+++ (Nephelin)	+
Ofen	100%(500°C)	+ ^o	ü (+++)	+	+++ (Nosean)	+++

^o auch noch nach 550°C, [#] schon nach 350°C, + geringfügig vorhanden, ++ vorhanden, +++ deutlich vorhanden, nn nicht mehr nachweisbar, ü überlagert

Ein BO_2^- -haltiger Sodalith konnte sowohl röntgenographisch mit einer Gitterkonstante von durchschnittlich $a_0 \approx 8.946 \text{ \AA}$, als auch in den REM-Aufnahmen (Abb. 34-e, 47-f) bestätigt werden. Die Bildung eines borat-trimer- bzw. boratpolymerhaltigen Sodaliths ist dagegen sowohl aufgrund der Molekülgröße als auch aus Gründen des Gitter-Ladungsausgleichs aber unwahrscheinlich, so dass hier eher ein käfigexternes Produkt zu vermuten ist. Allgemein ist das Trimer jedoch eine Zwischenstufe auf dem Weg zur letztlichen Polymerisierung der Borate, welche dann käfig-extern zu erwarten ist. Im Fall der im Ofen getemperten Probe, in welcher es zur Bildung der Nosean-Struktur kommt, entsteht jedoch ein größeres, käfiginternes Borat unbekannter Natur.

Die Zersetzungstemperatur des Gerüsts, welche in nachfolgender Auflistung angegeben ist, ist von der eingesetzten Behandlungsmethode abhängig, so dass die Stabilität in der folgenden Reihenfolge abnimmt:

TG/DTA in Helium-Atmosphäre ($\sim 615^\circ\text{C}$, Max. 672°C) > Heiz-IR-Spektroskopie in NaCl-Pressling (schwach beginnend $475\text{-}500^\circ\text{C}$) > Heiz-Röntgenanalyse ($\sim 570^\circ\text{C}$) > Tempern im Ofen (beginnend $T < 500^\circ\text{C}$) > TG/DTA in synthetischer Luft ($\sim 450^\circ\text{C}$, Max. 560°C)

Daraus und aus Tabelle 24 können Schlüsse über die Reaktionsabfolgen und -bedingungen gezogen werden. So ist bis 350°C bei allen Untersuchungsmethoden lediglich die Hydrolyse-reaktion zu verfolgen. Nach 550°C liegen jedoch verschiedene Ergebnisse vor.

Unter Schutzgas (kein Einfluss äußerer Reaktanden, TG/DTA in He) finden sich $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ und BO_2^- -Anteile hauptsächlich als Folge der thermischen Zersetzung von $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$, wobei die geringfügig einsetzende Gerüstzerlegung auch schon zur Bildung von BO_2^- und Polyboraten beiträgt.

In der Heiz-IR-Untersuchung kann der NaCl-Pressling zumindest geringe Anteile an eingeschlossenem Wasser und Sauerstoff bereitstellen, zugleich wirkt die NaCl-Matrix stabilisierend auf die Probe, so dass das Gerüst auch nach der Temperung auf 600°C relativ stabil vorliegt (Polyborate kaum nachweisbar). So findet auch hier die Bildung von $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ und abschließend die thermische Zersetzung zu $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ und BO_2^- statt, allerdings erst bei höheren Temperaturen. Aufgrund der höheren Endtemperatur (600°C) ist der Umsatz des $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ weiter fortgeschritten, so dass hier vergleichsweise viel BO_2^- gebildet wird.

Für die an offenen Bedingungen im Ofen getemperte Probe sind sowohl Sauerstoff- und Wasseranteile aus der Luft verfügbar. Auch hier erfolgt die bekannte Hydrolyse- und Zersetzungsreaktion unverändert, aufgrund der geringeren Endtemperatur (500°C) wird dabei die Bildung von $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ unterstützt, während die BO_2^- -Bildung erst in begrenztem Rahmen möglich ist. Auch die thermische Zersetzung des Gerüsts als Sauerstoffquelle kann kaum einen Beitrag zur BO_2^- -Bildung liefern, da ebenfalls die zur Reaktion benötigte

Temperatur nicht erreicht wird. Zudem greift die hier stattfindende Bildung des Noseans das Gerüst kaum an, es ändern sich lediglich die Template. Hierbei kommt es zur Bildung eines unbekanntes Borates in den Käfigen u.U. infolge der offenen Reaktionsbedingungen, da dieses Verhalten zuvor nicht beobachtet werden konnte. Daneben ist durch das bei der Borat-Polymerisation freiwerdende Wasser auch die Bildung von $B(OH)_4^-$ -Sodalith bei höheren Temperaturen denkbar. Auch der hohe Umsatzgrad des BH_4^- weist darauf hin.

In der TG/DTA-Untersuchung an trockener synthetischer Luft ist O_2 gut verfügbar. Die Hydrolyse- und die folgende thermische Zersetzung der betreffenden Produkte laufen wie schon bekannt ab. Es kommt hier jedoch zu einer leichten Verstärkung der BO_2^- -Bildung, wobei der zur direkten Reaktion des BH_4^- benötigte zusätzliche Sauerstoff durch die bereits fortgeschrittene Zersetzung des Sodalithgerüsts zu Nephelin und auch aus der Umgebung bereitgestellt werden kann. Daneben finden sich größere Mengen an käfigexternen Polyboraten als letztlich gebildetes Endprodukt der BH_4^- -Umsetzung. Auch hier ist durch das bei der Kondensation freiwerdende Wasser wieder die Bildung von $B(OH)_4^-$ -Sodalithanteilen bei höheren Temperaturen denkbar. Im Unterschied zur im Ofen getemperten Probe ($500^\circ C$) treten hier bei $550^\circ C$ weder Nosean noch das unbekanntes Borat auf, welche somit als Zwischenschritt in der vollständigen Umsetzungsreaktion angesehen werden könnten. Jedoch sind auch in der temperaturabhängigen Röntgenuntersuchung im Bereich $500-550^\circ C$ keine Spuren von Nosean zu finden, so dass hier andere Aspekte auch eine Rolle spielen müssen (ev. der nicht vorhandene Wassergehalt).

Das Produkt der vollständigen Sodalithzersetzung ist in jedem Fall ein Nephelin, wobei der Nachweis des Zwischenschrittes Tief-Carnegieit durch die Überlagerung der Röntgenreflexe erschwert wird. Auch ist ein Überspringen des Stabilitätsfensters durch die punktuellen Meßtemperaturen wahrscheinlich. In der Röntgen-Heizmessung kann dagegen Tief-Carnegieit beobachtet werden. Aus einem Sodalith mit einem Si:Al-Verhältnis ~ 1 , wie er hier vorliegt, ist eigentlich die Kristallisation eines ebenso stöchiometrisch zusammengesetzten Nephelins zu erwarten. Allerdings tritt hier auch ein nicht-stöchiometrischer Nephelin auf. Dies ist möglicherweise das Resultat der sich mit den Boratreaktionen verschiebenden Si:Al-Verhältnisse schon in den Sodalithen oder aber auch ein Hinweis auf den Einbau von Bor in das Gerüst, wie aufgrund des jeweils deutlichen Borgehaltes des Nephelins in der EDX-Analyse zu vermuten wäre. Ein Einbau von Boraten, hier insbesondere Polyboraten in die schmalen Kanäle der Nephelinstruktur ist nicht wahrscheinlich. Zusätzlich gibt es Hinweise auf amorphe Phasen.

Daneben kann bei erhöhten Temperaturen in der TG/DTA-Untersuchung an synthetischer Luft noch ein Zersetzungsprodukt des Illits, der Smektit, beobachtet werden. Die Herkunft des letzteren ist dabei unklar wie auch der Verbleib des Illits in der TG/Vakuum-Messung.

Aus den REM-Abbildungen und den EDX-Analysen geht in jedem Fall das Vorliegen einer kristallinen Borat-Phase der elementaren Zusammensetzung Na-B-O bei noch höheren Temperaturen ($T > 550^\circ\text{C}$) deutlich hervor. Diese Phase tritt dabei sowohl in Form von feinnadeligen Kristallit-Massen als auch in eher blockartigen Kristallen (Abb.47-g) auf und ist röntgenographisch nicht nachzuweisen. Ein polymeres Borat ist anzunehmen, eventuell NaBO_2 .

5.2. Alumosilikatischer Sodalith aus Zeolith LSX

5.2.1. Heiz-IR-Spektroskopie

Abbildung 57 zeigt die Spektren der temperaturabhängig gemessenen IR-Untersuchung im NaCl-Pressling und die daraus ermittelten jeweiligen integralen Intensitäten der beteiligten Reaktionspartner.

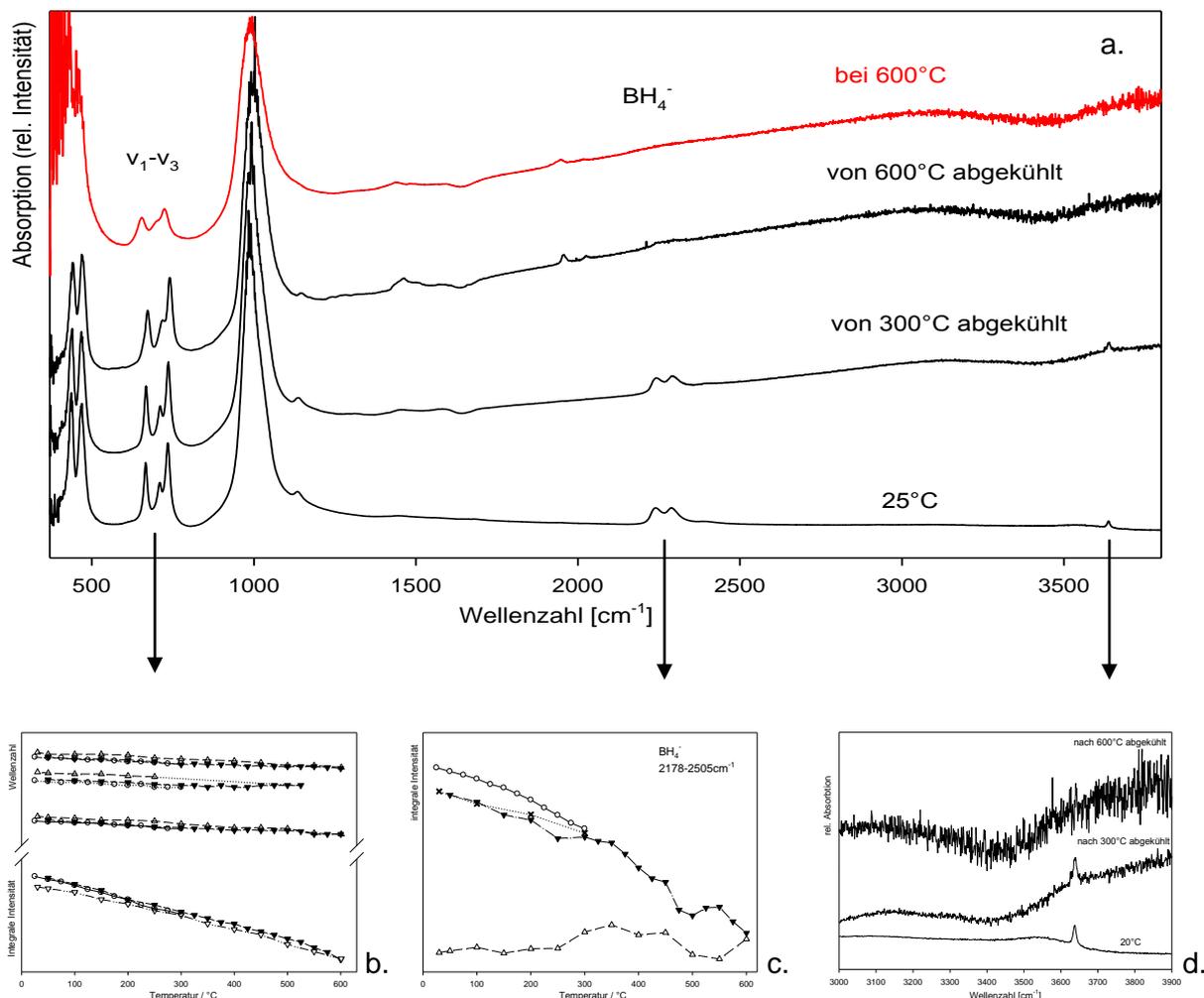


Abb. 57 a. Heiz-IR-Spektren des alumosilikatischen Sodaliths aus Zeolith LSX, b. Veränderung der integralen Intensitäten des Gerüsts und Wellenzahlpositionen des Gerüsts, c. des BH₄⁻, d. der OH-Gruppe

Wie Tabelle 25 zeigt, verschiebt sich die Position der Gerüstschwingungen v₁-v₃ bei Temperaturzunahme entsprechend einer Gerüstexpansion zu kleineren Wellenzahlen, jedoch nicht so deutlich, wie bei der aus Kaolin synthetisierten Verbindung. Gleichzeitig fällt auch die Abnahme der v₃-Bande (bzw. des tilt-Winkels) deutlich geringer aus, so dass eine vergleichsweise geringe thermische Gerüstexpansion stattfindet. Zusätzlich bleibt nach der Abkühlung von 600°C eine dauerhafte Veränderung zu insgesamt niedrigeren Wellenzahlen

erhalten, was sogar einer Kontraktion der Sodalithkäfige gleichkommt und damit für basische Gruppen in den Käfigen spricht.

Tab.25 Lage der ν_1 , ν_2 , ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	666	709	734
300	658	702	727
30	667	711	735
600	652	-	722
30	671	717	739

Die zusammengerechnete integrale Intensität der ν_1 - ν_3 -Gerüstbanden zeigt hingegen nach erfolgter Abkühlung lediglich eine geringe Abnahme (-5%), so daß das Gerüst im hier betrachteten Temperaturbereich weitestgehend stabil bleibt.

Die BH_4^- -Gruppe in den Käfigen beginnt in Abbildung 58 bereits bei niedrigen Temperaturen zu reagieren und zeigt mit steigender Temperatur eine beständige Abnahme der integralen Intensität bei $2178\text{-}2508\text{cm}^{-1}$ und 1138cm^{-1} , welche nach dem Abkühlen von 600°C beinahe vollständig ist. Nach 300°C sind $\sim 11\%$, nach 600°C etwa 95% irreversibel zu verschiedenen Boraten umgesetzt. Anhaftendes Kristallwasser (Bereich 1650cm^{-1} , $3150\text{-}3600\text{cm}^{-1}$) wird bis 300°C weitgehend abgegeben, jedoch bleibt das scharfe OH^- -Signal des basischen Carbonat-Sodaliths bei 3636cm^{-1} bis ca. 500°C erhalten, auch zeigen sich im Schwingungsbereich der Wassermoleküle noch weitere Veränderungen.

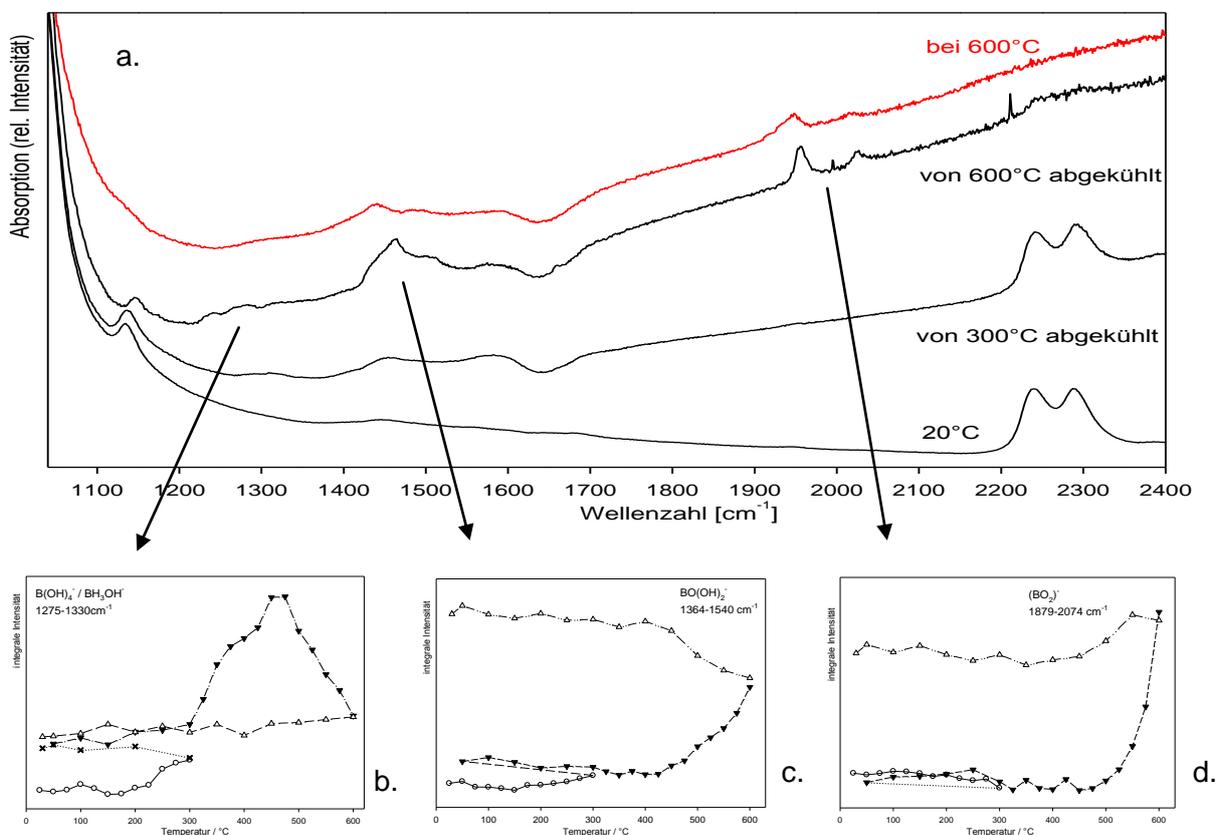


Abb. 58 a. Heiz-IR-Spektrum des Templat-Bereichs, Veränderung der integralen Intensitäten der Template :
b. B-O-H-Schwingungen, c. BO(OH)_2^- , d. $(\text{BO}_2)^-$

Aus den Abbildungen 57/58 ist eine temperaturabhängige Folge der innerhalb der Sodalithkäfige ablaufenden Reaktionen ersichtlich, welche zur Bildung verschiedener Borate führt. Die integrale Intensität der B-OH-Schwingungen im Bereich $1275\text{-}1330\text{cm}^{-1}$ ($\text{B}(\text{OH})_4^-$ / BH_3OH^-) nimmt ab ca. 200°C zu, auch nach der ersten Abkühlung bleibt dieser Wert erhalten. Diesem entspricht die leichte Zunahme der Intensität der OH^- -Bande nach 300°C in Abb. 57d. Ab ca. 450°C kommt es zu einer Überlagerung mit einer neu herausgebildeten Bande bei 1236cm^{-1} , welche zeitgleich mit den nun deutlich zu beobachtenden Banden bei $1410\text{-}1535\text{cm}^{-1}$ auftritt. Diese stimmen dabei, was Position und Ausprägung der Banden angeht, gut mit $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ [150,184] überein, wobei allerdings auch Beiträge von polymeren Boraten in diesem Bereich nicht ausgeschlossen sind. Die Bildung dieser Phase $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ läuft kontinuierlich bis 600°C und z.T. auch noch bis zum Erreichen der 450°C -Grenze beim Abkühlen ab. Eine erste Zunahme tritt hier eventuell schon nach der Abkühlung von 300°C auf, wobei eine Überlagerung durch die ebenfalls in diesem Bereich vorliegenden CO_3^{2-} -Banden gegeben ist. Diese sind später stark überlagert, zeigen zunächst aber eine leichte Zunahme. Ab ca. 500°C ist zudem noch die Bildung von BO_2^- ($1958/2028\text{cm}^{-1}$) in den Käfigen zu beobachten. Auch finden sich zwei diskrete Signale bei $1994/2211\text{cm}^{-1}$, welche in dieser Ausprägung auf eine gasförmige Spezies, wie z.B. B_2H_6 hindeuten.

In der Gesamtreaktion können demzufolge folgende Vorgänge erwartet werden :

Bis 300°C ist von einer Hydrolyse von BH_4^- -Anteilen zu $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ und auch schon von der beginnenden thermischen Zersetzung dieser zu $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ auszugehen. Der BH_4^- -Umsatz beträgt nach 300°C nur $\sim 11\%$, daher werden vergleichsweise nur geringe Mengen dieser Produkte gebildet. Das Sodalithgerüst bleibt intakt (geringe thermische Expansion).

Nach 600°C liegt der Umsatz der BH_4^- -Gruppe bei 95% , wobei das Sodalithgerüst weiterhin stabil bleibt (-5%), so dass der zur Bildung von BO_2^- -Monomeren benötigte Sauerstoff eher nicht aus dieser Quelle stammen sollte. Das hier gebildete Monomer ist somit hauptsächlich das Endprodukt der thermischen Zersetzung der Hydrolyseprodukte. Die dabei gebildeten Zwischenprodukte finden sich auch noch bei diesen erhöhten Temperaturen im Spektrum u.a. verstärkt $\text{BO}(\text{OH})_2^-$, so dass weiterhin eine kontinuierliche Wasserquelle in der Probe zu erwarten ist, welche diese Reaktion ermöglicht. Diese liegt in Form des basischen Carbonatsodaliths vor, welcher bei den vorliegenden Temperaturen sukzessive dehydratisiert wird. Dabei deutet der Verlust der OH-Bande sogar auf die vollständige Dehydratation nach



mit der daraus folgenden Bildung leerer Sodalithkäfige hin. Diese können u.a. durch das noch vorhandene Carbonat, aber eventuell auch durch die speziellen Bedingungen im NaCl-Pressling stabilisiert werden, wobei eine Rehydratisierung bei Abkühlung nicht

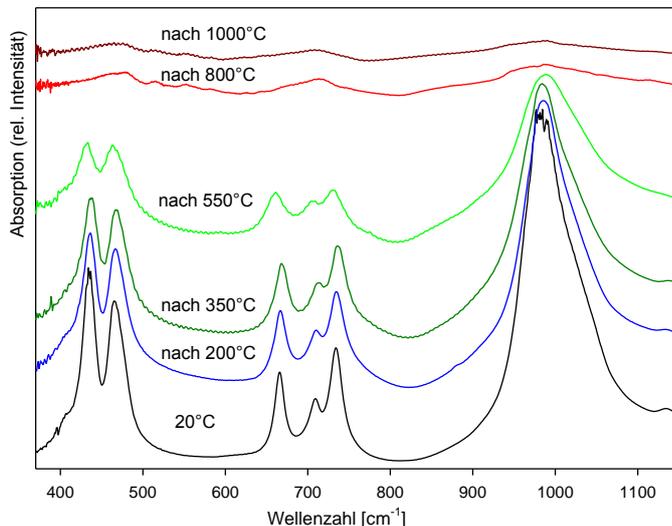
auszuschließen ist (Abnahme der Gitterkonstanten). Die in geringem Umfang vorliegende Zersetzung des Gerüsts liefert die Grundlage für käfigexterne polymere Boratanteile und auch für die gasförmige Spezies.

5.2.2. TG/DTA (He)

Die Probe wurde in mehreren TG/DTA-Messungen jeweils bis zu einer Temperatur von 200°C, 350°C, 550°C, 750°C und 1000°C in Helium-Atmosphäre erhitzt und wieder abgekühlt. Die Endprodukte dieser Versuchsreihe werden in diesem Kapitel weiter untersucht.

5.2.2.1. IR- und Raman-Spektroskopie

In den Abbildungen 59, 60 und 61 sind die IR-Spektren der in der TG/DTA in He-Atmosphäre behandelten und dann abgekühlten Probe dargestellt.



Tab.26 Lage der ν_1, ν_2, ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	665	708	734
200	667	710	735
350	669	712	736
550	661	705	732

Abb.59 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Gerüststruktur

Wie in Abbildung 59 und Tabelle 26 zu erkennen ist, zeigen die ν_1 - ν_3 Fingerprintbanden des Sodaliths nach 200°C und noch stärker nach 350°C eine Vergrößerung der Wellenzahlposition, was für eine Abnahme des a_0 -Gitterparameters spricht. Auch zeigt die ν_3 -Schwingung noch keine Abnahme der Intensität, so dass von einem weiterhin kollabierten Zustand des Gerüsts ausgegangen werden kann. Erst nach 550°C verschieben sich die ν_1 - ν_3 Positionen zu kleineren Wellenzahlen und auch die ν_3 -Intensität zeigt eine deutliche

Abnahme, daher liegt hier nun eine stärker expandierte Sodalith-Phase mit größerer Gitterkonstanten vor. Gleichzeitig sind die Banden klar verbreitert, was neben einer beginnenden Zersetzung der Struktur, für einen mehrphasigen Sodalith spricht. Nach 800°C und 1000°C liegen die Schwingungsbanden eines stöchiometrisch zusammengesetzten Nephelins [68] bei 480cm^{-1} , 515cm^{-1} , 552cm^{-1} , 581cm^{-1} , 625cm^{-1} , 645cm^{-1} , 714cm^{-1} , 950cm^{-1} , 990cm^{-1} und 1115cm^{-1} mit relativ schwacher Intensität vor, was eine Folge der zunehmend glasigen Konsistenz der Probe ist.

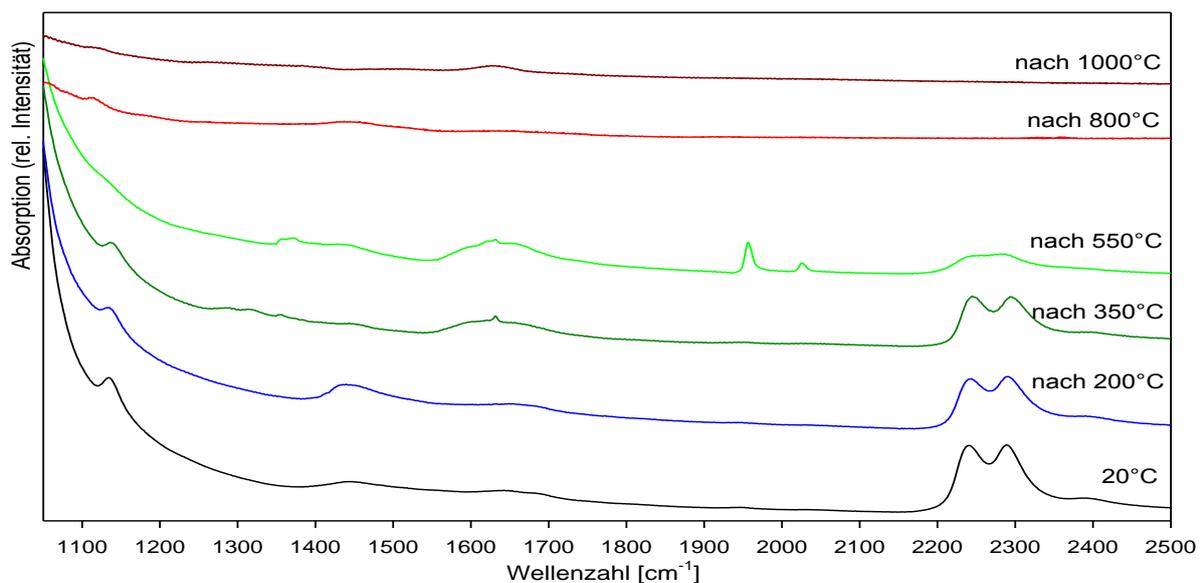


Abb.60 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Template

Im Templatbereich zeigt die Probe nach 200°C nur geringe Veränderungen, lediglich eine Schwingung bei 1440cm^{-1} zeigt eine Zunahme der Intensität. Dieses deutet nun entweder als Carbonatbande auf eine verstärkte Absorption von CO_2 aus der Luft (beim Abkühlen) und/oder eine späte Auskristallisation bis dahin amorpher Probenanteile entweder in Form von zusätzlichem, klar carbonathaltigem basischem Sodalith oder aber externen Carbonaten, oder aber als Boratbande auf ebenfalls in solcher Form nachträglich gebildete Borate hin. Da diese Bande bereits nach 350°C wieder verschwunden ist, liegt hier ein Zwischenprodukt vor, eventuell möglich sind externe, nun nach 350°C verdampfte Probenanteile (sowohl carbonat- als auch borathaltige).

Nach 350°C tritt im breiten Absorptionssignal des molekularen Wassers bei $1550\text{--}1750\text{cm}^{-1}$ ein scharfer Peak bei 1632cm^{-1} auf. Diese definierte Bande, wie sie z.B. im Hydrosodalith [214], im nichtbasischen Carbonatsodalith aber auch im Cancrinit oder in intermediären Phasen aus beiden beobachtet werden kann [207], spricht für lokalisierte Positionen von Wassermolekülen in den Käfigen. Als Erklärung kommen dabei mehrere Varianten in Frage, so kann in Kombination mit einer vorangehend angenommenen Carbonatanreicherung nun die Bildung von geringen Mengen einer intermediären Phase (eindimensional ungeordnet)

wie in [214] beschrieben, vermutet werden, wobei die typischen IR-Banden dafür (entsprechen eher Cancrinit) hier überlagert werden können. Auch möglich ist die Rehydratisierung der Probe nach dem Heizexperiment unter Einfluss der Luftfeuchte, z.B. von zuvor leeren Sodalithkäfigen, welche bei der Dehydratisierung des bCS-Anteils entstehen können. Weiterhin ist auch die Bildung einer anderen hydrathaltigen Phase, z.B. eines Schichtsilikates denkbar. Eine leichte Schulter im Bereich der B-OH-Schwingungen ($1280\text{-}1330\text{cm}^{-1}$) spricht dazu für die Bildung von $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$, eine weitere ist bei 1355cm^{-1} zu beobachten. Die Abnahme des BH_4^- -Peaks beträgt bis hierhin etwa $\sim 19\%$.

Nach 550°C hat der BH_4^- -Gehalt noch weiter abgenommen ($\sim 80\%$). Es können nun die Banden des monomeren BO_2^- bei 1956cm^{-1} und 2026cm^{-1} beobachtet werden. Der Wassergehalt entsprechend dem breiten Signal bei $\sim 1650\text{cm}^{-1}$ bleibt erhalten, auch die lokalisierte Schwingung ist konstant bei 1632cm^{-1} . Ein zusätzliches Doublett findet sich nun bei $1355/1372\text{cm}^{-1}$. Diese Positionen liegen damit im Bereich einer asymmetrischen B(3)O-Streckschwingung, stimmen aber kaum mit den bekannten Werten für $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ (auch nicht hinsichtlich der Intensitäten) überein. Die bei Parsons beschriebene α -Metaborsäure $(\text{HOBO})_3$ weist allerdings starke Intensitäten im Bereich $1300\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ auf. Eine breite Schulter im Bereich $\sim 1450\text{cm}^{-1}$ spricht zudem auch noch für die Anwesenheit geringer Mengen von $\text{BO}(\text{OH})_2^-$.

Erst nach 800°C ist die Zersetzung der BH_4^- -Gruppe vollständig, nun finden sich zunächst Borate mit einer leichten Schulter bei 1445cm^{-1} und nach 1000°C lediglich erkennbaren Wasserspuren bei 1630cm^{-1} .

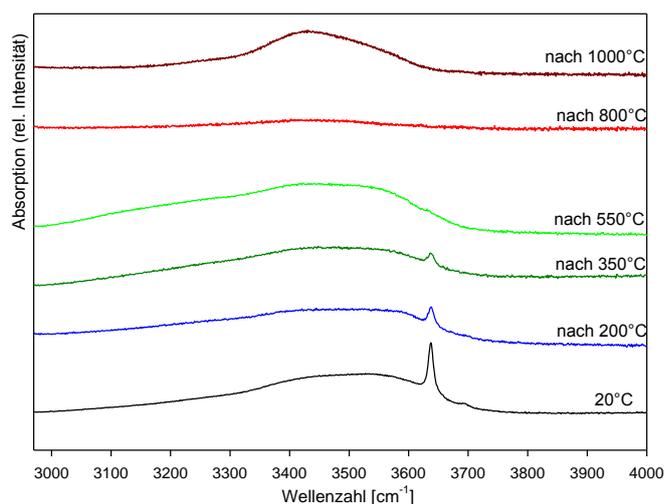


Abb.61 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der OH-Gruppen

Im Bereich der OH-Schwingungen zeigen sich mit zunehmender Temperatur deutliche Änderungen, so nimmt die Intensität der Schwingung der freien OH⁻-Gruppe bei 3636cm^{-1} kontinuierlich ab, während der breite Absorptionsberg der wasserstoffbrückengebundenen OH-Gruppe nach einer ersten Abnahme nach 200°C gleichzeitig wieder zunimmt, wofür eine Rehydratisierung der Probe während des Abkühlens anzunehmen ist.

Auch nach 550°C bleibt ein minimales, überlagertes OH⁻-Signal bei 3636cm^{-1} erhalten, erst nach der 800°C -Temperatur erfolgen hier drastische Veränderungen: ein kompletter Verlust an OH- und H₂O-Gruppen nach 800°C und eine Neuformation bei 3400cm^{-1} nach 1000°C .

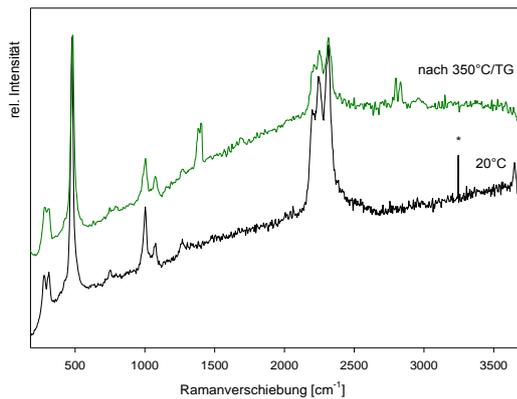


Abb.62 Raman-Spektrum des TG/DTA-Reaktions-
Produktes nach 350°C

Im Raman-Spektrum in Abb. 62 zeigt sich nach 350°C neben einer Verbreiterung der Gerüstbanden als Folge der abnehmenden Kristallinität auch die Abnahme des BH_4^- - und OH^- -Gehaltes. Es treten neue Banden bei $1380/1405\text{cm}^{-1}$ und eine Schulter bei 785cm^{-1} auf, welche keinem hier bisher bekannten Borat entsprechen. Aufgrund der zu vermutenden Einwirkung des Lasers auf die Probe ist jedoch von einem thermischen Zersetzungsprodukt (Polymer) auszugehen.

Aus den gesammelten Daten können verschiedene intra-cage Reaktionen der Sodalithphasen vermutet werden :

Bis 200°C :

Bis zu dieser relativ geringen Temperatur ist ein Auskristallisieren von zuvor amorphem Material als carbonathaltiger resp. borathaltiger Probenanteil zu erwarten. Darauf kann die Zunahme der Bande bei 1440cm^{-1} und eine leichte Abnahme der $\text{BH}_4^-/\text{OH}^-$ -Banden bis nach 200°C zurückgeführt werden. Der weitere Umsatz dieser Phase erfolgt bis 350°C.

Bis 350°C :

Auch hier ist die Mobilisierung der in dieser Probe verstärkt enthaltenen Wassermoleküle (erhöhter Anteil an bCS, aber auch aus amorphen Anteilen und Kristallwasser) bis 350°C zu vermuten, so dass eine Hydrolyse des BH_4^- -Gehaltes vorliegen sollte. Der Umsatz des BH_4^- liegt bei ~19%.

Produkte : wenig $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$

Dafür spricht hier eine Zunahme der $1280/1330\text{cm}^{-1}$ -Schulter. Allerdings bleibt der erwartete Umsatz dieser Reaktion aus, es können dafür neue hinzukommende Schwingungen beobachtet werden, welche einen Verlust der OH^- -Gruppen bei zeitgleicher Bildung einer lokalisierten H_2O – Bande kombinieren.

Produkt : lokalisierte H_2O -Schwingung bei 1632cm^{-1}

Als Erklärung kommen folgende Mechanismen in Frage : a) die Rekristallisation entweder einer Hydrosodalith- oder einer intermediären Phase zwischen Cancrinit und Sodalith oder einer anderen hydratwasserhaltigen Phase (z.B. eines Schichtminerales) und/oder b) die Umsetzung von OH^- -Gruppen zu H_2O (die benötigten Protonen könnten während der Hydrolyse des BH_4^- entstehen), bei Letzterem sollte neben H^+ auch ein Anion entstehen, welches eine Erklärung für die bei 1355cm^{-1} auftretende Schwingung sein könnte und/oder c) die Bildung von leeren Sodalithkäfigen infolge der thermischen Austreibung der Template im

bCS mit an Luft folgender Rehydratisierung. Weitere Informationen sollte hier die röntgenographische Untersuchung liefern.

Ausgehend von den relativ geringen Mengen des gebildeten $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ ist wiederum ein Nachweis des aus der hier ebenfalls zu erwartenden thermischen Zersetzung folgenden Templates BO(OH)_2^- nicht möglich.

Bis 550°C :

Bei höheren Temperaturen kann auch die direkte Oxidation der BH_4^- -Gruppe zu BO_2^- erfolgen (Banden bei 1956cm^{-1} und 2026cm^{-1}), was den Umsatz an BH_4^- nun auf ~80% steigert.

Produkt : BO_2^-

Der dafür benötigte Sauerstoff wird hauptsächlich durch die Zersetzung des Sodalithgerüsts, wahrscheinlich des bCS-Anteils, bereitgestellt, wie sich anhand des Verlustes der OH^- -Gruppen und auch in der Intensitäten der Fingerprint-Banden nachverfolgen lässt. Die lokalisierte H_2O -Bande ist hingegen noch stabil, was daher für einen Rehydrationsvorgang spricht, da bei dieser Temperatur die vollständige Austreibung des Wassers abgeschlossen sein sollte. Das Hinzukommen eines Doublets bei $1355/1372\text{cm}^{-1}$ spricht für die Bildung eines Polymers, wie es käfigextern ja ebenfalls durch die Käfigzersetzung möglich wird, wobei z.B. die bei Parsons beschriebene α -Metaborsäure $(\text{HOBO})_3$ starke Intensitäten im Bereich 1300-1400 cm^{-1} aufweist.

Produkt : $(\text{HOBO})_3$, Polymer

Eine breite Schulter im Bereich $\sim 1450\text{cm}^{-1}$ spricht zudem auch noch für die Anwesenheit geringer Mengen von BO(OH)_2^- .

Bis 800°C :

Nach 800°C ist der vollständige Umsatz des $\text{BH}_4^-/\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-/\text{BO(OH)}_2^-/\text{BO}_2^-$ -Anteils zu zunächst dehydratisierten Polyboraten erfolgt (800°C : breite Bande bei 1445cm^{-1} entspricht einer B(3)O-Schwingung). Nach 1000°C sind insgesamt kaum noch Spuren irgendwelcher Borate nachzuweisen. Auch die Zersetzung des Sodalithgerüsts ist bei 800°C erfolgt, es liegt nun eine Nephelin-Struktur vor.

5.2.2.2. Röntgenanalyse (XRD)

In Abbildung 63 sind die am Bruker AXS D4 gemessenen Diffraktogramme der Produkte der TG/DTA-Messungen dargestellt.

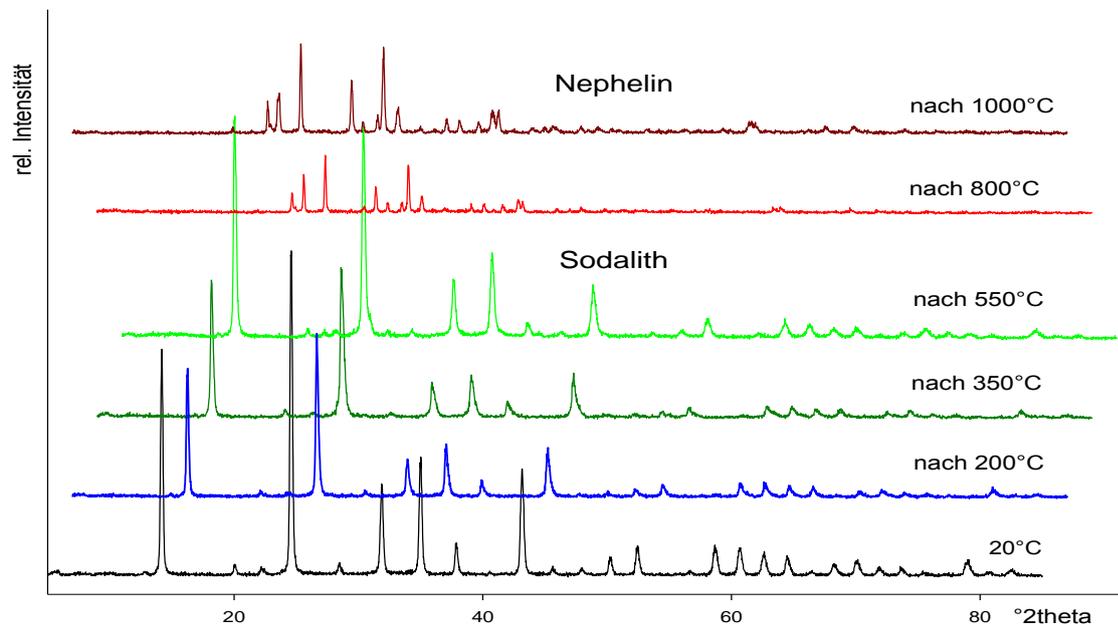


Abb.63 Beugungsdiagramme der TG/DTA- Reaktionsprodukte (in He-Atmosphäre), ggf. um $\pm 2\theta$ verschoben

Klar zu erkennen ist auch hier der Phasenübergang von Sodalith zu Nephelin nach Erreichen einer Temperatur von $T > 550^\circ\text{C}$. Verschiedene Sodalithphasen, bzw. unterschiedliche Käfigfüllungen lassen sich hingegen eher im Fingerprintbereich in Abbildung 64 beobachten, aus der eine zunehmend starke Asymmetrie der Reflexe hervorgeht. Dies spricht für das Vorliegen einer mehrphasigen Probe, in welcher sich die Gitterkonstanten unterschiedlich entwickeln (wie schon aus den IR-Daten erwartet liegen ja bCS und BH_4 -Sodalith vor).

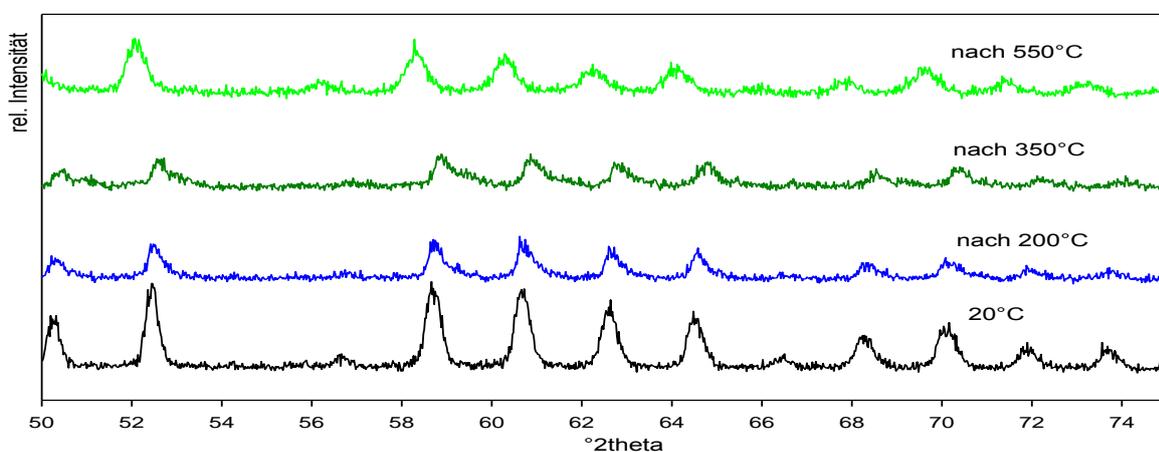


Abb.64 Fingerprintbereich der Beugungsdiagramme der TG/DTA- Reaktionsprodukte

Die für die Probe ermittelten Gitterkonstanten werden in Tabelle 27 dargestellt, wobei die jeweils unterschiedenen Phasen angegeben werden.

Tab.27 Gitterkonstanten der TG/DTA-Reaktionsprodukte (He-Atmosphäre)

	20°C	Nach 200°C	Nach 350°C	Nach 550°C
BH ₄ ⁻ - SOD :	8.9229(2) Å	8.9190(2) Å	8.8859(3) Å	8.917(2) Å
bCS :	8.9042(4) Å	8.874(1) Å	8.848(3) Å	-
OH ⁻ - SOD :	-	-	8.7962(4) Å	8.778(3) Å
BO ₂ ⁻ - SOD :	-	-	-	8.9481(4) Å
CO ₃ ²⁻ - SOD :	-	-	-	8.9790(4) Å

Bis zur Behandlung bei 350°C nehmen die Gitterkonstanten beider Ausgangsphasen deutlich ab, bei 350°C kommt sogar noch eine weitere Phase mit niedrigerem Gitterparameter hinzu. Nach Buhl [207] ähnelt der basische Carbonat-Sodalith (bCS) der Zusammensetzung Na₈[AlSiO₄]₆·(OH)·(CO₃)_{0,5}·3H₂O stark einem rein basischen Sodalith, welcher bei Dehydratisierung einen Gitterkollaps von bis zu ~5.2% aufweisen kann [53,62].

Im basischen Carbonatsodalith (8.9042(4)Å) erfolgt zunächst die Abgabe von 2H₂O ohne wesentliche Veränderung der Gitterkonstanten. Erst bei der Abgabe eines weiteren Wassermoleküls kommt es zu einer starken Abnahme des Gitterparameters. Nach dem Entweichen der Hydroxylgruppen und der gleichzeitigen Zersetzung des Carbonats (CO₂-Abgabe) bricht das Sodalithgerüst zusammen, es wird Carnegieit und bei höheren Temperaturen letztlich Nephelin gebildet.

Im hier vorliegenden Fall kann aufgrund des abnehmenden Gitterparameters auf eine sukzessive Entwässerung der Käfige des bCS schon bis 350°C geschlossen werden, so dass sich dort mit a₀ = 8.7962(4) Å sogar ein Sodalith findet, der nahezu den Wert eines bereits komplett dehydratisierten Hydroxy-Sodaliths Na₈(AlSiO₄)₆(OH)₂ erreicht [53, 221].

Zur Klärung der in der IR-Auswertung auftretenden Frage der definierten H₂O-Bande lässt sich hier insofern beitragen, als dass ein neuer Probenbestandteil wie eine intermediäre Sodalith/Cancrinit-Phase oder ein anderes (Schicht-) Mineral röntgenographisch nicht zu fassen sind. Allerdings findet sich auch kein Hinweis für einen (re-)hydratisierten Sodalithen, so dass der Gehalt dieses Produktes wohl unter der Nachweisgrenze liegt (wie auch der des erwarteten B(OH)₄⁻-Sodaliths).

Der BH₄-Sodalith zeigt eine deutliche Abnahme der Gitterkonstanten bis 350°C, was in dieser Intensität wohl auf starke strukturelle Verzerrungen innerhalb der Sodalithkristalle aufgrund der Dehydratation des bCS zurückzuführen ist. Auch die Kristallinität der Probe leidet darunter. Davor und danach ist der beobachtete Wert mit den zuvor schon gemessenen Daten vergleichbar, wobei nach 550°C allerdings schon 80% des BH₄⁻ umgesetzt sind.

Nach 550°C hat die Intensität der OH⁻-Banden im IR-Spektrum stark nachgelassen und auch im Röntgenpattern liegen nun nur noch geringste Mengen eines Sodalithen mit $a_0 = 8.778(3)\text{Å}$ vor, so dass von einer nahezu vollständigen Umsetzung des basischen Carbonatsodaliths auszugehen ist. Dafür tritt nun ein Sodalith mit $a_0 = 8.9790(4)\text{Å}$ auf. Es handelt sich hierbei sehr wahrscheinlich um einen rein carbonathaltigen Sodalith als Restprodukt des bCS. Auch eine Zuordnung zu neuen boratgefüllten Käfigen wäre möglich, ist aufgrund der geringen diesbezüglichen Intensitäten im IR-Spektrum aber eher nicht zu erwarten.

Der ebenfalls neu hinzukommende Sodalith mit einem Gitterparameter von $8.9481(4)\text{Å}$ entspricht dem schon in vorherigen Kapiteln beobachteten BO_2^- -haltigen Sodalith. Zusätzlich vorhandene Spuren eines Polyborates (ev. HOBO)₃, welches aufgrund seiner Größe nicht im Sodalithkäfig vorliegen sollte, können bei $28.34^\circ 2\theta$ vermutet werden [vgl. PDF 15-403 : HBO_2 -Polymer].

Als Folge der Zersetzung der Sodalithe, hier insbesondere des bCS resp. der bei erhöhten Temperaturen vermuteten leeren Käfige, finden sich nach 550°C bereits Spuren von Tief-Carnegieit im Pattern [$23.32^\circ 2\theta$ – PDF 11-220], dazu spricht ein erhöhter Untergrund für das Vorliegen von amorphem Material in der Probe.

Nach 800°C können Folgeprodukte der Sodalithzersetzung nachgewiesen werden, es liegt hier hauptsächlich Nephelin [PDF 35-424] in der Probe vor. Daneben sind zusätzlich noch Reflexe eines oder mehrerer unbekannter Borate zu erwarten, welche allerdings nicht genau unterschieden und identifiziert werden können. Recht wahrscheinlich ist jedoch zumindest das Vorliegen von Ameghinit $\text{NaB}_3\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [PDF 20-1081]. Auch nach 1000°C sind diese beiden Phasen in der Probe zu finden, daneben treten jedoch noch geringe Spuren von Hoch-Carnegieit auf.

5.2.2.3. REM/EDX

Die folgenden Abbildungen 65 a.-h. zeigen die REM-Aufnahmen der in der TG/DTA unter Schutzgas behandelten Proben bei der jeweils angegebenen Temperatur und die zugehörigen EDX-Daten in den Tabellen daneben.

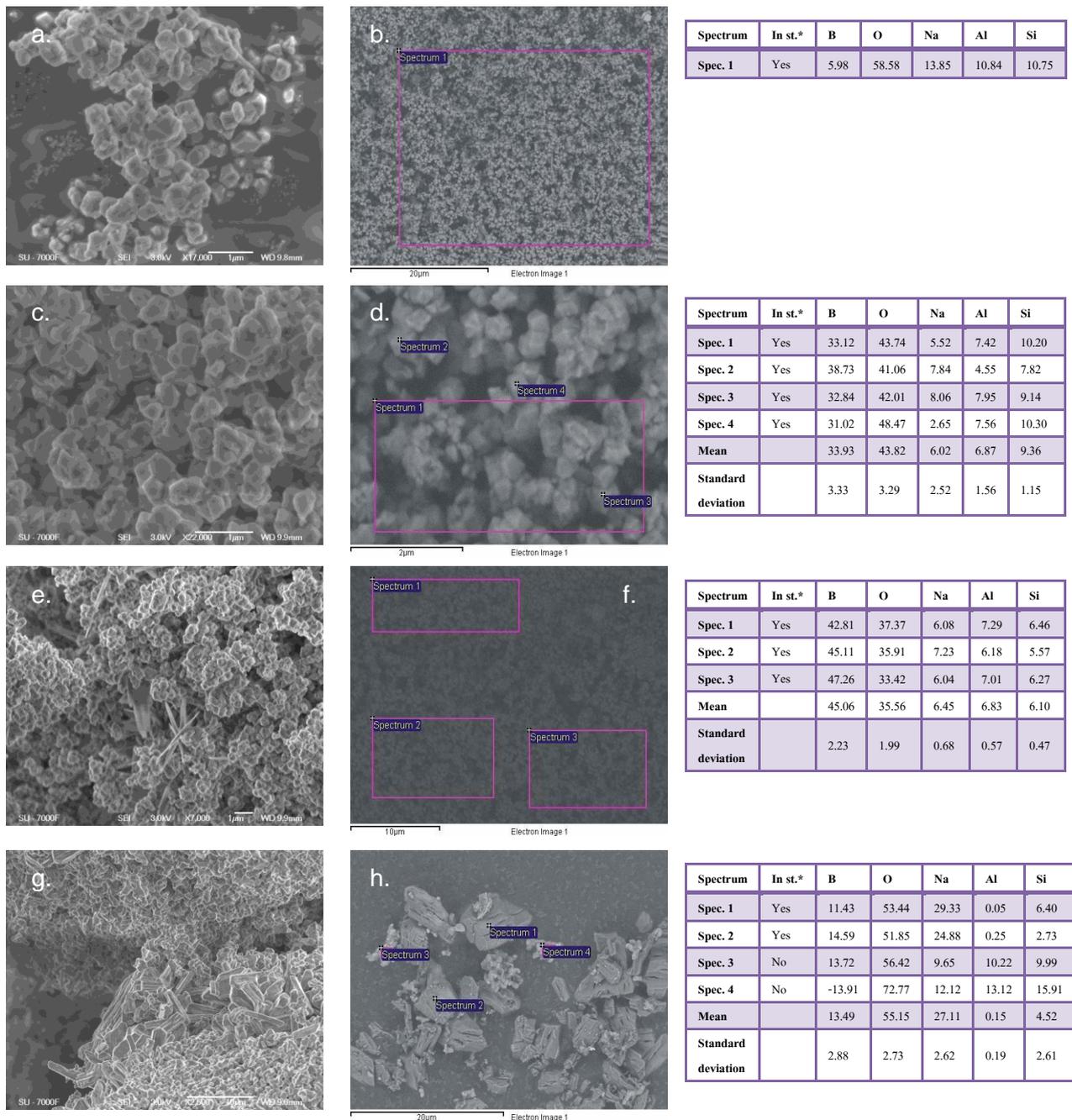


Abb.65 REM-Aufnahmen der TG/DTA-Produkte: a.+b. : 20°C, c.+d. : nach 350°C, e.+f. : nach 550°C, g.+h. nach 800°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, in st.* : in statistics for standard deviation

Die verzwilligten, z.T. leicht deformierten bzw. (noch) nicht in Rhombendodekaeder-Form vorliegenden Kristallite zeigen zu Beginn eine homogene Al:Si-Verteilung mit einem Verhältnis 1:1 bei einer durchschnittlichen Kristallitgröße von 0.5µm. Nach 350°C lassen sich jedoch unterschiedliche Größen erkennen, zum einen findet sich ein Teil größerer Kristallite ~0.5-0.75µm und zum anderen eine Fraktion kleinerer Kristallite ~0.2-0.3 µm. Keine der angesprochenen Fraktionen zeigt die typische klar rhombendodekaedrische Gestalt, welche sonst oft bei Sodalithen zu finden ist. Statt dessen liegen hier zumeist verzerrte, verzwilligte oder nicht ausgeprägte Formen vor. Dies ist wohl u.a. das Resultat einer nicht homogenen Templatverteilung in den Käfigen, in welchen sowohl Füllungen mit BH_4^- , $B(OH)_4^-/BH_3OH^-$,

$(\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O})/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ vorkommen, so dass größere Heterogenitäten hier eine Verzerrung der Gesamtstruktur bewirken. Gleichzeitig zeigt sich eine inhomogene Al-Si-Verteilung mit einem Überschuss an Si in Abbildung 65 d., es finden sich aber auch Al-reiche Partien in der Probe, was wohl auf amorphe Anteile zurückzuführen ist.

Nach 550°C hat eine weitgehende Homogenisierung stattgefunden, das Si-Al-Verhältnis liegt wieder bei ~ 1 , die durchschnittliche Kristallitgröße bei ca. 0.5 μm und die Kristallitform nähert sich der erwarteten Morphologie an. Insgesamt erfolgt auch eine Zunahme der Kristallinitätsgröße. Gleichzeitig entsteht eine neue nadel- bis bandförmige Phase mit durchschnittlich $\sim 3 \times 0.1 \times 0.5\text{-}1.5 \mu\text{m}$ in der Probe, welche aufgrund ihrer Instabilität im Elektronenstrahl hier nicht zu analysieren ist. Im Röntgenpattern lässt sich jedoch noch Tief-Carnegieit nachweisen, für welchen ein eindimensionales Kristallwachstum mit der Folge der Bildung von nadeligen Kristallen nachgewiesen werden konnte [205]. Es wäre allerdings auch eine Boratphase, wie sie schon in Kapitel 5.1.3.3. beobachtet werden konnte, möglich, auch wenn die dort vorliegenden Kristalle deutlich größer ausfallen.

Nach 800°C liegen zwei unterschiedliche Minerale vor: ein borhaltiges Alumosilikat (Abb.65h, Spec. 3/4), nach Röntgenanalyse Nephelin, und ein Na-Borat, welches schon in Kapitel 5.1.2.3 unter gleichen Bedingungen beobachtet werden konnte (u.U. Ameghinit). Aus dem Vergleich mit anderen Proben wird ein Si- und Al-Gehalt dieser Kristalle im EDX resultierend aus einer Überlagerung mit Nephelin angenommen, so dass im Na-Borat weder Al noch Si vorkommen sollte. Ameghinit-Kristalle $\text{NaB}_3\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind charakteristischerweise abgeflacht auf $\{001\}$ und in $\{010\}$ verlängert, dabei zeigt die $\{001\}$ -Fläche z.T. eine Krümmung um die a-Achse [211]. Ähnliche poröse und z.T. gekrümmte polykristalline Formen finden sich auch in Abbildung 65 h.

5.2.2.4. TG/DTA

Aus den Einzeluntersuchungen der TG/DTA-Analyse wird in Abbildung 66 nur die Messung bis 1000°C dargestellt, da in diesem Fall auch die komplette Zersetzung des Sodaliths beobachtet werden kann.

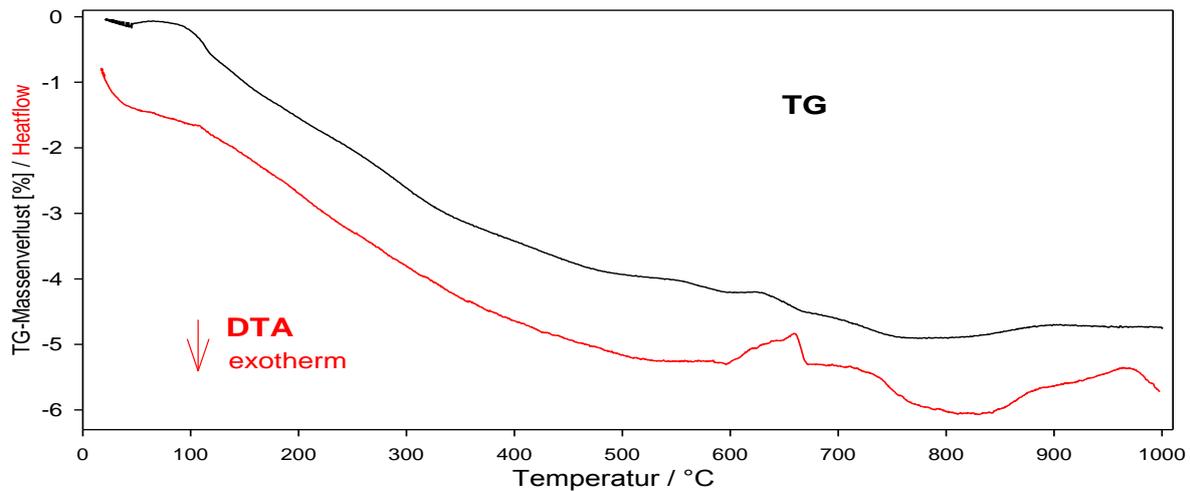


Abb.66 TG/DTA-Analyse der aus Zeolith LSX synthetisierten Probe in He-Atmosphäre bis 1000°C

Die DTA-Kurve zeigt hier mit einem Peak beginnend bei ~ 600°C (Maximum bei 660°C) die endotherme Zersetzung der Sodalithstruktur. Dabei erfolgt eine rekonstruktive Phasenumwandlung zunächst zu Tief-Carnegieit und später zu Nephelin. Auch hier ist eine Unterscheidung der Zersetzungstemperaturen der mit verschiedenen Templaten gefüllten Käfige nicht möglich. Der breite, stark asymmetrische Peak spricht jedoch für einen gestaffelten Abbau. Ein weiteres breites Signal liegt im Anschluss ab ca. 720°C entsprechend einer exothermen Reaktion vor. Hierbei sind Umwandlungen im Bereich der Borate zu vermuten. Ein weiterer Abfall der DTA-Kurve ab ca. 970°C ist auf die Bildung des Hoch-Carnegieits zurückzuführen.

Der Gesamtmassenverlust der Probe beträgt nach 1000°C ca. 4.71 Gew.% und liegt damit deutlich über dem Massenverlust der aus Kaolin synthetisierten Probe (Kapitel 5.1.2.4.). Aus den dort genannten Gründen ist auch hier kein Rückschluss auf genaue quantitative Verhältnisse in der Probe möglich. Es ist jedoch klar, dass der $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2)^+/\text{CO}_3^{2-}$ -Gehalt der aus Zeolith LSX synthetisierten Probe in Übereinstimmung mit den bisher ermittelten Daten deutlich größer ausfällt, so daß ein $\text{BH}_4^-/\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2)^+/\text{CO}_3^{2-}$ -Verhältnis von ca. 60:40 zu vermuten ist. Ein maximaler Anteil von 0.86 Gew.% an H_2 aus einem reinem BH_4^- -Sodalith wäre möglich, die restlichen 3.85 Gew.% entfielen somit auf $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2)^+/\text{CO}_3^{2-}/\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Anteile.

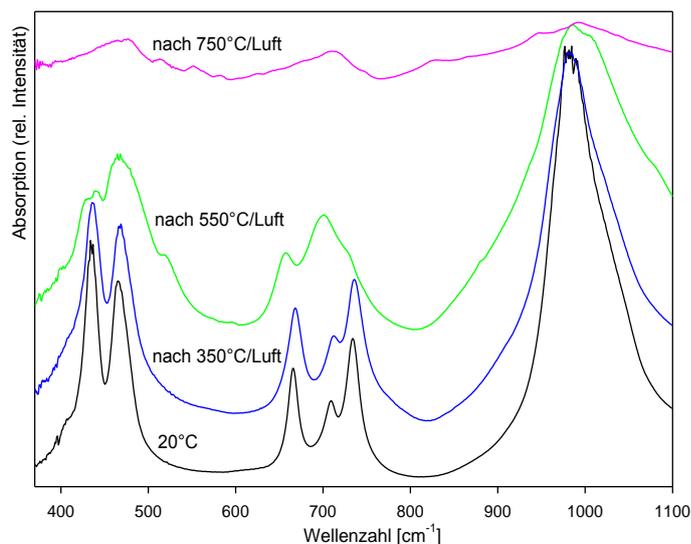
5.2.3. TG/DTA (Luft)

Die Probe wurde in der TG/DTA in verschiedenen Durchgängen bei 350°C, 550°C und 750°C in einer Atmosphäre aus trockener synthetischer Luft (80% N_2 , 20% O_2) getempert

und abgekühlt. Die dabei erhaltenen Proben werden in diesem Kapitel näher untersucht. Das Ergebnis der TG/DTA-Messung findet sich in Kapitel 5.2.3.4.

5.2.3.1. IR- und Raman-Spektroskopie

Die folgenden Abbildungen 67-69 zeigen die IR-Spektren der in der TG/DTA an synthetischer Luft im Gasstrom behandelten Proben.



Tab.28 Lage der ν_1, ν_2, ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	665	708	734
350	668	711	736
550	656	700	728
750	-	-	-

Abb.67 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Gerüststruktur

Wie aus Abb. 67 und Tabelle 28 ersichtlich, zeigt die Probe nach 350°C zunächst eine Abnahme des Gitterparameters entsprechend den höheren Wellenzahlen der ν_1 - ν_3 -Positionen und der nicht veränderten Intensität des ν_3 -Peaks. Nach 550°C erfolgt dann jedoch eine Zunahme der Gitterkonstanten. Zusätzlich zu den hier ohnehin verbreiterten Banden des Sodaliths (mehrphasig) finden sich auch bereits Banden des Nephelins resp. Tief-Carnegieits bei 519cm^{-1} und im Bereich $\sim 470\text{cm}^{-1}$ im Spektrum.

Nach 750°C liegen die Schwingungen eines stöchiometrisch zusammengesetzten Nephelins bei 478cm^{-1} , 512cm^{-1} , 552cm^{-1} , 584cm^{-1} , 625cm^{-1} , $\sim 650\text{cm}^{-1}$, 679cm^{-1} , 711cm^{-1} , 746cm^{-1} und 994cm^{-1} vor. Daneben finden sich weitere Banden bei 829cm^{-1} , 868cm^{-1} , 949cm^{-1} und 1131cm^{-1} , welche in dieser Form nicht zum alumosilikatischen Gerüst gehören, sondern eher einem Borat zugerechnet werden müssen.

Im Templatbereich in Abbildung 68 können nach 350°C die schon bekannten Signale der $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -Gruppe bei 1285cm^{-1} und 1316cm^{-1} beobachtet werden, wobei die Abnahme der BH_4^- -Intensität hier nur sehr gering ist ($\sim 10\%$). Ebenso nimmt die Intensität und Breite der als Schwingung des bCS eingeordneten Bande bei 1447cm^{-1} leicht ab.

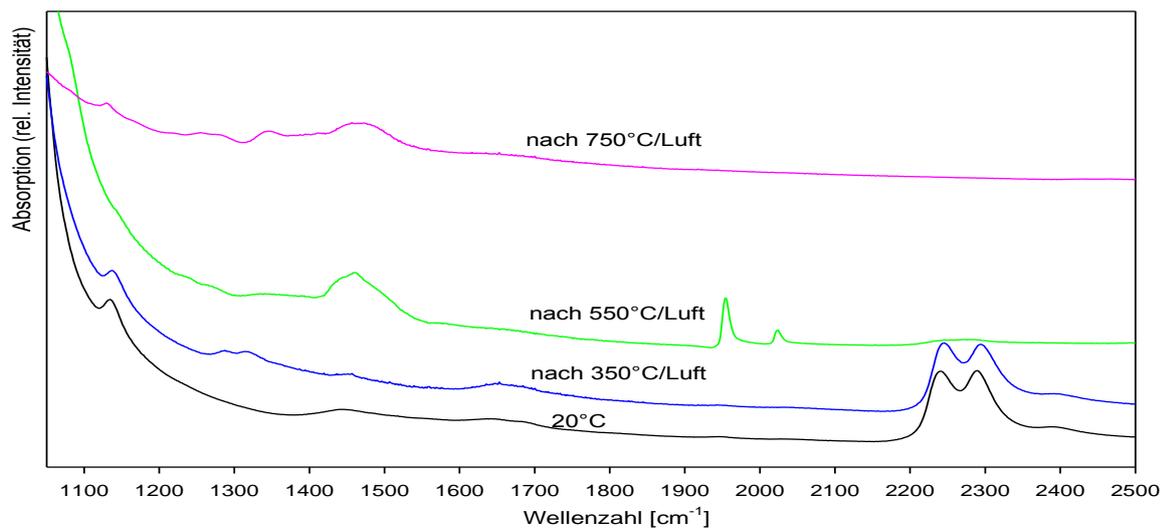


Abb.68 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Template

Nach 550°C ist der Umsatz des BH_4^- nahezu vollständig und es erfolgt die Bildung von monomeren BO_2^- -Templatelecken an Banden bei $1952\text{cm}^{-1}/2022\text{cm}^{-1}$. Die intensive breite Bande im Bereich $1220\text{-}1550\text{cm}^{-1}$ mit Maxima bei 1240cm^{-1} , 1265cm^{-1} , 1442cm^{-1} und 1460cm^{-1} stimmt genau mit dem Spektrum der aus Kaolin synthetisierten Probe in Kapitel 5.1.4.2. überein und kann dementsprechend als Überlagerung verschiedener Boratschwingungen (zu erwarten ist eine Addition von $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ - und Metaborat-Banden) interpretiert werden: Schwingungen bei $\sim 1440\text{cm}^{-1}$ mit einer Schulter bei 1486cm^{-1} werden $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ zugeordnet, die verbleibenden Banden sprechen für ein Trimer/Polyborat. Da auch hier neben Sodalith schon ein Zersetzungsprodukt Nephelin/Tief-Carnegieit nachzuweisen ist, ist eine klare Zuordnung des Borates zu einer Phase kaum möglich, sehr wahrscheinlich ist jedoch die Bildung einer ‚externen‘ Boratphase. Auch die Bildung weiterer bisher unbekannter Boratspezies (z.B. H_2BO_3^-) ist allgemein nicht auszuschließen.

Nach 750°C liegt kein Sodalith mehr in der Probe vor, BH_4^- und auch BO_2^- sind hier vollständig zersetzt. Auch dieses Spektrum ähnelt wieder stark dem bei denselben Bedingungen gemessenen Spektrum in Kapitel 5.1.4.2.. Aufgrund der Gerüstzersetzung ist die Bildung von größeren gerüstexternen Boratpolymeren anzunehmen, obwohl eine Einlagerung in die Kanäle einer anderen neuen Struktur (Tief-Carnegieit, Nephelin) aus den vorliegenden Daten nicht gänzlich auszuschließen ist. Als Polymer können die vorliegenden Banden von $1130\text{-}1550\text{cm}^{-1}$ wie folgt zugeordnet werden: B(4)O-Streckschwingung (1130cm^{-1} - zu intensiv für Nephelin-Schwingung); B-O-H- Schwingungen $1150\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ (1218cm^{-1} , 1254cm^{-1} , 1282cm^{-1}) ; B(3)O-Streckschwingungen $1300\text{-}1450\text{cm}^{-1}$ (1347cm^{-1} , 1413cm^{-1} , 1472cm^{-1}) [192].

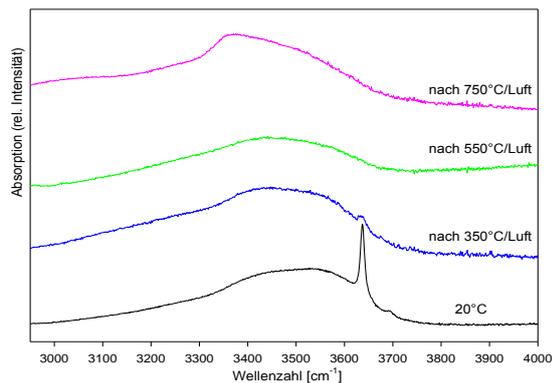


Abb. 69 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der OH-Gruppen

Im Bereich der OH-Streckschwingungen (Abb. 69) zeigt sich eine klare Abnahme der Intensität der OH⁻-Schwingung bei 3632cm⁻¹, so dass nach 550°C diese nicht mehr nachzuweisen ist (Umsetzung des betroffenen Carbonatsodaliths). Der breite Absorptionsbereich der über H-Brücken gebundenen OH-Gruppen nimmt zunächst an Intensität zu (nach 350°C, vgl. 1650cm⁻¹), danach allerdings auch wieder ab (Rehydratisierungsvorgänge). Nach 750°C hat sich der Schwerpunkt von 3520cm⁻¹ über 3400cm⁻¹ nach 3370cm⁻¹ in einen für polymere Borate typischen Bereich verschoben.

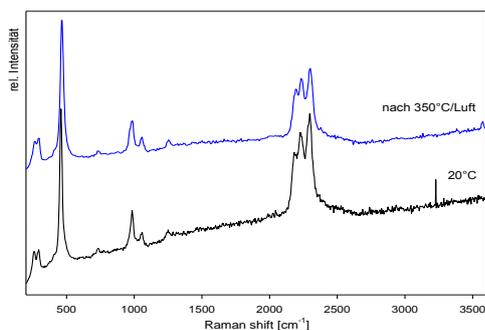


Abb.70 Raman-Spektrum des TG/DTA-Reaktionsproduktes (an Luft)

Aus dem Raman-Spektrum in Abb. 70 sind keine neuen Informationen zu gewinnen, es lässt sich lediglich eine Verschlechterung der Sodalith-Kristallinität bzw. eine Mehrphasigkeit anhand der Reflexverbreiterungen erkennen. Die Messungen an den stärker geheizten Proben zeigen dann nur noch eine sehr starke Absorption.

Insgesamt sind bei der Temperung an synthetischer Luft folgende Reaktionen in den Käfigen möglich :

Bis 350°C :

Die Mobilisierung der enthaltenen Wassermoleküle aus dem erhöhten Anteil an bCS, aber auch aus amorphen Anteilen und Kristallwasser, ist die bis 350°C zu vermutende Hauptreaktion, so dass eine Hydrolyse des BH₄⁻-Gehaltes gemäß einem BH₄⁻ Umsatz von ~10% stattfinden kann.

Produkte : wenig B(OH)₄⁻ / BH₃OH⁻

Dafür spricht hier eine Zunahme der 1285cm⁻¹ und 1316cm⁻¹-Schulter, wobei der erwartete gesteigerte Umsatz dieser Reaktion ausbleibt. Auch die Produkte der thermischen Zersetzung dieser Phasen sind noch nicht im Spektrum zu finden.

Auch hier deutet der Verlust an OH⁻-Gruppen bei gleichzeitiger Zunahme der H₂O-Schwingungen auf Rehydratisierungsvorgänge hin, entweder als Wiederauffüllung von leeren Sodalithkäfigen an Luft oder aufgrund der Bildung einer neuen wasserhaltigen Phase.

Bis 550°C :

Bei der Verwendung von synthetischer Luft als Durchflussgas in der TG/DTA ist nun die verstärkte Reaktion der BH_4^- -Käfigfüllungen mit O_2 zu erwarten. Das dabei gebildete Monomer zeigt die Banden bei $1952\text{cm}^{-1}/2022\text{cm}^{-1}$. Daneben ist die Bildung weiterer Polymere wahrscheinlich (z.B. $(\text{BO}_2^-)_3 / (\text{HOBO})_3$ oder höherer Kondensate), welche sich in den Banden bei $1220\text{-}1550\text{cm}^{-1}$ widerspiegeln. Diese sind jedoch nur käfigextern zu erwarten.

Produkt : BO_2^- , Trimere/Polymere

Als Produkt der thermischen Zersetzung der zuvor gebildeten geringen $\text{B}(\text{OH})_4^- / \text{BH}_3\text{OH}^-$ -Anteile sollte nun auch $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ neben BO_2^- entstehen, dies geschieht allerdings ebenfalls nur in recht geringem Umfang.

Neben der Bildung der Polyborate spricht auch der vollständige Verlust der OH^- -Gruppen für die Zersetzung eines Teils des Sodalithgerüsts, insbesondere des bCS-Teils. Der nach wie vor vorliegende Wassergehalt kann dabei nun auf rehydratisierte zuvor leere Käfige oder aber auch auf ein anderes wasserhaltiges Material zurückgeführt werden.

Bis 750°C :

Die Zersetzung der Sodalithstruktur ist abgeschlossen, es liegt nun Nephelin in der Probe vor. Auch die zuvor gebildeten Borate sind nicht mehr stabil, ein neues hydratisiertes Polyborat ist nun Bestandteil der Probe.

5.2.3.2. Röntgenanalyse (XRD)

Die röntgenographischen Daten der in der TG/DTA an synthetischer Luft getemperten Probe sind in Abbildung 71 dargestellt.

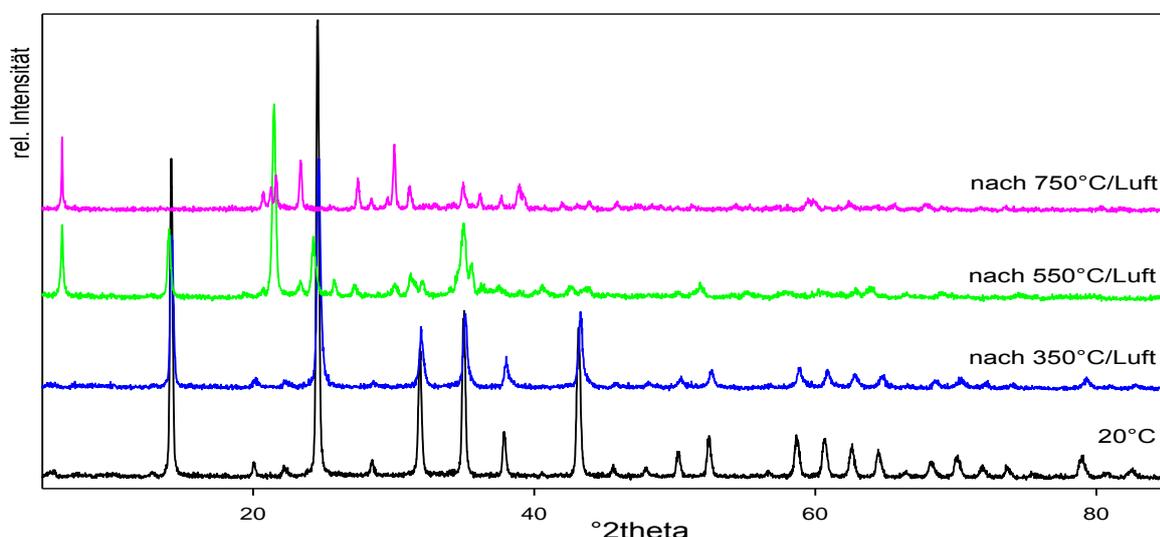


Abb. 71 Röntgen-Beugungsdiagramme der TG/DTA-Reaktionsprodukte (an Luft)

Auch hier lässt sich eine Phasenumwandlung erkennen, welche bereits nach 550°C deutlich zur Bildung von Tief-Carnegieit geführt hat. Sodalith ist daneben weiterhin stabil.

Tab.29 Gitterkonstanten der TG/DTA-Reaktionsprodukte (Versuche an synthetischer Luft)

	20°C	Nach 350°C	Nach 550°C/Å
BH ₄ ⁻ - SOD :	8.9229(2) Å	8.9181(8)Å	-
bCS :	8.9043(4) Å	8.8824(6) Å	-
OH ⁻ - SOD :	-	8.813(1) Å	-
Borat - SOD :	-	-	9.023(2) Å

Die in Tabelle 29 angegebenen Gitterparameter der vorliegenden Sodalithphasen nehmen nach 350°C wiederum deutlich ab. Neben den noch unverändert mit BH₄⁻ gefüllten Käfigen spaltet der basische Carbonatsodalith bereits deutlich Wassermoleküle ab, was zu verschiedenen Sodalithphasen führt. Es entstehen dehydratisierte Phasen mit $a_0 = 8.8824(6)$ Å und $a_0 = 8.813(1)$ Å. Aus der IR-Auswertung ist hier die Frage der abnehmenden OH⁻-Intensität offen, es finden sich jedoch weder Anzeichen einer neuen Phase, noch Hinweise auf rehydratisierte Käfige. Daher ist auch eine Amorphisierung von Probenanteilen nicht auszuschließen.

Nach 550°C ist die Hauptintensität des Spektrums dem Tief-Carnegieit zuzurechnen, wobei bereits geringe Spuren von Nephelin im Diffraktogramm auftreten. Daneben liegt ein intensiver Peak bei $6.41^\circ 2\theta$ vor, welcher auch in der aus Kaolin synthetisierten Probe bei gleicher Behandlung auftritt. Dort konnte er in Kombination mit dem ebenfalls vorhandenen Illit am ehesten einer Smektit-Struktur zugerechnet werden, in diesem Fall fehlt jedoch der Illit und die Reflexe bleiben auch nach 750°C erhalten. Eine Zuordnung ist bisher nicht möglich, möglich ist z.B. die silikatreiche Phase H₂Si₆O₁₃ [20-1051]. Der allgemein erhöhte Untergrund spricht zudem für das zusätzliche Vorliegen von amorphem Material in der Probe.

Eine Sodalithphase ist ebenfalls noch im Spektrum zu erkennen, wobei der in der IR-Untersuchung auftretende und auch hier zu erwartende BO₂⁻-Sodalith mit seiner kleineren Gitterkonstante vom dominierenden Tief-Carnegieit überlagert wird. Der bCS und auch der BH₄⁻-Sodalith sind vollständig umgesetzt, es sind nun lediglich Borate und Wasser im IR-Spektrum nachzuweisen. Im Vergleich zu Kapitel 5.1.3.2., in welchem noch ein B(OH)₄⁻-Sodalith angenommen werden konnte, ist der Gitterparameter von hier $a_0 = 9.023(2)$ Å eigentlich zu groß für einen solchen Sodalithen. Es ist daher eher eine Mischung von Templaten aus verschiedenen Boraten, z.B. BO(OH)₂⁻, Dimeren oder auch BO₂⁻-Anteilen, und eventuell rehydratisierten Käfigen anzunehmen.

Nach 750°C ist der Sodalith komplett umgesetzt, nun findet sich hauptsächlich Nephelin im Spektrum. Daneben liegen noch Reste von Tief-Carnegieit und die zuvor beschriebene nicht

zuzuordnende Phase vor, auch Spuren eines ebenfalls nicht zu identifizierenden Borats (28.42°2θ) sind zu erkennen.

5.2.3.3. REM/EDX

Die nachfolgenden Darstellungen 72-74 zeigen REM-Aufnahmen der an synthetischer Luft in der TG/DTA getemperten Probe nebst zugehöriger EDX-Analyse in den jeweiligen Tabellen.

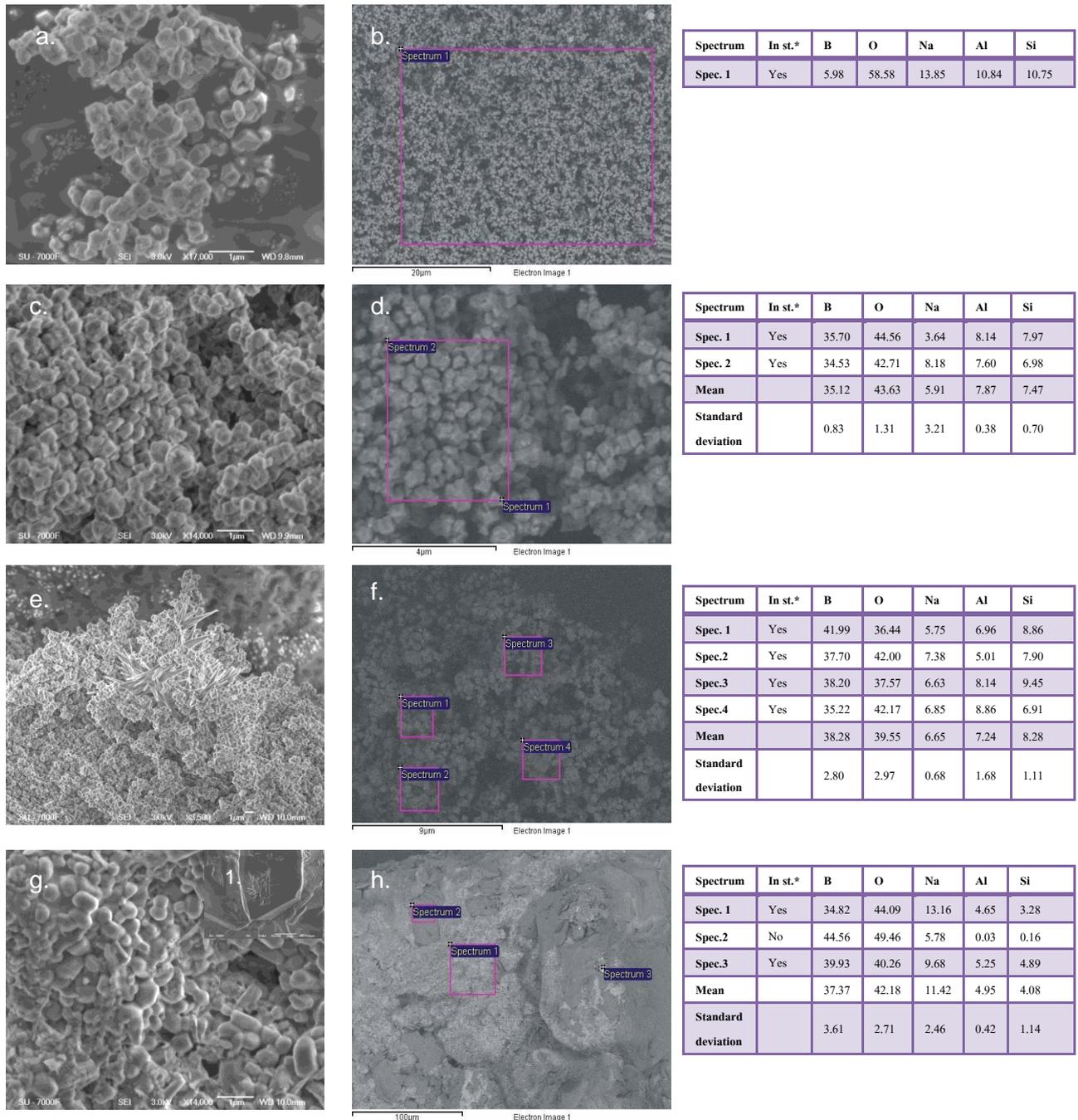
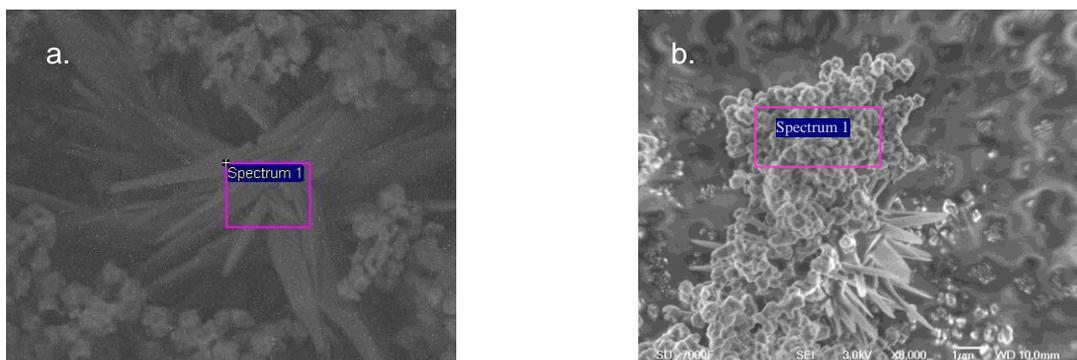


Abb.72 REM-Aufnahmen der TG/DTA-Produkte a.+b. 20°C, c.+d. 350°C, e.+f. 550°C, g.+h. 750°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, in st.* : in statistics for standard deviation

Nach 350°C zeigen die Kristallite in Abbildung c. und d. kaum Veränderungen was die Kristallitgröße (0.5-1µm) und -form (leicht abgerundete Kanten, z.T. kaum rhombendodekaedrische Morphologie) betrifft. Auch das Si-Al-Verhältnis bleibt konstant bei ~1.

Nach 550°C sind röntgenographisch mehrere Phasen nachweisbar, in den Abbildungen 72 e.-f., 73 und 74 können dementsprechend unterschiedliche Kristallite beobachtet werden. Die alumosilikatischen Anteile teilen sich in noch erhaltenen Sodalith (~0.5µm, nun rhombendodekaedrisch) und den hauptsächlich zu findenden Tief-Carnegieit (~1µm, rundliche Form). Eine Unterscheidung des röntgenographisch ebenfalls beobachteten Nephelins ist hier nicht möglich. Ein Hinweis auf eine silikatreiche Phase ist das erhöhte Si/Al-Verhältnis aus Abb.73b oder auch Abb.72-f-2, welches an den ca. 0.3µm großen Kristalliten beobachtet werden kann. Eine aluminiumreiche Phase ist hingegen nicht nachzuweisen.

Daneben finden sich Na-haltige Borate (Abb.72-e, 73a-1), welche in Form von nadeligen Aggregaten (1 x 0.2 x 6-26µm) über die ganze Probe verteilt auftreten.

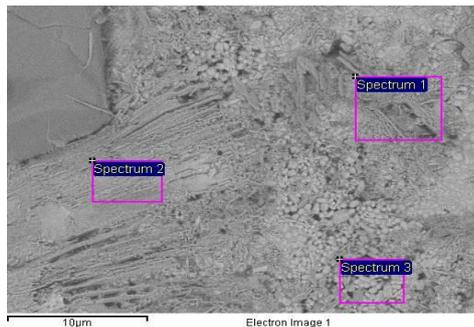


Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Si
Spec. 1	Yes	31.38	40.70	27.53	0.39	0.90

Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Si
Spec. 1	Yes	12.75	49.06	10.48	9.10	18.61

Abb.73 REM-Aufnahmen des TG/DTA-Produktes nach 550°C,
Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%

Nach 750°C liegt als Alumosilikat hauptsächlich Nephelin mit geringen Anteilen Tief-Carnegieit in der Probe vor (keine visuelle Unterscheidung möglich, Schmelzstrukturen ~1µm Durchmesser), daneben können große Kristalle (>100µm) eines aus den vorangehenden Nadeln/Bändern gebildeten Na-Borats (Abb.72-g-1) beobachtet werden. Dabei findet ausgehend von den alumosilikatischen Kristalliten (Abb. 74 Spec.3) zunächst eine Abreicherung an Si und Al neben einer Zunahme des Na-Gehaltes im Laufe des Bildungsprozesses der Nadeln statt (Abb. 74 Spec.1), danach erfolgt die Verschmelzung dieser Nadeln zu einer nahezu Al- und Si-freien Phase, während der Na-Gehalt weiter zunimmt (Abb.74 Spec. 2). Der letztlich gebildete Kristall ist ein reines Borat, wobei auch der Na-Gehalt hier abgenommen hat (Abb.72-g-1, Abb.72-h-2).



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Si
Spec. 1	Yes	35.91	45.31	15.15	1.69	1.95
Spec. 2	No	28.47	50.91	19.79	0.31	0.51
Spec. 3	Yes	39.05	39.27	8.84	5.75	7.09
Mean		32.19	48.11	17.47	1.00	1.23
Standard Deviation		5.26	3.96	3.29	0.98	1.01

Abb.74 REM-Aufnahmen des TG/DTA-Produktes nach 750°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, in st.* : in statistics for standard deviation

5.2.3.4. TG/DTA

In Abbildung 75 ist die TG/DTA-Einzelmessung der bei 750°C an trockener synthetischer Luft getemperten Probe dargestellt.

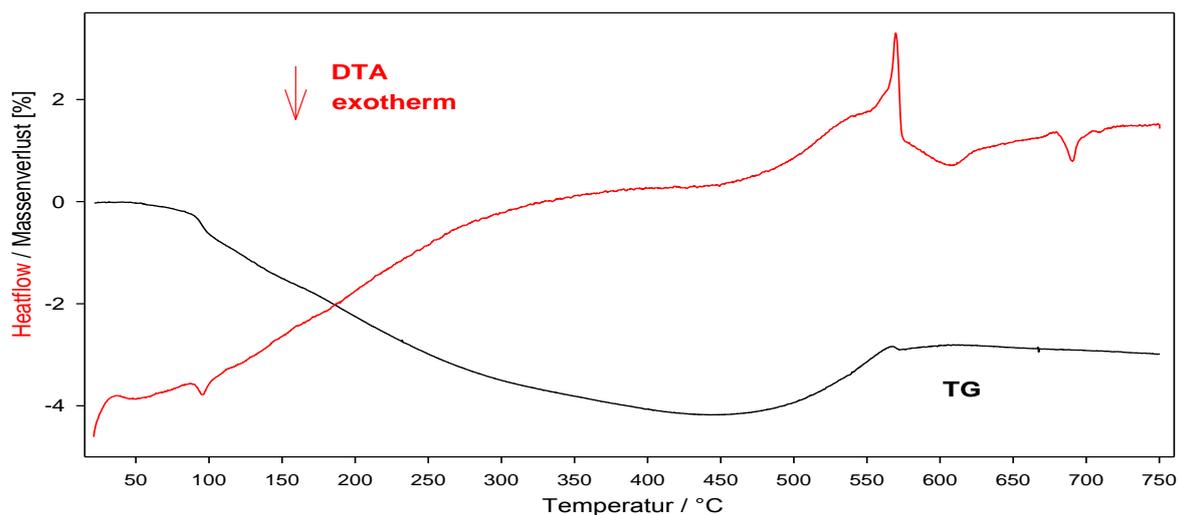


Abb.75 TG/DTA-Analyse der aus Zeolith LSX synthetisierten Probe an synthetischer Luft bis 750°C

Die Zersetzung bzw. der rekonstruktive Umbau des Sodalithgerüstes bis 550°C zunächst zu Tief-Carnegieit, danach zu Nephelin lässt sich anhand des breiten intensiven endothermen Peaks beginnend bei ~460°C mit deutlichem Maximum bei 568°C nachverfolgen. Hier ist das Signal wesentlich deutlicher und lokalisierter als in der Messung an Schutzgas, so dass ein schneller und vollständiger Umsatz des Gerüstes aufgrund der geänderten Reaktionsbedingungen ermöglicht wird. Auch den Boratreaktionen (exotherm) ist ein Anteil des Signals zuzurechnen, was wahrscheinlich den Verlauf nach 570°C erklärt.

Ein weiteres deutliches, exothermes Signal liegt bei 692°C vor, was wahrscheinlich auf Reaktionen der käfigexternen Borate zurückzuführen ist. Auch die deutliche Gewichtszunahme der Probe ab 470° fortschreitend bis 570°C deutet dabei auf die Aufnahme von Sauerstoff aus der synthetischen Luft zur Bildung der Borate hin. Der

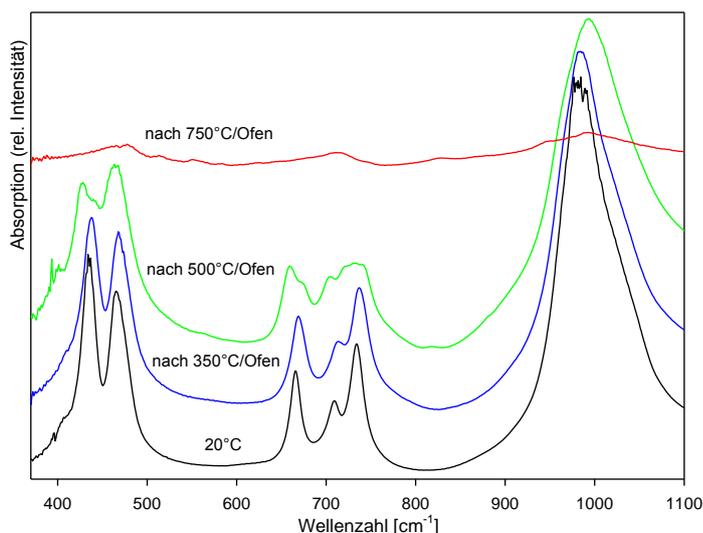
Gesamtmassenverlust der Probe beträgt 2.98 Gew.%, wobei zunächst ein Minimum mit einem Verlust von 4.17 Gew.% bei 440°C, entsprechend einem nahezu vollständigen Umsatz enthaltener H₂/H₂O-Anteile, erreicht wird (anhaftendes Oberflächenwasser wird dabei bei ca.100°C freigesetzt).

5.2.4. Tempern der Probe im Ofen

Die Probe wird im Muffelofen unter soweit offenen Bedingungen mit einer Heizrate von 4K/min auf 350°C, 500°C, 750°C und 1000°C getempert und wieder abgekühlt. Die Untersuchung der daraus gewonnenen Produkte ist in diesem Kapitel zu finden. Das Produkt der 1000°C-Messung konnte dabei aufgrund der glasigen Konsistenz nicht präpariert werden.

5.2.4.1. IR-Spektroskopie

In den folgenden Abbildungen 76, 77 und 78 sind die IR-Spektren der im Ofen behandelten und wieder abgekühlten Proben dargestellt.



Tab. 30 Lage der ν_1, ν_2, ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	666	709	734
350	668	712	736
500	668 658	719 703	739 730
750	-	-	-

Abb.69 IR-Spektren der im Ofen getemperten Proben, Bereich der Banden der Gerüststruktur

In Abbildung 76 und Tabelle 30 zeigt die Probe nach 350°C eine leichte Zunahme der ν_1 - ν_3 -Schwingungspositionen, daneben jedoch auch noch insgesamt eine leichte Verbreiterung

der symmetrischen Streckschwingungen, woraus die geringe Abnahme der ν_3 -Intensität resultiert. Nach 500°C liegt ein mehrphasiges Produkt vor, in welchem neben zwei unterschiedlichen Sodalithen - einer zeigt einen abnehmenden Gitterparameter, der andere einen deutlich zunehmenden - auch eine Aufspaltung der ν_3 -Bande entsprechend einem Nosean möglich wäre. Allerdings liegen auch die Banden des Tief-Carnegieits resp. Nephelins in diesem Bereich.

Nach 750°C sind lediglich schwache Intensitäten vorhanden, es finden sich jedoch die Schwingungsbanden eines stöchiometrisch zusammengesetzten Nephelins (478cm^{-1} , 512cm^{-1} , 551cm^{-1} , 583cm^{-1} , 625cm^{-1} , $\sim 650\text{cm}^{-1}$, 713cm^{-1} , 745cm^{-1} und 993cm^{-1}) neben den Absorptionsbanden eines Borates (826cm^{-1} , $864\text{cm}^{-1}/880\text{cm}^{-1}$, 950cm^{-1} und 1130cm^{-1}) wieder.

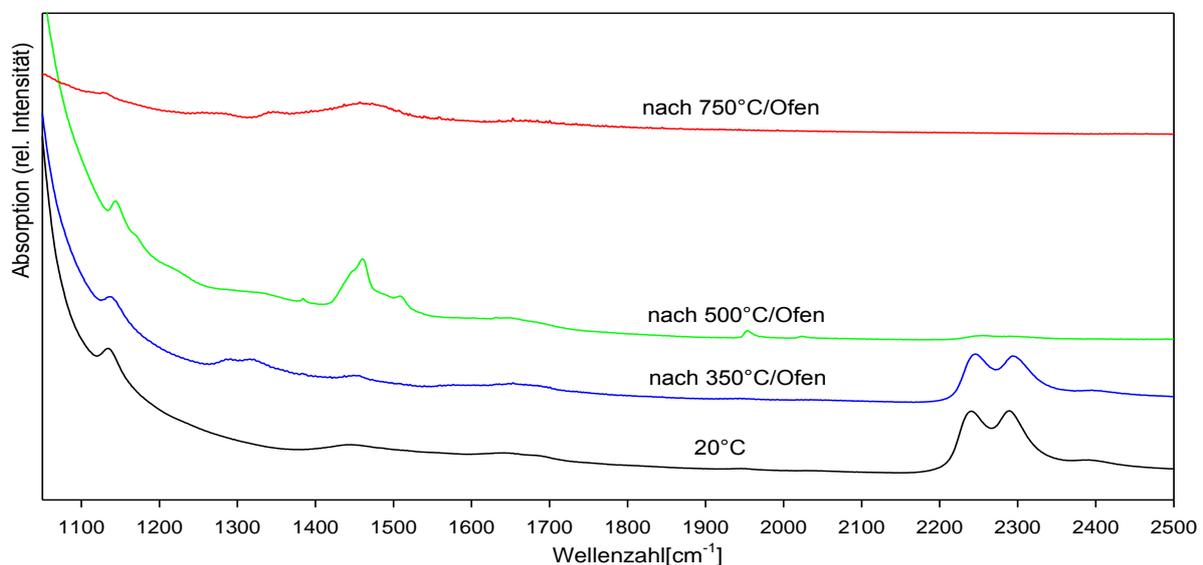


Abb.77 IR-Spektren der im Ofen getemperten Probe, Bereich der Banden der Template

Im Templatbereich in Abb. 77 zeigt die Probe nach 350°C erste Veränderungen, was die Zunahme der Banden bei 1288cm^{-1} und 1315cm^{-1} ($\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$) betrifft. Die Schulter bei $\sim 1440\text{cm}^{-1}$ (Carbonat) nimmt an Intensität ab und verschiebt sich zu 1455cm^{-1} (eher Borat), die hier zu beobachtende Schulter bei 1651cm^{-1} (H_2O) bleibt weitgehend konstant, die Abnahme des BH_4^- -Gehaltes liegt bei $\sim 14\%$.

Nach 500°C ist die Zersetzung der BH_4^- -Gruppe nahezu vollständig und auch die Intensität der $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -Banden hat stark nachgelassen. Dafür sind anhand der Bandengruppen im Bereich $1210\text{-}1550\text{cm}^{-1}$ mit Maxima bei 1385cm^{-1} , 1446cm^{-1} , 1460cm^{-1} bis 1503cm^{-1} und Schultern bei $\sim 1220\text{cm}^{-1}$, $\sim 1320\text{cm}^{-1}$ und $\sim 1480\text{cm}^{-1}$ neugebildete Borate nachzuweisen, welche denen in Kapitel 5.1.4.1. entsprechen. Auch hier ist neben der Zuordnung der 1446cm^{-1} -Bande und der Schulter bei $\sim 1480\text{cm}^{-1}$ zu $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ von einer weiteren Überlagerung durch Borat-Polymere, z.B. $(\text{HOB})_3$ auszugehen, u.a. auch einer

zusätzlichen unbekanntem Verbindung (Bande bei 1385cm^{-1}). Daneben finden sich bei 1951cm^{-1} und 2021cm^{-1} wieder schwache Absorptionsbanden des monomeren BO_2^- , welches in den Käfigen vorliegt.

Nach 750°C sind stark verbreiterte Banden im Spektrum zu finden, wobei sich Maxima für verschiedene Borate bei 1343cm^{-1} und 1460cm^{-1} (asymmetrische Streckerschwingungen, B(3)O) neben einer Schulter im Bereich $1249/1279\text{cm}^{-1}$ (Deformationsschwingung B-OH) finden, welche dem Bild nach der 750°C -Temperung in der TG/DTA an synthetischer Luft entsprechen.

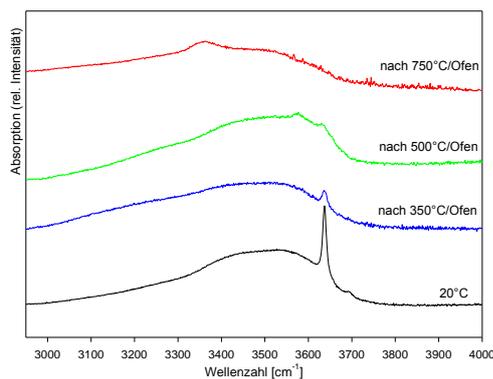


Abb.78 IR-Spektren der im Ofen getemperten Probe, Bereich der Banden der OH-Gruppen

Im Bereich der OH-Streckerschwingungen (Abb. 78) sind insbesondere Änderungen der Intensität der Schwingungen der OH-Gruppe bei 3632cm^{-1} zu beobachten, welche bis zur 500°C -Messung deutlich abnimmt. Das breite Absorptionssignal der gebundenen OH-Gruppen zeigt dabei neben leichten Verschiebungen der Schwerpunkte eine Zunahme, wobei allerdings keine Zunahme der H_2O - Deformationsschwingung bei 1650cm^{-1} erfolgt.

Gleichzeitig lässt sich nach 500°C eine neue relativ scharfe Bande bei 3573cm^{-1} erkennen. Diese liegt damit z.B. im Bereich intramolekularer H-Brücken [153]. Nach 750°C liegt der Absorptionsschwerpunkt bei 3351cm^{-1} neben einem breiten Absorptionsberg. Der Bereich weicht insgesamt deutlich von der TG/DTA-Messung an technischer Luft ab.

Insgesamt sind folgende Abläufe in den Käfigen zu vermuten :

Bis 350°C :

Unter Berücksichtigung des insgesamt höheren Wassergehaltes im offenen System ist eine stärkere Hydrolyse des BH_4^- zu erwarten, wobei der BH_4^- -Umsatz hier jedoch nur 14% beträgt. Daraus folgt zunächst die Bildung von $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ mit anschließend beginnender thermischer Zersetzung derselben.

Produkte : $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$, BO(OH)_2^-

Dafür spricht die Zunahme der Bandenintensitäten bei 1288cm^{-1} und 1315cm^{-1} für die ersten beiden und 1455cm^{-1} für letztere Verbindung. Der Verlust an OH-Gruppen bei gleichzeitiger Konstanz der H_2O anzeigenden Schwingungen (Verbreiterung vs. Intensitätsabnahme) deutet auch hier auf Rehydratisierungsvorgänge hin, z.B. aufgrund der Wiederauffüllung von zuvor geleerten Sodalithkäfigen an der Luftfeuchte.

Bis 500°C :

Ab etwa dieser Temperatur sollte die direkte thermische Oxidation des BH_4^- in den Käfigen beginnen. Es lassen sich auch bereits geringe Mengen des entstehenden BO_2^- nachweisen.

Produkt : BO_2^-

Daneben läuft die thermische Umsetzung der bereits gebildeten Borate $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ parallel ab und führt bei Abgabe von Wasser zur Bildung von BO(OH)_2^- . Die betreffenden Banden bei 1446cm^{-1} nebst Schulter bei $\sim 1480\text{cm}^{-1}$ werden dabei jedoch noch überlagert von ebenfalls vorliegenden Borat-Trimeren/Polymeren (Bereich $1210\text{-}1550\text{cm}^{-1}$). Diese können aus einer Kondensation direkt aus den Boraten $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-/\text{BO(OH)}_2^-$ gebildet werden, da ja die direkte thermische Oxidation des BH_4^- noch nicht in quantitativer Menge zu erwarten ist. Dabei freiwerdendes Wasser kann die Bildung wasserhaltiger Phasen resp. weitere Reaktionen begünstigen. Auch ein weiteres (möglicherweise auch käfiginternes) unbekanntes Borat liegt vor (u.a. Bande bei 1385cm^{-1}).

Der BH_4^- -Umsatz beträgt nahezu 100%.

Produkte : Trimere $(\text{HOBO})_3$ /Polyborate; X

Das Sodalithgerüst bleibt weitgehend intakt, spaltet allerdings in unterschiedliche Phasen auf, möglich ist dabei auch die Bildung einer Nosean-Phase, was u.a. die verbreiterten Fingerprint-Banden erklären würde. Eine Erklärung für die Entwicklung der $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ -Banden kann durch eine Rehydratisierung der Probe an Luft aber hauptsächlich auch durch die Bildung hydrathaltiger Borphasen ($\text{B(OH)}_4^-/\text{Metaborate}$) geliefert werden. Auch ein Anteil an basischem Carbonatsodalith kann noch vorliegen. Nähere Erkenntnisse dazu liefert die Röntgenanalyse.

Bis 750°C :

Die komplette Zersetzung der Sodalith/Nosean-Struktur ist erfolgt, es liegt nun Nephelin in der Probe vor. Auch die zuvor gebildeten Borate werden umgesetzt, wobei die Änderungen insbesondere im OH-Absorptionsbereich zu verfolgen sind.

5.2.4.2. Röntgenanalyse (XRD)

Abbildung 79 zeigt die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der im Ofen getemperten Proben und in Tabelle 31 die berechneten Gitterkonstanten der vorliegenden Sodalithphasen.

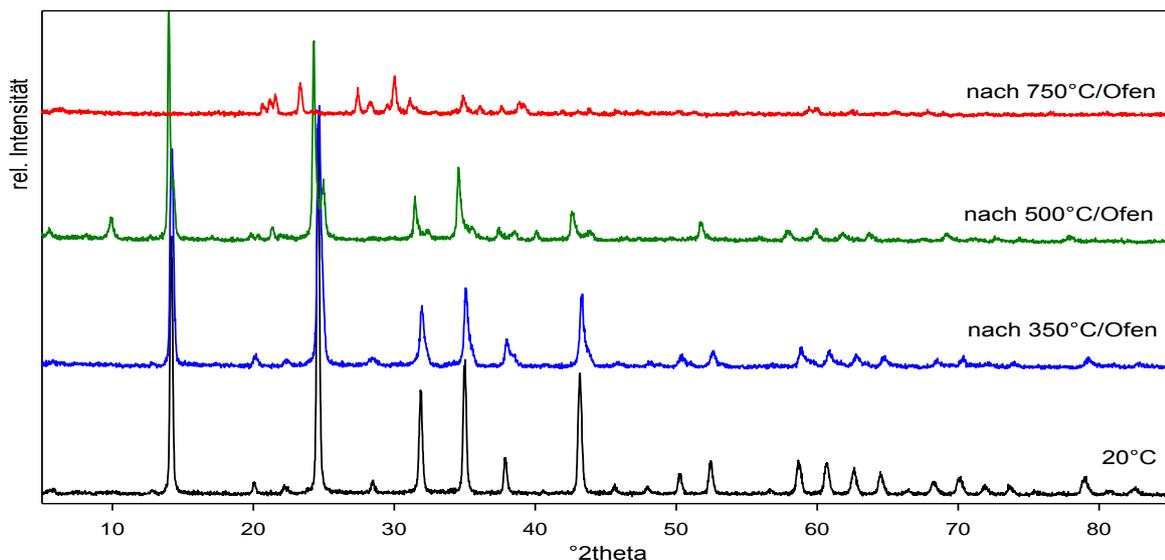


Abb.79 Röntgen-Beugungsdiagramme der im Ofen getemperten Proben

Eine Phasenänderung zu Nephelin/Tief-Carnegieit wird hier erst bei der Messung nach 750°C besonders deutlich. Die klar getrennten Reflexe zweier Sodalithphasen nach 500°C weisen allerdings auch schon zuvor auf drastische Änderungen im Sodalithgerüst und der Templatchemie hin, welche sich gut an der Entwicklung der Gitterparameter ablesen lassen.

Tab.31 Gitterkonstanten der im Ofen getemperten Probe

	20°C	Nach 350°C	Nach 500°C
$(\text{BH}_4)^-$ - SOD :	8.9229(2) Å	8.8964(5) Å	-
bCS :	8.9042(4) Å	8.8614(8) Å	-
OH^- - SOD :	-	8.790(2) Å	8.784(1) Å
Borat - SOD :	-	-	8.984(1) Å
Nosean :	-	-	9.0250(6) Å

Nach 350°C lassen sich röntgenographisch drei Sodalithphasen nachweisen. Insbesondere der stark abnehmende Gitterparameter des basischen Carbonatsodaliths und die Aufspaltung in zwei unterschiedliche a_0 -Werte weisen hierbei zunächst auf die erwartete Freisetzung von zwei Wassermolekülen (Sodalith mit $a_0 = 8.8614(8)$ Å) und im Anschluss daran auf die Abgabe von Carbonat- und OH^- -Anteilen entsprechend einer Entwicklung zum reinen NaOH-Sodalithen hin ($a_0 = 8.790(2)$ Å). Auch der Gitterparameter des BH_4^- -Sodaliths nimmt wie schon zuvor beobachtet ebenfalls ab auf einen Wert im Bereich ~ 8.89 Å, wobei dies wahrscheinlich auf starke Gitterverzerrungen zurückzuführen ist.

Nach 500°C liegen keine BH_4^- -Käfigfüllungen mehr vor, es werden nun lediglich Borate ($\text{BO}(\text{OH})_2^-$, BO_2^- , unbekannte (Poly-)Borate ...) im IR-Spektrum beobachtet, auch breite OH^- / H_2O - sowie ev. Carbonatbanden sind noch zu finden. Dazu passend liegen verschiedene Gitterparameter vor: einem Hydroxysodalith mit OH^- in den Käfigen kann ein Wert von $a_0 =$

8.784(1) Å und dem Nosean, für den z.B. Dimere/unbekannte Borate neben den leeren Käfigen passend wären, der Wert $a_0 = 9.0250(6)$ Å zugeordnet werden. Es bedingen die hier im Mischkristall vorliegenden vergleichsweise sehr kleinen $(OH)^-$ - neben den größeren Borat-Templaten aber auch an sich schon eine extrem unterschiedliche Käfiggröße, so dass die Bildung einer Nosean-Struktur folgerichtig auftreten kann. Daneben ist ein Sodalith mit $a_0 = 8.984(1)$ Å zu finden. Eine Käfigfüllung mit variierenden Boraten, wie den ebenfalls vorhandenen BO_2^- und $BO(OH)_2^-$ und auch Carbonatanteilen ist hier zu erwarten.

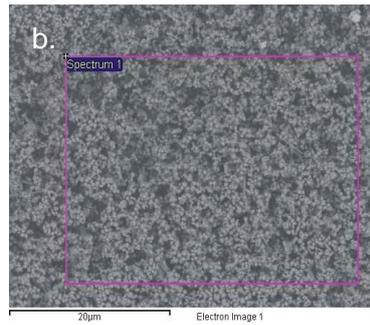
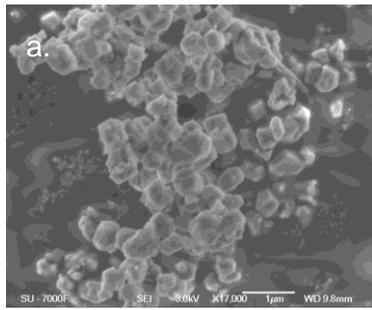
Neben den Sodalithen finden sich zusätzlich noch Spuren von Tief-Carnegieit ($21.34^\circ 2\theta$) und einer weiteren silikatreichen Phase (Reflex bei $5.49^\circ 2\theta$), welche nicht genau zugeordnet werden kann (z.B. Kenyait $H_2Si_{20}O_{41} \cdot xH_2O$ (PDF 37-386) oder Tosudit (PDF 22-956)). Auch amorphe Anteile sind möglich.

Nach $750^\circ C$ ist die Zersetzung von Sodalith und Nosean vollständig, hier können nun wie erwartet Nephelin und Tief-Carnegieit als schlecht kristalline, da vergleichsweise sehr geringe Intensitäten aufweisende, alumosilikatische Phase und eine weitere, borhaltige Phase (ev. Ameghinit) beobachtet werden.

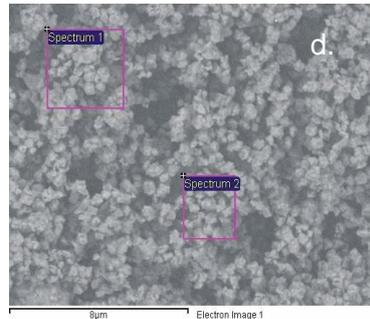
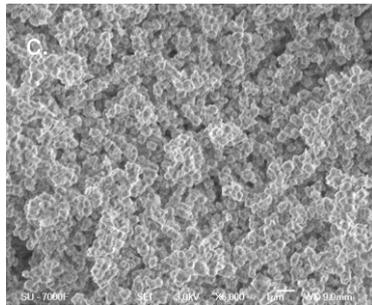
5.2.4.3. REM/EDX

Die folgenden Abbildungen 80a-h zeigen die REM-Aufnahmen der im Ofen bei angegebener Temperatur getemperten und anschließend wieder abgekühlten Probe und daneben die zugehörigen EDX-Analysen.

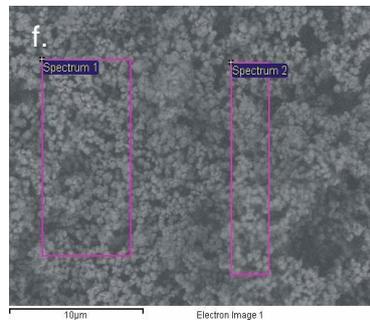
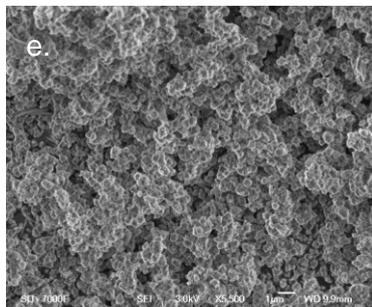
Nach der $350^\circ C$ -Temperung (auch nach der $500^\circ C$ -Temperung) zeigt das Al:Si-Verhältnis in der Probe leichte Inhomogenitäten, wobei das Gesamtverhältnis innerhalb der Toleranz stets bei ~ 1 liegt. Die Kristallitgröße liegt unverändert bei ca. $0.5\mu m$, die Kristallite selbst zeigen noch immer eine verzerrte rhombendodekaedrische Morphologie.



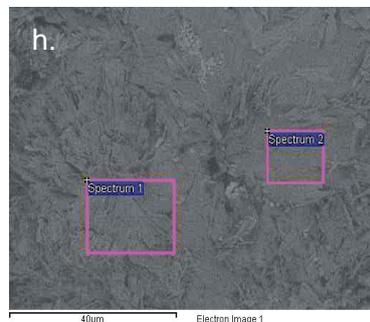
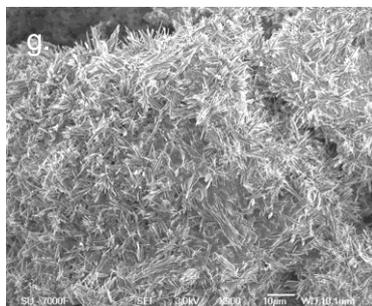
Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Si
Spec. 1	Yes	5.98	58.58	13.85	10.84	10.75



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Si
Spec. 1	Yes	41.50	36.64	7.37	7.64	6.85
Spec.2	Yes	32.84	40.97	9.80	9.02	7.37
Mean		37.17	38.81	8.59	8.33	7.11
Standard deviation		6.13	3.06	1.72	0.98	0.37



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Si
Spec. 1	Yes	36.72	39.53	6.85	9.61	7.28
Spec.2	Yes	38.13	40.21	8.20	5.22	8.24
Mean		37.43	39.87	7.53	7.41	7.76
Standard deviation		0.99	0.48	0.95	3.10	0.68



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Si
Spec. 1	Yes	38.50	53.25	10.21	0.12	0.03
Spec.2	Yes	46.15	48.96	4.56	0.74	0.59
Mean		42.32	51.10	7.39	0.43	0.31
Standard deviation		5.41	3.03	4.00	0.32	0.29

Abb.80 REM-Aufnahmen nach der Temperung im Ofen: a.+b. 20°C, c.+d. nach 350°C, e.+f. nach 500°C, g.+h. nach 750°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, in st.* : in statistics for standard deviation

Nach 500°C finden sich neben durchschnittlich kleineren (~0.5 µm), jetzt in typischer Sodalithform vorliegenden Kristalliten (Hydroxy- und carbonathaltige Sodalithe) auch vereinzelt größere, gut auskristallisierte Individuen (~0.75 µm- wahrscheinlich Nosean, möglich auch der im Beugungsdiffraktogramm überlagerte BO_2^- -Sodalith). Röntgenographisch kann zudem die Anwesenheit von Tief-Carnegieit und das Vorliegen einer weiteren wahrscheinlich silikatangereicherten Phase nachgewiesen werden. Hier können dabei mit geringer Individuendichte zusätzliche Kristallite in nadel- bis bandartiger Form von 2 x 0.1 x 1µm Größe beobachtet werden (Abb.80-e). Die Kristallform spricht dabei eher für das Vorliegen von Tief-Carnegieit [205].

Nach 750°C finden sich im Röntgenpattern die Spuren von Nephelin, Tief-Carnegieit und einer borhaltigen Phase (wahrscheinlich Ameghinit). In den REM-Aufnahmen kann eine große Menge einer Natriumborat-Phase in Form von nadeligen z.T. zusammengeschmolzenen Kristalliten beobachtet werden, welche die untersuchte Probe fast vollständig überziehen. Dieser Vorgang konnte bereits in Kapitel 5.2.4.3 näher beschrieben werden. Dort stellen die Nadeln eine Vorform der später gebildeten großen Borat-Kristalle dar. In der REM-Aufnahme und auch in der EDX-Analyse sind die alumosilikatischen Phasen dagegen kaum zu finden, was insbesondere auf die fast völlige Überlagerung der Kristallite durch den beschriebenen Deckbelag zurückzuführen ist. Jedoch sind teilweise noch rundliche Agglomerate im Ursprung der Nadelzentren zu erkennen, welche aufgrund ihres helleren Dichtekontrastes (Abb. 80 h.) als Alumosilikat einzuordnen sind.

5.2.5. Temperaturabhängige Röntgenanalyse

Die Abbildungen 81 a. und b. zeigen die Daten der temperaturabhängig gemessenen Röntgenuntersuchungen (D8-Diffraktometer), wobei aufgrund der Datenmenge auf die komplette Darstellung aller gemessenen Spektren verzichtet wird.

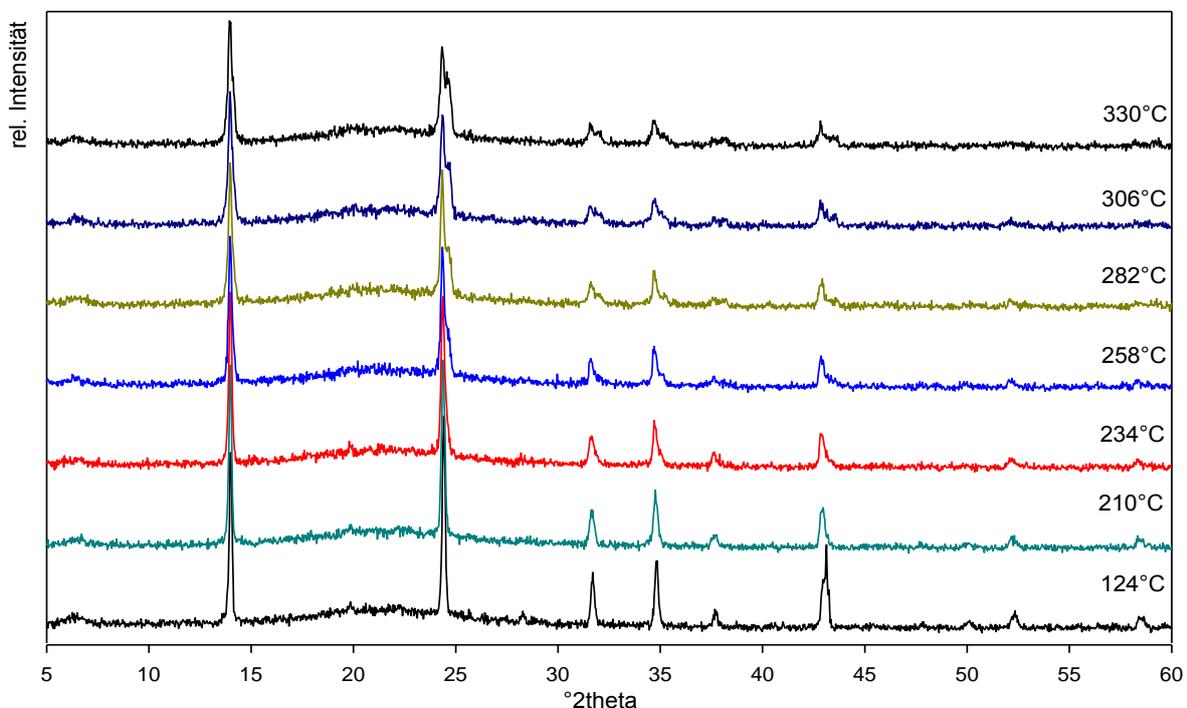


Abb. 81 a. temperaturabhängig gemessene Röntgendiffraktogramme 124°C-330°C

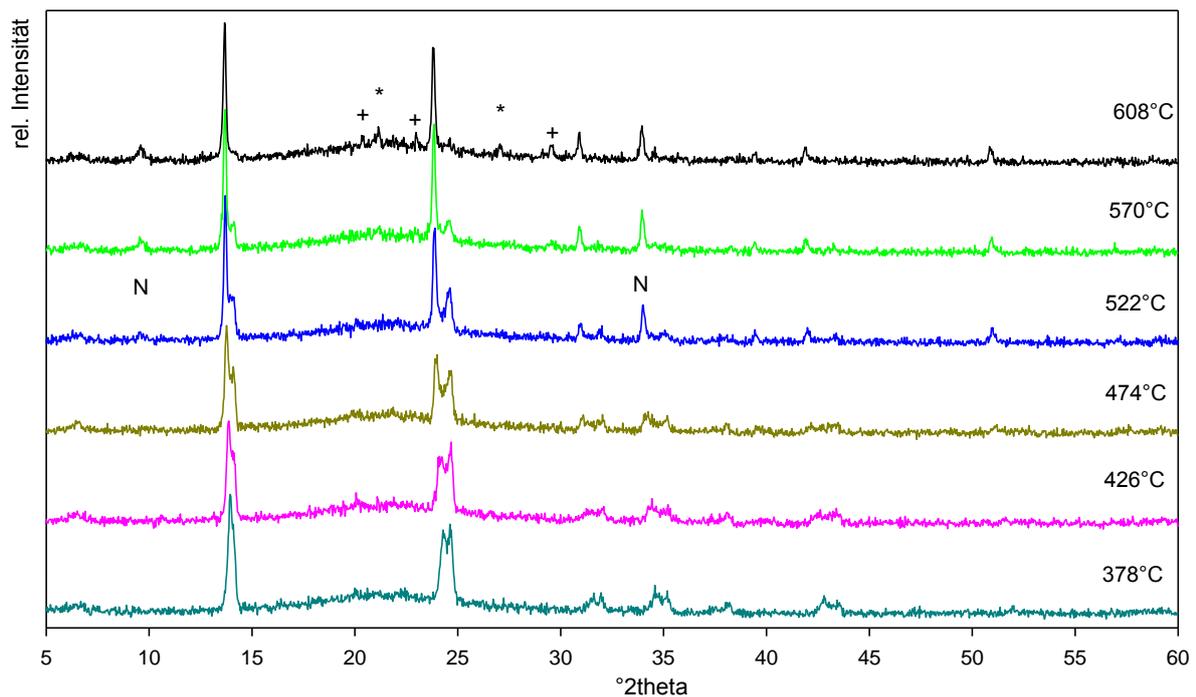


Abb.81 b. temperaturabhängig gemessene Röntgendiffraktogramme 378-608°C,

* Tief-Carnegieit, + Nephelin, N Nosean

Im Verlauf der Messung zeichnen sich sowohl Phasenum- als auch -neubildungen ab. So wird beginnend mit den zwei Sodalithanteilen der heterogenen Ausgangsprobe (s. Kap. 4.1.2.1.) ab 306°C und ab 378°C jeweils eine weitere deutlich veränderte Sodalithphase (stark verbreiterte Reflexen des Fingerprintbereichs, aber auch des 211-Reflexes bei $24.03\text{--}24.61^\circ 2\theta$) gefunden.

Ab 522°C kann der 100-Reflex (SG P23) einer Nosean-Phase bei $9.51^\circ 2\theta$ mit den zugehörigen nun deutlich intensiveren und schmaleren 011/211/222-Reflexen beobachtet werden. Als Zersetzungsprodukt der Sodalithe tritt beginnend ab ca. 570°C zunächst Tief-Carnegieit, später ab ca. 608°C dann Nephelin auf. Die Reflexintensität der Sodalithe mit einer kleineren Gitterkonstante hat hier bereits stark nachgelassen. Ein größerer Sodalith ($a_0 = 9.1457(2)\text{\AA}$) bleibt jedoch bis ca. 670°C stabil, ebenso wie der neu gebildete Nosean, welcher bis zur höchsten gemessenen Temperatur von 748°C nachweisbar bleibt.

In Abbildung 81c. ist die Entwicklung der verschiedenen Gitterparameter im Verlaufe der Heizmessung aufgetragen. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus den zuvor beschriebenen Analysemethoden zeigen sich dabei viele weitere wichtige Erkenntnisse zum thermischen Verhalten dieser Probe.

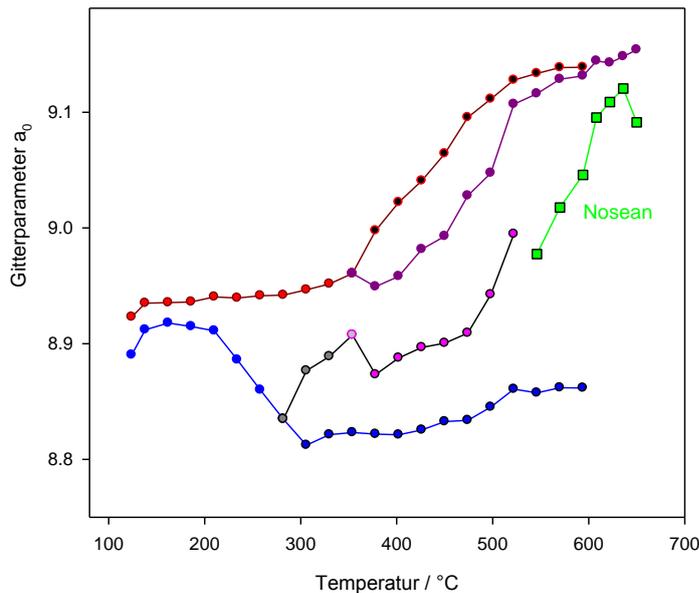


Abb. 81 c. Entwicklung der Sodalith-Gitterparameter in der Heiz-Röntgenuntersuchung

Abbildung 81c. zeigt, dass der basische Sodalithanteil (blau) bis 306°C eine Abnahme der Gitterkonstanten auf 8.8123(1) Å erfährt, (vergleichbar mit den Untersuchungen des TG/DTA-Produktes an Luft 8.813(1) Å). Die Abnahme der Gitterkonstante beginnt nach ~200°C als Folge der Dehydratation der Käfige. Dabei scheint hier eine vollständige Dehydratation zu leeren Käfigen nicht erreicht zu werden. Trotzdem tritt im partiell dehydratisierten Sodalith der gegenläufige Effekt der Gitterexpansion bis 594°C auf.

Ebenfalls nach 306°C kann eine weitere sodalithartige Phase nachgewiesen werden ($a_0 = 8.8766(4) \text{ \AA}$), diese allerdings folgend mit wieder zunehmender Gitterkonstante (grau, 306°C - 354°C: $a_0 = 8.8766(4) \text{ \AA} - a_0 = 8.9075(3) \text{ \AA}$). Dabei ist eine Rehydratisierung der halbtentwässerten Käfige genauso denkbar, wie eine intra-cage Reaktion zur Bildung anderer Template. Im Temperaturbereich 354/378°C erfolgt ein weiterer Sprung in der Entwicklung dieser Gitterkonstanten (pink), welche vor ihrem Verschwinden deutlich zunimmt (522°C: 8.997 Å). Hierbei ist die Bildung eines borathaltigen Zwischenproduktes (z.B. $\text{B}(\text{OH})_4^- / \text{BH}_3\text{OH}^-$) zu vermuten.

Der BH_4^- -Sodalith (rot) hingegen zeigt zunächst eine geringe, aber konstante Zunahme des Gitterparameters bis ca. 354°C (thermische Gitterexpansion), danach erfolgt eine drastische Zunahme dieses Wertes im Temperaturfenster bis 500°C. Ausgehend von den in der temperaturabhängigen IR-Untersuchung ermittelten Daten kann dabei nun die Zersetzung der BH_4^- -Gruppe angenommen werden, welche zu Boraten reagiert. Ab 594°C ist diese Phase dann nicht mehr nachweisbar.

In Folge ist ebenfalls ab 378°C eine weitere sodalithartige Phase im Diffraktogramm nachzuweisen (lila), welche zunächst eine leicht niedrigere Gitterkonstante von 8.949(2) Å aufweist, danach aber stark expandiert und zum Ende ihres Stabilitätsbereiches hin einen mehr oder weniger konstanten Wert aufweist ($a_0 \sim 9.14(4) \text{ \AA}$). Im Vergleich zu Kapitel 5.1.5.

kann dieser Abschnitt einem thermisch expandierten, borathaltigen Sodalithen (zuletzt wahrscheinlich BO_2^- -haltig) zugerechnet werden.

Zusätzlich können ab 546°C geringe Anteile von Nosean (grün) im Röntgenbeugungsdiagramm gefunden werden. Im Nosean liegen bei diesen Temperaturen leere Käfige neben solchen mit großen Anionen gefüllten vor (wahrscheinlich Borate, ev. Trimere). Aufgrund der starken Gitterexpansion wäre dabei eine ausreichende Porengröße zum Durchlaß von Borationen denkbar.

Die partiell dehydratisierten Sodalithanteile sind hier nicht mehr stabil, so dass nun von einer vollständigen Dehydratisierung bzw. auch einer vollständigen Abgabe der OH^- -Gruppen auszugehen ist. Daraus kann sowohl die Bildung der Noseanphase, als auch die Bildung von Carnegieit/Nephelin resultieren. Letzteres ist allerdings erst bei 608°C nachweisbar.

5.2.2. Zusammenfassung des thermischen Verhaltens des aus Zeolith LSX synthetisierten Sodaliths

In der aus Zeolith LSX synthetisierten, zweiphasig aus basischem Carbonatsodalith und NaBH₄-Sodalith bestehenden Probe wurden anhand unterschiedlicher Behandlungsmethodiken verschiedene Reaktionsbedingungen geschaffen und untersucht. Dabei konnte auch in diesem Fall auf zwei wesentliche Reaktionstypen geschlossen werden:

- Kontinuierliche Hydrolyse des BH₄⁻-Anteils zu B(OH)₄⁻/BH₃OH⁻ hauptsächlich durch die Reaktion mit den bei der Dehydratation des basischen Carbonatsodaliths kontinuierlich freiwerdenden Wasseranteilen.
- Dehydratation der B(OH)₄⁻ / BH₃OH⁻-Käfigfüllung zu BO(OH)₂⁻ und BO₂⁻
- Direkte Oxidation der BH₄⁻-Gruppe zu BO₂⁻, wobei der benötigte Sauerstoff aus der Zersetzung des Sodalithgerüsts und ggf. aus der Umgebung bereitgestellt wird
- Bildung polymerer Borate, wahrscheinlich schon käfigextern

Die generelle Abfolge der Hydrolyse des BH₄⁻-Anteils und der folgenden Dehydratationsreaktion des Hydrolyseproduktes ist dabei prinzipiell dieselbe, wie in der bereits beschriebenen vorherigen Probe. Zusätzlich kommt hier das Verhalten der zweiten Sodalithphase, des basischen Carbonat-Sodaliths hinzu, welcher u.a. leichte Verschiebungen im Reaktionsbeginn bewirkt. Die direkte thermische Reaktion des BH₄⁻ mit Sauerstoff zu BO₂⁻ ist wiederum universell.

Tab.32 Quantitative Verhältnisse der Zersetzungsprodukte

	BH ₄ ⁻ -Umsatz nach 550°C	B(OH) ₄ /BH ₃ OH ⁻ nach 350°C	BO(OH) ₂ ⁻	BO ₂ ⁻	Borate (Trimere/ Polymere u.a.)	OH-Bereich nach 550°C
Heiz-IR- Spektroskopie	95% (600°C)	+	+++	++	(+) sehr stabil	nn
TG/DTA (He)	80%	+	(+)	++	+ (wenig T-Carn)	H ₂ O
TG/DTA(Luft)	99%	++	ü (++)	+++	ü (++) T-Carn	H ₂ O
Ofen	99%(500°C)	++	ü (+++) [#]	+	ü (+++) nosean	+

[#] schon nach 350°C, + geringfügig vorhanden, ++ vorhanden, +++ deutlich vorhanden, nn nicht mehr nachweisbar, ü überlagert

Ein BO₂⁻-haltiger Sodalith konnte röntgenographisch mit einer Gitterkonstante von a₀ = 8.9481(4) Å (Kap. 5.2.2.2.) bestätigt werden. Daneben treten nach 550°C weitere gemischte Käfigfüllungen auf, welche zu verschiedenen Gitterparametern führen können: 9.023(2) Å in TG/DTA an Luft (BO(OH)₂⁻/BO₂⁻/unbekanntes Borat - H₂O, wobei die Größe des Wertes auf

eine Entwicklung in Richtung Nosean deutet), 8.984(1) Å bei Temperung im Ofen ($\text{BO}(\text{OH})_2^-/\text{BO}_2^-$ /unbekanntes Borat- ev. auch Carbonate) und 8.9789(4) Å in der TG/DTA in Helium (eher Carbonat, da nur wenige Borate im IR-Spektrum zu erkennen sind).

Die Bildung eines boratrimer- bzw. boratpolymerhaltigen Sodaliths ist weiterhin sowohl aufgrund der Molekülgröße als auch aus Gründen des Gitter-Ladungsausgleichs unwahrscheinlich. Eher sind wieder käfigexterne Produkte zu vermuten. Ein unbekanntes (größeres oder zweiwertiges) wahrscheinlich käfiginternes Borat unbekannter Natur entsteht im Fall der im Ofen getemperten Probe, in welcher es zur Bildung der Nosean-Struktur kommt.

Der Anteil des basischen Carbonatsodaliths zeigt bereits nach 350°C durchgängig eine Abnahme des Gitterparameters entsprechend der fortschreitenden Dehydratisierung der Käfige. Daneben ist zumeist ein zweiter, aus dem bCS hervorgehender Sodalith anzutreffen, welcher nahezu vollständig dehydratisiert ist (Hydroxy-Sodalith) und eine deutlich kleinere Gitterkonstante aufweist. Nach 550°C liegt zumeist nur noch Letzterer in geringen Mengen vor. Auch die Gitterkonstante des BH_4^- -Sodaliths zeigt insgesamt eine z.T. deutlich abnehmende Tendenz nach 350°C und soweit noch vorhanden, nach 550°C, wobei dies möglicherweise auf Gitterverzerrungen durch die Entwicklung des bCS bzw. durch die Veränderungen der Templatchemie zurückgeführt werden kann.

Die Stabilität des Sodalithgerüsts nimmt in der folgenden Reihe ab:

Heiz-IR-Spektroskopie in NaCl-Pressling (stabil) > TG/DTA in Helium-Atmosphäre (~595°C, Max. 660°C) > Heiz-Röntgenanalyse (~522°C, Nosean) ≥ Tempern im Ofen (beginnend $T \geq 500^\circ\text{C}$, Nosean + Tief-Carnegieit) > TG/DTA in synthetischer Luft (~500°C, Max. 535°C)

Mit den Informationen aus Tabelle 32 ergeben sich Rückschlüsse auf die in den Käfigen ablaufenden Reaktionen. Bei allen Untersuchungsmethoden ist bis 350°C lediglich die Hydrolyse-reaktion zu $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ zu verfolgen, welche stets mit der Dehydratisierung des bCS einhergeht. Nach 550°C haben sich die Proben jedoch unterschiedlich entwickelt.

In Schutzgasatmosphäre (TG/DTA in He) finden sich nach 550°C lediglich sehr geringe Spuren von $\text{BO}(\text{OH})_2^-$, dagegen jedoch deutliche Anteile von BO_2^- im IR-Spektrum, woraus eine nahezu vollständig abgeschlossene Dehydratationsreaktion des $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -Anteils angenommen werden kann. Die daneben weiterhin vorliegenden Hydroxy- und Carbonatsodalithphasen deuten zudem auf eine vollständig abgeschlossene Dehydratation des bCS hin, so dass der Wassergehalt nicht für einen kompletten BH_4^- -Umsatz ausgereicht hat. Dies erklärt die noch vorhandenen BH_4^- -Template. Die beginnende Zersetzung des Gerüsts zu Tief-Carnegieit liefert dabei zusätzlich Sauerstoff für eine direkte Oxidation der

BH_4^- -Gruppe und begründet zugleich das Vorhandensein geringer Mengen von Trimeren/Polymeren (käfigextern). An Luft erfolgt z.T. die Rehydratisierung des bCS.

In der temperaturabhängigen IR-spektroskopischen Untersuchung im NaCl-Pressling, welcher zumindest geringe Anteile an O_2 und H_2O (Verunreinigungen) zur Verfügung stellen kann, erfolgt hingegen die kontinuierliche Reaktion von BH_4^- mit den ebenfalls kontinuierlich freigesetzten Wasseranteilen des basischen Carbonatsodaliths und des Presslings bis 600°C , so dass der BH_4^- -Umsatz am Ende bei 95% liegt und im weitgehend stabilen Gerüst leere Käfige anstelle des bCS vorliegen. Dabei wird eine Stabilisierung insbesondere der leeren Käfige durch die ev. noch vorhandenen Carbonatgruppen aber auch durch den Matrix-Effekt des Presslings bewirkt. Desweiteren finden sich hauptsächlich die Produkte der thermischen Zersetzung der $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -Gruppe, nämlich $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ und BO_2^- , in den Käfigen, wobei geringe Anteile an polymeren Boraten (ggf. zuvor amorph vorliegend oder bei der geringfügigen Gerüstzersetzung entstehend) als käfigexternes Produkt nicht ausgeschlossen werden können.

Sowohl Sauerstoff- und Wasseranteile aus der Luft sind für die bei offenen Bedingungen im Ofen getemperte Probe verfügbar, was sich z.B. im IR-Spektrum an einer leichten Zunahme des $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -Gehaltes nach 350°C und dem nun möglichen vollständigen BH_4^- -Umsatz nach 500°C zeigt. Der noch vorhandene Hydroxy-Sodalith neben einem carbonathaltigen Sodalithanteil zeigt dabei die komplette Dehydratisierung des bCS an. Auch hier erfolgt die bekannte Zersetzungsreaktion unverändert, wobei aufgrund der geringeren Endtemperatur (500°C) die Bildung von $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ unterstützt wird, während die BO_2^- -Bildung bei diesen Temperaturen erst in begrenztem Rahmen möglich ist (auch bei Vorliegen einer internen O_2 -Quelle aus der Zersetzung des Sodalithgerüsts). Diese beginnende Zersetzung des Sodalithgerüsts zu Tief-Carnegieit erklärt jedoch die Anwesenheit von käfigexternen Boraten (Trimere/Polymere). Die ebenfalls erfolgende Bildung von Nosean greift das Gerüst kaum an, da lediglich die Template variieren. Neben den leeren Käfigen kommt es dabei auch hier zur Bildung eines unbekanntes Borates in den Käfigen, möglicherweise infolge der offenen Reaktionsbedingungen.

Sauerstoff ist in der TG/DTA-Untersuchung an trockener synthetischer Luft gut verfügbar, was sich in der vollständigen Umsetzung hauptsächlich des bCS-Anteils aber auch des borathaltigen Sodalithanteils zu Tief-Carnegieit niederschlägt. Daraus resultiert das Vorliegen von größeren Anteilen an käfigexternen Trimeren/Polyboraten in der Probe und auch die verstärkte Bildung von BO_2^- , da ja der zur direkten Reaktion des BH_4^- benötigte zusätzliche Sauerstoff so bereitgestellt wird. Die Hydrolysereaktion und folgende thermische Zersetzung der betreffenden Produkte laufen ansonsten wie schon bekannt ab. Es ist ein (überlagerter BO_2^- -Sodalith neben einer instabilen Mischung aus $\text{BO}(\text{OH})_2^-$, unbekanntes

Boraten oder auch BO_2^- -Anteilen und eventuell rehydratisierten Käfigen anzunehmen. Im Unterschied zur im Ofen getemperten Probe (500°C) treten hier bei 550°C weder Nosean noch das unbekannte Borat auf. Hingegen tritt in der temperaturabhängigen Röntgenuntersuchung Nosean auf, so dass dieser hier ein Zwischenprodukt in der vollständigen Sodalithumsetzung darzustellen scheint, wenn im Gegensatz zur Reaktion an trockener Luft genügend H_2O im System vorhanden ist. Die Ergebnisse stimmen insoweit mit den Erkenntnissen zu der aus Kaolin synthetisierten Probe überein.

Die vollständige Sodalithzersetzung führt auch hier bei Temperaturen $T > 550^\circ$ letztlich zur Bildung von Nephelin (bei 1000°C zu geringen Anteilen Hoch-Carnegieit), allerdings kann in diesem Fall stets das Zwischenprodukt Tief-Carnegieit in einem relativ großen Temperaturfenster nachgewiesen werden. Dieses findet sich sogar in den REM-Aufnahmen als kurze nadelige bis bandförmige Phase ($\sim 3 \times 0.1 \times 1.5 \mu\text{m}$). Der danach auftretende Nephelin ist wie erwartet stöchiometrisch zusammengesetzt, und weist soweit zu beobachten einen geringeren Bor-Gehalt als das Reaktionsprodukt des aus Kaolin synthetisierten Sodaliths auf. Daneben kann bei Temperaturen $\sim 550^\circ\text{C}$ stets ein amorpher Anteil z.T. neben weiteren unbekanntem, wahrscheinlich silikatreichen Phasen (TG/DTA an Luft, Temperung im Ofen) beobachtet werden. In der Untersuchung an technischer Luft bleibt diese auch bis 750°C stabil.

Aus den REM-Aufnahmen, den EDX-Analysen und auch den Röntgenbeugungsdiagrammen sind wiederum natriumhaltige Borat-Phasen bekannt, welche erst bei $T \geq 550^\circ\text{C}$ auftreten. Dabei kommen sowohl blockige Kristalle (TG/DTA in He, Abb. 65 g+h. ev. Ameghinit), nadelige Aggregate (TG/DTA an Luft, Abb.72 e, Abb.73; Tempern im Ofen Abb. 80 g), Überzüge mit verschmolzenen, nadeligen Kristalliten (Tempern im Ofen Abb.80 g+h.) als auch große Kristalle mit mehr als $100\mu\text{m}$ Durchmesser (TG/DTA an Luft Abb. 72g+h., Abb.74) vor. Letztere entstehen dabei aus der Verschmelzung der nadelförmigen Kristalle. Ein polymeres Borat ist anzunehmen, eventuell NaBO_2 .

5.3. Gallosilikatischer Sodalith

5.3.1. Heiz-IR-Spektroskopie

In Abbildung 82 und 83 sind die Ergebnisse der temperaturabhängigen IR-Messung dargestellt und folgend die integralen Intensitäten der jeweiligen Banden angegeben.

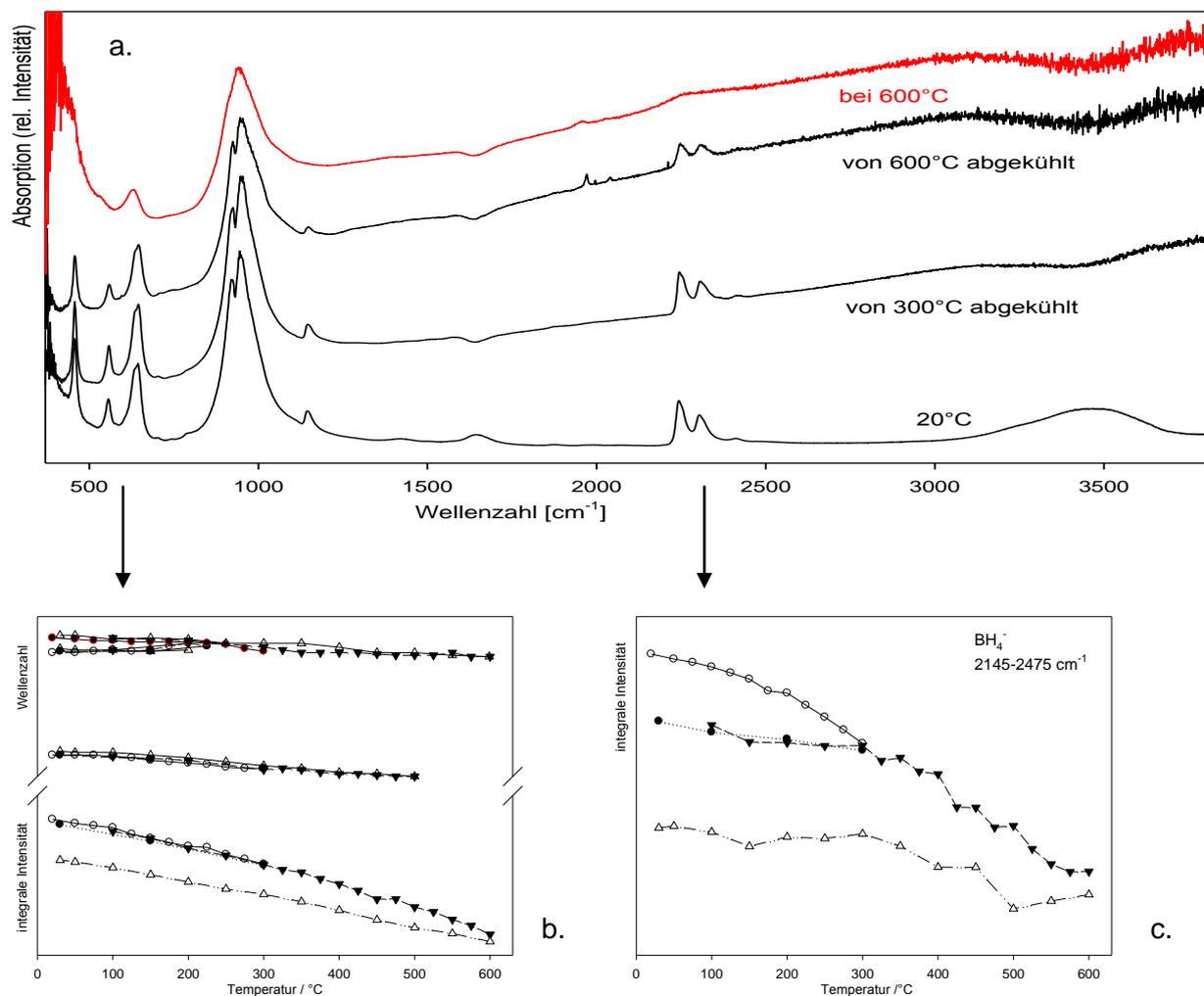


Abb. 82 a. Heiz-IR-Spektren des gallosilikatischen Sodaliths, b. Veränderung der integralen Intensitäten und Wellenzahlpositionen des Gerüsts, c. des BH₄⁻-Ions

Die Gerüstschwingungen zeigen in diesem Fall eine Abnahme der allgemeinen integralen Intensität von 4% nach 300°C und 30.1% nach 600°C, auch hat hier die Breite der Banden zugenommen, so dass von einem Mehrphasensystem bzw. auch einer beginnenden Zersetzung des Gerüsts ausgegangen werden kann. Die Intensität der ν_3 -Bande nimmt mit steigender Temperatur so weit ab, dass sie ab ca. 225°C nicht mehr im Spektrum unterschieden werden kann (thermische Expansion des Gitters, Abnahme des tilt-Winkels), nach erfolgter Abkühlung erscheint die Bande dann wieder. Die Positionen der Gerüstschwingungen (Tab.33), insbesondere die ν_1 -Position (wobei die Position der ν_2 -

Tab.33 Lage der ν_1 , ν_2 , ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	556	633	644
300	546	634	-
30	556	634	646
600	(535)	630	-
30	559	635	647

Schwingungsbande, soweit noch klar unterscheidbar, weitestgehend konstant bleibt) verschieben sich mit steigenden Temperaturen deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen entsprechend der zunehmenden Gitterkonstanten durch die thermische Expansion. Nach erfolgter Abkühlung jedoch werden die Positionen leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben, was nun für eine

Abnahme der Gitterparameter spricht. Ein bei $584\text{cm}^{-1}/598\text{cm}^{-1}$ neu hinzukommendes Doublett kann der ν_2 -Schwingung des BO_2^- -Anions zugerechnet werden.

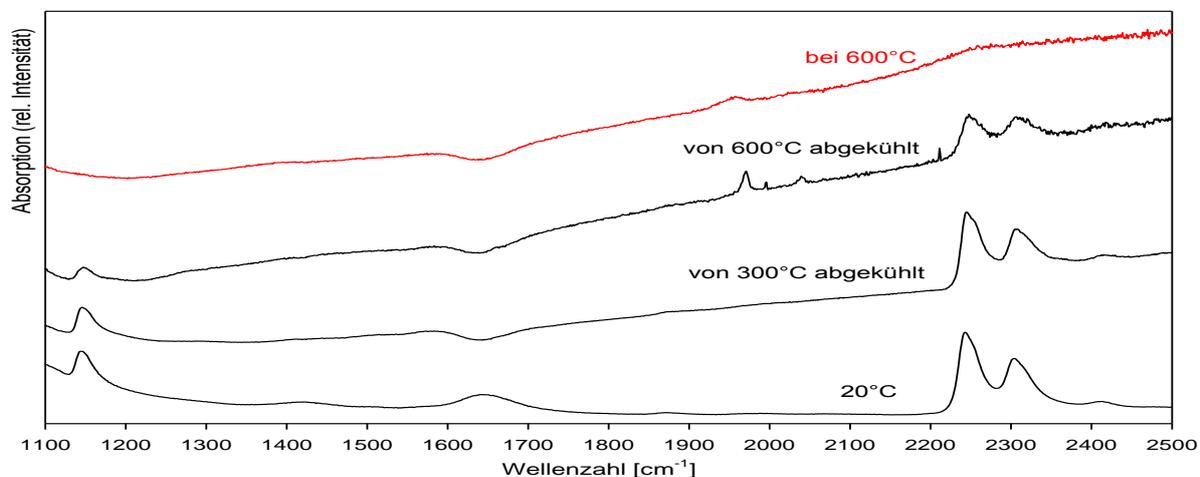


Abb.83 Heiz-IR-Spektren des gallosilikatischen Sodaliths, Bereich der Templatschwingungen

Im Bereich der Templatschwingungen in Abbildung 83 zeigen sich nur wenige Änderungen, so nimmt der BH_4^- -Gehalt nach Abkühlung von 300°C um $\sim 16\%$ und nach Abkühlung von 600°C um insgesamt $\sim 43\%$ ab. Gleichzeitig erfolgt die im Bereich $3100\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ zu beobachtende Austreibung des Wasseranteils, welche nach 300°C abgeschlossen ist, so dass danach keine Änderungen in diesem Schwingungsbereich vorliegen. Ab ca. 420°C tritt eine einzelne leichte Schulter bei 1270cm^{-1} auf (vermutlich $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$), ab ca. 550°C kann das monomere BO_2^- bei $1970\text{cm}^{-1}/2040\text{cm}^{-1}$ im Spektrum nachgewiesen werden. Daneben treten noch scharfe schmale Banden bei 1990cm^{-1} und 2210cm^{-1} auf (während der Abkühlung ab 330°C erkennbar), welche in dieser Form am ehesten einem gasförmigen Probenbestandteil zugeordnet werden können ($\text{B}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$ -Brücken in diesem Bereich).

Die Probe reagiert während der thermischen Behandlung kaum mit den im Pressling oder den käfigintern vorliegenden Wasseranteilen. So lassen sich bis 300°C auch keine Spuren von $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ oder anderer Borate im Spektrum finden, obwohl die Austreibung des Wassers bis nach 300°C bereits weitgehend abgeschlossen ist. Der Sodalith verliert dabei jedoch $\sim 16\%$ des NaBH_4 -Gehaltes bei stabilem, wenn auch expandiertem Gerüst.

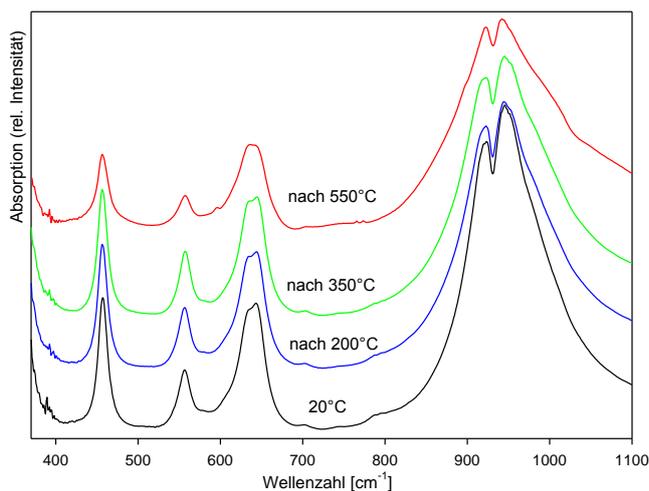
Erste Anzeichen von Reaktionsprodukten finden sich nach ca. 420°C in Form von geringen Mengen $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ als Hydrolyseprodukt. Daneben tritt ab ca. 550°C BO_2^- auf, welches infolge der beginnenden Gerüstzersetzung und der damit verbundenen O_2 -Verfügbarkeit als intra-cage-Oxidationsprodukt gebildet werden kann. Die Gerüstzersetzung führt dabei auch zur direkten Freisetzung des BH_4^- aus den Käfigen (u.a. gasförmig, bildet dabei auch die oben genannten Hydrolyseprodukte und sorgt für den 16%igen BH_4^- -Verlust nach 300°C), so dass nach 600°C ein BH_4^- Verlust von ~43% vorliegt.

5.3.2. TG/DTA (He)

Es wurden insgesamt drei Messungen in der TG/DTA bei Verwendung von Helium als Schutzgas durchgeführt. Dabei wurde die Probe auf 200°C, 350°C und 550°C geheizt und anschließend für die folgenden Untersuchungen wieder abgekühlt. Aufgrund der beobachteten Reaktivität der Probe mit dem Metall der Thermoelemente bei hohen Temperaturen wurde zum Schutz des Gerätes auf Messungen bei Temperaturen über 550°C verzichtet.

5.3.2.1. IR- Spektroskopie

In den folgenden Abbildungen 84, 85 und 86 sind die IR-Spektren der Produkte der TG/DTA-Untersuchungen dargestellt.



Tab. 34 Lage der ν_1, ν_2, ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	ν_3/cm^{-1}
25	556	634	643
200	556	633	644
350	556	633	644
550	556	633	644

Abb.84 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Gerüststruktur

Wie aus Abbildung 84 und Tabelle 34 zu ersehen ist, bleiben die Positionen der ν_1 - ν_3 -Gerüstschwingungen und damit auch die jeweiligen Gitterparameter im betrachteten Temperaturbereich mehr oder weniger konstant. Allerdings nimmt die Intensität der ν_3 -Bande

geringfügig ab, was dagegen auf eine leichte Expansion der Gerüstkäfige deutet. Zusätzlich zeigen die Reflexe nach 550°C eine Verbreiterung, was für eine beginnende Zersetzung der Gerüststruktur resp. für nun mit unterschiedlichen Templaten gefüllte Sodalithkäfige mit divergierenden Gitterparametern spricht. Die nach 550°C bei 595cm⁻¹ hinzukommende Schwingung lässt sich der ν_2 -Bande des BO_2^- -Monomers zuordnen.

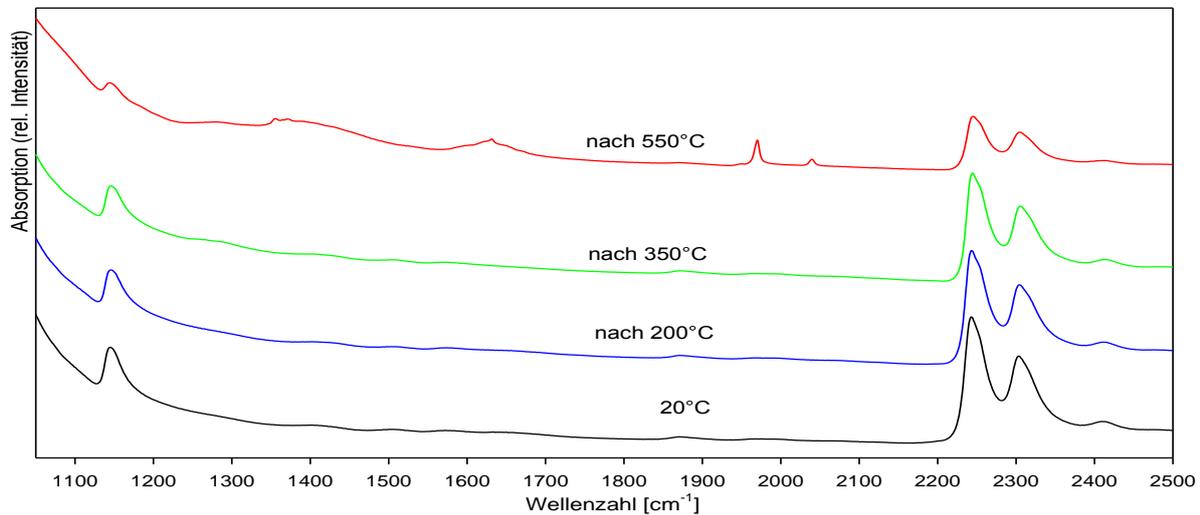


Abb. 85 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Template

Im Templatbereich in Abb.85 zeigen sich erst nach 350°C beginnende Änderungen im Spektrum, so kommt hier im Bereich 1250-1310cm⁻¹ eine leichte Schulter hinzu (wahrscheinlich $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$). Der BH_4^- -Gehalt der Proben nimmt dabei nur geringfügig ab (~5%). Erst nach 550°C sind ca. 51% der BH_4^- -Gruppe umgesetzt, es findet sich nun zusätzlich zu der bereits erwähnten Schulter ein weiteres breites Signal im Bereich 1330-1540cm⁻¹ mit einem Schwerpunkt bei ~1400cm⁻¹ und Feinstrukturen gekennzeichnet durch Banden bei 1356cm⁻¹ und 1371cm⁻¹. Diese liegen damit im Bereich von asymmetrischen $\text{B}(3)\text{O}$ -Streckschwingungen und zeigen Ähnlichkeit zu der bei Parsons beschriebenen α -Metaborsäure $(\text{HOBO})_3$ (ebenfalls starke Intensitäten im Bereich 1300-1400cm). Auch möglich wäre eine Einordnung zu $\text{BO}(\text{OH})_2^-$.

Hinzu kommen die für die monomerische BO_2^- -Gruppe typischen Banden bei 1970cm⁻¹ und 2040cm⁻¹, wobei die Position dieser Schwingungen im vorliegenden gallosilikatischen System im Vergleich zum alumosilikatischen nun leicht ($\Delta+10\text{cm}^{-1}$) verschoben vorliegen. Die Deformationsschwingungen des Wassers, welche nach 550°C bei 1580-1680cm⁻¹ verstärkt auftreten, zeigen eine Feinstruktur mit einem scharfen Peak bei 1634cm⁻¹. Als Ursache hierfür kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht, wahrscheinlich ist jedoch eine Rehydratisierung leerer Sodalithkäfige oder die Bildung einer hydrathaltigen Phase (intermediäre Phasen Cancrinit/Sodalith, Hydrosodalith). Auch ein H₂O-haltiges Zersetzungsprodukt der Reaktion ist möglich.

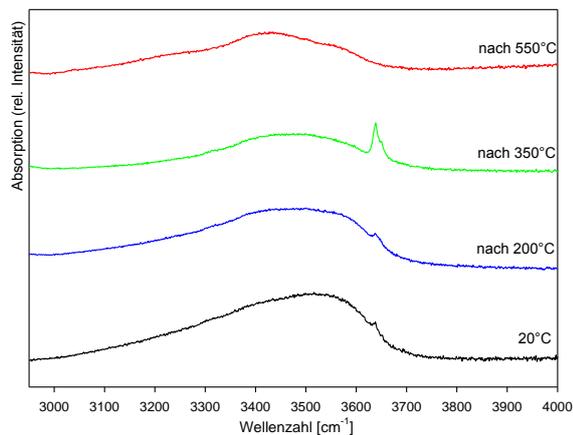


Abb.86 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der OH-Gruppen

Im Bereich der OH-Streckschwingungen (Abb.86) lassen sich drastische Veränderungen erkennen, so nimmt die Intensität der breiten Schulter des über Wasserstoffbrücken gebundenen Wassers bis nach 350°C ab, dagegen nimmt die Intensität der Bande der freien OH⁻-Gruppen bei 3640cm⁻¹ mit Schulter bei 3650cm⁻¹ bis nach 350°C klar zu. Nach 550°C sind keine freien OH-Gruppen mehr vorhanden, es liegen nur die breiten Schultern der gebundenen Wassermoleküle vor.

Es sind hier folgenden Reaktionen in den Sodalith-Käfigen zu vermuten :

Bis 200°C :

Bis auf eine geringfügige Abnahme des Wassergehaltes sind keine wesentlichen Veränderungen zur Ausgangsprobe erkennbar.

Bis 350°C :

Auch in dieser Gerüstmatrix ist die weitergehende Dehydratisierung der Probe zu erwarten. Allerdings sind die 6er-Ring-Poren in diesem System im Vergleich zum alumosilikatischen System deutlich kleiner, so dass eine Behinderung der Diffusionsvorgänge bei niedrigen Temperaturen zunächst angenommen werden kann (s. Kap.1.1.).

Es zeigt sich jedoch auch hier ein folgendes neugebildetes intra-cage-Reaktionsprodukt bis 350°C, da eine schwache Schulter bei 1250-1310cm⁻¹ einen Hinweis auf eine mögliche Hydrolyse von BH₄⁻-Anteilen der Probe liefert.

Produkt : vermutlich B(OH)₄⁻/BH₃OH⁻

Dabei ist wahrscheinlich, dass auch die Zunahme des Signals bei 3646/3650cm⁻¹ in Verbindung mit B(OH)₄⁻ gesehen werden kann. Allerdings könnte auch ein anderes Templat diese Absorptionsbanden verursachen, z.B. (H₃O₂)⁻. Der H₂O-Gehalt der Probe nimmt gemessen an den Schwingungen im Bereich 3100-3600cm⁻¹ weiter ab, so dass eine fortlaufende Dehydratisierung der Probe (z.B. von H₂O-haltigen Käfigen) zu vermuten ist.

Bis 550°C :

Bei höheren Temperaturen kann die direkte Oxidation von BH₄⁻ mit Sauerstoff erfolgen, wobei auch hier die Reaktion gehemmt sein und demzufolge später beginnen sollte. Der dafür benötigte Sauerstoff kann dabei sowohl aus dem Pressling, als auch aus einer Zersetzung des Gerüsts bereitgestellt werden. Wegen der kompletten Abnahme der scharfen OH⁻-Schwingungsbanden ist auch der vollständige Umsatz des zuvor vermuteten B(OH)₄⁻/BH₃OH⁻-Anteils anzunehmen. Dessen thermische Zersetzung führt dabei über das

Zwischenprodukt $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ (ev. Schulter $1220\text{-}1540\text{cm}^{-1}$) ebenfalls zur Bildung von BO_2^- . Der BH_4^- - Umsatz liegt nun insgesamt bei $\sim 51\%$.

Produkt : BO_2^- , ev. $\text{BO}(\text{OH})_2^-$

Daneben deuten die Banden bei $1220\text{-}1540\text{cm}^{-1}$ bereits auf die Bildung von Polyboraten wie Metaborsäure $(\text{HOB})_3$, welche aufgrund ihrer Größen und Sperrigkeit käfigextern zu erwarten sind, so dass hier auch von einer beginnenden Gerüstzersetzung als Sauerstofflieferant auszugehen ist. Dabei erfolgt die Bildung dieser Probenbestandteile aus den zuvor gebildeten Boraten.

Produkt : Polyborate, $(\text{HOB})_3$

Das Auftreten einer scharfen H_2O -Bande bei 1634cm^{-1} (entsprechend einer lokalisierten H_2O -Position im Käfig) lässt verschiedene Deutungen zu, aber ein Rehydratisierungsvorgang, z.B. von leeren Käfigen, die zuvor nur mit Wasser besetzt waren, ist hier wahrscheinlich. Auch möglich wäre die Bildung neuer Phasen. Nähere Erkenntnisse dazu sollte die röntgenographische Untersuchung liefern.

Das gallosilikatische Sodalithgerüst ist nach 550°C insgesamt deutlich angegriffen (Abnahme der Intensitäten im Fingerprint), es finden sich jedoch keine Spuren von Zersetzungsprodukten im IR-Spektrum, wobei eventuelle Überlagerungen nicht ausgeschlossen sind.

5.3.2.2. Röntgenanalyse (XRD)

In Abbildung 87 sind die am Bruker AXS D4 gemessenen Röntgenbeugungsspektren der jeweiligen Endprodukte der TG/DTA-Messungen dargestellt und in Tabelle 35 die daraus ermittelten Gitterparameter aufgeführt.

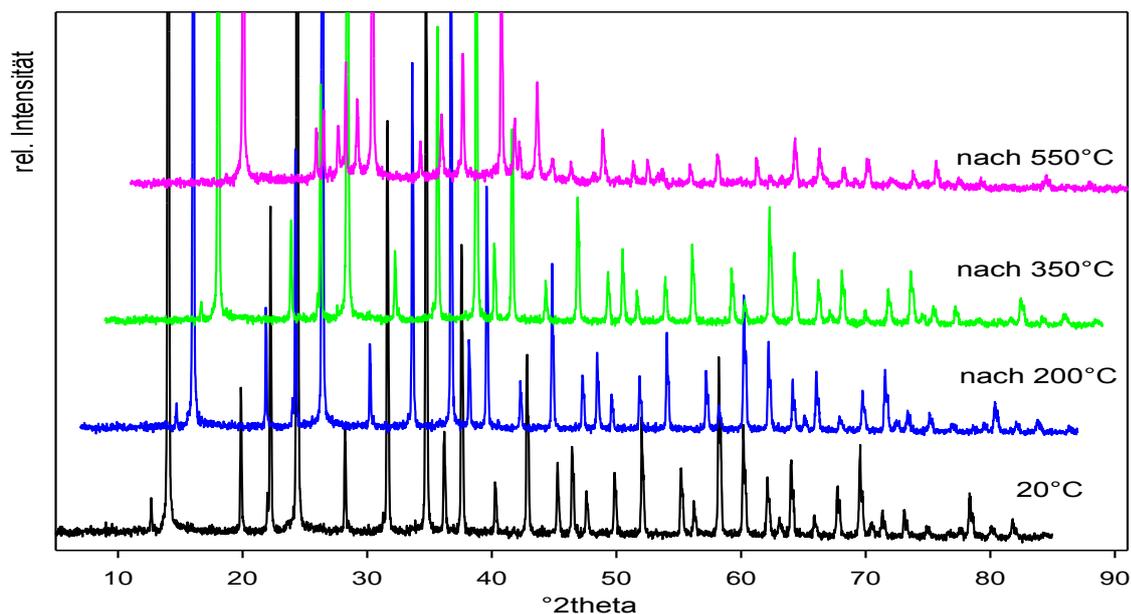


Abb. 87 Beugungsdiagramme der TG/DTA-Reaktionsprodukte (in He-Atmosphäre), ggf. $\pm 2^\circ$ theta verschoben

Allgemein lassen die abnehmenden Beugungsintensitäten auf eine Verschlechterung der Kristallinität schließen, hinzu kommt eine beginnende Phasenumwandlung nach der Behandlung bei 550°C. Tabelle 35 zeigt die für die Proben ermittelten Gitterparameter.

Tab.35 Gitterkonstanten der TG/DTA-Reaktionsprodukte (He-Atmosphäre)

	20°C	Nach 200°C	Nach 350°C	Nach 550°C
BH ₄ ⁻ - SOD :	8.9686(1) Å	8.9697(1) Å	8.95812(2) Å	8.9572(6) Å
bCS :	8.9578(2) Å	8.9604(2) Å	-	-
B(OH) ₄ ⁻ - SOD :	-	-	8.9464(3)Å	8.9453(5) Å

Nach der Behandlung bei 200°C zeigen die Gitterparameter der Ausgangsphasen eine leichte Zunahme. Im IR-Spektrum ist dabei lediglich eine geringe Abnahme des H₂O-Gehaltes zu erkennen, was zusammen der zunehmenden Gitterkonstante einem erwarteten Verhalten von Templatannteilen H₂O/CO₃²⁻ (nicht (H₃O₂)⁻) bei einer beginnenden Dehydratation entspricht (vgl. Kap. 4.2.). Bei dieser Temperatur ist eine Veränderung des Borat-Anteils noch nicht zu erwarten.

Nach 350°C nimmt der Gitterparameter des BH₄⁻-haltigen Sodaliths, wie schon aus den anderen Messungen bekannt, etwas ab, wobei der BH₄⁻-Gehalt im IR-Spektrum weitgehend konstant bleibt. Die zuvor beobachtete H₂O/(H₃O₂)⁻/CO₃²⁻-haltige Phase (bCS) ist nun nicht mehr nachzuweisen, wobei Überlagerungen nicht auszuschließen sind. Im IR-Spektrum treten als Veränderung neue scharfe Schwingungsbanden im OH-Absorptionsbereich auf, welche mit der Bildung von B(OH)₄⁻ oder auch anderen basischen Templaten in Verbindung gebracht werden müssen. Diese neue Phase sollte daher hier dem ebenfalls neu auftretenden Sodalith mit $a_0 = 8.9464(3) \text{ \AA}$ zugeordnet werden können. Im Vergleich mit dem alumosilikatischen System wäre für einen wahrscheinlichen B(OH)₄⁻-Sodalith hier eher eine über dem Wert des BH₄⁻-Sodaliths liegende Gitterkonstante zu erwarten, allerdings könnten Unterschiede der Wasserstoffbrücken-Bindungssysteme noch zum Tragen kommen. Ein rein basischer Sodalith mit (H₃O₂)⁻-Templaten hingegen sollte einen kleineren a_0 -Wert als z.B. ein Hydrosodalith besitzen (vgl. ICSD 65487: Na_{6,03}(Ga_{5,33}Si_{6,67}O₂₄)(OH)_{0,7}(H₂O)_{7,3} : 8.8475(1) Å), auch dies ist hier nicht der Fall, so dass keine genaue Eingrenzung des vorliegenden Templats anhand dieser vorliegenden Daten möglich ist. Auch Hinweise für einen dehydratisierten Hydrosodalith-Anteil lassen sich nicht finden, wobei hier durchaus eine Überlagerung von Reflexen möglich ist oder aber auch der betroffene Probenanteil unter der Nachweisgrenze liegen kann. Auch ein käfigfremdes Material ist nicht nachweisbar.

Nach 550°C können röntgenographisch ebenfalls nur zwei Sodalithphasen ermittelt werden. Neben einem nachwievor mit BH₄⁻ gefüllten Sodalith ($a_0 = 8.9572(6) \text{ \AA}$) entspricht der zweite hier ermittelte Wert ($a_0 = 8.9453(5) \text{ \AA}$) fast unverändert dem bereits nach 350°C vorliegenden Gitterparameter, obwohl das IR-Spektrum starke Veränderungen aufweist und insbesondere

keine OH⁻-Banden mehr vorliegen. Es stellt sich daher die Frage, ob auch durch ein anderes nun neu hinzukommendes Templat ein nahezu gleicher Gitterparameter erreicht werden kann. Aus der IR-Auswertung sind Polyborate (sollten käfigextern vorliegen), BO(OH)₂⁻ oder H₂O (rehydratisiert, lokalisierte Bande) als neue Templates möglich. Auch ein BO₂⁻-Templat ist nach 550°C spektroskopisch detektierbar, jedoch sollte auch hier der betreffende Käfig eigentlich eine größere Gitterkonstante aufweisen. Es ist daher wohl ein inhomogener BO₂⁻/BO(OH)₂⁻/H₂O – haltiger Sodalith zu vermuten.

Daneben ist zusätzlich ein Produkt der thermischen Zersetzung des Sodaliths im Beugungsdiagramm zu finden, welches vergleichend zum alumosilikatischen System und auch zu verschiedensten Literaturquellen als NaGaSiO₄ angenommen werden kann.

Aufgrund der vorliegenden Beobachtungen dort wird zunächst eine hexagonale Raumgruppe gewählt, in diesem Fall P6₃ wie z.B. in NaGaSiO₄-I -ICSD 411328 [145], im (Na_{0.7}K_{0.3})(GaSiO₄) -ICSD 66677 [217] (Besetzung der betreffenden Positionen hierbei mit 100% Na) oder im Nephelin NaAlSiO₄ (Austausch Al→Ga), wobei innerhalb der genannten Möglichkeiten aufgrund der Datenqualität kaum eine genaue Auswahl getroffen werden kann. Die adäquateste Verfeinerung in Abbildung 88 liefert hier einen Gitterparameter von a₀ = b₀ = 8.7009(8) Å / c₀ = 8.2270(6) Å bei einem R_{wp} von 14.009. Dabei werden alle Reflexe berücksichtigt, gleichwohl ist auch eine Verfeinerung als monokline Beryllonit-Typ NaGaSiO₄-Phase, wie bei Barbier et al. beschrieben [217], möglich und liefert a₀ = 8.689(2)Å, b₀ = 8.225(2)Å, c₀ = 15.125(3) Å bei einem R_{wp} = 11.612.

Alle beschriebenen Strukturen entsprechen als Tridymit-Derivative dem Nephelin.

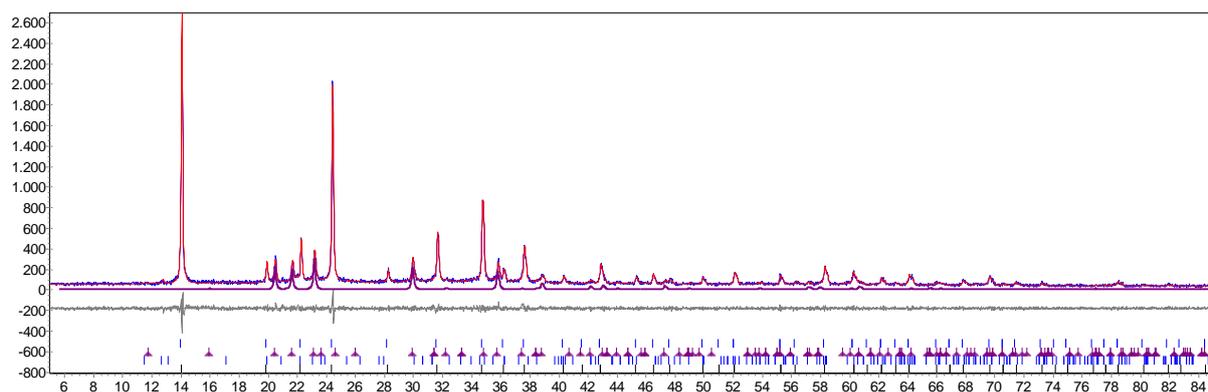
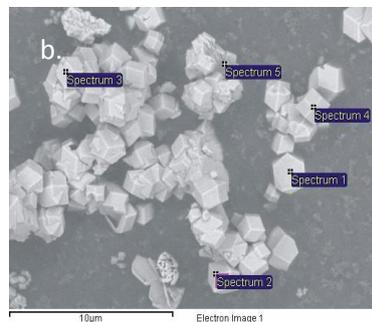
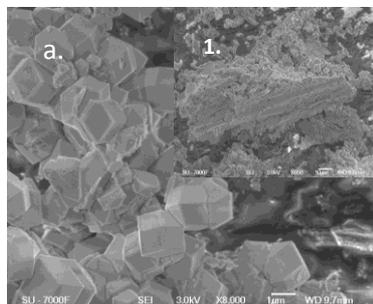


Abb.88 Röntgenbeugungsdiagramm der Probe nach 550°C (oben), Positionen der verfeinerten hexagonalen Phase (Na_{0.7} K_{0.3})(GaSiO₄) darunter, Differenzkurve (grau) und Peakpositionen (Striche unten)

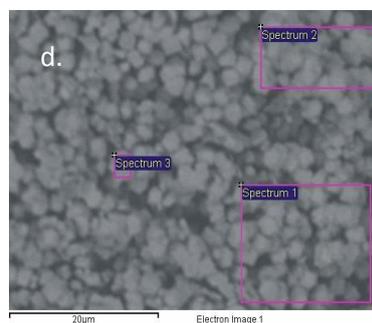
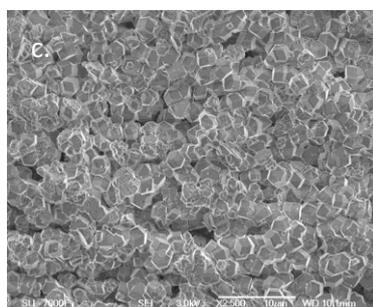
Aufgrund der grauen Verfärbung der Probe nach 550°C ist eine farbgebende weitere Phase (z.B. metallisches Gallium, an Luftfeuchte grau angelauten) zu vermuten, diese ist jedoch röntgenographisch nur als amorphe Phase im Spektrum zu vermuten. Nach einer bei 1000°C durchgeführten TG/DTA-Behandlung ist Gallium allerdings in metallischer Form im Tiegel zu finden (s. nächstes Kapitel).

5.3.2.3. REM/EDX

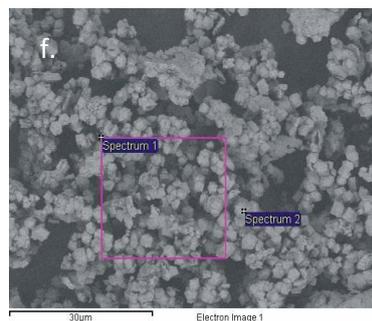
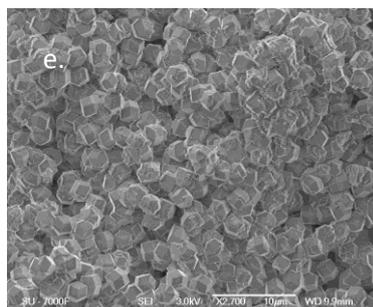
Die folgenden Abbildungen 89-91 zeigen REM-Aufnahmen der in der TG behandelten Probe und in den Tabellen daneben die zugehörigen EDX-Analysen.



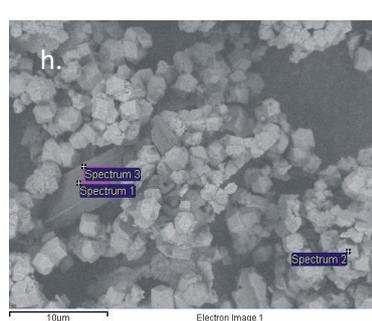
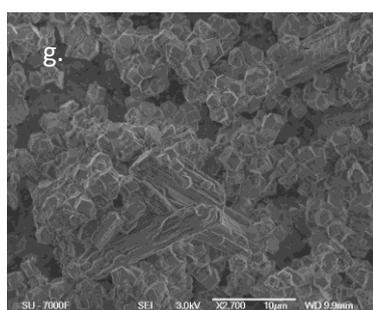
Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	16.99	54.13	2.36	12.53	13.98
Spec. 2	Yes	19.52	54.07	5.01	9.80	11.61
Spec. 3	Yes	19.52	54.07	5.01	9.80	11.61
Spec. 4	Yes	7.91	61.37	3.64	12.29	14.79
Spec. 5	Yes	6.19	54.98	9.27	15.74	13.82
Mean		12.60	56.68	4.35	12.42	13.96
Standard deviation		5.71	3.27	3.06	2.14	1.49



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	43.86	34.23	8.37	6.76	6.78
Spec. 2	Yes	43.86	34.23	8.37	6.76	6.78
Spec. 3	Yes	40.46	38.14	5.32	8.28	7.80
Mean		40.82	37.01	6.98	7.36	7.83
Standard deviation		2.87	2.43	1.54	0.81	1.06



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	40.69	31.41	11.03	8.46	8.42
Spec. 2	Yes	36.05	42.08	1.81	10.39	9.68
Mean		38.37	36.74	6.42	9.42	9.05
Standard deviation		3.29	7.55	6.52	1.36	0.89



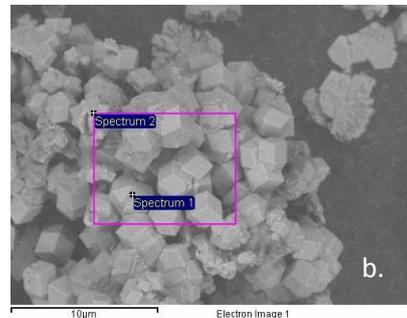
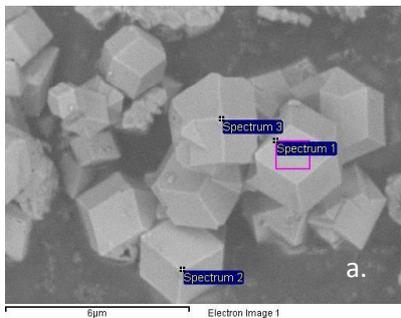
Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	32.88	52.46	8.93	4.72	1.01
Spec. 2	No	40.87	40.70	-0.54	8.94	10.02
Spec. 3	Yes	41.21	46.63	7.72	2.49	1.95
Mean		37.05	49.54	8.32	3.61	1.48
Standard deviation		5.89	4.13	0.85	1.57	0.66

Abb.89 REM-Aufnahmen der TG/DTA-Produkte : a.+b. : 20°C, c.+d. : nach 200°C, e.+f. : nach 350°C, g.+h. nach 550°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, In st.* : in statistics for standard deviation

Beginnend mit ca. 2µm großen, idiomorphen Individuen neben Zwillingen, Verwachsungen (auch durch heterogene Keimbildung und weiteres Kristallwachstum) und wenigen Resten (noch) nicht vollständig ausgebildeter Kristallite, verändert sich das Bild nach 200°C kaum. Die durchschnittliche Kristallitgröße liegt noch immer bei 2µm und auch die elementare Zusammensetzung bleibt gleich. Nach 350°C sind die Kristallite i.A. etwas größer (2-2.5µm)

und die Tendenz der Trennung in eine silikareiche und eine galliumreiche Fraktion nimmt zu. Daneben zeigen sich erste Zersetzungserscheinungen anhand von Löchern in einzelnen Kristallflächen.

Nach 550°C sind in Abb. 89 g. und h. blockartige, ca. 20 x 4 x 4µm große Kristalle zu beobachten, welche nach EDX-Analyse hauptsächlich aus den Elementen Natrium, Bor und Sauerstoff aufgebaut sind und somit den nadeligen Kristallen der Zersetzungsprodukte der alumosilikatischen Proben gleichen. Röntgenographisch sind jedoch keine Spuren dieser Verbindung zu finden (röntgenamorph). Die verbleibenden Sodalithe unterteilen sich in eine eher galliumreiche Fraktion mit zumeist idiomorphen Kristallen von 3µm Größe (Abb.90a.) und eine eher silikatreiche Fraktion mit ca. 2.5 µm Größe (Abb.90b.), welche z.T. zu stark porösen Resten zersetzt sind (Abb.89h.). Daneben lässt sich in den Röntgenaufnahmen noch eine NaGaSiO₄-Phase nachweisen, welche aber in den REM-Aufnahmen nicht zu unterscheiden ist.



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	36.47	44.65	4.66	6.81	7.41
Spec. 2	Yes	36.12	44.94	4.26	5.51	9.17
Spec. 3	Yes	32.51	43.19	5.26	8.51	10.52
Mean		35.03	44.26	4.73	6.94	9.04
Standard deviation		2.19	0.94	0.50	1.50	1.56

Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	33.29	37.97	1.54	17.65	9.56
Spec. 2	Yes	35.92	34.93	7.86	12.67	8.62
Mean		34.60	36.45	4.70	15.16	9.09
Standard deviation		1.86	2.15	4.47	3.52	0.66

Abb. 90 REM-Aufnahmen der der TG/DTA-Produkte nach 550°, In st.* : in statistics for standard deviation

Nach dem Tempern auf 1000°C in der TG/DTA kann metallisches Gallium im Tiegel nachgewiesen werden (Abb.91c), welches aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes schnell in feinen Tropfen vorliegt. Daneben sind in den Abbildungen 91a. und b. die Reste des zerstörten Korundtiegels als helle Bestandteile auszumachen.

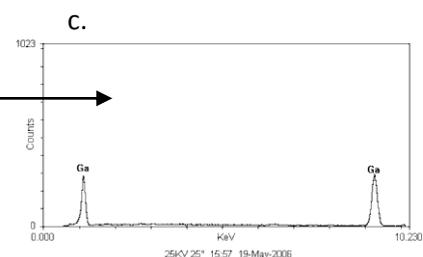
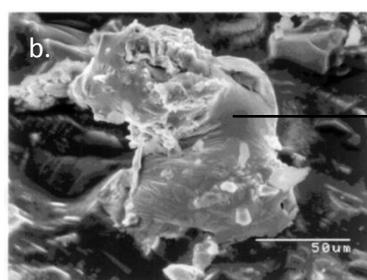


Abb. 91 REM-Aufnahmen/EDX-Analyse der der TG/DTA-Produkte (in He-Atmosphäre) nach 1000°C

5.3.2.4 TG/DTA

Abbildung 92 zeigt die TG/DTA-Messung der gallosilikatischen Probe an Schutzgas bis 550°C, wobei aufgrund der beobachteten Reaktivität der Probe zum Schutz des Gerätes auf Messungen bei Temperaturen über 550°C verzichtet wurde.

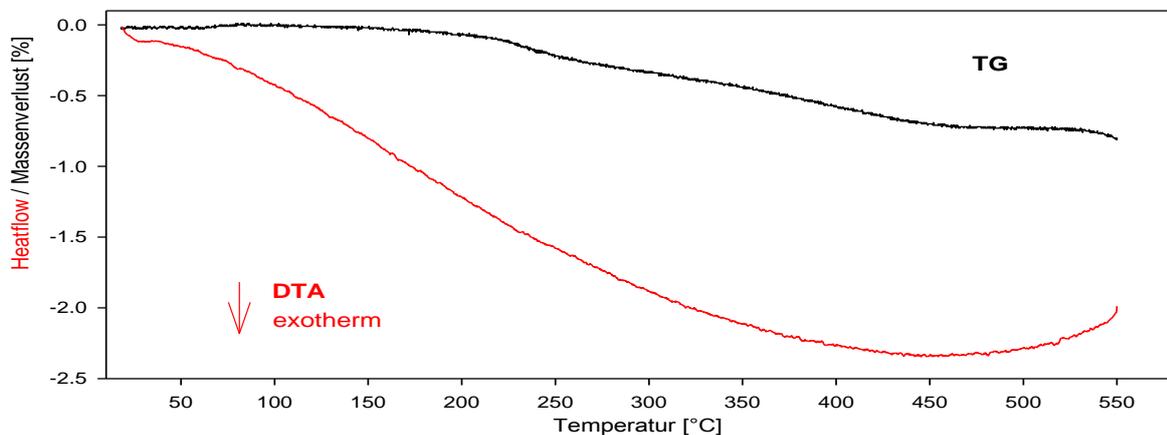


Abb.92 TG/DTA-Analyse der gallosilikatischen Probe in He-Atmosphäre bis 550°C

Das DTA-Signal zeigt keine signifikanten Effekte an, so dass im betrachteten Temperaturintervall von einem weitestgehend stabilen Sodalithgerüst auszugehen ist. Leichte Anteile einer nephelinartigen Phase sind jedoch bei 550°C bereits entstanden, worauf ev. der leichte Anstieg der Kurve ab ca. 480°C zurückgeführt werden kann. Die Abgabe von Wasserstoff-/Wasser aus den Templaten erfolgt zuvor in einem breiten Temperaturintervall und ist nicht durch ein diskretes DTA-Signal gekennzeichnet.

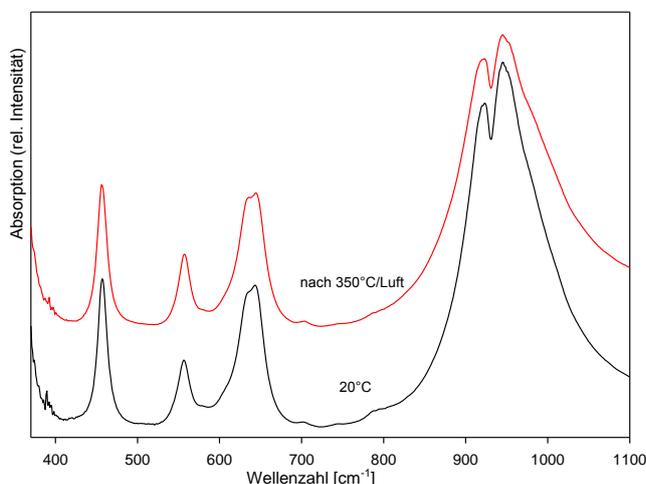
Anhand der TG kann ein Massenverlust von insgesamt -0.81% beginnend bei ca. 190°C beobachtet werden. Dabei beträgt der BH_4^- -Verlust der Probe bis hierher 56% entsprechend einer möglichen Wasserstoff-Abgabe von 0.483 Gew.% bei einem reinen BH_4^- -Sodalith. Mindestens eine weitere flüchtige Verbindung (wahrscheinlich H_2O) sollte daher hier berücksichtigt werden. Der relativ geringe zusätzliche Massenverlust spricht dabei für eine recht geringe Füllung der Käfige mit dies ermöglichenden $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2)^-/\text{CO}_3^{2-}$ - oder anderen Templaten wie $\text{B}(\text{OH})_4^-$, wobei auch hier ein noch nicht vollständiger Umsatz vorliegen kann. Die Identität der weiteren Käfigfüllung(en) und deren genaue chemische Umsetzungen können nicht explizit geklärt werden, es sind daher nur grobe Abschätzungen möglich, jedoch scheint ein Füllungsverhältnis $\text{BH}_4^- / \text{H}_2\text{O} - (\text{H}_3\text{O}_2)^- - \text{CO}_3^{2-}$ - Borate vergleichbar der aus Kaolin synthetisierten Probe vorzuliegen (hier z.B. ca. 85 : 15).

5.3.3. TG/DTA (Luft)

In der TG/DTA wurde eine Messung bei 350°C unter Verwendung von trockener synthetischer Luft als Durchstromgas durchgeführt und die Probe anschließend abgekühlt. Dabei wird aufgrund der hier erwarteten, noch stärkeren Reaktivität der Probe bei Anwesenheit großer Sauerstoffmengen auf Messungen mit Temperaturen über 350°C verzichtet.

5.3.3.1. IR- Spektroskopie

Die folgenden Darstellungen 93-95 zeigen die Ergebnisse der IR-Untersuchungen der Proben nach der Temperung an synthetischer Luft in der TG/DTA bei 350°C.



Tab. 36 Lage der ν_1 , ν_2 , ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	556	634	643
350	557	635	645

Abb. 93 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Gerüststruktur

Aus Abbildung 93 und Tabelle 36 lassen sich nur geringfügige Unterschiede zwischen der behandelten und der unbehandelten Probe feststellen, so nimmt die Position der Gerüstschwingungen leicht zu (Abnahme der Gitterkonstanten), wobei die Intensität der ν_3 -Schwingung konstant bleibt.

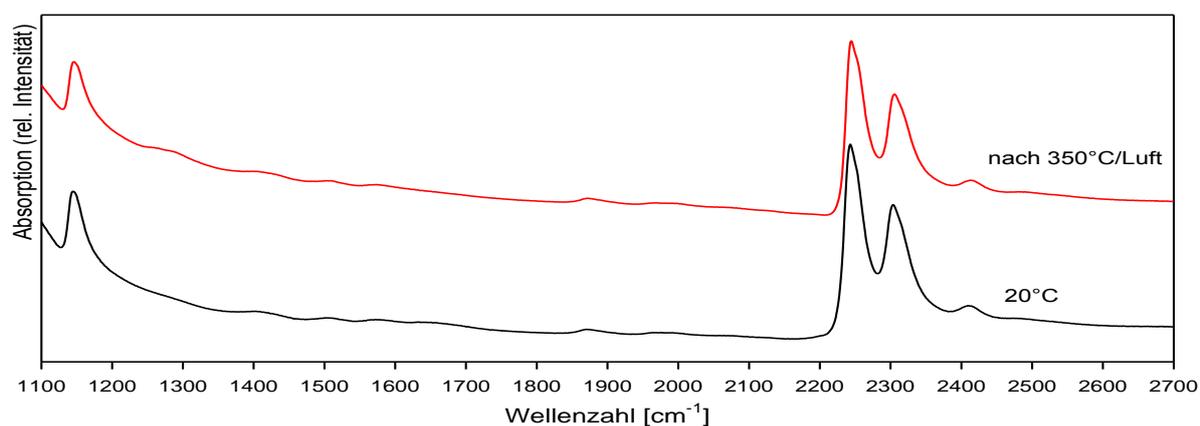
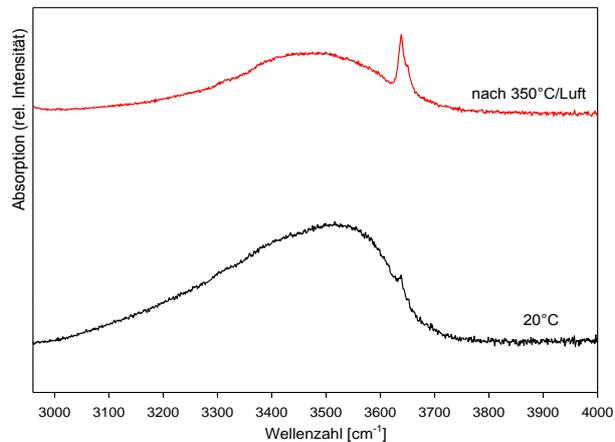


Abb. 94 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Template

Auch im Schwingungsbereich der Template in Abb. 94 sind nur wenige Veränderungen zu erkennen, so kann eine Abnahme des BH_4^- -Gehaltes um ca. 10% beobachtet werden. Gleichzeitig tritt eine leichte Schulter bei $\sim 1290\text{cm}^{-1}$ verstärkt auf.



Größere Veränderungen finden sich hingegen im OH-Absorptionsbereich, wo nach 350°C eine deutliche Intensitätszunahme der OH-Schwingungen bei $3640\text{cm}^{-1}/3650\text{cm}^{-1}$, einhergehend mit einer deutlichen Abnahme der breiten Bande der über H-Brücken gebundenen OH-Gruppen auftritt.

Abb.95 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte (an Luft), Bereich der Banden der OH-Gruppen

Die hier zu verfolgenden Veränderungen entsprechen den Reaktionen in der TG/DTA unter Schutzgas bis nach 350°C , so dass der dort vorgeschlagene Reaktionsmechanismus auch hier Anwendung findet. Dabei ist von einer Reaktion mit Wasser auszugehen, wofür auch die Abnahme des Wassergehaltes ($3000\text{-}3600\text{cm}^{-1}$) in der Probe spricht. Auch hier zeigt sich ein neugebildetes intra-cage-Reaktionsprodukt anhand einer schwachen Schulter bei $\sim 1290\text{cm}^{-1}$ und der Intensitätszunahme der scharfen OH-Schwingung bei $3640\text{cm}^{-1}/3650\text{cm}^{-1}$, was u.a. für eine mögliche Einordnung als $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ spricht.

Produkt : vermutlich $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$

Zur Ermöglichung einer direkten Reaktion des BH_4^- mit Sauerstoff werden die benötigten Temperaturen noch nicht erreicht.

5.3.3.2. Röntgenanalyse (XRD)

In Abbildung 96 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der unbehandelten und der bei 350°C in der TG/DTA an synthetischer Luft behandelten Probe dargestellt. Die abnehmende Intensität der Reflexe spricht hier für eine Verschlechterung der Kristallinität.

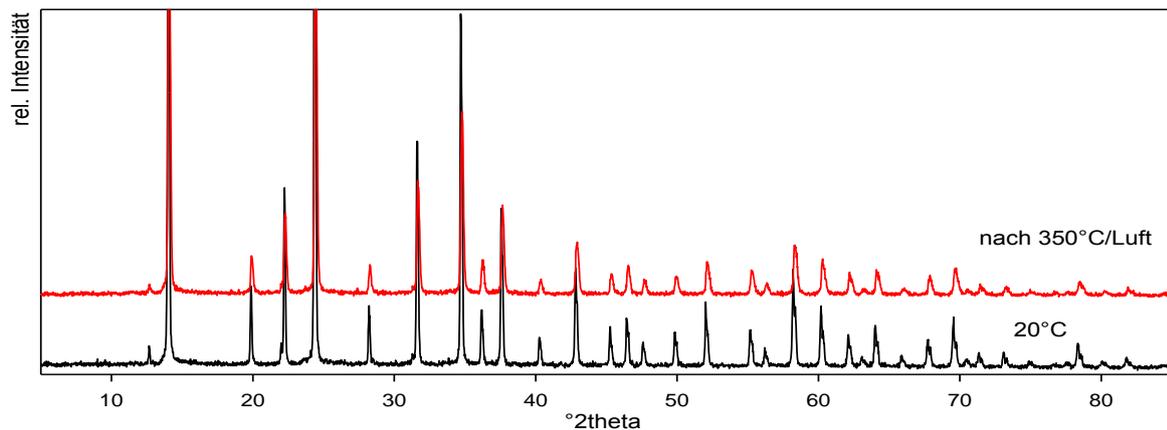


Abb. 96 Beugungsdiagramme der TG/DTA-Produkte (Versuche an synthetischer Luft)

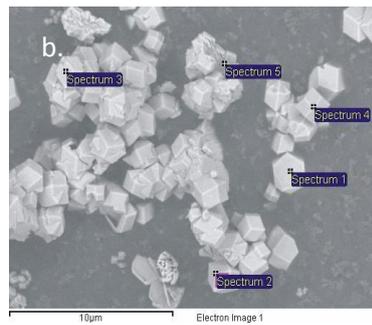
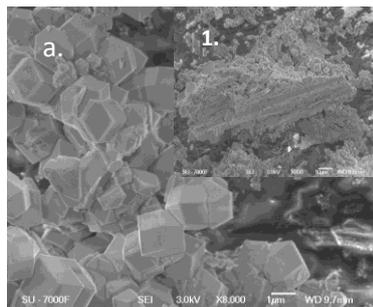
Die Gitterparameter in Tabelle 37 verhalten sich ganz ähnlich wie im Falle der an Schutzgas behandelten Probe. So liegt nach 350°C ein BH_4^- -Sodalith mit $a_0 = 8.9600(2) \text{ \AA}$ vor, für den aus der IR-Auswertung bekannt ist, dass nur ca. 10% der BH_4^- -Füllung umgesetzt wurden. Auch hier ist der zuvor beobachtete $(\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2)^-/\text{CO}_3^{2-}$ -haltige Sodalithanteil nicht mehr nachzuweisen (ev. überlagert), dafür kommt ein weiteres Templat hinzu (wahrscheinlich $\text{B}(\text{OH})_4^-$), welchem hier wieder ein neu hinzukommender Gitterparameter von $8.9451(5) \text{ \AA}$ zugeordnet werden kann. Auch hier stellen sich die schon bekannten Fragen zur genauen Identität der vorliegenden käfigfüllenden Spezies anhand der Größenverhältnisse der templathaltigen Käfige im Vergleich zum Hydrosodalith. Es treten weiter keine Anzeichen für andere Zersetzungsprodukte im Spektrum auf.

Tab.37 Gitterkonstanten der TG/DTA-Reaktionsprodukte (Versuche an synthetischer Luft)

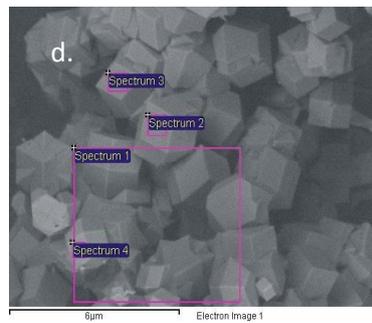
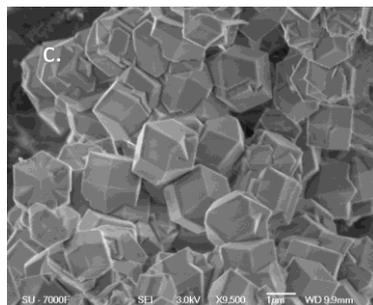
	20°C	Nach 350°C
BH_4^- - SOD :	8.9686(1) Å	8.9600(2) Å
bCS :	8.9578(2) Å	-
$\text{B}(\text{OH})_4^-$ - SOD :	-	8.9451(5) Å

5.3.4.3. REM/EDX

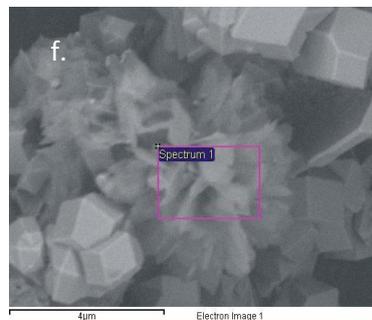
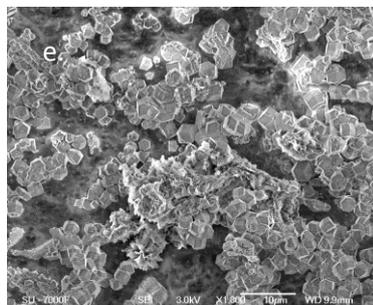
Die folgenden REM-Aufnahmen in Abbildung 97 zeigen neben der Ausgangsprobe die bei 350°C an trockener synthetischer Luft behandelte Probe und die zugehörigen EDX-Analysen in den anschließenden Tabellen.



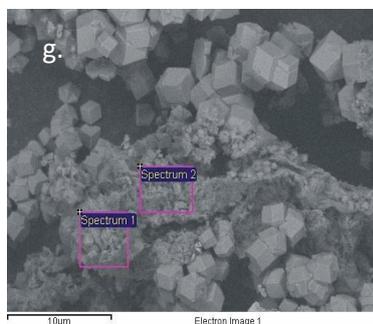
Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	16.99	54.13	2.36	12.53	13.98
Spec. 2	Yes	19.52	54.07	5.01	9.80	11.61
Spec. 3	Yes	19.52	54.07	5.01	9.80	11.61
Spec. 4	Yes	7.91	61.37	3.64	12.29	14.79
Spec. 5	Yes	6.19	54.98	9.27	15.74	13.82
Mean		12.60	56.68	4.35	12.42	13.96
Standard deviation		5.71	3.27	3.06	2.14	1.49



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	16.87	42.94	14.36	15.41	10.41
Spec. 2	Yes	39.77	33.98	6.16	12.66	7.43
Spec. 3	Yes	36.29	43.09	2.32	9.04	9.25
Spec. 4	Yes	29.36	48.60	5.31	7.09	9.65
Mean		30.57	42.15	7.04	11.05	9.18
Standard deviation		10.11	6.05	5.15	3.71	1.27



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	25.81	52.86	2.52	17.06	1.75
Mean		25.81	52.86	2.52	17.06	1.75



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	No	152.84	-45.13	-1.25	-0.02	-6.45
Spec. 2	Yes	34.87	65.08	0.01	0.04	0.00
Mean		34.87	65.08	0.01	0.04	0.00

Abb.97 REM-Aufnahmen der TG/DTA-Produkte an synthetischer Luft, a.+b. 20°C, c.-g. nach 350°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, In st.* : in statistics for standard deviation

Nach der Temperaturbehandlung sind zwar röntgenographisch keine neuen Phasen zu beobachten, die EDX-Analyse ergibt jedoch deutlich ein mehrphasiges Bild. Die weiterhin vorhandenen, hauptsächlich mit BH_4^- - und wahrscheinlich $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Templaten gefüllten Sodalithe sind nun etwas größer ($\sim 3\mu\text{m}$) und zeigen eine klare Aufteilung in eine eher silikareiche (Abb.97 d-1,2) und eine eher galliumreiche (Abb.97 d-3,4) Fraktion, wobei die erwartete rhombendodekaedrische Form hier starken realstrukturellen Verformungen unterliegt. Daneben finden sich feinschuppige Massen (Schichtstruktur mit $<0.01\mu\text{m}$ Dicke) und z.T. einzelne Ausblühungen einer Na-Si-B-O-Phase (Abb.97 f-1), welche die Sodalithkristalle umgeben und wohl direkt aus diesen hervorgehen. Auch poröse, verzifelte

Mengen einer B-O-Phase (Abb. 97 g-2, wahrscheinlich noch natriumhaltig, u.U. ist dieses aber im Elektronenstrahl hier zu mobil für einen Nachweis) sind vorhanden. Auffällig ist das Fehlen einer weiteren zu erwartenden, an Gallium angereicherten Phase.

5.3.4.4. TG/DTA

Abbildung 98 zeigt die TG/DTA-Messung der gallosilikatischen Probe an trockener synthetischer Luft bis 350°C.

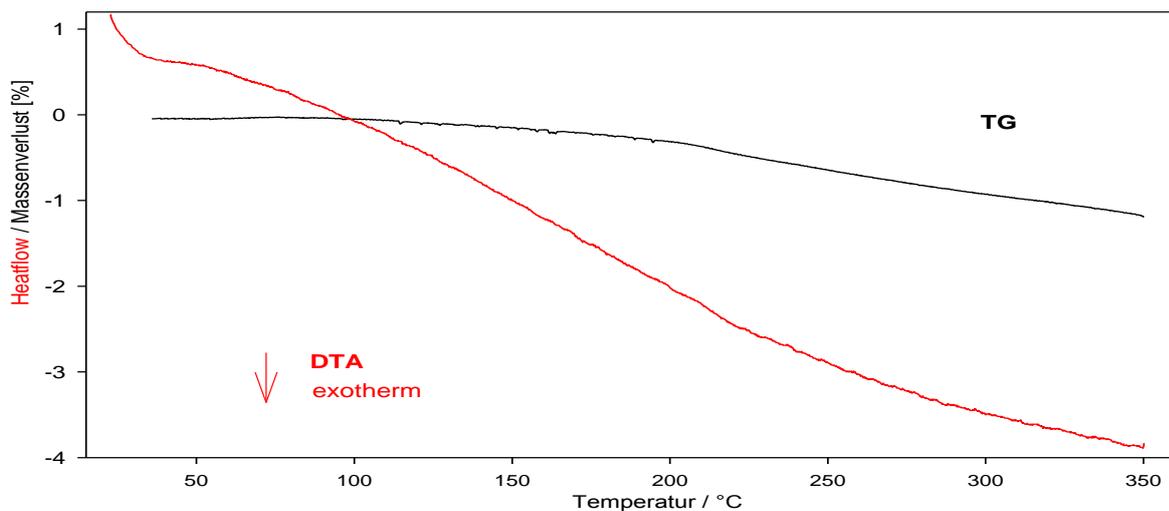


Abb.98 TG/DTA-Analyse der gallosilikatischen Probe in synthetischer Luft bis 350°C

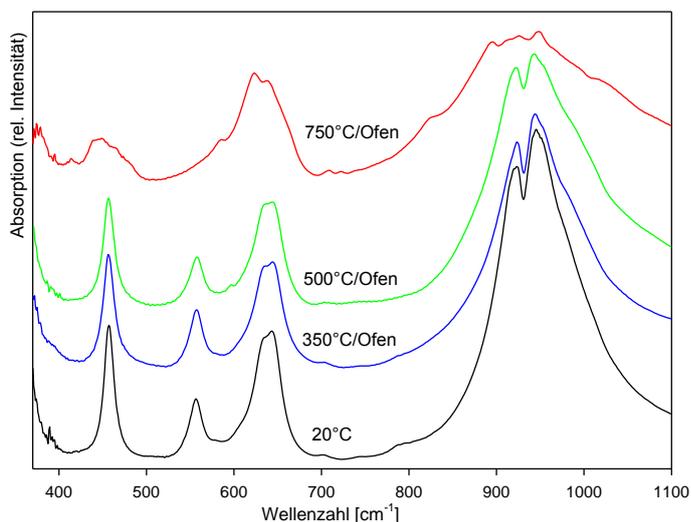
Aus dem DTA-Signal lassen sich bis zur betrachteten Temperatur von lediglich 350°C keinerlei signifikante Effekte erkennen. Das Sodalithgerüst bleibt weitgehend stabil. Die nur in den REM-Aufnahmen/EDX-Analysen zu findenden Phasenumwandlungen sind wohl wegen geringer Umsatzraten hier und auch in der Röntgenanalyse nicht nachzuverfolgen. Insgesamt ist ein Massenverlust von 1.14 Gew.% beginnend ab ca. 150°C zu beobachten, wobei ein großer Anteil auf die Freisetzung von Wasser entfällt (vgl. IR-Spektrum). Der Wert liegt jedoch deutlich über dem Wert der Messung in He-Atmosphäre (0.81 Gew.% nach 550°C), was letztlich nur durch die Bildung und Freisetzung einer neuen gasförmigen Spezies oder Verdampfen eines neugebildeten Probenanteils, ev. im Verlauf der oben genannten Phasenumwandlungen möglich ist.

5.3.5. Tempern der Probe im Ofen

Die Probe wird im Muffelofen unter soweit offenen Bedingungen mit einer Heizrate von 4K/min auf 350°C, 500°C, 750°C und 1000°C getempert und wieder abgekühlt. Die Untersuchung der daraus gewonnenen Produkte ist in diesem Kapitel zu finden.

5.3.5.1. IR-Spektroskopie

Die folgenden Darstellungen 99-101 zeigen die IR-Daten der im Ofen unter offenen Bedingungen bei 350°C, 500°C und 750°C getemperten und anschließend abgekühlten Proben. Nach einer Temperung bei 1000°C konnte keine Probe mehr im Tiegel beobachtet werden.



Tab.38 Lage der ν_1, ν_2, ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	556	634	643
200	557	635	644
500	558	635	645
750	-	-	-

Abb. 99 IR-Spektren der im Ofen getemperten Proben, Bereich der Banden der Gerüststruktur

Aus Abbildung 99 und Tabelle 38 ist aufgrund der minimalen Verschiebung der Positionen der Gerüstschwingungen zu höheren Wellenzahlen auf eine leichte Abnahme der Sodalith-Gitterparameter zu schließen. Gleichzeitig deuten die abnehmende Gesamtintensität und eine Verbreiterung der Banden auf eine Abnahme der Kristallinität und beginnende Zersetzung der Struktur. Die nach 500°C auftretende Bande bei 596cm^{-1} kann wiederum der ν_2 -Schwingung des BO_2^- -Monomers zugeschrieben werden.

Nach 750°C sind keine Sodalith-Gerüstschwingungen mehr zu erkennen, es kann von einer Zersetzung der Struktur ausgegangen werden. Hier werden stattdessen die in Tabelle 39 angegebenen Banden beobachtet.

Tab.39 IR-Banden der im bei 750°C im Ofen getemperten Probe

414,w	439,m,sh	450,m	464,sh	480,sh	585m,sh	624,s	638,s	709,w	723,w
825,m,sh	894,vs	915,vs	927,vs	949,max	1013,sh				

Angaben in $[\text{cm}^{-1}]$, w: weak, m: middle, sh: shoulder, s:strong, vs:very strong, max: stärkste Intensität

Das Spektrum ähnelt dabei dem bereits in [145] beschriebenen Zersetzungsprodukt eines gallosilikatischen Sodalith NaGaSiO_4 -I. Auch lassen sich Ähnlichkeiten der Intensitätsverteilung mit den bei [68] beschriebenen IR-Spektren der aluminosilikatischen Zersetzungsprodukte Nephelin und Tief-Carnegieit erkennen. Die Zunahme der Anzahl der Banden im Bereich der asymmetrischen Tetraederschwingungen deuten auf eine Erniedrigung der Gittersymmetrie als Folge des nun zu vermutenden hexagonalen Systems (Tridymit-Typ- Nephelin) hin.

Für das schwache Doublett bei $709\text{cm}^{-1}/723\text{cm}^{-1}$ und die starke Intensität der Bande bei 894cm^{-1} werden Metaborate vermutet, da in diesem Bereich nichtebene $\text{B}(3)\text{O}$ -Deformationsschwingungen und symmetrische $\text{B}(3)\text{O}$ -Streckschwingungen zu finden sind.

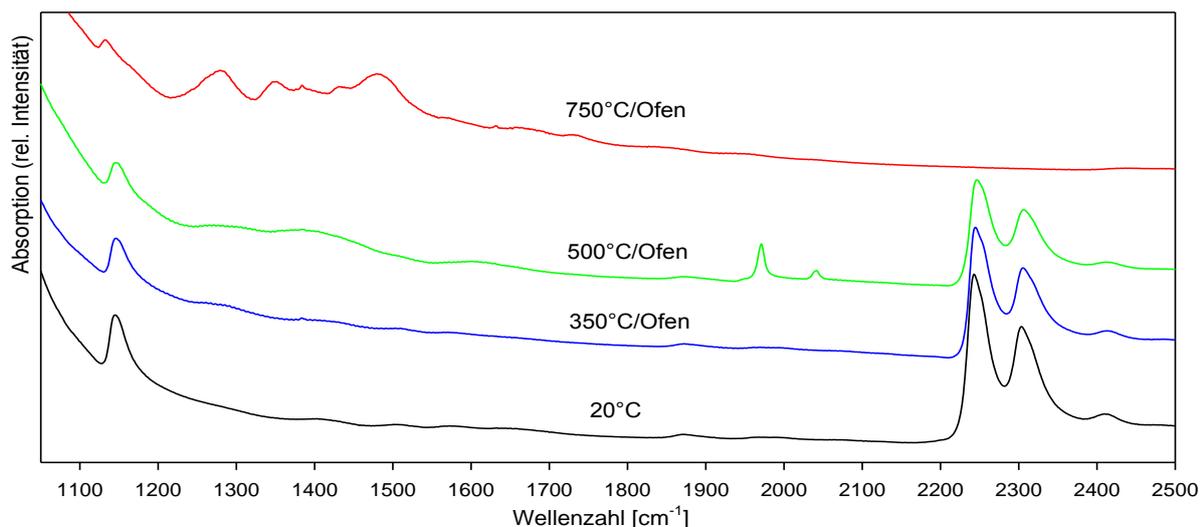


Abb.100 IR-Spektren der im Ofen getemperten Probe, Bereich der Banden der Template

Im Templatbereich in Abbildung 100 zeigt sich nach 350°C wiederum eine leichte Schulter bei $1250\text{-}1330\text{cm}^{-1}$ bei einer gleichzeitigen Abnahme des BH_4^- -Gehaltes um ca. 16%, so dass wiederum $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ als Zwischenprodukt angenommen werden kann (s. Abb. 101). Nach 500°C hat die Intensität der BH_4^- -Bande um etwa 36% abgenommen, hier treten nun die Absorptionsbanden des BO_2^- -Monomers bei 1972cm^{-1} und 2042cm^{-1} neu auf. Daneben ist ebenfalls bei $1340\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ ein neues breites Signal im Bereich der Boratschwingungen zu beobachten, welches in dieser Form keine Identifizierung zulässt (Polyborate und/oder $\text{BO}(\text{OH})_2^-$). Die schon zuvor beobachtete Schulter bei $1250\text{-}1330\text{cm}^{-1}$ bleibt erhalten, wobei sich die Intensitätsschwerpunkte verlagern. Hinzu kommt ein schwaches Signal der H_2O -Deformationsschwingungen bei $\sim 1605\text{cm}^{-1}$ als Folge einer Rehydratisierung der Probe.

Nach 750°C finden sich zahlreiche z.T. gut separierte Banden im Bereich der B-O-Schwingungen. So liegen hier Maxima bei 1280cm⁻¹ (ebene B-OH-Schwingung), 1350cm⁻¹, 1384cm⁻¹, 1431cm⁻¹ und 1482cm⁻¹ (asymmetrische B(3)O-Streckschwingung) vor. Die geringfügig vorhandenen Absorptionsbanden des molekularen Wassers verschieben sich zu höheren Wellenzahlen bei 1633cm⁻¹ und 1665cm⁻¹. Dazu sind Schultern bei 1573cm⁻¹ und 1734cm⁻¹ zu erkennen, welche z.B. durch B···H···B -Brücken zu erklären sind [153].

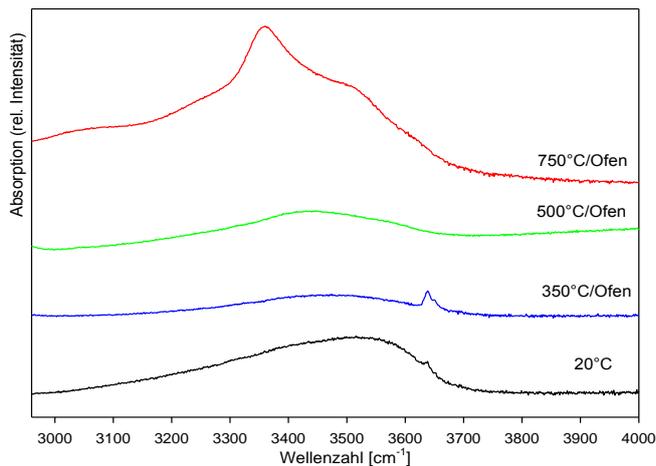


Abb. 101 IR-Spektren der im Ofen getemperten Probe, Bereich der Banden der OH-Gruppen

Im Absorptionsbereich der OH-Streckschwingungen in Abb.101 zeigen sich wiederum die deutlichsten Veränderungen. So verliert das Signal der gebundenen OH-Gruppen nach 350°C klar an Intensität, während die Banden der freien OH-Gruppen mit Signalen bei 3637cm⁻¹ und 3650cm⁻¹ verstärkt hervortreten. Letztere verschwinden nach dem Tempern auf 500°C komplett. Dafür liegt nun wieder

wieder ein Signal für gebundenes OH-Gruppen mit einem Maximum bei 3430cm⁻¹ und einer Schulter bei 3570cm⁻¹ vor. Nach 750°C verschiebt sich dieses Maximum auf 3360cm⁻¹ mit weiteren lokalen Maxima bei 3500cm⁻¹, 3250cm⁻¹ und 3050cm⁻¹.

Beim Tempern unter offenen Bedingungen sind also folgende Reaktionen vorzufinden :

Bis 350°C :

Eine Reaktion mit Wasser (sowohl aus der Probe selbst als auch aus der Luftfeuchte) ist wieder der zu erwartende erste Reaktionsschritt, so dass auch hier die Bildung von Hydrolyseprodukten wahrscheinlich ist. Dem entspricht die schon in anderen Messungen auftretende Schulter bei 1250-1330cm⁻¹ in Kombination mit der verstärkt hinzukommenden OH⁻-Bande bei 3637cm⁻¹ und 3650cm⁻¹. Der BH₄⁻-Umsatz liegt hier bei ca. 16%.

Produkt : wahrscheinlich B(OH)₄⁻/BH₃OH⁻

Bis 500°C :

Die direkte Oxidation von BH₄⁻ kann bei höheren Temperaturen erfolgen. Der benötigte Sauerstoff kann dabei in diesem Fall aus der Umgebungsluft bereitgestellt werden, aber auch intern aus einer Zersetzung des Gerüsts. Es entsteht auf direktem Weg BO₂⁻ (Banden bei 1972cm⁻¹ und 2042cm⁻¹).

Produkt : BO₂⁻

Der vollständige Umsatz des zuvor vermuteten $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -Anteils ist aufgrund der kompletten Abnahme der scharfen OH-Schwingungsbanden anzunehmen. Die thermische Zersetzung führt dabei über das Zwischenprodukt BO(OH)_2^- (Schulter) ebenfalls zur Bildung von BO_2^- resp. Polyboraten. Die Banden bei $1250\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ deuten hier bereits auf die Bildung von Polyboraten hin. Diese sind dabei nicht mehr in den Käfigen zu erwarten, so dass von einer beginnenden Gerüstzerersetzung auszugehen ist (Abnahme der Intensitäten im Fingerprint), welche somit als Sauerstofflieferant auch die weitere Bildung von BO_2^- ermöglicht.

Produkt : Polyborate

5.3.5.2. Röntgenanalyse (XRD)

Die folgende Abbildung 102 zeigt die Röntgenbeugungsspektren der im Ofen getemperten Proben und Tabelle 40 die daraus ermittelten Gitterparameter.

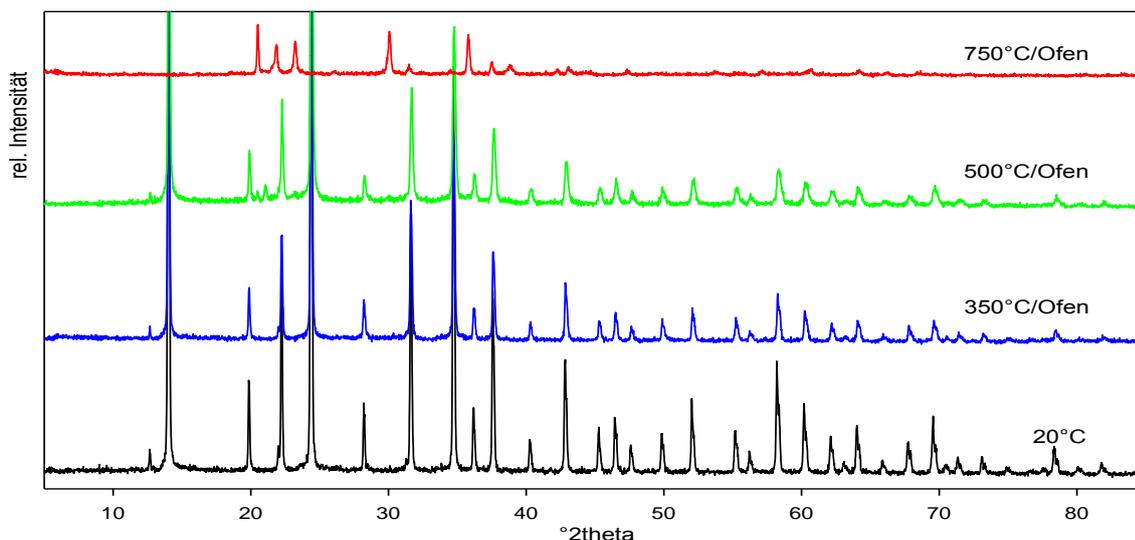


Abb.102 Beugungsdiagramme der im Ofen getemperten gallosilikatischen Proben

Auch hier deutet die abnehmende Intensität der Sodalithreflexe bis 500°C auf eine Verschlechterung der Kristallinität hin. Zudem zeigt sich bereits eine beginnende Phasenumwandlung, welche nach 750°C abgeschlossen ist.

Tab.40 Gitterkonstanten der im Ofen getemperten Probe

	20°C	Nach 350°C	Nach 500°C
BH_4^- - SOD :	8.9686(1) Å	8.9589(2) Å	8.9616(3) Å
bCS :	8.9578(2) Å	-	-
B(OH)_4^- - SOD :	-	8.9472(3) Å	-
BO_2^- /Borat - SOD :	-	-	8.9423(3) Å

Nach 350°C nimmt der Gitterparameter des BH_4^- -haltigen Sodaliths ab, zeitgleich liegt im IR-Spektrum eine Abnahme des BH_4^- -Gehaltes von ~16% vor. Die zusätzlich beobachtete Phase ($\text{H}_2\text{O}((\text{H}_3\text{O}_2)^-/\text{CO}_3^{2-})$ -haltig) ist nicht mehr nachzuweisen, wobei Überlagerungen nicht auszuschließen sind. Nach 350° tritt nun einhergehend mit den im IR-Spektrum verstärkt auftretenden OH^- -Banden bei 3637cm^{-1} und 3650cm^{-1} ein neuer Sodalith mit einer Gitterkonstanten $a_0 = 8.9472(3) \text{ \AA}$ auf, welcher mit vergleichbaren Werten schon zuvor beobachtet wurde und wahrscheinlich einen $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Sodalith darstellt.

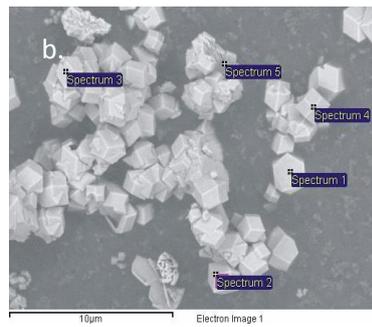
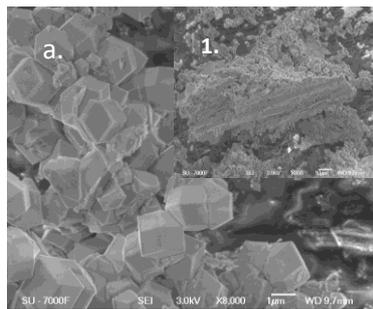
Nach 500°C sind ebenfalls nur zwei Phasen röntgenographisch nachweisbar. So liegt neben dem BH_4^- -Sodalith (Gehaltsverlust von nun 36%), dessen Gitterkonstante wieder leicht auf $8.9616(3) \text{ \AA}$ zugenommen hat, noch ein weiterer Sodalith mit $a_0 = 8.9423(3) \text{ \AA}$ vor. Dabei zeigt das IR-Spektrum deutliche Änderungen, so können insbesondere keine freien OH-Gruppen mehr angetroffen werden, stattdessen sind nun BO_2^- -Füllungen neu in den Käfigen vertreten. Auch andere Template wie z.B. $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ und H_2O sind dazu möglich. Ebenfalls anwesende Polyborate sollten käfigextern vorliegen. Wieder stellt sich die Frage, ob ein nahezu gleicher Gitterparameter auch durch ein anderes nun neu hinzukommendes Templat erreicht werden kann.

Daneben ist zusätzlich ein Produkt der thermischen Zersetzung des Sodaliths im Beugungsdiagramm zu finden, welches vergleichend zum alumosilikatischen System und auch zu verschiedensten Literaturquellen wiederum als NaGaSiO_4 angenommen werden kann. Dabei entspricht die Lage der Reflexe jedoch nicht der hexagonalen nephelin-ähnlichen Phase (Tridymit-Typ), wie sie nach 750°C zu beobachten ist. Bei Erwartung einer Analogie zum alumosilikatischen System wäre daher hier eher von einer Carnegieit-ähnlichen Struktur auszugehen (Cristobalit-Typ), wobei aufgrund des geringen Gehaltes in der Probe hier jedoch keine sinnvolle Verfeinerung möglich ist.

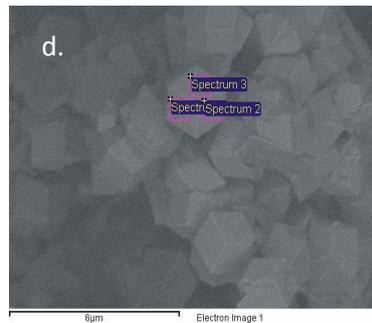
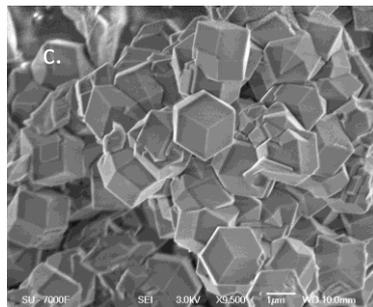
Nach 750°C tritt das auch schon in Kapitel 5.3.2.2 beobachtete Zersetzungsprodukt auf. Auch hier liefert eine Verfeinerung in der Raumgruppe $P 6_3$ (z.B. NaGaSiO_4 -I-ICSD 411328 [145]) die besten Ergebnisse mit Gitterparametern von $a_0 = b_0 = 8.725(1) \text{ \AA}$ / $c_0 = 8.203(1) \text{ \AA}$. Dabei finden sich Hinweise auf eine weitere zusätzliche Phase (möglicherweise Reste des zuvor vermuteten Tief-Carnegieit-Isotyps).

5.3.5.3. REM/EDX

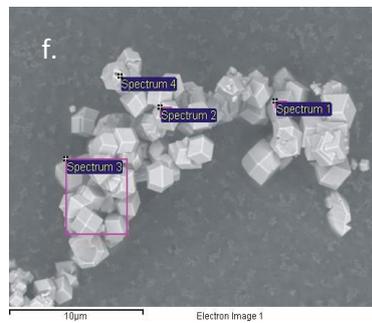
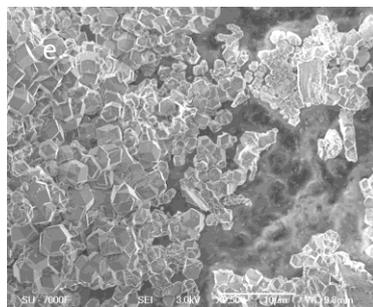
Die folgenden Abbildungen 103-106 zeigen die REM-Aufnahmen der im Ofen getemperten Proben mit den zugehörigen EDX-Analysen.



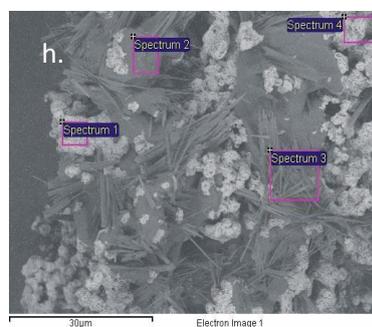
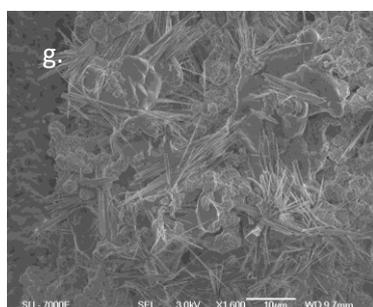
Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	16.99	54.13	2.36	12.53	13.98
Spec. 2	Yes	19.52	54.07	5.01	9.80	11.61
Spec. 3	Yes	19.52	54.07	5.01	9.80	11.61
Spec. 4	Yes	7.91	61.37	3.64	12.29	14.79
Spec. 5	Yes	6.19	54.98	9.27	15.74	13.82
Mean		12.60	56.68	4.35	12.42	13.96
Standard deviation		5.71	3.27	3.06	2.14	1.49



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	33.15	42.75	4.39	11.61	8.10
Spec. 2	Yes	36.78	35.62	9.56	11.22	6.82
Spec. 3	Yes	4.01	61.07	9.16	13.62	12.15
Mean		24.65	46.48	7.70	12.15	9.02
Standard deviation		17.97	13.13	2.88	1.29	2.78



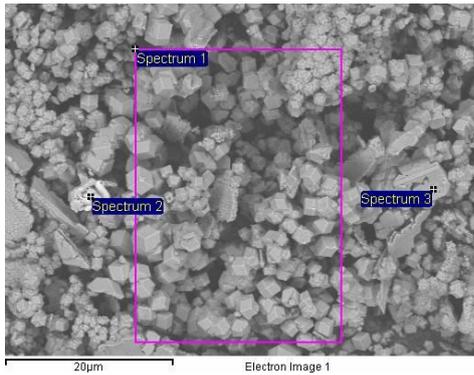
Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	20.39	51.77	8.36	9.29	10.20
Spec. 2	Yes	20.25	53.97	4.31	10.48	11.00
Spec. 3	Yes	21.65	47.89	9.59	10.25	10.63
Spec. 4	Yes	19.40	51.66	4.84	11.52	12.59
Mean		20.42	51.32	6.77	10.38	11.10
Standard deviation		0.93	2.52	2.60	0.92	1.04



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	39.58	35.04	7.81	10.08	7.49
Spec. 2	No	45.60	48.12	5.07	0.78	0.43
Spec. 3	No	38.91	38.37	9.12	7.53	6.07
Spec. 4	Yes	39.90	37.16	9.48	6.62	6.84
Mean		39.74	36.10	8.64	9.05	7.16
Standard deviation		0.51	1.69	0.88	1.79	0.71

Abb.103 REM-Aufnahmen nach der Temperung im Ofen: a.+b. 20°C, c.+d. nach 350°C, e.+f. nach 500°C, g.+h. nach 750°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, In st.* : in statistics for standard deviation

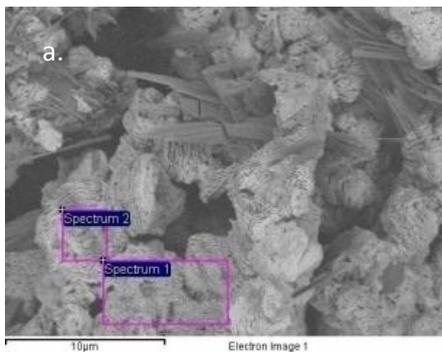
Nach der 350°C-Temperung messen die Sodalithkristallite etwa 2-3µm, wobei diese in der Nähe der großen Aggregate (des heterogenen Kristallwachstums) immer kleiner werden. Die chemische Zusammensetzung ist bereits innerhalb eines Kristalls inhomogen, was auch die Verhältnisse in der gesamten Probe widerspiegelt. Nach 500°C lassen sich bereits mehrere Phasen finden, so liegen hier relativ homogene, 1-3µm große Sodalithkristallite mit einem Ga:Si-Verhältnis von ca. 1 neben einer neuen galloboratischen Ga-B-O-Phase vor, wie sie in der EDX-Analyse für Abb.104 (Spec.2) zu erkennen ist. Die ICSD/PDF-Karteien beinhalten keine passende Phase dieser elementaren Zusammensetzung.



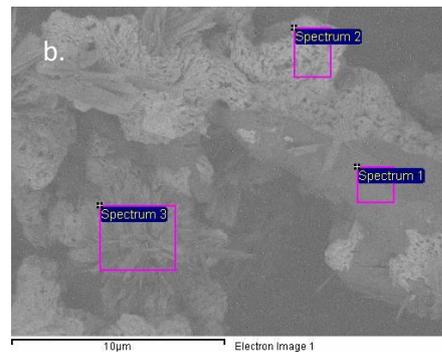
Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	12.22	49.64	13.87	13.61	10.66
Spec. 2	No	17.76	52.83	-0.52	0.12	29.81
Spec. 3	Yes	21.28	51.25	6.18	10.89	10.40
Mean		17.09	51.24	6.51	8.20	16.96
Standard deviation		4.57	1.59	7.20	7.14	11.13

Abb.104 REM-Aufnahme nach der Temperung im Ofen bei 500°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, In st.* : in statistics for standard deviation

Nach 750°C sind schon aufgrund des Dichtekontrastunterschiedes deutlich zwei Phasen zu unterscheiden (Abb.103 h.). Die Hellere liegt in Form eines porösen, schwammigen Materials vor, und stellt die aus der Röntgenanalyse erwartete nephelinähnliche Phase mit einem Si/Ga-Verhältnis >1 dar. Es zeigt sich hier eine leichte Anreicherung mit Silizium (Abb.103-h-1,4; Abb.105-a-1,2; Abb.105-b-2). Daneben sind auch deutliche Borgehalte in dieser Phase nachzuweisen. Die dunklere Phase besitzt ein nadel- bis bandförmiges Äußeres (5-20 x 0.2-1 x 0.1µm) ähnlich der im alumosilikatischen System bei diesen Temperaturen auftretenden Phase (vgl. Abb.52-g, Abb.73-g,h). Die chemische Zusammensetzung ist hier ebenso Na-B-O (Abb.105-b-1; Abb.103-h-2), noch auftretende Ga/Si-Beimengungen resultieren aus Überlappungen (der sich zudem im Elektronenstrahl stark zersetzenden Kristallite) mit der anderen beschriebenen Phase.



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	34.23	31.96	12.89	10.55	10.38
Spec. 2	Yes	41.24	23.77	13.48	13.46	8.05
Mean		37.74	27.86	13.19	12.00	9.21
Standard deviation		4.95	5.79	0.42	2.06	1.64



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Si	Ga
Spec. 1	Yes	47.44	49.92	1.55	0.54	0.55
Spec. 2	Yes	33.83	40.79	10.08	8.69	6.61
Spec. 3	Yes	38.12	41.18	15.80	2.21	2.68
Mean		39.80	43.96	9.14	3.81	3.28
Standard deviation		6.96	5.16	7.17	4.30	3.07

Abb.105 REM-Aufnahmen nach der Temperung im Ofen bei 750°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, In st.* : in statistics for standard deviation

Ebenso mit den Alumosilikaten vergleichbar ist die Bildung ebener, glasiger Flächen beim Zusammenschmelzen dieser Nadeln (Abb.103-g), so dass anschließend deutlich größere Kristalle oder ggf. auch Deckbeläge erhalten werden können (Abb.106-b).

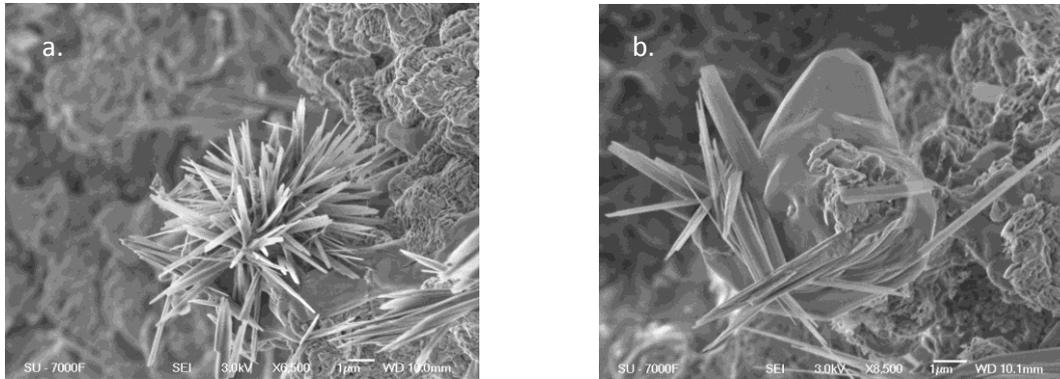


Abb.106 REM-Aufnahmen nach der Temperung im Ofen bei 750°C

5.3.5. Zusammenfassung des thermischen Verhaltens des gallosilikatischen Sodaliths

Es wurden verschiedene Behandlungsmethoden zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften des gallosilikatischen Sodaliths angewendet. Dabei können auch hier die folgenden, stets gleichbleibenden Reaktionstypen erkannt werden:

- Hydrolyse des BH_4^- -Anteils zu $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$
- Dehydratation der $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -Käfigfüllung zu BO(OH)_2^- und BO_2^-
- Direkte Oxidation der BH_4^- -Gruppe zu BO_2^-
- Bildung polymerer Borate, wahrscheinlich schon käfigextern

Die Art und insbesondere die Quantität der gebildeten Produkte sollte dabei von den gewählten Reaktionsbedingungen abhängen, dies ist im hier vorliegenden Fall jedoch nicht sehr stark ausgeprägt, so dass sich Template wie in Tabelle 41 angegeben finden lassen.

Tab.41 Quantitative Verhältnisse der Zersetzungsprodukte

	BH_4^- -Umsatz nach 550°C	$\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ nach 350°C	BO(OH)_2^-	BO_2^-	Borate (Trimere/ Polymere u.a.)	$\text{B}^{\cdots}\text{H}^{\cdots}\text{B}_{(g)}$
Heiz-IR- Spektroskopie	43% (600°C)	(+)	-	++	(+)	++
TG/DTA (He)	51%	+++	ü (++)	++	ü (+)	-
TG/DTA (Luft)	(10% 350°C)	+++	-	-	-	-
Ofen	36% (500°C)	+++	ü (+)	++	ü (++)	-

+ geringfügig vorhanden, ++ vorhanden, +++ deutlich vorhanden, nn nicht mehr nachweisbar, ü überlagert

Dabei bleibt der Gitterparameter der BH_4^- -Sodalith - Ausgangsphase auch bei thermischer Behandlung weitgehend konstant ($\sim 8.958 \text{ \AA}$), während die zweite Ausgangsphase mit $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2)^-/\text{CO}_3^{2-}$ - Käfigfüllungen bereits nach 350°C nicht mehr in der Ursprungszusammensetzung bestehen bleibt. Mit Ausnahme der temperaturabhängigen IR-Messung bildet sich nach 350°C bei gleichzeitiger Dehydratisierung der Proben stets ein $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -haltiger Sodalith, unabhängig von der eingesetzten Behandlungsmethode. Die berechnete Gitterkonstante für diesen Sodalith liegt dabei mit einem Wert von $a_0 \approx 8.946 \text{ \AA}$ deutlich unter dem erwarteten Wert, was auf eventuelle, kontrahierende Wasserstoffbrücken-Bindungssysteme hinweist.

Bei höheren Temperaturen $T \geq 500^\circ\text{C}$ erfolgt die komplette Umsetzung des $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -haltigen Sodaliths (zu verfolgen am Verlust der OH^- -Gruppen), wobei es zur Bildung geringer Mengen der thermischen Zersetzungsprodukte BO(OH)_2^- und BO_2^- kommt. Die Menge des gebildeten BO_2^- wird zudem auch durch die direkte Oxidation des BH_4^- verstärkt, da in allen Fällen die Zersetzung des Gerüsts bereits einsetzt und somit auch der benötigte

Sauerstoff (ggf. zusätzlich zur Umgebung) dafür zur Verfügung steht. Die Gerüstzersetzung erklärt auch die in geringen Mengen nachweisbaren Polyborate im Spektrum, wobei der Fortschritt der Zersetzungsreaktion unabhängig von der eingesetzten Behandlung ist, so dass alle betrachteten Sodalithe auch unter verschiedenen Bedingungen eine vergleichbare Stabilität aufweisen. Bei auf 500/550°C erhöhten Temperaturen findet sich zusätzlich zum noch erhaltenen BH_4^- -Sodalith röntgenographisch ein weiterer Sodalith mit Mischbesetzungen der Käfige und einer Gitterkonstante von $a_0 \approx 8.944\text{\AA}$, in welchem die Template BO_2^- , $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ (ev. Reste von $\text{B}(\text{OH})_4^-$) und H_2O gesammelt vorliegen. In der temperaturabhängigen IR-Untersuchung im NaCl-Pressling hingegen liegt eine andere Reaktion vor, bei der zunächst keine Bildung von Hydrolyseprodukten wie $\text{B}(\text{OH})_4^-$ oder anderen Reaktionsprodukten beobachtet werden kann. Trotzdem nimmt der BH_4^- - und H_2O -Gehalt der Probe dabei ab. Erst bei höheren Temperaturen tritt die Bildung sehr geringer Anteile $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ auf. Daneben kann jedoch BO_2^- neben einem gasförmigen Produkt ($\text{B}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$ -Bindung) im Spektrum nachgewiesen werden. Hierbei ist aufgrund der nicht stattfindenden Hydrolyse von der Zersetzung des Sodalithgerüsts auszugehen, welche als Quelle für den zur Bildung von BO_2^- benötigten Sauerstoff fungiert. Daneben können enthaltene BH_4^- -Anteile offensichtlich direkt oder nach Reaktion als Gas abgegeben werden. Dieses geschieht auch schon in geringeren Anteilen bis 300°C.

Die Sodalithzersetzung u.a. infolge der Reduktion des Gerüsts durch das starke Reduktionsmittel NaBH_4 , führt zur Bildung verschiedener neuer Produkte, sowohl käfigexterner Polyborate als auch verschiedener weiterer Phasen. So ist zunächst eine zunehmende Inhomogenität der Si/Ga-Verteilung bei steigenden Temperaturen im System zu beobachten. Es bilden sich Si- und Ga-angereicherte Sodalithe, welche nach 350°C bereits auch erste Zersetzungserscheinungen (Löcher u.a. durch Gasentwicklung) zeigen. Im Falle der TG/DTA-Untersuchung an Luft können bei 350°C sogar eine Na-Si-B-O-haltige Phase und eine B-O-Phase unterschieden werden (Ausblühungen; filzige Massen). Nach 500° (Tempern im Ofen) treten hingegen eine undefinierte Ga-B-O-Phase und nach 550°C (TG/DTA in Helium) Na-B-O-Kristalle in Form von blockigen Kristallen auf. Letztere sind nach 750°C (Tempern im Ofen) nun als nadel- bis bandförmige Phase weiterhin zu beobachten und entsprechen auch mit der Zusammensetzung wahrscheinlich den schon im alumosilikatischen System auftretenden Borat-Phasen. Auch hier ist ein röntgenographischer Nachweis allerdings nicht möglich. Der verbleibende Galliumanteil der Probe bildet dabei wahrscheinlich metallisches Gallium (nach ggf. vollständiger Reduktion des Gerüsts), welches anhand der Probenfarbe und eines direkten Nachweises bei hohen Temperaturen verfolgt werden kann. Der Sodalith wird in Analogie zu den Alumosilikaten letztlich zu einem dem Nephelin entsprechenden Derivat umgewandelt, für welches eine Verfeinerung im

hexagonalen System der Raumgruppe $P 6_3$ möglich ist und Werte von $a_0 = b_0 \approx 8.701 \text{ \AA}$, $c_0 \approx 8.227 \text{ \AA}$ ergibt. Dabei ist in der bei geringeren Temperaturen im Ofen getemperten Probe (500°C) auch das Vorhandensein einer dem Tief-Carnegieit entsprechenden Phase (Cristobalit-Isotyp) möglich.

5.4. Alumogermanatischer Sodalith

5.4.1. Heiz-IR-Spektroskopie

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen IR-Untersuchungen zeigt Abbildung 107. Es sind die Spektren der nach der angegebenen Temperatur wieder abgekühlten Probe neben der Messung bei 600°C dargestellt.

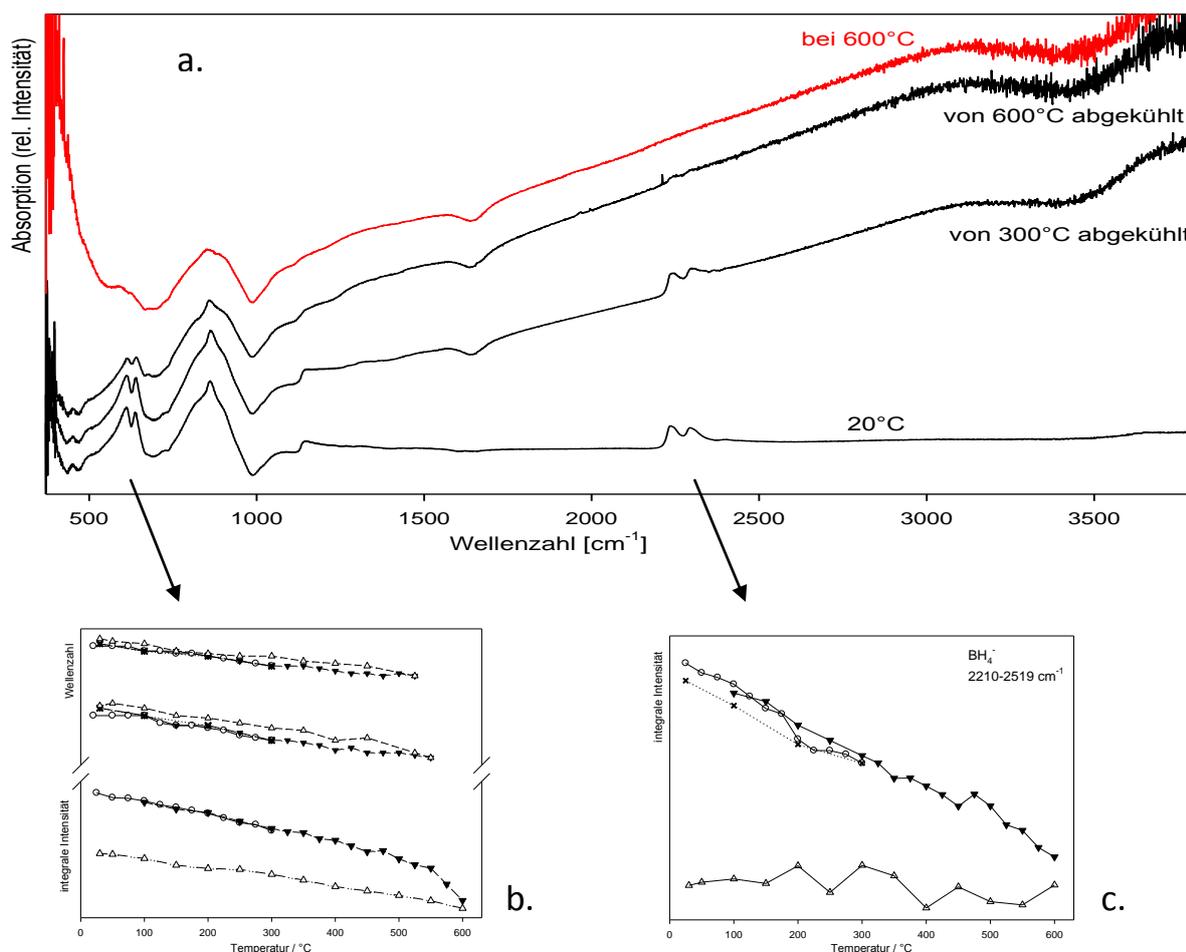


Abb.107 a. Heiz-IR-Spektren des alumogermanatischen Sodaliths, b. Veränderung der integralen Intensitäten und Wellenzahlpositionen des Gerüsts, c. des BH₄⁻-Ions,

Die zugehörigen Entwicklungen der integralen Intensitäten sind in Abbildung 107a. zu verfolgen. Dabei zeigen die Absorptionsbanden im Fingerprintbereich des Sodalithgerüsts mit zunehmender Temperatur eine irreversible Verschiebung zu höheren Wellenzahlen und daneben eine nach 600°C ebenfalls irreversible Abnahme der allgemeinen integralen Intensität der zusammengefassten ν_1 - ν_3 -Gerüstschwingungen. Die daraus resultierende Stauchung des Spektrums verursacht dabei wahrscheinlich auch die Intensitätszunahme der Schultern der asymmetrischen Streckschwingung nach Abkühlung. Insgesamt spricht neben einer Abnahme des Gitterparameters das gesamte Probenverhalten für eine langsam

beginnende Zersetzung der Wirtsstruktur ab ca. 500°C (Steigungsänderungen), wobei aber noch keine Spuren von Zersetzungsprodukten auftreten.

Die Reaktion des BH_4^- -Gehaltes beginnt merklich ab ca. 175°C, nach der ersten Abkühlung von 300°C sind bereits ca. 8% umgesetzt. Nach 600°C ist die Reaktion nahezu vollständig, der Umsatzgrad liegt bei 98%, wobei im Bereich 450-500°C eine Stagnation der Reaktion beobachtet werden kann.

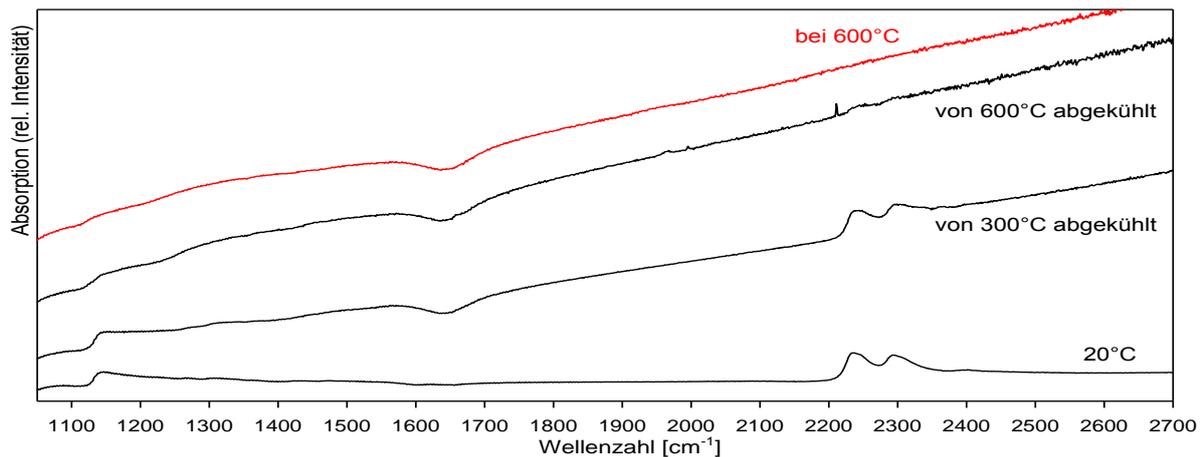


Abb.108 Heiz-IR-Spektrum des Templat-Bereichs

Reaktionsprodukte sind im Bereich der Template (Abb. 108) in den Spektren kaum zu erkennen. Nach 300°C kann zunächst eine minimale Schulter im Bereich $\sim 1300\text{cm}^{-1}$ (vermutlich $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -Anteile) bei gleichzeitiger Abnahme des Wassergehaltes beobachtet werden. Die Austreibung des Wassers aus der Probe bzw. auch aus dem Pellet ist hier bereits nach 300°C abgeschlossen, es erfolgen in diesem Bereich keine wesentlichen Änderungen im Spektrum mehr. Nach 600°C treten geringe Spuren von monomerischem BO_2^- bei 1965cm^{-1} und 1994cm^{-1} auf, daneben weist eine leichte Schulter bei $1250\text{-}1420\text{cm}^{-1}$ nun auf das Vorliegen von Trimeren und/oder polymeren Borate hin. Ein hinzukommender Peak bei 2212cm^{-1} deutet allerdings auf eine weitere, aufgrund der diskreten Signalförmigkeit eher als gasförmige Spezies einzuordnende Boratspezies hin (wie z.B. B_2H_6 o.ä.). In diesem Bereich liegen u.a. die Schwingungen von $\text{B}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$ -Brücken.

Die Probe zeigt während der thermischen Behandlung nur minimale Reaktionen. So erfolgt weder mit dem im NaCl-Pressling enthaltenen, noch mit dem in der Probe selbst vorliegenden Wasseranteil eine deutliche Reaktion. Lediglich geringe Spuren einer Hydrolyse und deren thermischer Zersetzungsprodukte sind zu finden. Erst bei beginnender Gerüstzersetzung (ab $\sim 525^\circ\text{C}$) und damit freigesetzten Sauerstoffanteilen kann es zur Oxidation von BH_4^- zu BO_2^- in den Käfigen kommen, auch dies allerdings nur in sehr geringem Umfang. Diese Reaktion liefert auch die geringen Mengen der anzutreffenden Polyborate, die dann käfigextern vorliegen sollten.

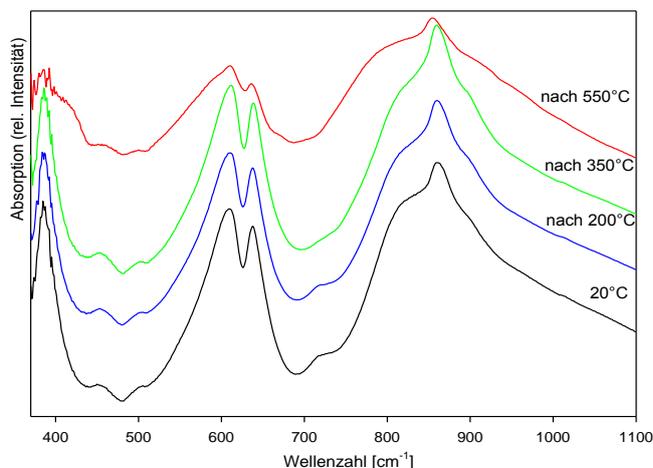
Da nach 600°C jedoch kein BH_4^- mehr in der Probe nachzuweisen ist, aber Spuren eines Gases im Spektrum zu finden sind, kann hier die direkte Freisetzung des Templats bei Temperaturen über 500°C vermutet werden. Auch die Entwicklung der ν_3 -Bande deutet auf eine thermische Gerüstexpansion, die dieses erlauben würde, hin. Mit der beginnenden Strukturzerersetzung ab 500°C erfolgt spätestens die direkte Freisetzung des Borhydrids.

5.4.2. TG/DTA (He)

Die Ausgangsprobe wird in der TG/DTA unter Schutzgas Helium in drei verschiedenen Durchgängen auf 200°C, 350°C und 550°C geheizt, anschließend abgekühlt und untersucht. Auf eine Untersuchung bei höheren Temperaturen wird aufgrund der erwarteten Reaktivität der Probe verzichtet.

5.4.2.1. IR- und Raman-Spektroskopie

Die folgenden Darstellungen 109, 110 und 111 zeigen die Ergebnisse der IR-Messungen der in der TG/DTA an Helium getemperten und anschließend abgekühlten Proben.



Tab. 42 Lage der ν_1, ν_2, ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	-	609	638
200	-	611	637
350	-	612	638
550	-	610	636

Abb.109 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Gerüststruktur

Bis nach 350°C zeigen sich kaum Änderungen im Fingerprint-Bereich, lediglich die Intensität der Schulter bei 718cm^{-1} nimmt ab. Die Lagen der Gerüstschwingungen verschieben sich wie in Tabelle 42 angegeben soweit erkennbar nur leicht zu höheren Wellenzahlen und auch die Intensitäten bleiben unverändert. Nach 550°C hat sowohl die Gesamtintensität (beginnende Zersetzung), als auch die Intensität der ν_3 -Bande (zunehmende Gitterexpansion, auch die leichte Verschiebung der Gerüstschwingungspositionen zu niedrigeren Wellenzahlen spricht dafür) abgenommen, auch die Breite des ν_1 - ν_3 -Schwingungsbereiches nimmt hier drastisch zu. Die Anwesenheit eines Zersetzungsproduktes wie NaAlGeO_4 ist dabei bereits zu vermuten.

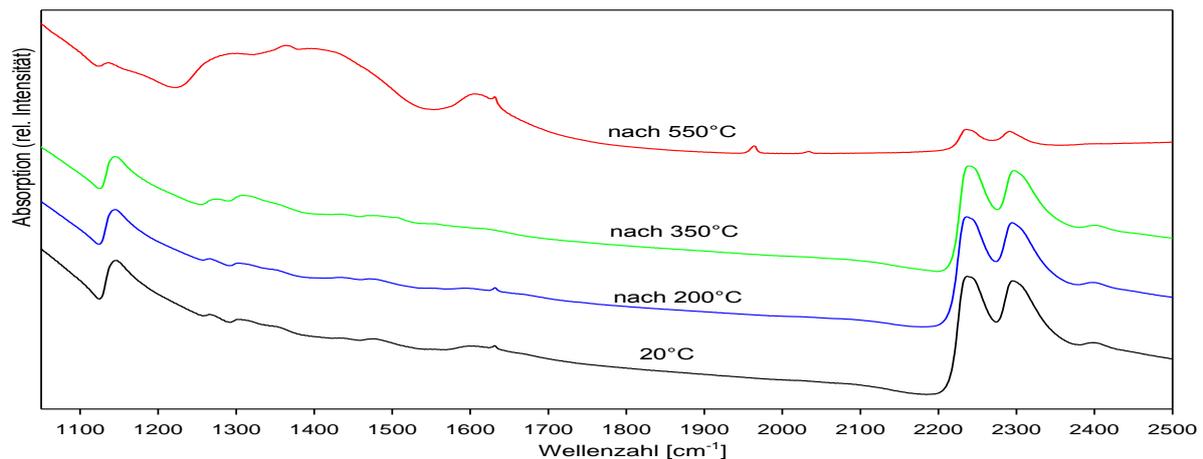


Abb. 110 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Template

Im Absorptionsbereich der Template in Abbildung 110 zeigen sich nach 200°C kaum Änderungen, lediglich eine leichte Abnahme der Deformationsschwingungen des Wassers bei $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ liegt, infolge der Austreibung desselben, vor. Die Intensität des BH_4^- -Signals verliert bis hierher kaum an integraler Intensität (ca. -4%).

Nach 350°C hat sich bei einem BH_4^- -Verlust von $\sim 11\%$ eine verstärkte Schulter bei $1250\text{-}1350\text{cm}^{-1}$ herausgebildet, deren Lage für eine Zuordnung zu $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ spricht. Zusätzlich ist die Dehydratisierung der Probe nun abgeschlossen, so dass sich hier keine Bande für molekulares Wasser mehr findet. Die als Carbonatschwingungen eingeordneten Banden bei $1437\text{cm}^{-1}/1480\text{cm}^{-1}$ bleiben bis hierhin erhalten, sind dann allerdings nach 550°C nicht mehr nachzuweisen bzw. überlagert.

Nach 550°C hat der BH_4^- -Gehalt der Probe nun um ca. 85% abgenommen. Es liegt im gesamten Bereich von 1220cm^{-1} bis 1540cm^{-1} ein ausgeprägtes Signal mit Maxima bei 1280cm^{-1} , 1365cm^{-1} und 1414cm^{-1} vor, welche von sich überlagernden Absorptionsbanden verschiedener (Poly-) Borate verursacht werden. Auch bei $1560\text{-}1685\text{cm}^{-1}$ findet sich nun wieder eine Schulter für molekulares Wasser mit einer lokalisierten Bande bei 1632cm^{-1} , was für eine rehydratisierte Probe, bzw. auch rehydratisierte Borate spricht. Das Vorhandensein von monomerem BO_2^- wird durch die Signale bei 1965cm^{-1} und 2025cm^{-1} bestätigt.

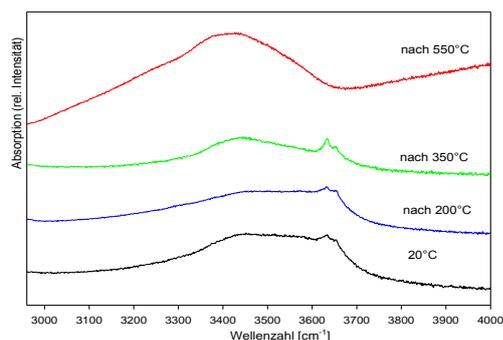
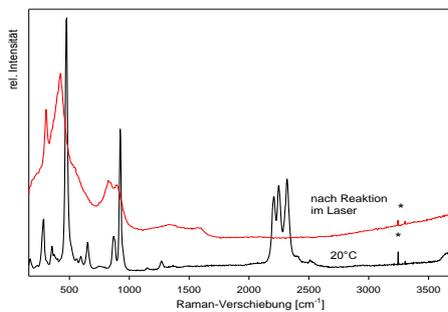


Abb. 111 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der OH-Gruppen

Die Absorptionsschwingungen im OH-Bereich (Abb.111) zeigen bis zur Behandlung bei 350°C eine Zunahme der Intensität der freien OH-Schwingungen bei 3633cm^{-1} und 3653cm^{-1} . Gleichzeitig nimmt die Intensität der vorgelagerten Schwingungen des molekularen Wassers zunächst ab, um dann mit einem Maximum bei 3420cm^{-1} erneut zuzunehmen.

Nach 550°C sind keine freien OH-Schwingungen mehr nachzuweisen, dafür hat die Intensität der über Wasserstoffbrücken gebundenen OH-Moleküle als Folge von Rehydratationsvorgängen wieder drastisch zugenommen (vgl. 1632cm^{-1} , lokalisierte Bande). Aus der nach 550°C auftretenden Zunahme der allgemeinen Absorption insbesondere im hinteren Spektrenbereich (deutliche Änderung der Steigung der Grundlinie) kann ggf. auf metallische Beiträge aus der Probe geschlossen werden (s. nächstes Kapitel).



In den Raman-Untersuchungen (Abb.112) erfolgt unter Verbrennungserscheinungen bei allen Proben eine Reaktion der Probe im Laserstrahl. Dabei ist eine Zersetzung der Sodalithstruktur zu beobachten. Es wird stets dasselbe unbekannte Produkt gebildet.

Abb. 112 Raman-Spektrum des TG/DTA-Reaktionsproduktes nach 350°C

Insgesamt kann auf folgende Reaktionen geschlossen werden :

Bis 200°C :

Es erfolgt der Verlust von Oberflächenwasser, ansonsten treten keine relevanten Veränderungen auf.

Bis 350°C :

Der BH_4^- -Umsatz liegt bei ~11%. Auch wenn hier durch die kleineren Poren des alumogermanatischen Systems eine erschwerte Situation vorliegt, ist eine Reaktion mit dem nun verstärkt mobilisierten Wasser (aus den Käfigen, Reste Kristallwasser) zu erwarten, welche zur Bildung von Hydrolyseprodukten wie $\text{B}(\text{OH})_4^- / \text{BH}_3\text{OH}^-$ führt. Dabei spricht der Verlust des lokalisierten H_2O -Signals auch für eine Beteiligung des in den Käfigen vorliegenden Wasseranteils.

Produkt : $\text{B}(\text{OH})_4^- / \text{BH}_3\text{OH}^-$

Die Schulter bei $1250\text{-}1350\text{cm}^{-1}$ kann diesen Verbindungen zugeordnet werden, auch die deutliche Zunahme der OH-Schwingungen bei $3633/3653\text{cm}^{-1}$ spricht dafür.

Bis 550°C :

Bei dieser Temperatur ist nun auch eine direkte Oxidation des BH_4^- zu erwarten, der BH_4^- -Gehalt nimmt hier um ~85% ab. Der Intensitätsverlust im Fingerprint weist dabei auf eine bereits stark beeinträchtigte Integrität des Gerüsts hin, welches somit als weiterer Lieferant für Sauerstoff fungiert. Die Stabilisierung des gebildeten BO_2^- -Monomers, welche nur in der intakten Sodalithmatrix möglich ist, wird erschwert, so dass die Reaktion weiter zu Polyboraten abläuft. Dabei ist zu diskutieren, ob größere Borate nicht sogar in den Käfigen eines alumogermanatischen Sodaliths Platz finden würden, da diese ja deutlich größer sind als z.B. im alumosilikatischen System. Andererseits sind die Porenöffnungen kleiner, so dass

eine Kondensation der Borate bei intaktem Gerüst mangels Durchlass nicht wahrscheinlich scheint.

Produkt : Polyborate, wenig BO_2^-

Daneben ist auch der thermische Umsatz des gebildeten $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -Anteils zu $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ und auch BO_2^- zu erwarten, kann aufgrund der überlagerten Banden jedoch nicht verfolgt werden. Die Rehydratisierung der Probe erfolgt während der Untersuchung der Proben.

5.4.2.2. Röntgenanalyse (XRD)

Abbildung 113 zeigt die röntgenographischen Ergebnisse der in der TG/DTA getemperten und wieder abgekühlten Proben mit den zugehörigen Gitterparametern in Tabelle 43.

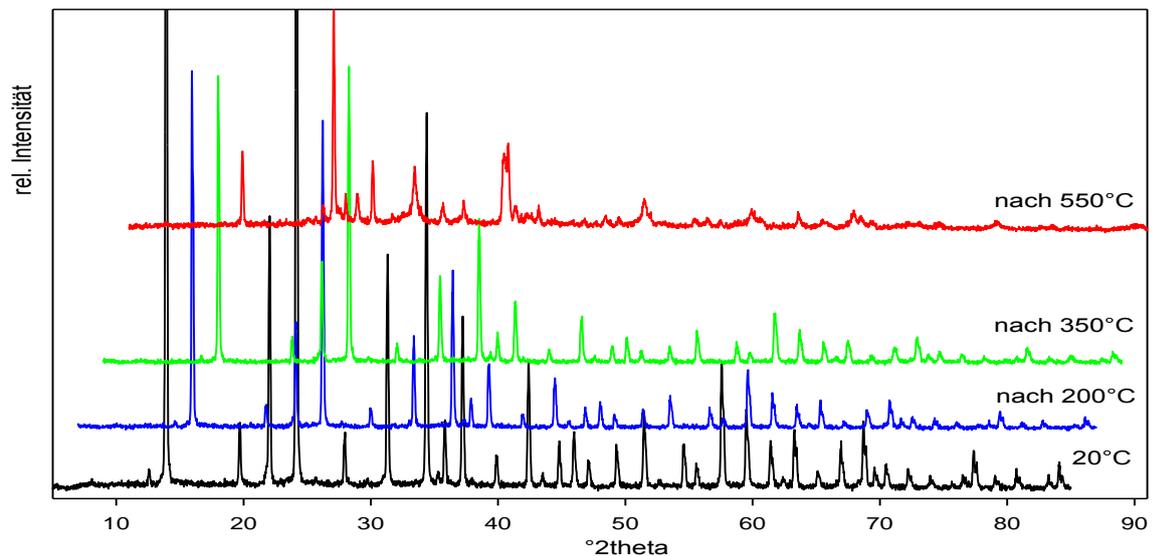


Abb.113 Beugungsdiagramme der TG/DTA- Reaktionsprodukte (in He-Atmosphäre), jeweils um $^{\circ}2\theta$ verschoben

Anhand der neu hinzukommenden Reflexe ist nach der Temperung bei 550°C eine beginnende Phasenumwandlung zu erkennen, wobei Sodalith hier ebenfalls noch vorliegt. Aufgrund der insgesamt mit steigenden Temperaturen zurückgehenden Reflexintensitäten wird eine einhergehende Abnahme der Kristallinität beobachtet. Die Verfeinerung der Datensätze ergibt die in Tabelle 43 angegebenen Werte.

Tab.43 Gitterkonstanten der TG/DTA-Reaktionsprodukte (He-Atmosphäre)

	20°C	Nach 200°C	Nach 350°C	Nach 550°C
BH_4^- - SOD :	9.0590(2) Å	9.0555(5) Å	9.0567(1) Å	-
bCS/HS :	9.0706(2) Å	9.0684(2) Å	9.0706(5) Å	-
$\text{B}(\text{OH})_4^-$ - SOD :	-	-	9.0442(4) Å	-
Borat - SOD :	-	-	-	9.0628(5) Å

Nach 200°C erfolgt allgemein eine leichte Abnahme der Gitterparameter, dabei ist im IR-Spektrum die Abgabe von Wasser zu beobachten.

Nach 350°C liegen im IR-Spektrum die Banden von BH_4^- neben weiteren Schwingungen im OH- Bereich vor. Der Schwerpunkt der H_2O -Schwingungen hat sich nun klar verlagert, so dass eventuell auch von einer Rehydratisierung der Probe ausgegangen werden kann.

Diesem Verhalten entspricht der Gitterparameter des bCS/HS-Anteils, welcher nach 200°C etwas abnimmt (ev. unvollständige De- und Rehydratisierungsvorgänge), um nach 350°C wieder den alten Wert zu erlangen. Es ist dabei das Vorliegen von temperaturabhängig in verschiedenen Anteilen vorliegenden Templaten $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2)^+/\text{CO}_3^{2-}$ zu vermuten.

Dem neu auftretenden Gitterparameter von 9.0442(4) Å sind die im IR-Spektrum ebenfalls neu auftretenden Schultern bei $1250\text{-}1320\text{cm}^{-1}$ und die verstärkten OH⁻-Banden zuzuordnen, welche wahrscheinlich einem $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -Sodalith entsprechen. Auch hier ist die Gitterkonstante wieder erstaunlich klein, da zumindest ein Gitterparameter über dem Wert des BH_4^- -Sodaliths zu erwarten wäre. Der BH_4^- -Anteil verbleibt bis 350°C relativ stabil im Käfig (-11%), die Gitterkonstante des NaBH_4 -Sodaliths zeigt nur eine geringe Veränderung.

Nach 550°C können verschiedene Sodalith-Gitterparameter aufgrund der nun vorliegenden Überlagerungen mit anderen Phasen nicht mehr sinnvoll verfeinert werden. Der berechnete Wert (~Mittelwert aus bCS-HS-/ BH_4^- -SOD) deutet jedoch, ebenso wie die Ergebnisse der IR-Untersuchung, auf Käfigfüllungen mit H_2O , BH_4^- -Resten (15% verblieben) und geringen BO_2^- -Anteilen hin. Ob auch Polyborate in den Käfigen zu finden sind, ist hier nicht zu klären.

Neben Sodalith finden sich nun weitere Phasen, zum einen liegt metallisches Germanium (PDF 4-545, ICSD 41-980) mit $a_0 = 5.64914(1)\text{Å}$ in der Probe vor, was u.a. auch die Schwarzfärbung des zuvor weißen Pulvers und auch den Anstieg der IR-Absorptionsgrundlinie in Abb. 110-111 erklärt.

Daneben ist ein weiteres Zersetzungsprodukt des Sodaliths zu finden, wobei hier analog zur Alumosilikatchemie durchaus die Bildung einer NaAlGeO_4 -Phase angenommen werden kann. Dabei stellt sich die Frage, ob nun ein Tridymit-, ein Cristobalit-Isotyp oder doch eine gänzlich andere Struktur vorliegt. Die Verfeinerungen im hexagonalen System $P 6_3/mcm$ [220- NaAl-Cyclo-Alumogermanat] oder $P 6_3$ (Nephelin, mit Ersatz Si^{4+} durch Ge^{4+}) ergeben dabei keine annähernd ausreichende Lösung. Gut bekannt ist aus der Literatur weiterhin eine Hochdruck-Phase des NaAlGeO_4 [218], welche als orthorhombische Struktur in der Raumgruppe $P nma$ mit $a_0 = 8.871\text{Å}$, $b_0 = 2.84\text{Å}$, $c_0 = 10.402\text{Å}$ beschrieben wird und somit eine Verwandtschaft zum Tief-Carnegieit-Datensatz (orthorhombisch, $P b2_1a$) bei Ersatz der Si^{4+} durch Ge^{4+} aufweist. So kann hier bei Verwendung der orthorhombischen Raumgruppe (sowohl $P nma$, als auch $P b2_1a$) eine annehmbare Verfeinerung erreicht werden (Abb.114), wobei verbleibende Restintensitäten u.a. bei 20.254° , 22.922° und 29.68° nicht eindeutig zugeordnet werden können (ev. Borate oder Alumoborate). Es ergeben sich die Werte $a_0 =$

$9.241(2)\text{\AA}$, $b_0 = 2.046(4)\text{\AA}$, $c_0 = 9.502(8)\text{\AA}$ ($R_{wp} = 15.81$) bei P nma und $a_0 = 10.426(1)\text{\AA}$, $b_0 = 14.511(2)\text{\AA}$, $c_0 = 5.202(1)\text{\AA}$ ($R_{wp} = 16.83$) bei P b₂1a.

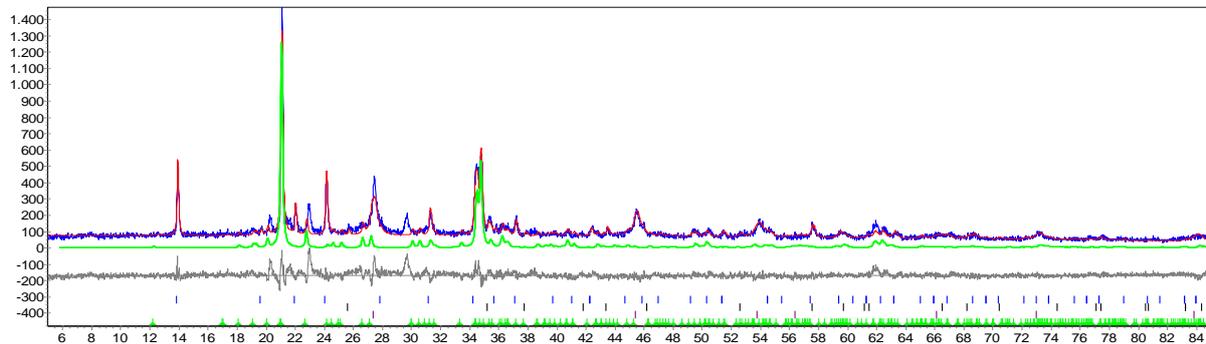


Abb. 114 Röntgenbeugungsdiagramm der Probe nach 550°C (oben), Positionen der verfeinerten orthorhombischen Phase darunter, Differenzkurve (grau) und Peakpositionen (Striche unten)

Auch eine Verfeinerung als monokline Phase P 2₁/n ($a_0 = 8.252\text{\AA}$, $b_0 = 8.783\text{\AA}$, $c_0 = 15.432\text{\AA}$, $\beta = 90.09^\circ$) für NaAl(GeO₄) nach Sandomirskii et al [219] ist möglich, wobei alle Reflexe gefittet werden (Abb.115). Es ergeben sich die Werte $a_0 = 8.253(1)\text{\AA}$, $b_0 = 8.0027(5)\text{\AA}$, $c_0 = 15.395(4)\text{\AA}$ und $\beta = 89.517^\circ \pm 0.02^\circ$ bei einem R_{wp} von 11.210.

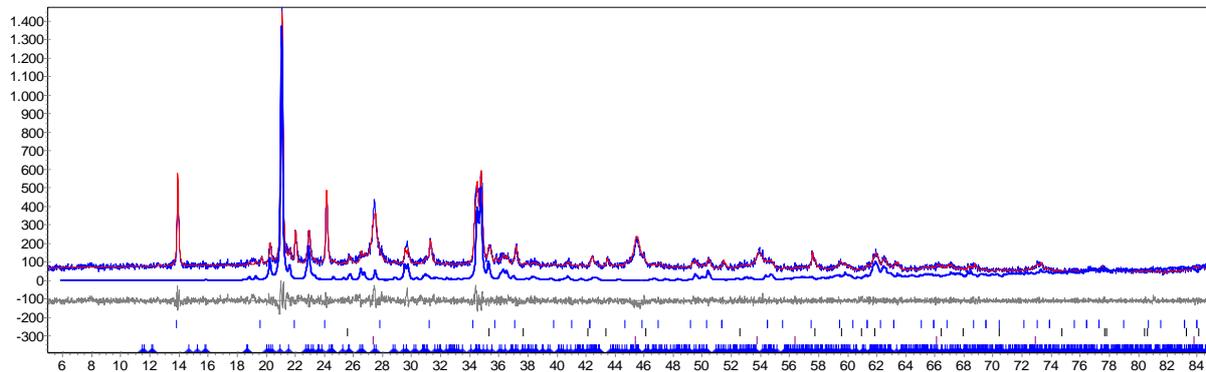


Abb.115 Röntgenbeugungsdiagramm der Probe nach 550°C (oben), Positionen der verfeinerten monoklinen Phase darunter, Differenzkurve (grau) und Peakpositionen (Striche unten)

Eine sichere Klärung der Strukturdaten ist mit den hier vorliegenden Daten jedoch nicht möglich.

5.4.2.3. REM/EDX

Die folgenden Abbildungen 116 und 117 zeigen die REM-Aufnahmen der in der TG/DTA unter Schutzgas behandelten Proben bei der jeweils angegebenen Temperatur und die zugehörigen EDX-Daten in den Tabellen daneben.

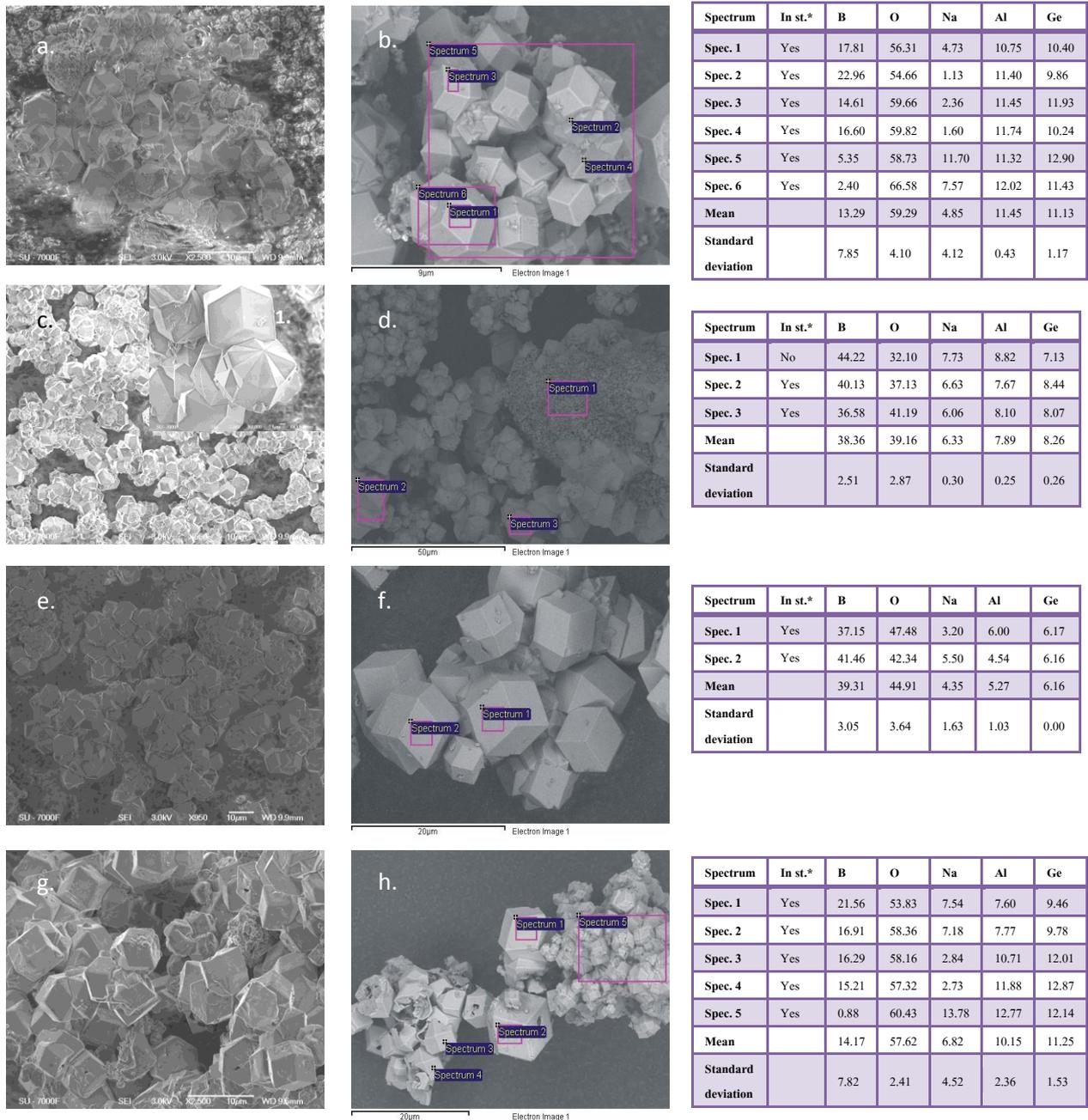


Abb.116 REM-Aufnahmen der TG/DTA-Produkte: a.+b. : 20°C, c.+d. : nach 200°C, e.+f. : nach 350°C, g.+h. nach 550°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, in st.* : in statistics for standard deviation

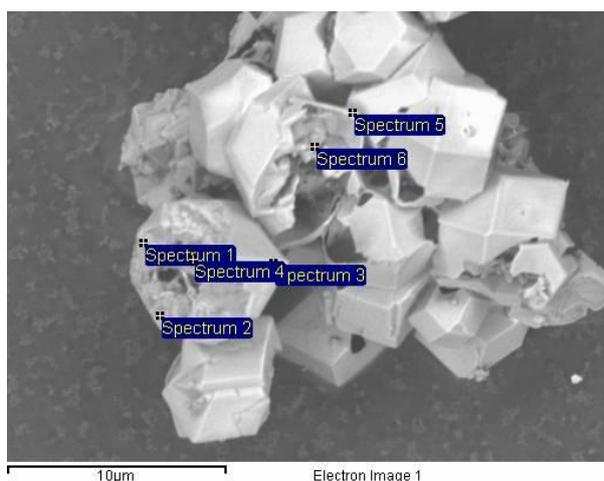
Nach 200°C zeigt sich die Kristallitgröße betreffend ein recht inhomogenes Bild. Neben Kristalliten mit einer durchschnittlichen Größe von etwa 4-8µm liegt eine Fraktion größerer Kristalle (~9µm) vor. Es finden sich jedoch auch idiomorphe Kristallite <3µm. Alle Kristallite zeigen die Sodalith-typische Gestalt des Rhombendodekaeders mit Verwachsungen und Verzwilligungen (hauptsächlich in 111-Richtung vgl. Abb.116-c 1). Daneben liegt eine undefinierbare Menge kleinster Kristallite (<1 µm) vor, welche die Sodalithe umgeben, bzw. bedecken (Reste von Korund, resp. präkristalline Sodalith-Stufe). Die chemische Elementverteilung ergibt insgesamt ein 1:1-Verhältnis von Aluminium und Germanium in den Sodalith-Kristalliten, gleichwohl können an den Kristallflächen nun zunehmend Inhomo-

genitäten beobachtet werden (nicht abgebildet, vgl. Abb. 116-f), was auch die Verschlechterung der Kristallinität, wie sie in den Röntgendiffraktogrammen auftritt, erklären könnte.

Nach 350°C sind die Kristallite durchschnittlich größer (~5-10µm), der Anteil der kleineren Sodalithe ist zurückgegangen und liegt nun wahrscheinlich kristallin vor. Es sind nachwievor zumeist idiomorphe Kristalle resp. deren Verwachsungen vorhanden, daneben sind jedoch auch erste Anzeichen einer Zersetzung (Löcher, Auflösungen der Kristallstruktur) gelegentlich zu erkennen. Chemisch gesehen liegen, mit der vorherigen Probe verglichen, keine wesentlichen Änderungen vor, wiewohl aus den vorherigen Auswertungen Reaktionen der Template bekannt sind (De- und Rehydratisierung, Bildung neuer Borate).

Nach 550°C sind deutliche Anzeichen der Zersetzung zu erkennen. Abgerundete Kanten deuten auf Schmelzvorgänge, während die Anwesenheit von Löchern in den Kristallflächen und die aufgeblähten und zerrissenen Resthüllen vormaliger Sodalithkristalle eher auf eine Gasentwicklung in der Struktur hinweisen (H_2 , H_2O aus der Sodalithzersetzung, ev. auch B_xH_y). Übrig bleiben quasi hohle Hüllen, in welchen sich eine neue Phase, vermutlich $NaAlGeO_4$, finden lässt (vgl. Al:Ge Verhältnis 1:1 Abb.116-h Spec.5, Abb.117 Spec. 2+4+6), welche allerdings auch in pseudomorph erhaltener Sodalithform als Masse (Abb.116-h-5) auftritt. Es finden sich hier noch keine Spuren z.B. eines nadeligen Borates.

Abbildung 117 zeigt eine Sodalith-Resthülle. Hier kann eine Anreicherung der nachwievor alumogermanatischen Hüllen mit Germanium beobachtet werden (Abb.117-Spec.3,5), welche sich ggf. zu einem metallischen Überzug, wie er aus den Röntgenergebnissen zu erwarten ist, ausbilden könnte.



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Ge
Spec. 1	Yes	15.04	54.68	4.82	13.38	12.08
Spec. 2	Yes	13.13	51.94	13.55	10.95	10.43
Spec. 3	Yes	13.68	49.92	18.42	7.67	10.32
Spec. 4	Yes	15.65	57.71	1.99	12.35	12.30
Spec. 5	Yes	14.97	46.64	22.56	6.90	8.93
Spec. 6	Yes	12.88	62.21	1.51	10.23	13.18
Mean		14.22	53.85	10.47	10.25	11.21
Standard deviation		1.14	5.59	8.98	2.55	1.58

Abb.117 REM-Aufnahme der bei 550°C in der TG/DTA getemperten Probe, in st.* : in statistics for standard deviation

5.4.2.4. TG/DTA

Abbildung 118 zeigt das Ergebnis der TG/DTA-Untersuchung des alumogermanatischen Sodaliths in Helium bei einer Temperatur bis zu 550°C.

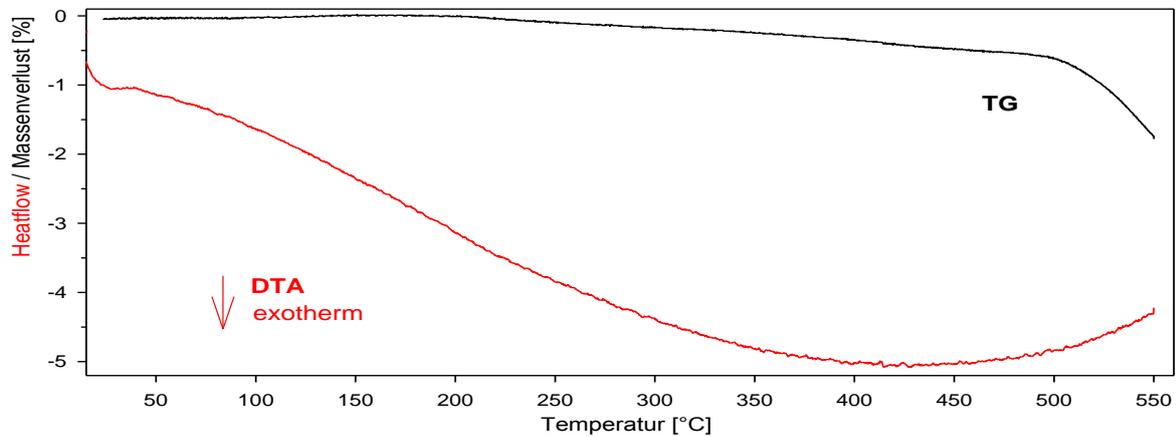


Abb. 118 TG/DTA-Analyse der alumogermanatischen Probe in He-Atmosphäre bis 550°C

Die DTA-Kurve zeigt im betrachteten Temperaturbereich keine deutlichen Veränderungen, woraus auf ein weitgehend stabiles Sodalithgerüst geschlossen werden kann. Dies steht allerdings im Widerspruch zu den röntgenographisch nachweisbaren Zersetzungsprodukten (NaAlGeO_4 und Germanium) und den REM-Aufnahmen, so dass zumindest der Anstieg der Kurve ab ca. 460°C auf eine beginnende endotherme Zersetzung des Gerüsts deutet.

Insgesamt ist ein Massenverlust der Probe von 1,77 Gew% zu beobachten, welcher ab ca. 220°C beginnt und nach ca. 500°C noch einmal stark zunimmt. Der Verlust an BH_4^- -Anteilen beträgt bis hier 85%, so dass bei Annahme eines reinen BH_4^- -Sodaliths ein Verlust von 0,733 Gew.% erklärbar wäre. Die restlichen Anteile müssen demnach auf durch andere Template wie $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2)^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{B}(\text{OH})_4^-$ freigesetzte Gase, hauptsächlich zu vermuten jedoch H_2O , entfallen. Der genaue Anteil und die Art dieser Template und ihrer freigesetzten Produkte ist hier aber nicht genau zu klären. Im Vergleich zu den Werten der gallosilikatischen und der aus Kaolin synthetisierten Probe (Kapitel 5.3.2.4., 5.1.2.4.) liegt hier ein etwas größerer Anteil an mit $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2)^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{B}(\text{OH})_4^-$ gefüllten Käfigen vor. Ein Verhältnis BH_4^- zu ‚Verunreinigungen‘ von etwa 3 : 1 ist dabei wahrscheinlich.

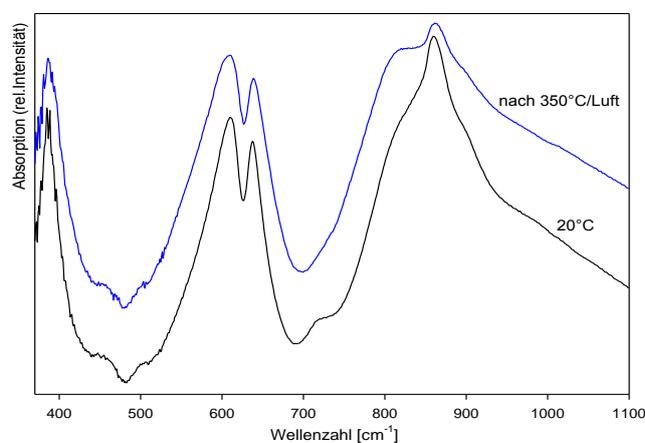
Der plötzliche Abfall der TG-Kurve ab ~500°C kann mit einer nun deutlicher einsetzenden Phasenumwandlung (Germanium und NaAlGeO_4), aber auch mit einer ‚eruptiven‘ Gasfreisetzung aus den Sodalithen, wie sie anhand der Löcher und Hohlstrukturen in der REM-Aufnahmen zu verfolgen ist, erklärt werden.

5.4.3. TG/DTA (Luft)

Die Probe wurde in der TG/DTA an trockener synthetischer Luft bis 350°C geheizt, anschließend abgekühlt und untersucht. Messungen bei höheren Temperaturen wurden aufgrund der erwarteten hohen Reaktivität nicht durchgeführt.

5.4.3.1. IR- und Raman-Spektroskopie

Die folgenden Abbildungen 119-121 zeigen die in der TG/DTA bis 350°C an synthetischer Luft behandelte und anschließend abgekühlte Probe.



Tab.44 Lage der ν_1, ν_2, ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	-	609	638
350	-	610	639

Abb.119 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Gerüststruktur

Im Bereich der Gerüstschwingungen in Abbildung 119 und Tabelle 44 zeigen sich kaum qualitative Änderungen, so kann lediglich ein Verschwinden der Schulter bei 720 cm^{-1} beobachtet werden. Quantitativ gesehen nehmen die Breite des ν_1 - ν_3 -Signals (Verschlechterung der Kristallinität, Mehrphasigkeit) und die Position der Schwingungen leicht zu (Abnahme der Gitterkonstanten).

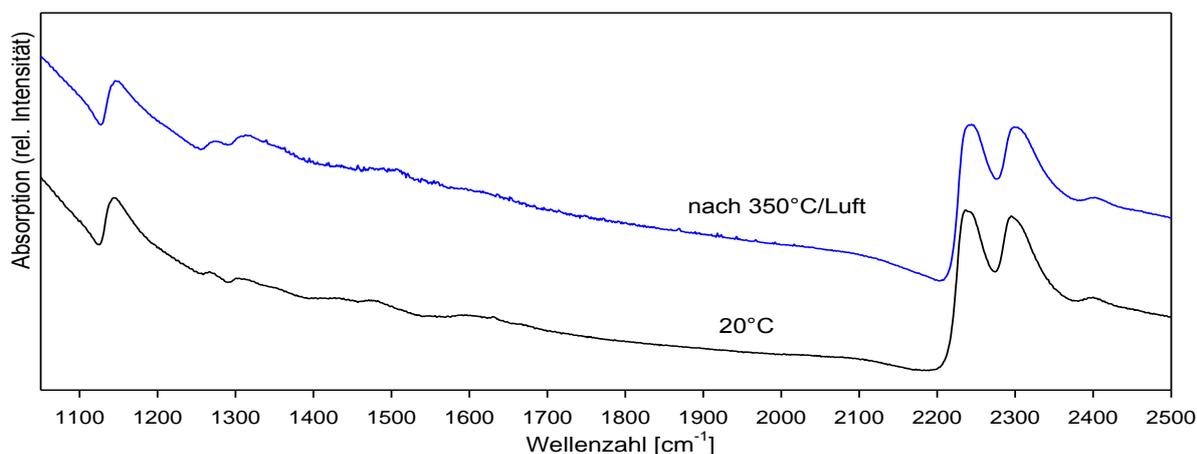


Abb.120 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der Template

Der BH_4^- -Gehalt der Probe hat nach der Temperung nur ca. 9% abgenommen. Im Spektrum in Abbildung 120 finden sich zusätzlich nun Schultern bei 1270cm^{-1} und 1313cm^{-1} , weitere Änderungen sind nicht zu erkennen.

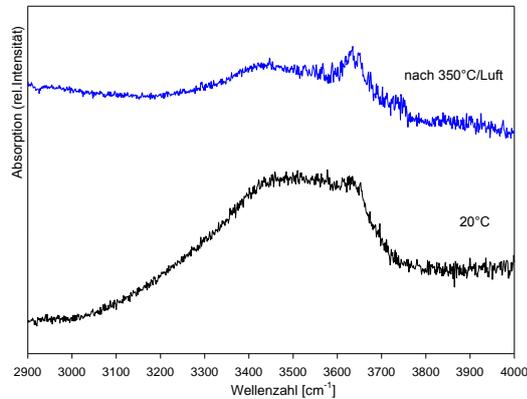


Abb. 121 IR-Spektren der TG/DTA-Reaktionsprodukte, Bereich der Banden der OH-Gruppen

Die OH-Deformationsschwingungen in Abbildung 121 hingegen zeigen wieder deutliche Veränderungen, so nimmt die Intensität der Banden der über Wasserstoffbrücken gebundenen OH-Moleküle deutlich ab, während die Intensität der Band(en) der freien OH^- -Gruppe nun klar hervortritt.

Auch hier ist von einer Reaktion des BH_4^- -Anteils mit Wasser auszugehen, welche zur Bildung der Hydrolyseprodukte $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ in den Käfigen führen muss. Darauf können die Schultern bei 1270cm^{-1} und 1313cm^{-1} und wohl auch die Entwicklung des OH-Signals zurückgeführt werden. Daneben nimmt der Wassergehalt der Probe, erkennbar am Verlust der Intensität im Bereich $3050\text{-}3600\text{cm}^{-1}$, deutlich ab.

Produkt : vermutlich $\text{BH}_3\text{OH}^-/\text{B}(\text{OH})_4^-$

5.4.3.2. Röntgenanalyse (XRD)

In Abbildung 122 ist das Röntgenspektrum der in der TG/DTA bei 350°C an synthetischer Luft behandelten Probe neben der Ausgangsprobe dargestellt.

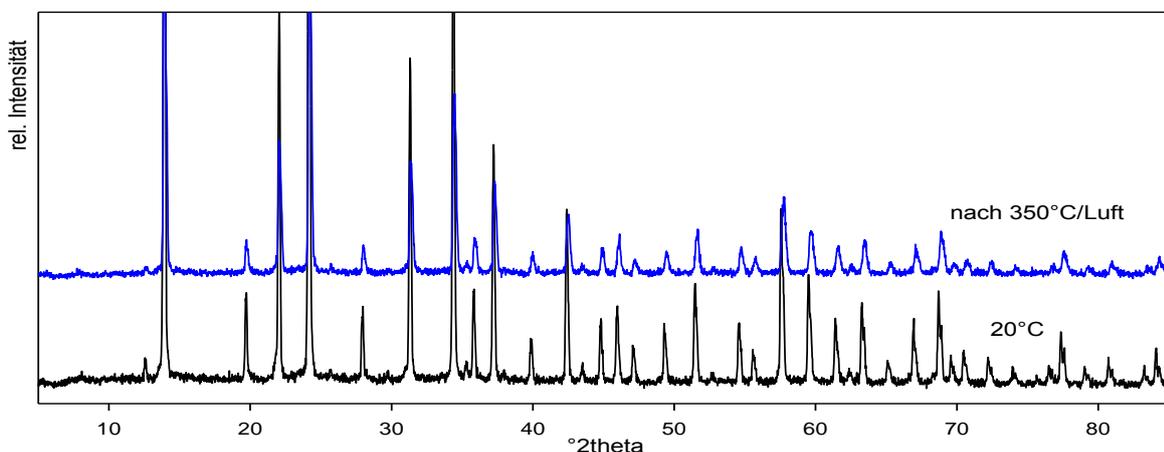


Abb.122 Beugungsdiagramme der TG/DTA-Produkte (Versuch an synthetischer Luft)

Die Reflexintensitäten nehmen nach der Behandlung deutlich ab, was für eine Verschlechterung des kristallinen Zustandes spricht. Es sind jedoch noch keine Anzeichen eines Zersetzungsproduktes zu finden.

Tab.45 Gitterkonstanten der TG/DTA-Reaktionsprodukte (Versuche an synthetischer Luft)

	20°C	Nach 350°C
BH ₄ ⁻ - SOD :	9.0590(2) Å	9.0555(5) Å
bCS/HS :	9.0706(2) Å	9.089(1) Å
B(OH) ₄ ⁻ - SOD :	-	9.0395(3) Å
HS :	-	8.959(2) Å

Die Gitterparameter der Ausgangsphasen zeigen nur geringfügige Änderungen, so nimmt der Parameter des H₂O/CO₃²⁻/(H₃O₂)⁻ - haltigen Sodaliths leicht zu, was dem Verhalten des, bei Abgabe von Wassermolekülen expandierenden, Hydrosodaliths ähnelt und hier für eine verstärkte Reaktion H₂O-haltiger Käfige spricht.

Hinzu kommen zwei weitere Sodalithphasen, diejenige mit $a_0 = 9.0395(3)\text{Å}$ liegt dabei im Bereich eines aus der IR-Auswertung zu erwartenden B(OH)₄⁻ /BH₃OH⁻ -haltigen Sodaliths (vgl. 9.0442(4) Å aus Kap. 5.4.2.2). Die Gitterkonstante des zweiten Sodaliths hingegen konnte in den bisherigen Untersuchungen noch nicht beobachtet werden, befindet sich jedoch mit $a_0 = 8.959(2)\text{Å}$ in recht guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten für einen alumogermanatischen Hydrosodalith mit $a_0 = 8.964(1)$ [24]. Aus der IR-Auswertung ergibt sich im Widerspruch dazu allerdings eine Abnahme des Wassergehaltes der Probe. Eine gesicherte Zuordnung dieser unbekanntenen Phase ist somit bisher nicht möglich, jedoch weist alles auf stärkere Reaktionen und Umverteilungen der H₂O/CO₃²⁻/(H₃O₂)⁻ - haltigen Template hin.

5.4.3.3. REM/EDX

Die folgenden Darstellungen zeigen die REM-Aufnahmen der an synthetischer Luft bei 350°C getemperten Probe und die zugehörigen EDX-Analysen in den Tabellen daneben. Ausgehend von einer homogenen Al:Ge-Verteilung der unbehandelten Probe mit Kristallitgrößen von durchschnittlich 6-7µm in den Abbildungen 123a. und b. zeigen sich nach der Temperung deutliche Veränderungen.

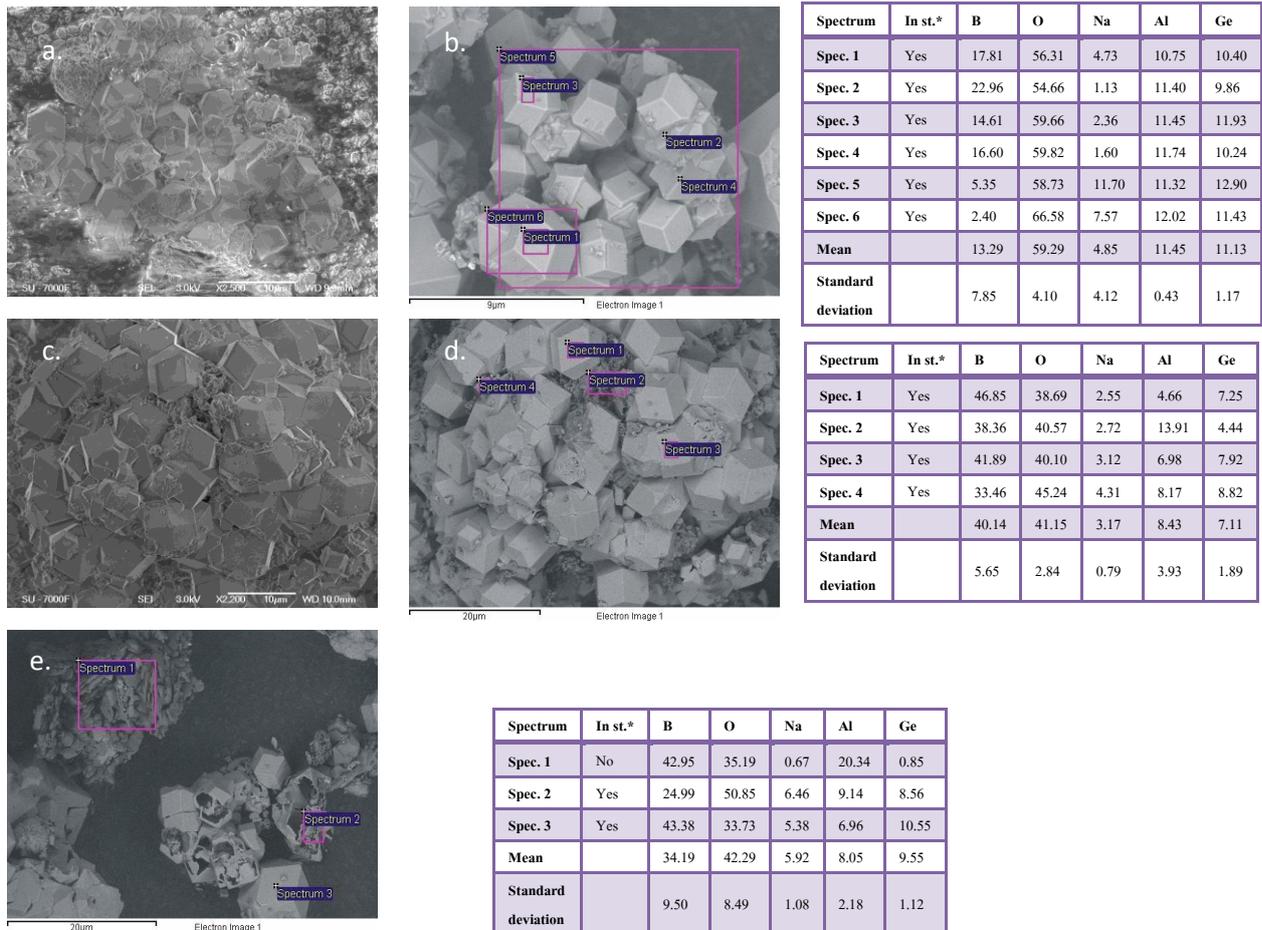


Abb.123 REM-Aufnahmen der TG/DTA-Produkte an synthetischer Luft a.+b. 20°C, c.+d.+e. 350°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, in st.* : in statistics for standard deviation

So hat die Größe der zumindest äußerlich erhaltenen rhombendodekaedrischen Kristallite zugenommen (\varnothing 6-11 μ m). Gleichzeitig nimmt das Al:Ge-Verhältnis in diesen Kristallen ab, es kommt zu einer relativen Anreicherung von Germanium (Abb.123-d-1,3; 123-e-3). Aufgrund des daher geringeren benötigten Gitterladungsausgleichs wären hierbei Hydrosodalithanteile möglich.

Ebenfalls nach 350°C sind andererseits auch erste Anzeichen einer Zersetzung zu erkennen, es finden sich Löcher resp. zerborstene Strukturen, in welchen es zu einem beginnenden Al-Überschuss kommt (Abb.123-e-2). Zuletzt sind die Sodalithe zu schichtförmigen ($\sim 2 \times 2 \times 0.5 \mu$ m) Strukturen abgebaut (Abb.123-e), wobei die Form der Sodalithkristallite zunächst beibehalten wird. In den entstehenden Blättchen kann, soweit diese komplett umgesetzt sind, kein Germanium mehr nachgewiesen werden, stattdessen liegt eine offensichtlich röntgenamorphe Alumoborat-Verbindung vor (Abb.123-e-1,(2)).

5.4.3.4. TG/DTA

In Abbildung 124 dargestellt ist die TG/DTA-Messung des alumogermanatischen Sodaliths an trockener synthetischer Luft bis 350°C.

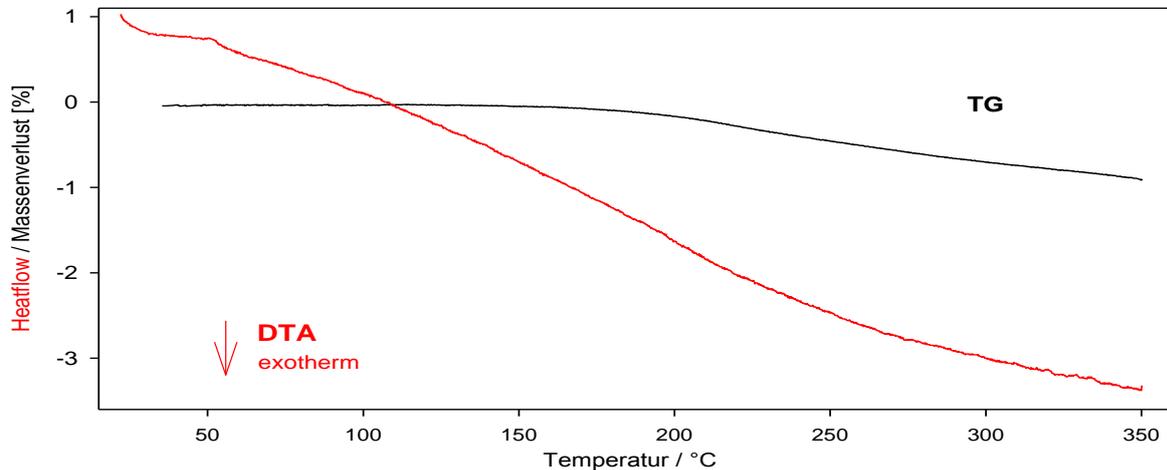


Abb.124 TG/DTA-Analyse der alumogermanatischen Probe in synthetischer Luft bis 350°C

Innerhalb des betrachteten Temperaturbereichs zeigt das DTA-Signal keinen deutlichen Effekt, wobei jedoch aus den REM-Aufnahmen bzw. den EDX-Analysen eine Phasenumwandlung (Alumoborate) und schon deutliche Reaktionen innerhalb der Käfige zu erwarten sind. Diese sind jedoch wahrscheinlich aufgrund geringer Umsatzraten weder in der DTA/TG noch in der Röntgenuntersuchung zu verfolgen.

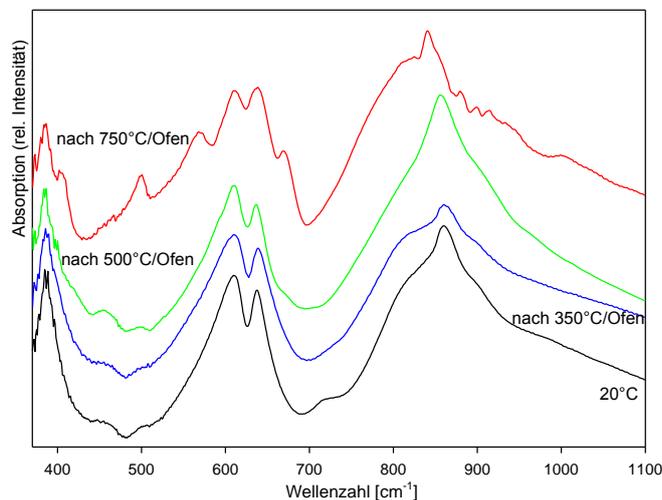
Insgesamt ist ein Gewichtsverlust von 0,91Gew% nach 350°C zu beobachten, welcher ab ca. 180°C einsetzt. Der Verlust an BH_4^- beträgt bis hierhin ca. 9% (entsprechend 0,07Gew.% eines reinen BH_4^- -Sodaliths), so dass hier hauptsächlich die Freisetzung von H_2O aus den Templaten resp. Reaktionen anzunehmen ist. Die genaue Art und der prozentuale Anteil der vorausgehenden Template ist dabei nicht zu klären.

5.4.4. Tempern der Probe im Ofen

Die Proben werden bei 350°C, 500°C und 750°C unter offenen Bedingungen im Ofen getempert und anschließend abgekühlt. Nach einer Temperung bei 1000°C ist kein Probenmaterial mehr präparierbar.

5.4.4.1. IR- Spektroskopie

Die Abbildungen 125-127 zeigen die IR-Spektren der bei der jeweils angegebenen Temperatur im Ofen getemperten und anschließend abgekühlten Proben.

Tab. 46 Lage der ν_1, ν_2, ν_3 -Schwingungen

Temperatur / °C	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
25	-	609	638
350	-	611	639
500	-	610	636

Abb. 125 IR-Spektren der im Ofen getemperten Proben, Bereich der Banden der Gerüststruktur

Nach 350°C zeigen die Fingerprint-Banden in Abbildung 125 eine leichte Verschiebung zu höheren Wellenzahlen (Tab.46), was für eine geringfügige Abnahme der Gitterparameter spricht, wobei die Intensität des ν_3 -Peaks hier konstant bleibt. Zugleich nimmt die Breite des gesamten Signals als Folge einer sich verschlechternden Kristallinität resp. sich unterschiedlich entwickelnder Gitterparameter zu. Die Schulter bei 720 cm^{-1} verschwindet. Nach 500°C nimmt zusätzlich auch noch die Intensität der Gerüstschwingungen drastisch ab, was für eine beginnende Zersetzung der Sodalithphase spricht. Zwei breite Schultern bei 455 cm^{-1} und 450 cm^{-1} treten nun verstärkt auf. Nach 750°C sind die Sodalith-Fingerprintschwingungen nicht mehr vorhanden oder aber stark überlagert. Hier treten nun neue Absorptionsbanden bei 404 cm^{-1} , 500 cm^{-1} , 569 cm^{-1} , 612 cm^{-1} , 638 cm^{-1} , 670 cm^{-1} und im Bereich 840 cm^{-1} (sh), 880 cm^{-1} , 896 cm^{-1} , 914 cm^{-1} , 950 cm^{-1} (sh), 1003 cm^{-1} (sh) auf. Insbesondere die Aufspaltung der asymmetrischen Streckschwingung deutet hierbei auf eine Symmetrierniedrigung der neugebildeten Spezies hin.

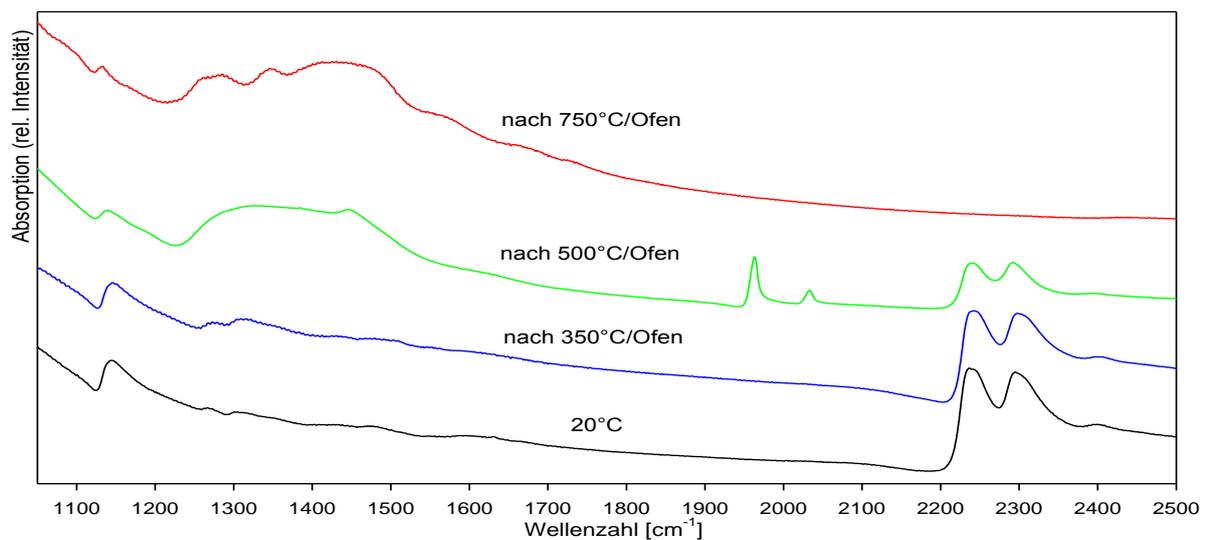


Abb.126 IR-Spektren der im Ofen getemperten Probe, Bereich der Banden der Template

Nach 350°C zeigt die BH_4^- -Gruppe in Abb.126 eine Abnahme der Intensität um ca. 16%. Hinzu kommen wiederum die schon bekannten Signale bei 1275cm^{-1} und 1314cm^{-1} , welche den Boraten $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ zugerechnet werden können.

Nach 500°C ist neben den Banden des monomeren Borats BO_2^- bei 1963cm^{-1} und 2033cm^{-1} auch ein breites Absorptionssignal polymerer Borate von 1225cm^{-1} bis 1560cm^{-1} (mit Maximum bei 1445cm^{-1}) zu erkennen, wobei eventuelle $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ -Gehalte überlagert werden. Der BH_4^- -Gehalt der Probe hat hier ca. 55% abgenommen.

Nach 750°C ist die vollständige Umsetzung des BH_4^- und des BO_2^- erfolgt. Es sind nun Banden bei 1280cm^{-1} , 1345cm^{-1} , 1415cm^{-1} (sh), 1455cm^{-1} und 1570cm^{-1} (sh) zu unterscheiden, welche gerüstexternen Polyboraten zugerechnet werden können.

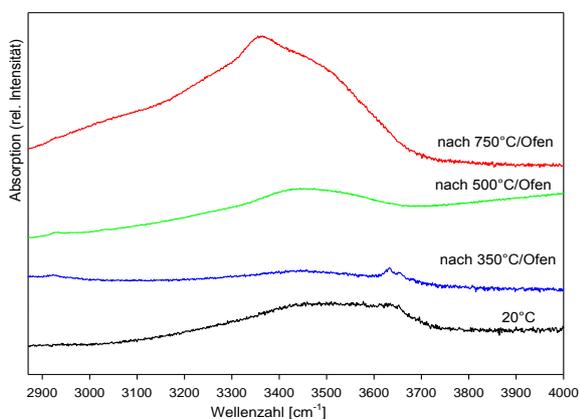


Abb.127 IR-Spektren der im Ofen getemperten Probe, Bereich der Banden der OH-Gruppen

Die OH-Streckschwingungen zeigen zunächst nach 350°C eine Abnahme des breiten Signals für gebundene OH-Gruppen (molekulares H_2O), es erfolgt dabei eine Ausdifferenzierung der Banden der freien OH-Gruppen bei 3632cm^{-1} und 3651cm^{-1} . Nach 500°C sind diese Banden wieder verschwunden. Als Folge von Rehydratisierungsvorgängen liegen nun wieder die Schwingungen des molekularen Wassers vor. Nach 750°C verstärkt sich

dieses Signal drastisch und entspricht nun dem Bild hydrathaltiger Borate (Maximum $3362\text{cm}^{-1}/\sim 3030\text{cm}^{-1}$). Für die nach 500°C zu beobachtende Änderung der Grundliniensteigung können auch hier metallische Beiträge zur Absorption angenommen werden.

Insgesamt werden folgende Reaktionen beobachtet :

Bis 350°C :

Zunächst ist wieder die Hydrolyse des BH_4^- zu erwarten, welche auch hier die Bildung von $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ zur Folge hat. Bei gleichzeitiger Abnahme des Wassergehaltes der Probe tritt die bekannte Schulter bei 1275cm^{-1} und 1314cm^{-1} gleichzeitig mit einer deutlichen OH-Absorptionsschwingung auf. Der BH_4^- -Umsatz liegt bei ca. 16%.

Produkt : $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$

Bis 500°C :

Die direkte Oxidation des BH_4^- (Umsatz nun $\sim 55\%$) führt hier zur Bildung von BO_2^- (Schultern bei 1963cm^{-1} und 2033cm^{-1}) in den Käfigen. Da die Gerüststruktur hier nicht als alleiniger Sauerstofflieferant fungieren muss (offene Bedingungen) resp. auch nicht die Temperatur von 550°C aus Kapitel 5.4.2 erreicht wird, ist der Sodalith noch relativ intakt, so dass das Monomer stabilisiert werden kann. Gleichzeitig müssen die Poren soweit geöffnet sein, dass eine Reaktion mit Luftsauerstoff möglich wird.

Produkt : BO_2^-

Daneben liegen jedoch bereits die breiten Banden der polymeren Metaborate bei 1225cm^{-1} bis 1560cm^{-1} vor, welche aus schon genannten Gründen eher käfigextern zu vermuten sind, so dass die Zersetzung des Gerüsts bereits eingesetzt hat. Auch ein Anteil an $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ -haltigen Käfigen ist hier als Folge der thermischen Zersetzung des $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ (Verlust der OH-Gruppen) zu vermuten.

Produkte : Polymere, $\text{BO}(\text{OH})_2^-$

Bis 750°C :

Im Spektrum liegen eine resp. mehrere unbekannte Phasen vor. Dabei ist die Bildung von NaAlGeO_4 in Analogie zu den zuvor betrachteten Gerüstzusammensetzungen wahrscheinlich. Daneben ist auch mindestens eine eigenständige Borat-Phase zu erwarten.

5.4.4.2. Röntgenanalyse (XRD)

In Abbildung 128 sind die Röntgenspektren der bei der jeweils angegebenen Temperatur im Ofen getemperten und dann abgekühlten Probe dargestellt.

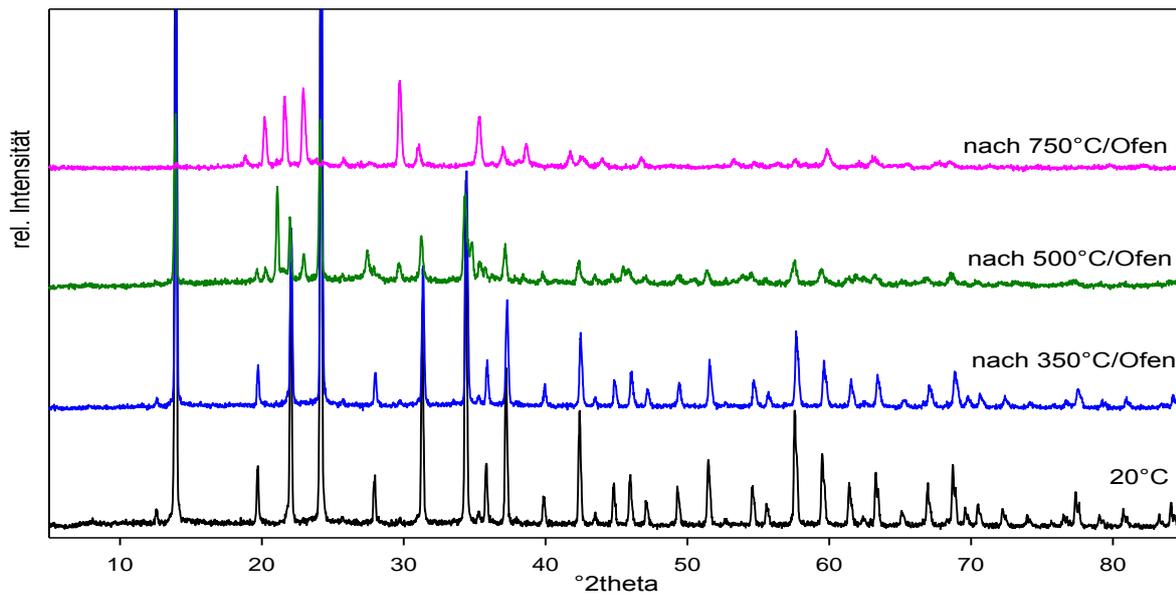


Abb.128 Beugungsdiagramme der im Ofen getemperten Proben

Bis 500°C nehmen die Sodalith-Reflexintensitäten und damit auch die Güte der Kristallinität kontinuierlich ab. Nach 500°C sind dann bereits erste Spuren neuer Phasen zu finden, bis nach Temperung auf 750°C die vollständige Zersetzung des Sodalithgerüsts zu beobachten ist.

Tab.47 Gitterkonstanten der im Ofen getemperten Probe

	20°C	Nach 350°C	Nach 500°C ⁺
(BH ₄) ⁻ - SOD :	9.0590(2) Å	9.0537(1) Å	9.0381(9) Å
bCS/HS :	9.0706(2) Å	9.0272(4) Å	-
B(OH) ₄ ⁻ - SOD :	-	9.0423(2) Å	-
Borate/H ₂ O - SOD :	-	-	9.0759(9) Å

⁺ Mit Ge, Korund, P21/n

Der Gitterparameter des NaBH₄-haltigen Sodaliths unterliegt Schwankungen, welche auch schon zuvor in anderen Untersuchungen aufgetreten sind. Die Abnahme des BH₄⁻-Gehaltes liegt bei ~16% nach 350°C und ~55% nach 500°C, wobei der stärker abweichende Wert von $a_0 = 9.0381(9)\text{Å}$ nach 500°C hier wahrscheinlich durch Gerüstverzerrungen, hervorgerufen durch unterschiedliche vorliegende Template verursacht wird.

Nach 350°C sind im IR-Spektrum noch die Banden verschiedener OH⁻-Schwingungen zu erkennen, wobei der Wassergehalt der Probe insgesamt stark abgenommen hat. Dabei kommt mit einem Wert von $a_0 = 9.04236$ ein weiterer Sodalith hinzu, welcher bereits zuvor zeitgleich mit der Entwicklung der Schultern bei 1275cm^{-1} und 1314cm^{-1} und klar zu erkennenden diskreten OH⁻-Banden in Verbindung gebracht wurde und für welchen B(OH)₄⁻/BH₃OH⁻ als Käfigfüllung vermutet werden kann. Nach 500°C ist dieser dann, entsprechend auch den IR-Messergebnissen, röntgenographisch nicht mehr nachweisbar.

Das Verhalten des $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2)^+/\text{CO}_3^{2-}$ -haltigen Sodaliths ist nach 350°C noch auf eine weitgehende Dehydratisierung auch der mit basischen Anteilen gefüllten Käfige zurückzuführen, was insgesamt eine recht drastische Abnahme des Gitterparameters zur Folge hat. Nach 500°C liegt jedoch wieder eine gesteigerte Intensität der Schwingungen der Wassermoleküle vor. Es ist aufgrund von Rehydrationsvorgängen, von z.B. im weiteren Verlauf der intra-cage-Reaktionen gebildeten, leeren Käfigen, wieder ein wasserhaltiger Sodalith zu erwarten, wobei eventuell auch die Boratkondensation Wasser freisetzen kann. Zusätzlich treten im IR-Spektrum die Banden des BO_2^- -Monomers und insbesondere von Polyboraten auf. Letztere sind eher käfigextern zu erwarten, so dass der Wert $a_0 = 9.0759(9)$ Å letztlich einem mit $\text{H}_2\text{O}/\text{BO}_2^-/(\text{H}_3\text{O}_2)^+/\text{CO}_3^{2-}$ -Templaten gefüllten Sodalith zugerechnet werden kann.

Neben den Sodalithen können nach 500°C auch schon Zersetzungsprodukte des Gerüsts im Diffraktogramm beobachtet werden. Dabei ist neben metallischem Germanium (erklärt die Färbung der Probe) noch eine weitere Phase zu finden, welche in Analogie zum alumosilikatischen System und Kapitel 5.4.2.2. NaAlGeO_4 darstellen sollte. So ergibt auch hier die Verfeinerung als orthorhombische Phase vergleichbare Werte von $a_0 = 9.245(1)$ Å, $b_0 = 2.0465(9)$ Å, $c_0 = 9.516(2)$ Å ($R_{\text{wp}} = 14.49$) bei P nma und $a_0 = 10.437(3)$ Å, $b_0 = 14.506(3)$ Å, $c_0 = 5.211(2)$ Å ($R_{\text{wp}} = 14.82$) bei P b2₁a. Auch eine Verfeinerung als monokline Phase P 2₁/n Na Al (Ge O₄) nach Sandomirskii et al [219] ist möglich. Es ergeben sich die Werte $a_0 = 8.064(2)$ Å, $b_0 = 7.990(1)$ Å, $c_0 = 14.971(4)$ Å und $\beta = 91.117^\circ \pm 0.03^\circ$ bei einem $R_{\text{wp}} = 11.243$, wobei nicht alle Reflexe gefittet werden. Die Intensität und Ausformung der Reflexe nach 500°C unterscheiden sich von denen des nach 750°C vorliegenden Zersetzungsproduktes. Bei weitergehender Beibehaltung der Analogie zum alumosilikatischen System ist nun eine hexagonale Phase wie Nephelin zu erwarten. Diese Verfeinerung als Nephelin mit P 6₃ und Ga⁴⁺ anstelle von Si⁴⁺ ergibt hierbei die Werte $a_0 = b_0 = 10.194(1)$ Å, $c_0 = 8.256(1)$ Å und die in Abbildung 129 dargestellte Auswertung.

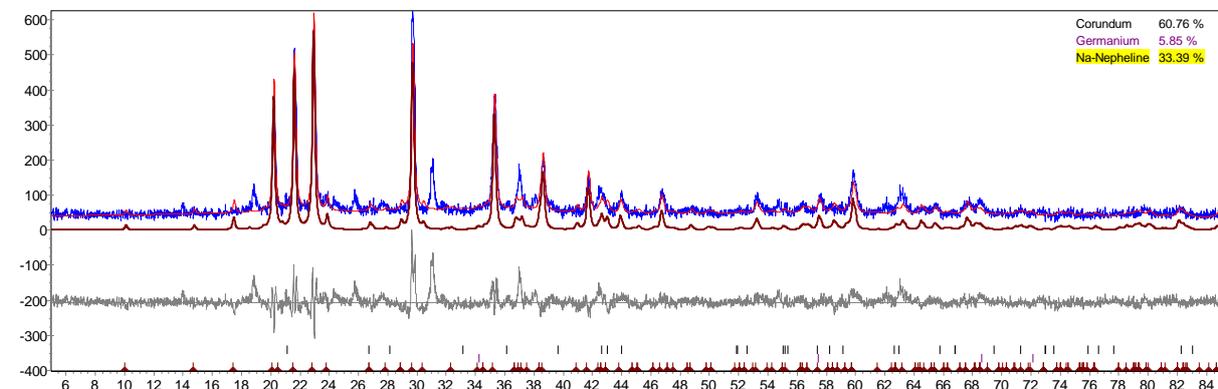


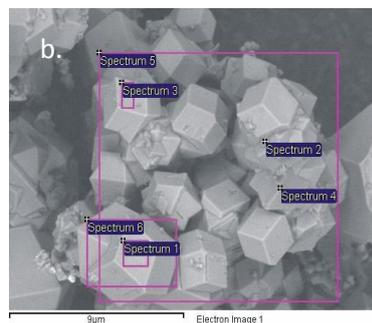
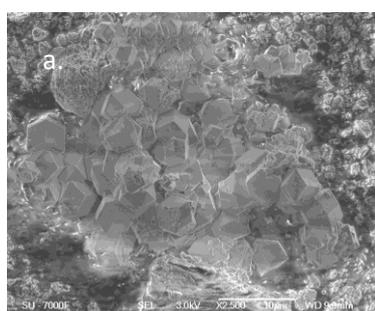
Abb. 129 Röntgenbeugungsdiagramm der Probe nach 550°C (oben), Positionen der verfeinerten Phase darunter, Differenzkurve (grau) und Peakpositionen (Striche unten)

Dabei stimmen die Positionen der Hauptintensitäten recht gut überein, wobei nicht alle Reflexe angepasst werden. Dieses kann jedoch auf das Vorliegen von weiteren Phasen, z.B.

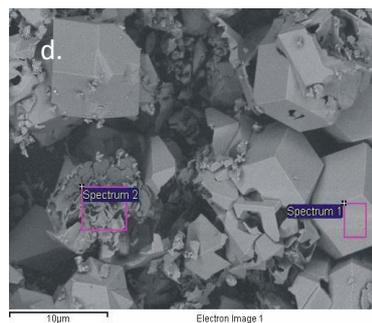
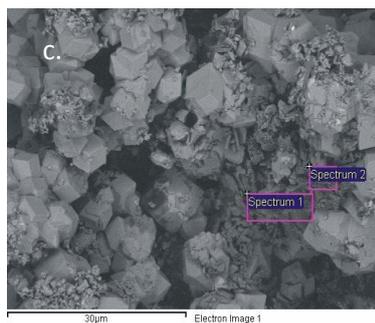
nicht näher zu bestimmenden Boraten zurückgeführt werden. Auch die Verfeinerung als monokline Phase P_{21/n} nach Sandomirskii et al [219] ist möglich und ergibt a₀ = 8.273(3)Å, b₀ = 8.816(2)Å, c₀ = 15.363(4)Å und β = 90.20° ± 0.02° bei einem R_{wp} von 13.502. Alle Reflexe werden angepasst.

5.4.4.3. REM/EDX

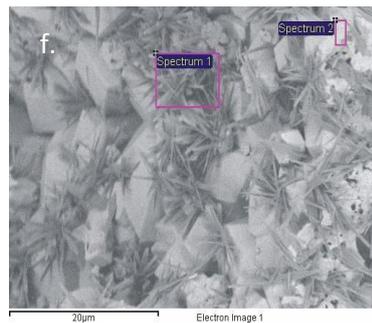
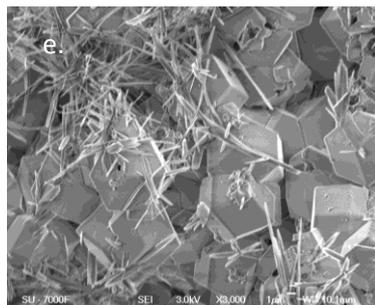
Die folgenden Darstellungen zeigen die REM-Aufnahmen der im Ofen getemperten Probe nebst zugehöriger EDX-Analyse in den jeweiligen Tabellen.



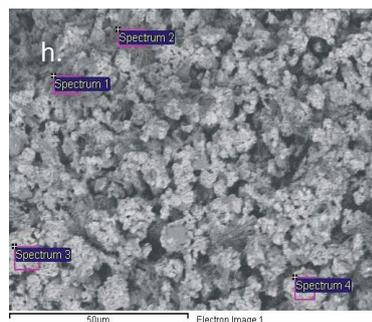
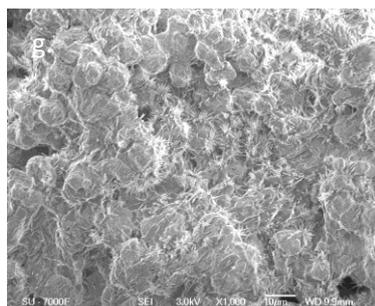
Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Ge
Spec. 1	Yes	17.81	56.31	4.73	10.75	10.40
Spec. 2	Yes	22.96	54.66	1.13	11.40	9.86
Spec. 3	Yes	14.61	59.66	2.36	11.45	11.93
Spec. 4	Yes	16.60	59.82	1.60	11.74	10.24
Spec. 5	Yes	5.35	58.73	11.70	11.32	12.90
Spec. 6	Yes	2.40	66.58	7.57	12.02	11.43
Mean		13.29	59.29	4.85	11.45	11.13
Standard deviation		7.85	4.10	4.12	0.43	1.17



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Ge
Spec. 1	Yes	41.46	39.05	0.61	18.38	0.50
Spec. 2	Yes	41.11	38.67	0.63	18.97	0.63
Mean		41.28	38.86	0.62	18.67	0.57
Standard deviation		0.25	0.27	0.01	0.42	0.09
d)						
Spec. 1	No	44.14	40.45	4.58	4.12	6.71
Spec. 2	No	42.10	36.49	5.03	8.70	7.68
Mean		34.19	42.29	5.92	8.05	9.55



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Ge
Spec. 1	No	33.52	45.01	16.08	4.70	0.68
Spec. 2	Yes	43.22	39.71	5.26	6.05	5.76
Mean		43.22	39.71	5.26	6.05	5.76

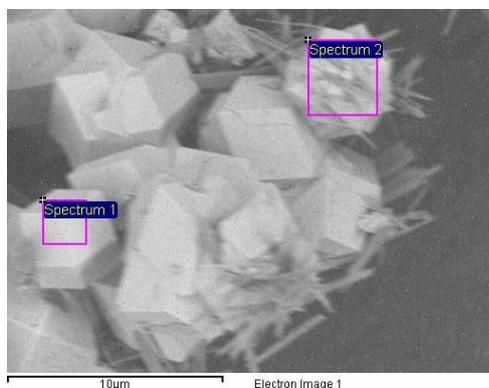


Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Ge
Spec. 1	No	27.54	51.86	19.71	0.05	0.83
Spec. 2	No	29.09	45.77	21.18	0.70	3.26
Spec. 3	Yes	40.83	35.72	7.27	7.61	8.57
Spec. 4	Yes	39.33	40.97	6.16	6.28	7.26
Mean		40.08	38.34	6.72	6.94	7.92
Standard deviation		1.06	3.71	0.79	0.94	0.93

Abb.130 REM-Aufnahmen nach der Temperung im Ofen: a.+b. 20°C, c.+d. nach 350°C, e.+f. nach 500°C, g.+h. nach 750°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, in st.* : in statistics for standard deviation

Beginnend mit Kristalliten der Größe 6-7 μm und einem Al:Ge-Verhältnis von ~ 1 nach der Synthese beginnt nach 350°C im Ofen die Zersetzung, ähnlich wie in der TG/DTA an synthetischer Luft, mit der Bildung schichtartiger Komplexe, welche die Sodalithform zunächst konservieren. Diese Blättchen haben bei unterschiedlicher Ausdehnung eine Dicke von ca. 0.1 μm und finden sich abschließend in der gesamten Probe verteilt. Die chemische Zusammensetzung ändert sich genau wie in der TG/DTA-Luft-Messung dahingehend, das die bestehenden Sodalithe ($\sim 10\mu\text{m}$) einen zunehmenden Germaniumgehalt aufweisen, während die Blättchen zuletzt eine rein alumoboratische (Al-B-O), offensichtlich röntgenamorphe Verbindung darstellen (Abb.130-c Spec.1,2).

Nach 500°C bietet sich ein gänzlich anderes Bild, so finden sich hier jetzt rhombendodekaedrische Sodalith-Kristallite mit einer durchschnittlichen Größe um 10 μm mit inhomogenen Al:Ge-Verhältnissen (leichte Ge-Anreicherung), welche zumindest teilweise Löcher entsprechend einer Gasentwicklung aufweisen. Die Kristallithülle bleibt hier zumeist intakt, so dass u.U. Hohlstrukturen zu erwarten sind (Abb.130 e, Abb.131). Aus diesen Kristallen heraus bilden sich Nadeln (1x1x0.2 μm , sowohl hülldurchstoßend, als auch von der Oberfläche wachsend), welche nach EDX-Analyse lediglich Natrium, Bor und Sauerstoff (leichter Al-Gehalt wahrscheinlich durch Überlagerungen) enthalten und somit den nadeligen Kristallen aus den alumosilikatischen Proben entsprechen (Abb.130 f-1).



Spectrum	In st.*	B	O	Na	Al	Ge
Spec. 1	Yes	39.01	39.03	4.18	8.36	9.43
Spec. 2	Yes	36.03	41.46	9.71	5.88	6.93
Mean		37.52	40.24	6.94	7.12	8.18
Standard deviation		2.10	1.72	3.91	1.75	1.77

Abb. 131 REM-Aufnahme der Probe nach Temperung im Ofen bei 500°C, Zugehörige EDX-Analysedaten in Atom%, in st.* : in statistics for standard deviation

Daneben sind noch geringe Anteile einer porösen Phase der elementaren Zusammensetzung Na-Al-Ge-B-O zu finden, welche ev. die röntgenographisch gefundene Zersetzungsphase des Sodaliths darstellt. Diese entspricht mit dem Borgehalt aber nicht dem Zersetzungsprodukt der in der TG/DTA an Helium (550°) getemperten Probe.

Nach 750°C besteht die Probe aus verschmolzenen kugelförmigen Aggregaten mit z.T. noch zu erkennendem porösem Innern, welche von den nadelförmigen Kristallen bedeckt sind (jeweils aus einem zentralen Punkt entspringend). Daneben finden sich glasige ebene Flächen als Produkt verschmolzener Nadeln (vgl. Bildung der großen $\text{Na}_x\text{B}_y\text{O}_z$ -Kristalle im alumosilikatischen System). Neben der Morphologie ist auch die elementare

Zusammensetzung als Borate Na-B-O vergleichbar (Abb.130-h Spec.1,2). Die Aggregate zeigen weiterhin eine alumogermanatische Zusammensetzung (Abb.130-h Spec.3,4, Al:Ge-Verhältnis ~1), wobei allerdings auch hier ein deutlicher Borgehalt auftritt.

5.4.5. Zusammenfassung des thermischen Verhaltens des alumogermanatischen Sodaliths

Der alumogermanatische NaBH_4 -Sodalith wurde mit verschiedenen Behandlungsmethoden auf seine thermischen Eigenschaften untersucht. Dabei werden hier die folgenden Reaktionen des BH_4^- beobachtet.

- Direkte Oxidation der BH_4^- -Gruppe zu BO_2^-
- Bildung polymerer Borate, wahrscheinlich schon käfigextern
- Hydrolyse des BH_4^- -Anteils zu $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ (ggf. bis 350°C)
- Dehydratation der $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ -Käfigfüllung zu BO(OH)_2^- und BO_2^-

Aus diesen Reaktionen ergibt sich die in Tabelle 48 dargestellte Verteilung der Reaktionsprodukte. Dabei hat die Art der Behandlungsmethode insbesondere Einfluss auf die Zersetzungsphasen des Ausgangssodaliths, weniger jedoch auf die Reaktionen in den Käfigen.

Tab. 48 Quantitative Verhältnisse der Zersetzungsprodukte

	BH_4^- -Umsatz nach 550°C	$\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ nach 350°C	BO(OH)_2^-	BO_2^-	Borate (Trimere/ Polymere u.a.)	$\text{B}\cdots\text{H}\cdots\text{B}_{(\text{g})}$
Heiz-IR- Spektroskopie	98% (600°C)	(+)	-	(+)	(+)	++
TG/DTA (He)	85%	+	ü	+	+++	-
TG/DTA (Luft)	(9% 350°C)	+	-	-	-	-
Ofen	55% (500°C)	+	ü	++	+++	-

[°] auch noch nach 550°C , [#] schon nach 350°C , + geringfügig vorhanden, ++ vorhanden, +++ deutlich vorhanden, nn nicht mehr nachweisbar, ü überlagert

Nur die temperaturabhängige IR-Untersuchung zeigt Abweichungen von der ansonsten recht ähnlichen Produktverteilung und dem zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus. So ist hier eine Hydrolysereaktion kaum nachzuweisen, wobei der BH_4^- - und H_2O -Gehalt der Probe dennoch abnimmt. Auch finden sich nur geringe Spuren von BO_2^- oder anderen Boraten, obwohl durch die Zersetzung des Sodalithgerüsts bereits Sauerstoff verfügbar ist. Jedoch ist ein gasförmiges Produkt ($\text{B}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$ -Verbindung) im IR-Spektrum zu finden, welches für eine Frei- bzw. Umsetzung des BH_4^- -Anteils in gasförmigen Zustand spricht. Die auftretende Gerüstexpansion erleichtert diesen Vorgang.

Bei den weiteren Untersuchungsmethoden zeigt sich ein anderes, jeweils vergleichbares Reaktionsverhalten. So ist nach 350°C stets eine geringfügige Hydrolyse anhand des Reaktionsproduktes $\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ nachzuweisen. Dieser Sodalith weist dabei eine Gitterkonstante von $\sim 9.042 \text{ \AA}$ auf. Damit verbunden ist eine in der EDX-Analyse zu

beobachtende Ge-Anreicherung in den Sodalithkristallen und z.T. deutliche, jedoch ungeklärte Rearrangements der Template $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2)^{\cdot-}/\text{CO}_3^{2-}$. Die bereits beginnende Strukturzerstörung führt im Fall der in der TG/DTA an Luft und der im Ofen getemperten Probe zur Bildung von Löchern, zerborstenen Strukturen und Hohlfiguren, was u.U. auch auf eine Beteiligung gasförmiger Komponenten hindeutet. Dabei werden die Sodalithe zuletzt zu schichtförmigen Strukturen abgebaut, in welchen kein Germanium mehr nachgewiesen werden kann, stattdessen liegt eine röntgenamorphe Alumoborat-Verbindung vor. Bei der in He-Atmosphäre getemperten Probe tritt dagegen noch keine Zersetzung auf.

Nach 550°C hat in jedem Fall die deutliche Umsetzung des Sodalithgerüsts begonnen, welches damit als O_2 -Lieferant für die Bildung der käfigexternen (Poly-)Borate und der BO_2^- -Template dient. Dabei ist die Gerüststabilität der Probe beim Tempern im Ofen bei geringeren Temperaturen (500°C) länger gewahrt, so dass hier ein größerer Anteil an BH_4^- -Templaten noch stabil bleibt und demzufolge später mehr BO_2^- stabil in den Käfigen vorliegen kann.

Die gebildeten Zersetzungsprodukte unterscheiden sich elementar je nach verwendeter Behandlungsmethode, d.h. also nach vorhandenem O_2 - und H_2O -Gehalt während der Untersuchung, wobei jedoch die Bildung von metallischem Germanium in der Probe stets beobachtet werden kann. Dies ist auf die zumindest teilweise vorliegende vollständige Reduktion des Gerüsts durch NaBH_4 zurückzuführen. Aus der TG/DTA-Untersuchung in He-Atmosphäre nach 550°C sind nun in den REM-Aufnahmen Sodalith-Resthüllen neben größeren Mengen eines porösen Zersetzungsproduktes der Zusammensetzung Na-Al-Ge-O zu erkennen. Letzteres lässt sich röntgenographisch als orthorhombische Phase und somit als Tief-Carnegieit verwandte Phase verfeinern. Die verbleibenden Sodalithe weisen als Template eine Mischung aus $\text{H}_2\text{O}/\text{BH}_4^-/\text{BO}_2^-/(\text{H}_3\text{O}_2)^{\cdot-}/\text{CO}_3^{2-}$ -Käfigfüllungen auf.

In der im Ofen getemperten Probe sind nach 500°C in den REM-Aufnahmen zumeist noch recht intakte Kristallithüllen zu erkennen, welche nicht an der bei 350°C beginnenden Zersetzung beteiligt waren (ev. Hohlstrukturen). Röntgenographisch können dabei zwei Sodalithphasen unterschieden werden, welche aufgrund der primären Käfigfüllungen, BH_4^- oder $\text{H}_2\text{O}/\text{BO}_2^-/(\text{H}_3\text{O}_2)^{\cdot-}/\text{CO}_3^{2-}$ differieren. Als Zersetzungsphasen des Sodaliths finden sich in der EDX-Analyse hier zwei unterschiedliche Produkte, zum einen eine nadel- bis bandförmige Na-B-O-Phase (vgl. alumosilikatische Probe) und daneben eine poröse Phase der elementaren Zusammensetzung Na-Al-Ge-B-O. Letztere unterscheidet sich dabei durch ihren recht hohen Borgehalt von der in der TG/DTA in He-Atmosphäre gefundenen Phase, gleichwohl ist auch hier eine Verfeinerung als orthorhombische Phase analog zum Tief-Carnegieit möglich.

Nach 750°C ist die Sodalithzerstörung abgeschlossen, nun ist eine Na-Al-Ge-B-O-Phase neben der schon bekannten nadelförmigen, hier nun z.T. zusammenschmelzenden Na-B-O-

Phase nachweisbar. Röntgenographisch ist für erstere dabei analog zur alumosilikatischen Entwicklung eine Verfeinerung als Tridymit-Isotyp bzw. Nephelin möglich. Letztere ist wiederum röntgenographisch nicht erfassbar.

5.5. Zusammenfassung des thermischen Verhaltens von NaBH₄-Sodalithen

Zur Charakterisierung des thermischen Reaktionsverhaltens von gallosilikatischen, alumogermanatischen, aus Zeolith LSX und Kaolin synthetisierten Sodalithen wurden anhand verschiedener Behandlungsmethoden unterschiedliche Reaktionsbedingungen geschaffen und die daraus entstehenden Produkte weitergehend untersucht. Dabei treten in jedem Fall, wenn auch in unterschiedlicher Ausprägung, folgende Reaktionstypen innerhalb der Gerüst-Käfige auf:

- Hydrolyse des BH₄⁻-Anteils zu B(OH)₄⁻/BH₃OH⁻

$$\text{BH}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B(OH)}_4^- + 4\text{H}_2$$

$$\text{BH}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{BH}_3\text{OH})^- + \text{H}_2, \text{ Zwischenschritt}$$
 Dehydratation der B(OH)₄⁻-Käfigfüllungen zu BO(OH)₂⁻ und BO₂⁻

$$\text{B(OH)}_4^- \rightarrow \text{BO(OH)}_2^- + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{BO(OH)}_2^- \rightarrow \text{BO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$$
- Direkte Oxidation der BH₄⁻-Gruppe zu BO₂⁻

$$\text{BH}_4^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{BO}_2^- + 2\text{H}_2$$
- Bildung polymerer Borate, wahrscheinlich schon käfigextern

Im Temperaturbereich bis 350°C ist die Hydrolyse des BH₄⁻-Anteils zu B(OH)₄⁻/BH₃OH⁻ die bestimmende Reaktion in den Proben. Dabei kommt es auch stets zu einer Umsetzung der aus der Synthese enthaltenen H₂O/(H₃O₂)⁻/CO₃²⁻-Template in den Proben. Letztlich ist jedoch keine Korrelation des BH₄⁻-Umsetzungsgrades sowohl mit dem Ausgangsgehalt an Verunreinigungen, als auch mit der verwendeten Behandlungsmethode möglich, da dieser relativ variabel im Bereich 9-19% liegt. Es scheinen probeninterne Ursachen, wie z.B. die statistische Verteilung der BH₄⁻- und H₂O-haltigen Käfige (Clusterbildung o.ä.) oder auch unterschiedliche Reaktionskinetiken zwischen den Phasen eine Rolle zu spielen. So zeigt lediglich der aus Kaolin synthetisierte BH₄⁻-Sodalith (90% BH₄⁻ - 10% Verunreinigungen) einen leicht erhöhten Umsatz. Sowohl im gallosilikatischen (a₀ ≈ 8.964Å) als auch im alumogermanatischen (a₀ ≈ 9.042Å) System liegt die beobachtete Gitterkonstante des B(OH)₄⁻-Sodaliths dabei deutlich unter dem erwarteten Wert, was u.U. auf kontrahierende Wasserstoffbrücken-Bindungssysteme hinweist. Bei höheren Temperaturen kommt es unter Abgabe von Wassermolekülen zur anschließenden thermischen Zersetzung dieses Templats, wobei über das Zwischenprodukt BO(OH)₂⁻ als Endstufe das Monomer BO₂⁻ gebildet wird.

Die Bildung des Monomers resultiert jedoch zumeist aus einer Kombination des schon beschriebenen Vorgangs mit der einsetzenden direkten thermischen Reaktion von BH₄⁻ mit

Sauerstoff. In den TG/DTA-Untersuchungen in He-Atmosphäre stammt der Sauerstoff hauptsächlich aus der einsetzenden Gerüstzersetzung, wenn jedoch Sauerstoff aus der Umgebung bereitgestellt wird, kann auch dieser genutzt werden (vgl. Gewichtszunahme der alumosilikatischen Proben in den TG/DTA-Untersuchungen an Luft).

So konnte ein BO_2^- -haltiger Sodalith im alumosilikatischen System röntgenographisch mit einem durchschnittlichen Gitterparameter von $a_0 \approx 8.947\text{\AA}$ und auch in den REM-Aufnahmen nachgewiesen werden. Dabei ist die Stabilisierung des Monomers nur in einer schützenden Sodalith-Matrix möglich.

Daneben können bei höheren Temperaturen Sodalithe mit gemischten Käfigfüllungen der Template $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{O}_2)^+/\text{CO}_3^{2-}/\text{BO}(\text{OH})_2^-/\text{BO}_2^-/\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_3\text{OH}^-$ auftreten, welche dabei dementsprechende, variierende Gitterparameter aufweisen. Bei der Untersuchungsreihe im Ofen nach 500°C entsteht im alumosilikatischen System zusätzlich ein unbekanntes käfiginternes Borat, welches zur Bildung einer Nosean-Struktur führt.

Ebenfalls bei erhöhten Temperaturen lassen sich Boratrimere und -Polymere in den Spektren nachweisen. Dabei ist das Trimer eine Zwischenstufe auf dem Weg zur Polymerisierung der Borate. Die Bildung eines solche Trimere/Polymere enthaltenen Sodaliths ist jedoch sowohl aufgrund der vorliegenden Molekülgröße im Vergleich zum zur Verfügung stehenden Käfigvolumen, als auch aus Gründen des Gitterladungsausgleichs unwahrscheinlich. Allerdings wäre zumindest in den gallosilikatischen und alumogermanatischen Proben dabei eine passende Käfiggröße diskutabel, jedoch nimmt der Durchmesser der 6R-Poren hier soweit ab, dass eine Borat-Kondensation wohl nicht möglich ist.

Die Stabilität des Sodalith-Gerüsts ist von der vorliegenden Zusammensetzung der Gerüsttetraeder abhängig und nimmt wie erwartet in der Reihe

Al-Si (aus Zeolith LSX, 600°C) > Al-Si (aus Kaolin, 580°C) > Ga-Si (480°C) > Al-Ge (460°C)

ab (in Klammern die Temperaturen des Zersetzungsbeginns aus der TG/DTA-Untersuchung in Helium). Dabei kann probenintern eine weitere Abhängigkeit der Temperaturbeständigkeit des Gerüsts von der eingesetzten Behandlungsmethode angenommen werden, so dass sich hier die Stabilität im allgemeinen wie folgt verhält :

NaCl-Pressling (Heiz-IR-Spektroskopie, 600°C) > TG/DTA in Helium (550°C) > Tempern im Ofen (500°C) \geq TG/DTA an trockener synthetischer Luft (550°C)

Insbesondere hat die verwendete Methode Einfluss auf die Art des gebildeten Zersetzungsproduktes des Gerüsts, aber auch die Reaktionen des BH_4^- -Templats zeigen zumindest in den alumosilikatischen Proben eine bemerkbare Abhängigkeit von der verwendeten

Behandlungsmethode, bzw. dem dadurch vorliegenden O_2/H_2O -Gehalt. Dies äußert sich z.B. deutlich an den BH_4^- -Umsatzraten oder den quantitativen Mengen der gebildeten Borate und begründet die in den jeweiligen Kapiteln beschriebenen Reaktionsabläufe. Dabei ist prinzipiell davon auszugehen, dass in der TG/DTA-Messung in Helium probeninterne Faktoren die Reaktion bestimmen, während in der TG/DTA-Messung an synthetischer Luft u.a. eine Gewichtszunahme der Probe infolge einer Reaktion mit Sauerstoff zu verfolgen ist. Bei der Behandlung im Ofen bestimmt auch die niedrigere Endtemperatur das Probenverhalten. In der temperaturabhängigen IR-Untersuchung wird die Probe zur Messung in einen NaCl-Pressling eingebettet. Dabei kommt es aufgrund des hervorgerufenen Matrix-Effektes stets zu einer verstärkten Stabilisierung des Sodalithgerüsts, was sich im Vergleich zu den anderen Methoden anhand z.T. deutlich erhöhter Zersetzungstemperaturen bemerkbar macht. Zudem liegt in der gallosilikatischen und alumogermanatischen Probe ein spezieller Reaktionsmechanismus vor, bei welchem die Freisetzung des BH_4^- -Anteils direkt oder nach Reaktion hauptsächlich im gasförmigen Zustand auftritt und nahezu keine weiteren Umsatzprodukte entstehen.

Speziell im Fall der alumosilikatischen Sodalithe lässt sich der Einfluss der $H_2O/H_3O_2^-/CO_3^{2-}$ Verunreinigungen gut vergleichen und in den TG/DTA-Messungen an Helium unter Ausschluss äußerer Einflüsse weiter verfolgen. So liegt der BH_4^- -Umsatzgrad nach $550^\circ C$ im 60:40 $BH_4^- / H_3O_2^- - CO_3^{2-} - H_2O$ besetzten Sodalith aus Zeolith LSX deutlich über dem des 90:10 $BH_4^- / H_3O_2^- - CO_3^{2-} - H_2O$ besetzten Sodalith aus Kaolin. Dies resultiert im inhomogenen System aus der kontinuierlichen Bildung von $B(OH)_4^-/BH_3OH^-$ -Templaten bis zur völligen Dehydratisierung der entsprechenden $H_2O/(H_3O_2)^-$ -haltigen Käfige bei höheren Temperaturen (jedoch noch vor $550^\circ C$), während im anderen Fall die Umsetzung der enthaltenen $H_3O_2^-/CO_3^{2-}/H_2O$ -Anteile bereits früher beendet ist. Auch die quantitativen Unterschiede in den letztlich gebildeten Templatanteilen liegen darin begründet. Die Entwicklung im gallosilikatischen (85:15) und alumogermanatischen (70:30) Sodalith erfolgt dementsprechend, jedoch sollte hier bereits auch der Einfluss der Gerüstzersetzung auf die Umsatzreaktionen berücksichtigt werden.

Vergleichend unterscheiden sich die in den Sodalithen-Käfigen ablaufenden Reaktionen bzw. die daraus hervorgehenden Produkte auch je nach Gerüstzusammensetzung sowohl quantitativ als z.T. auch qualitativ. Insgesamt deutet der Trend darauf hin, dass in den alumosilikatischen Sodalithen ein verstärkter Einfluss der äußeren Bedingungen auf die intra-cage-Reaktionen vorliegt, was sich z.B. in einem vergleichsweise verstärkten BH_4^- -Umsatz (nach $550^\circ C$ TG/DTA an Luft, im Ofen) bemerkbar macht. In den gallosilikatischen und alumogermanatischen Proben liegt hingegen nur ein geringer BH_4^- -Umsatz vor und der

Reaktionsverlauf unterscheidet sich auch bei verschiedenen verwendeten Behandlungsmethoden nicht sonderlich deutlich. Dieses Verhalten ist dabei wohl auf unterschiedliche strukturelle Voraussetzungen, d.h. in diesem Fall z.B. die Größe der 6R-Poren zurückzuführen, welche in den alumosilikatischen Sodalithen noch vergleichsweise groß vorliegen, während der Durchmesser über den gallosilikatischen zum alumogermanatischen Sodalith hin abnimmt. Letztere erschweren damit den Zugang der $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Moleküle zu den Käfigen. Der hier an den Reaktionen beteiligte Sauerstoff wird hauptsächlich aus der Gerüstzersetzung (als O^{2-} -Reaktant) bereitgestellt.

Die Freisetzung der entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte (H_2 , H_2O , ev. Borane) führt zumindest in den großen Kristalliten der alumogermanatischen Probe zunächst zur Bildung von Löchern und anschließend zu hohlen, aufgeplatzten Kristallen. Dieser Mechanismus sollte dabei in allen Proben abhängig von der freigesetzten Gasmenge ähnlich ablaufen.

Im Verlaufe der Reaktionen kommt es in den Proben mit steigender Temperatur zu einer inhomogenen Verteilung der jeweiligen Gerüstkationen. Dabei kann eine geringfügige Trennung von drei- und vierwertigen Tetraeder-Kationen in den Sodalithen verfolgt werden. Im Strukturgerüst ist dabei eher eine Anreicherung der T^{4+} -Kationen festzustellen, seltener sind auch T^{3+} angereicherte Partien zu finden (z.B. für Ga^{3+} in der gallosilikatischen Probe). Die Al^{3+} -Kationen sind daneben z.B. in amorphen Phasenanteilen (Al^{3+} in den Alumosilikaten) oder in einer anderen Al-B-O-Phase (Al^{3+} in der alumogermanatischen Probe) angereichert.

Die genaue Art und Menge der aus den Sodalithgerüsten zu erwartenden Zersetzungsprodukte Tief-Carnegieit und Nephelin hängt neben der Ausgangszusammensetzung auch von der verwendeten Behandlungsmethode bzw. der dort erreichten Endtemperatur ab. So kann bis zu Temperaturen von 500-550°C als Zwischenschritt zunächst der dem Cristobalit isotype Tief-Carnegieit resp. die alumogermanatische/ gallosilikatische Variante davon in den Proben erwartet und größtenteils auch vorgefunden werden. Dabei wird der variierende Stabilitätsbereich u.a. von den enthaltenen ‚Verunreinigungen‘ beeinflusst, so dass z.B. in der alumosilikatischen aus Zeolith LSX synthetisierten, aber auch in der alumogermanatischen Probe Tief-Carnegieit über einen größeren Temperaturbereich hinweg nachzuweisen ist. Dieser kann dabei in der aus Zeolith LSX synthetisierten Probe sogar als kurze nadelige bis bandförmige Phase ($\sim 3 \times 0.1 \times 1.5 \mu\text{m}$) in den REM-Aufnahmen beobachtet werden und (lediglich im alumogermanatischen System nachweisbar) mit und sonst ohne Bor-Gehalt auftreten.

Bei höheren Temperaturen um 750-800°C liegt hauptsächlich Nephelin (Tridymit-Isotyp) bzw. dessen gallosilikatische/alumogermanatische Form in den Proben vor. Dieser zeigt z.T. einen deutlichen Bor-Gehalt, welcher wahrscheinlich auf dem Einbau von B^{3+} in das Gerüst beruht, da eine Einlagerung von Boraten in die engen Nephelin-Kanäle nicht zu erwarten ist. Dabei kann es anhand der IR-Daten im alumosilikatischen System zur Unterscheidung eines stöchiometrisch (aus LSX) und einen nicht stöchiometrisch (aus Kaolin) zusammengesetzten Nephelins kommen. In letzterem, normalerweise $Na_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}O_4$, ist der in der EDX-Analyse nachweisbare Anteil an Bor deutlich höher. Auch in der alumogermanatischen/gallosilikatischen Probe variiert der Borgehalt, jedoch liegen hier keine Vergleichsdaten für eine Zuordnung vor.

Die entstehenden freien Borate sind hauptsächlich anhand der REM-Aufnahmen/EDX-Analysen zu unterscheiden, wobei hier eine erstaunliche Anzahl an Kristallen aus den nur vorliegenden ~2.3 Gew.% an Bor eines BH_4 -Sodalithen gewonnen werden kann. Dabei sind unterschiedliche gebildete Kristallformen zu beobachten, obgleich die elementare Zusammensetzung der gebildeten Phase(n) aus der EDX-Analyse stets dieselbe bleibt, nämlich Na-B-O. Für eine weitere röntgenographische Unterscheidung reichen die im REM als recht zahlreich erschienenen Kristalle jedoch nicht aus.

Bei der Behandlung in der TG/DTA in Helium kommt es nach 800°C zur Bildung von blockartigen porösen z.T. gekrümmten Kristalliten (ev. Ameghinit), welche auch in der gallosilikatischen Probe auftreten, dort aber schon nach 550°C. Nur in der alumogermantischen Probe ist diese Phase nicht zu beobachten, allerdings auch keine anderen freien Borate.

Bei den anderen Behandlungsmethoden ist unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsprobe eine deutlich unterschiedliche Entwicklung der Borat-Phasen besonders anhand der Kristallformen zu beobachten. Ausgehend von einem Zentrum, zumeist Nephelin, bzw. der nephelinähnlichen Phase, kommt es zu einem whiskerähnlichen Wachstum von nadeligen Boraten (Abb.132 a), welche später miteinander verschmelzen und dabei breitere bandartige Strukturen bilden (Abb.132 b). Weiterhin können ganze Deckbeläge, welche die untersuchte Probe überziehen, vorkommen (Abb.132 c). Zuletzt treten große (>100µm) klar separierte Kristalle auf, welche aus der Verschmelzung der nadelförmigen Kristallite entstehen (Abb.312 d).

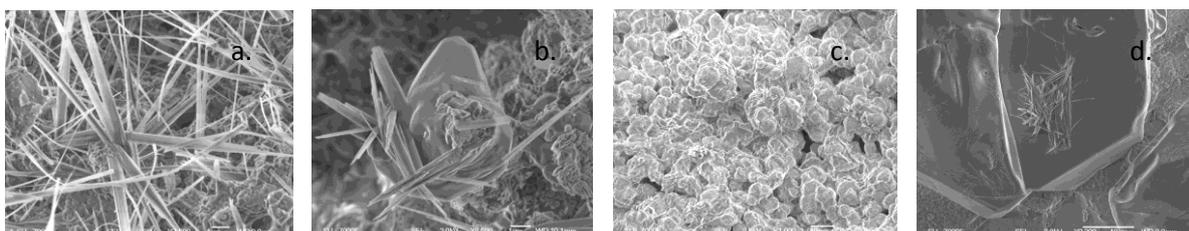
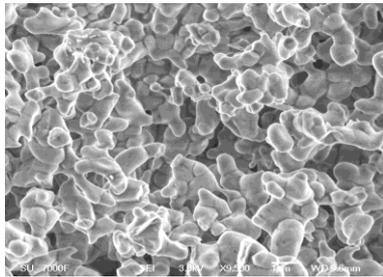


Abb. 132 in den Proben gebildete Borate a) Proben aus Kaolin TG/DTA an Luft 750°C, b) gallosilikatische Probe Ofen 750°C, c) alumogermanatische Probe Ofen 750°C, d) Probe aus LSX TG/DTA an Luft 750°C

Die elementare chemische Zusammensetzung ist dabei stets Na-B-O, wobei der quantitative Gehalt des jeweiligen Elementes variiert. Zudem ist das Borat deutlich hygroskopisch,



so dass bei einer wiederholten Messung nach einem Jahr keine nadeligen oder blockigen Borate mehr auffindbar waren. Stattdessen liegen nun Schmelzstrukturen bzw. zerfließende Borate in der Probe vor, welche den verbleibenden Nephelin überziehen (Abb.133).

Abb. 133 Probe aus LSX TG/DTA in Helium
800°C, Messung nach einem Jahr

Neben diesen Boraten und den zuvor beschriebenen Tief-Carnegieit/Nephelin-Anteilen kommt es im Laufe der fortschreitenden Zersetzungsreaktionen auch zur Bildung weiterer Phasen, wobei der verwendeten Behandlungsmethode ein großer Einfluss zukommt. In den Alumosilikaten lassen sich dabei aluminiumreich amorphe Anteile vermuten, während in der gallosilikatischen Probe Na-Si-B-O, B-O-Ausblühungen (nTG Luft 350°C), Ga-B-O (500°C-Ofen)-Phasen und in der alumogermanatischen Probe Al-B-O (nTG Luft /Ofen 350°C)-Phasen auftreten. Bemerkenswert ist zudem insbesondere die Bildung von elementarem Gallium und Germanium aus den jeweiligen Ausgangsproben. Hier kann von einer vollständigen Reduktion von Teilen des Gerüsts durch das Templat NaBH_4 ausgegangen werden. Dieses kann als starkes Reduktionsmittel, zumindest mit in wässriger Lösung vorliegenden Metallionen zur Reduktion des Metalls, aber ggf. auch zur Bildung von Metallboriden oder auch flüchtigen Metallhydriden führen. Bei unvollständiger Reduktion ist die Entstehung der oben genannten Phasen möglich.

- [1] Sicherheitsdatenblatt, Merck, Natriumborhydrid, Stand 06.11.1996
- [2] Hassan, I., Grundy, H.D. : *Can. Min.* 27 (1989) 165
- [3] Ustinov, V.T., Kotelnikov, A.R., Grinenko, V.A. : *Geochem. Int.* 44 (2006) 199
- [4] Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. : *Rock-forming Minerals Vol.4 : Tectosilicates* Longman, London 1963
- [5] H.Strunz und E.Nickel : *Strunz Min.Tables*, E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung Stuttgart (2001)
- [6] Taylor, D. : *Contr. Mineral. And Petrol.* 16, (1967) 172
- [7] Matthes, S. : *Mineralogie*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1990)
- [8] Woolley, A.R., Bishop, A.C., Hamilton W.R. : *Der Kosmos-Steinführer. Minerale, Gesteine, Fossilien*, Franckh'sche Verlagshandlg. Stuttgart
- [9] Gesing, T.M. : *Z. Krist.* 222, (2007) 289
- [10] Rüscher, C.H., Gesing, T.M., Buhl, J.Ch. : *Z. Krist.* 218 (2003) 332
- [11] Weller, M.T., Dodd, S.M., Myron Jiang, M.R. : *J.Mat. Chem.* 1 (1991) 11
- [12] Johnson, J.M., Mead, P.J., Weller, M.T : *Mic. Mes. Mat.* 38, (2000) 445
- [13] Depmeier, W. : *Acta Cryst.* B44, (1988) 201
- [14] S. V. Mattigod, B. P. McGrail, D. E. McCready, Li-Q. Wang, K.E. Parker, J. S. Young: *Mic.Mes. Mat.* 91 (2006) 139
- [15] Kotelnikov, A.R., Kotelnikova, Z.A., Romanenko, I.M. : *Geochem.Int.* 42-9 (2004) 862
- [16] Buhl, J.Ch., Gesing, T.M., Gurriss, C. : *Mic. Mes. Mat.* 50, (2001) 25
- [17] Buhl, J.Ch., Mundus, C., Löns, J., Hoffmann, W. : *Z. Naturforsch.* 49a (1994) 1171
- [18] Loera, S., Ibarra, I.A., Laguna, H., Lima, E., Bosch, P., Lara, V., Haro-Poniatowski, H. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 45 - 26 (2006) 9195
- [19] Schlaich, H., Lindner, G.G., Feldmann, J., Göbel, E.O., Reinen, D. : *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2740
- [20] G.M.Johnson und M.T.Weller : *Inorg. Chem.* 38 (1999) 2442
- [21] Dapiaggi, M., Artioli, G., Mazzocchia, C., Merlini, M. : *Z. Krist.* 23 (2006) 437
- [22] Bernasconi, L., Fois, E., Selloni, A. : *J. chem. Phys.* 110 (1999) 9048
- [23] Lattner, S.E., Sachleben, J., Iversen, B.B., Hanson, J., Stucky, G.H. : *J.Phys.Chem.B* 103 (1999) 7135
- [24] Ryu K.S., Bae M.N., Kim Y. : *Mic.Mes.Mat:* 71 (2004) 65
- [25] Nenoff, T.M., Harrison, W.T.A., Gier, T.E., Keder, N.L., Zaremba, Ch.M., Srdanov, V.I., Nicol, J.M., Stucky, G.D. : *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2472
- [26] Pauling, L. : *Z.Krist.* 74, (1930) 213
- [27] J.Löns und H.Schulz : *Acta Cryst.* 23, (1967) 434
- [28] Hassan, I., Grundy H.D. : *Acta Cryst.* B40 (1984) 6
- [29] www.fhi-berlin.mpg.de
- [30] <http://de.wikipedia.org/wiki/Sodalith>
- [31] Depmeier, W. : *Acta Cryst.* B40 (1984) 185
- [32] Buhl, J-Ch., Gesing T.M., Rüscher, C.H. : *Mic.Mes. Mat.* 80 (2005) 57
- [33] Depmeier, W. : *Z. Krist.* 199 (1992) 75
- [34] Depmeier, W., Bühner : *Acta Cryst.* B47 (1991) 197
- [35] Depmeier, W., Schmid, H., Setter, M., Werk, M. : *Acta Cryst.* C43 (1987) 2251
- [36] Rüscher, Gesing, Buhl : *Z. Krist.* 218 (2003) 332
- [37] Taylor, D. : *Min. Mag.* 38 (1972) 593
- [38] Breck, D.W. : *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974
- [39] D.Taylor : *Contrib. Mineral. Petrol.* 51, (1975) 39
- [40] D.Taylor : *Min. Mag.* 38, (1972) 593
- [41] W.Depmeier : *Acta Cryst.* B40, (1984) 185
- [42] J.Felsche und S.Luger : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90, (1986) 736
- [43] Barrer, M., Vaughan, D.E.W. : *J.Phys.Chem.Soc A* (1970) 1523
- [44] Sherry, S. : *J.Phys.Chem.* 70 (1966) 1158
- [45] Beagley, B., Henderson, C.M.B., Taylor, D. : *Min. Mag.* 46 (1982) 459
- [46] Sahl, K. : *Z. Krist.* 152 (1980) 13

- [47] Murshed, M.M. : Doktorarbeit, Universität Hannover 2004
- [48] Johnson, G.M., Mead, P.J, Weller, M.T. : *Micr. Mesop. Mat.* 38, (2000) 445
- [49] M.E.Fleet : *Acta Cryst.* C45, (1989) 843
- [50] Chr.Gurris : Einbau von hydrolysierbaren Anionen in Sodalithkäfige und deren heterogene Folgereaktionen, Dissertation 1994 Münster
- [51] Liebau, F. : *Zeolites* 3 (1983) 191
- [52] Sieger, P. : Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1989
- [53] Felsche, J., Luger, S. : *Thermochim. Acta* 118 (1987) 35
- [54] S. Betteridge, C.R.A. Catlow, D.H. Gay, R.W. Grimes, J.S.J. Hargreaves, G.J. Hutchings, R.W. Joyner, Q. A. Pankhurst and S.H. Taylor : *Top. In Cat.* 1 (1994) 103
- [55] Thompson, J.G., Dougherty, J., Melnitchenko, A., Lobo, Ch., Withers, R.L.: *J. Mat. Chem.* 6 (1996) 1933
- [56] Brenchley, M.E., Weller, M.T. : *Chem.Mater.* 5 (1993) 970
- [57] Tielen, M., Geelen, M., Jacobs, P.A. : *Acta Phys. Et chim.* 10, (1985) 1
- [58] McLaughlan, S.D., Marshall, D.J. : *Phys. Letters* 32a, (1970) 343
- [59] Schnick, W., Lücke, J.: *Angew. Chemie* 104 Nr.2 (1992) 208
- [60] Harrison, W. T. A., Gier, T. E., Moran, K. L., Nicol, J. M., Eckert, H., Stucky, G. D.: *Chem. Mater.*3, (1991) 27.
- [61] Nenoff, Harrison, Stucky : *Zeolites* 13-7 (1993) 506
- [62] Engelhardt, G., Felsche, Sieger, P. : *J.Am.Chem.Soc.* 114 (1992) 1173
- [63] Beagley, B., Titiloye; J.O. : *Struct. Chem.* 3 (1992) 429
- [64] Rüscher, C.H., Buhl, J.-Ch. : *Z. Krist. Suppl. Iss.* 15 (1998) 113
- [65] Antao S.M., Hassan I. : *The Canadian Mineralogist* 40, No.1, (2002) 163
- [66] Berger, A., Akolev, L. : *Z. Prikl. Chimii* 39, (1966) 26
- [67] Dimitrijevic, R., Dondur, V., Vulic, P., Markovic, S., Macura, S. : *J. Phy. Chem. Of Solids* 65 (2004) 1623
- [68] Markovic, S., Dondur, V., Dimitrijevic, R. : *J. Mol. Struc.* 654 (2003) 223
- [69] Lutz, W., Engelhardt, G., Fichtner-Schmittler, H., Peuker, Ch., Löffler, E., Siegel, H. : *Cryst. Res. and Tech.* 20 (1985) 1217
- [70] Schneider, H. : *Z.Krist.* 209 (1994) 113
- [71] Petersen, O.V., Giester, G., Brandstätter, F., Niedermayr, G. : *Can. Mineral.* **40** (2002) 173
- [72] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [73] <http://un2sg4.unige.ch/athena/cgi-bin/minfich?s=ZEOLITE>
- [74] Csicsery, S.M. : *Zeolites* 4 (1984) 202
- [75] Mota, C. J. A.; Bhering, D. L.; Jr., N. R. : *Angew. Chem* 116 (2004) 3112
- [76] Römpf : *Lexikon der Chemie*, 10.Auflage, Thieme Verlag KG
- [77] http://www.aspha-min.de/de/Techn_Merkblatt.pdf
- [78] http://www.energiearbeitskreis.de/seiten/proj/zae_bayern/zeolith/zeolith.html
- [79] Takahashi, K.; Miyahara, J.; Shibahara, Y. : *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1492
- [80] Nam Ho Heo, Han Soo Kim, Woo T. Lim, K.Seff : *J. Phys.Chem. B* 108 (2004) 3168
- [81] G.Beuchle : Hydrolyse von Sodalith zur in situ Konditionierung saurer Porenwässer mit technischen Basen durch Neutralisation und Sekundärphasenbildung, Dissertation (1999) Karlsruhe
- [82] Deng, Y., Flury, M., Harsh, J.B., Felmy, A.R., Qafoku, O. : *Appl. Geochem.* 21 (2006) 2049
- [83] Williams, E.F., Hodgson, W.G., Brinnen, J.S. : *J.Am.Ceram. Soc.* 52(3) (1967) 139
- [84] Ozin, G.A., Kupperman, A., Strein, A. : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 359
- [85] Bolwijn, P.T., Schipper, D.J., van Doorn, C.Z. : *J. Appl. Phys.* 43(1) (1972) 256
- [86] Lindner, G.G, Witke, K., Schlaich, H., Reinen, D. : *Inorg. Chim. Acta* 252 (1996) 39
- [87] J.Weitkamp, M.Fritz, St.Ernst : *J. Hydrgen Energ.* 20 (12) (1995) 967
- [88] Efsthathiou, A.M., Suib, St., Bennett, C. : *J. of Catalysis* 123 (1990) 456
- [89] Efsthathiou, A.M., Borgstedt, E.V., Suib, St., Bennett, C.: *J. of Cat.* 135 (1992) 135

- [90] R.M.Barrer : Hydrothermal chemistry of zeolites, Academic Press, London, 1982
- [91] Merck Sicherheitsdatenblatt, 2001, Art. Nr. 806373
- [92] Schutte, C.J.H. : Spectrochim Acta 16, (1960) 1054
- [93] Holleman, A.F., Wiberg, N. : Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter, Berlin, New York, 101. Auflage (1995)
- [94] Schlesinger, H.I., Brown, H.C. : J.Am. Chem. Soc. 75 (1953) 186
- [95] Chaikin, S. W., Brown, W. G. : J.Am.Chem.Soc. 71 (1949) 122
- [96] Knezevic, G. : Zucker- und Süßwaren Wirtschaft 35 (1982) 199
- [97] www.kremer-pigmente.de
- [98] daimler-chrysler, www.innovations-report.de
- [99] www.initiative-brennstoffzelle.de
- [100] Davis, R.E., Swain, C.G. : J.Am.Chem.Soc. 82 (1960) 5949
- [101] Pecsok, R.L. : J.Am.Chem.Soc. 75 (1953) 2862
- [102] Goubeau, J., Kallfass, H. : Z. Anorg. Allg. Chem. 299 (1959) 160
- [103] Kilpatrick, M., McKinney Jr., C.E. : Inorg.Chem. 1 (1950) 608
- [104] Abts, L.M., Langland, J.T., Kreevoy, M.M. : J.Am.Chem.Soc. 97 (1975) 3181
- [105] Mikheeva, V.I., Surs, Yu W. : Dokl. Akad.Nauk SSSR 91+93 (1953) 1133+67
- [106] Gardiner, J.A., Collat, J.W. : J.Am.Chem.Soc. 87 (1965) 1692
- [107] Mesmer, R.E., Jolly, W.L. : Inorg.Chem. 1 (1962) 608
- [108] Davis, R.E., Bromels, E., Kibby, Ch.L. : J.Am.Chem.Soc. 84 (1962) 885
- [109] Rüscher, C.H., Buhl, J.Ch. : Z. Kristallogr. Suppl.15, (1998) 113
- [110] Hisatsune, I.C., Suarez, N.H. : Inorg.Chem. 3 (1964) 168
- [111] Parssons, J.L. : J. chem..Phys. 33 (1960) 1860
- [112] Lemberg, J. : Z.Deutsch. Geol. Ges. 28 (1876) 603
- [113] St.Thugutt : Z. anorg. allg. Chem. 2, (1891) 64
- [114] J.Morocewicz : N. Jb. Min II, (1893) 42
- [115] Ch.Friedel und G.Friedel : Bull. Soc. Franc. Min 13, (1890) 183
- [116] H.Saalfeld : N. Jb. Miner. Mh. 38 (1959)
- [117] Y.Kubo und G.Yamaguchi : Journ. Min. Soc. Japan 8, (1967) 135
- [118] J.Morocewicz : Tschermaks Miner. Petrogr. Mitt. 18, (1899) 143
- [119] Löns, J. : Kristallchemische und strukturelle Untersuchungen in der Sodalithgruppe
Dissertation, Hamburg 1969
- [120] Julbe, A., Motuzas, J., Cazevielle, F., Volle G., Guizar C. : Sep. Pur. Techn. 32
(2003) 139
- [121] Lee, S.R., Yang-Su, H., Man, P., Gyeong-Su, P., Choy, J.-H. : Chem. Mat. 15 (2003)
4841
- [122] Barrer, R.M., White, E.A.D. : J. chem.Soc. (1952) 1562
- [123] Hayashi, S., Sozuki, K., Shin, S., Hayamiza, K., Yamamoto, O. : Chem. Phys. Lett.
110 (1984) 54
- [124] Subotic, B., Sekovanic, J. : J. Cryst. Growth 75 (1986) 561
- [125] Cournoyer, R. A.; Kranich, W. L.; Sand, L. B.: J. Phys. Chem. 79 (1975) 1578
- [126] Novembre, D., Di Sabatino, B., Gimeno, D. : Clays and Clay Minerals 53 (2005) 28
- [127] Barrer, R.M., Cole, J.F., Sticher, H. : J. chem.. Soc. A (1968) 2475
- [128] Fechteldord, M., Posnatzki, B., Buhl, J.Ch. : Zeolites 19-5 (1997) 334
- [129] Baerlocher, Ch., Meier, W.M. : Helvet. Chim. Acta : 52 (2004) 1853
- [130] Van Erp, W.A., Kouwenhoven, H.W., Nanne, J.M. : Zeolites 7-4 (1987) 286
- [131] Buhl, J.Ch., Löns, J. : J. All. Comp. 235, (1996) 41
- [132] Barrer, R.M., Cole, J.F., Villinger, H. : Chem. Soc. A (1970) 1523
- [133] Barrer, R.M., Ebenezer, A.D., Madigan, G.A. : Chem. Soc., Dalton Trans.,
(1976) 1805
- [134] Barrer, R.M., Cole, J.F. : J. Chem. Soc. A (1970) 1516
- [135] Barrer, R.M., Cole, J.F., Sticher, H. : J. Chem. Soc.A (1968) 2475
- [136] Kowalak, S., Jankowska, A., Zeidler, S. : Mic. Mes. Mat. 93 (2006) 111
- [137] Barrer, R.M., Cole, J.F., Sticher, H. : J. Chem. Soc.A (1968) 2475

- [138] H.Strunz und E.Ritter : N. Jb. Miner. Mh. 22 (1961)
- [139] K.-H.Klaska, Strukturuntersuchungen an Tridymitabkömmlingen, Dissertation Hamburg, 1974
- [140] J.Barbier und M.Fleet : J. Sol. St. Chem. 71, (1987) 361
- [141] P.Sieger, Dissertation Universität Konstanz 1992
- [142] Wiebcke, M., Sieger, P., Felsche, J., Engelhardt, G., Behrens, P., Schefer, J. : Z. Anorg. Allg. Chem. 619 (1993) 1321
- [143] F.Hund : Z. Anorg. Allg. Chem. 511 (1984) 225
- [144] M.Newsam und J.D.Jorgensen : Zeolites 7 (1987) 569
- [145] Gesing, T.M. : Z.Krist. 215 (2000) 510
- [146] Buhl, J-Ch., Gesing T.M., Höfs, T.K., Rüscher, C.H. : J. Sol. St. Chem. 179 (2006) 3877
- [147] Tölg, G. : Deut. Apotheker Zeitung 115 (1975) 1855
- [148] Hermeler, G., Buhl, J.Ch., Hoffmann, W. : Catalysis Today 8 (1991) 415
- [149] TOPAS Version 3 © 1999,2000 Bruker AXS
- [150] Rüscher, C.H. : Mic. Mes. Mat. 86 (2005) 58
- [151] Ariai J., Smith S.R.P. : J. Physics C 14, (1981) 1193
- [152] Flanigan, E.M., Khatami, H., Szymanski, H. A. : Adv. Chem. Ser. 101 (1971) 201
- [153] Nakamoto, K. : Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, New York 1978. 3. Aufl., XV, 448 S., geb.
- [154] Dutta, P.K. , Del Barco, B. : J. Phys. Chem. 92 (1988) 354
- [155] Sen P.N., Thorpe M.F. : Phys. Rev. B 15, (1977) 4030
- [156] Dutta, P.K : Del Barco B.: J. Phys. Chem. 89, (1985) 1861
- [157] Iyer K.A., Singer S.J. : J. Phys. Chem. 98, (1994) 12670
- [158] de Man, A.J.M., van Santen, R.A. : Zeolites 12, (1992) 269
- [159] No, K.T. , Bae D.H. , Jhon M.S. : J. Phys. Chem. 90, (1986) 1772
- [160] Creighton, J.A., Deckman, H.W., Newsam, J.M. : J. Phys. Chem. 98 (1994) 448
- [161] Hänisch, D.: Diplomarbeit, Universität Hannover
- [162] Gesing, T.M., Murshed, M.M. : Z. Krist. 222 (2007) 341
- [163] Henderson, Taylor : Spectrochim. Acta A 35, Iss 8, (1979) 929
- [164] Moenke, H.H.W. : Mineralspektren, Akademie Verlag Berlin (1962)
- [165] Godber, J., Ozin, G.A. : J. Phys. Chem. 92, (1988) 4980
- [166] Godber, J., Ozin, G.A. : J. Phys. Chem. 92, (1988) 2841
- [167] Srdanov, V.J., Harrison, W.T.A., Gier, T.E., Stucky, G.D. : J. Phys. Chem. 98, (1994) 4673
- [168] Baker, M.D., Ozin, G.A., Godber, J. : J. Am. Chem. Soc. 107, (1985) 3033
- [169] Ozin,G.A., Stein, A., Stucky, G. : unpublished observations s. [165]
- [170] BAM Katalog der IR- und Ramanspektren von Molekularsieben, Forschungsbericht 264, Berlin 2004
- [171] Gramlich, V. , Meier, W.M. : Z. Krist. 133, (1971) 134
- [172] Dutta P.K., Twu J. : J. Phys. Chem. 95, (1991) 2498
- [173] Blackwell, C.S. J. Phys. Chem. 83 (1979) 3251
- [174] Matson, D.W. , Sharma S.K., Philpotts J.A., : Am. Min. 71 (1986) 694
- [175] Galeener F.L. : Phys. Rev. B. 19, (1979) 4292
- [176] Dutta P.K., Puri M. : J. Phys. Chem. 91, (1987) 4329
- [177] RRUFF DATABASE : <http://rruff.info/sodalite/names/asc/>
- [178] Memon, M.I., Sherman, W.F., Wilkinson, G.R. : J. of Raman Spec. 13 (1982) 96
- [179] Memon, M.I., Sherman, W.F., Wilkinson, G.R. : Spectrochim. Acta 37A, 7 (1980) 461
- [180] Emery, A.R., Taylor, R.C. : J. Chem.Phy. 28 No.6 (1958) 1029
- [181] Ketelaar, J.A.A., Schutte, C.J.H. : Spectrochim. Acta 17 (1961) 1240
- [182] Edwards, J.O., Morrison, G.C., Ross, V.F., Schultz, J. : J. Am. Chem. Soc. 77 (1955)
- [183] Kessler,G., Lehmann, H.A. : Z. Anorg. Allg Chem. 338 (1965) 179
- [184] Pietsch, H.H.E., Fechtelkord, M., Buhl, J.Ch. : J. All. Comp. 257 (1997) 168
- [185] Qi Li, Xue,F., Mak, T.C.W. : Inorg. Chem. 38 (1999) 4142

- [186] Behm, H., Bärlocher, Ch. : Acta Cryst. C (1985) 41
 [187] Zachariasen, W.H. : Inorg. Chem.5 (1937) 919
 [188] Goubeau, J, Hummel, D. : Z. Phys. Chem. 20 (1959) 15
 [189] Bethell, D.E., Sheppard, N. : Trans. Farad. Soc. 51 (1955) 9
 [190] Servoss, R.R., Clark, H.M. : J. chem. Phys. 26 (1957) 1175
 [191] Hornig, D.F., Plumb, R.C. : J. chem. Phys. 26 (1957) 637
 [192] Li Jun, Xia, Sh., Gao, Sh. : Spectrochim. Acta A 51-4 (1995) 519
 [193] Attina, M., Cacace, F., Occhiucci, G., Ricci, A. : Inorg.Chem. 31, (1992) 3114
 [194] White, D., Walsh, P.N., Mann, D.E. : J. Chem. Phys. 28, (1958) 508
 [195] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie : Bor, 8.Auflage Verlag Chemie (1993)
 [196] Keszier, D.A. in Encyclopedia of Inorganic Chemistry, King, R.B., Wiley New York 1994
 [197] Becker, P. : Z. Krist. 216 (2001) 523
 [198] Vaško, A., Srb, I. : Czech. J. Phys. B17 (1967) 1110
 [199] Morgan, H.W., Stats, P.A. : Spectrochim. Acta 18 (1962) 1377
 [200] Waclawska, I. : J. Therm. Analysis 43 (1995) 261
 [201] Marezio, M., Plettinger, H.A., Zachariasen, W.H. : Acta. Cryst. 16 (1963) 594
 [202] Marezio NaBO₂ ev Zachariasen, Plettinger Acta Cryst. 16 (1963) 390 für CaBO₂
 [203] Buhl,J.Ch., Luger, P. : Thermochim. Acta 168 (1990) 253
 [204] Buhl, J.Ch. : J. S. St. Chem. 91 (1991) 16
 [205] Kosanovic, C., Subotic, B., Kranjc, E. : Mic. Mes. Mat. 71 (2004) 27
 [206] ASTM /PDF-Datenbank, WinXPow 1.21, STOE & CIE GmbH (1999)
 [207] Buhl, J.Ch. : Habilitationsschrift, Universität Münster, 1991
 [208] Shimoda S., Brydon, J.E. : Clays and clay min. 19 (1979) 61
 [209] Righi, D; Velde, B; Meunier, A : Clay Min. 30 (1) (1995) 45
 [210] Waclawska, I. : J. Therm. Anal. 43 (1995) 261
 [211] Aristarain, L.F., Hurlbut, C.S. : Am. Min. 52 (1967) 935
 [212] Felsche,J., Luger, S. : Ber.Bunsenges. Phys.Chem.90 (1986) 731
 [213] Gesing, T.M., Buhl, J.Ch. : Eur. J. Min. 10 (1998) 71
 [214] Hermeler, G., Buhl, J.Ch., Hoffmann, W. : Catalysis Today 8 (1991) 415
 [215] Coulson, C.A.; Dingle, T.W. : Acta Cryst. B 24 (1968) 153
 [216] Angino, E.E. : Nature 7 (1964) 569
 [217] Barbier, J.; Liu, B.; Weber, J. : Eur. J. Min. 5 (1993) 297
 [218] Reid, A.F.; Wadsley, A.D.; Sienko, M.J. : Inorg. Chem. 7 (1968) 112
 [219] Sandomirskii, P.A.;Meshalkin, S.S.;Rozhdestvenskaya, I.V.;Dem'yanets, L.N.; Uvarova, T.G. : Kristallografiya 31 (1986) 883
 [220] Fleet, M.E. : Z. Krist. 203 (1993) 215
 [221] FindIt, ICSD-Database, Version 1.4.4. (2008)

Tanja Höfs
geboren am: 28.11.1976
in: Hannover

Schule & Ausbildung

1996 Abitur, Hölty-Gymnasium Wunstorf

10/96 – 03/04 Studium der Mineralogie an der Universität Hannover

2004 Abschluss als Diplom-Mineralogin, Universität Hannover
Diplomarbeit: Untersuchungen zur Synthese und hydrothermalen Stabilität von
Hydrosodalith- und Nephelinhydrat-Phasen

04/05- 03/2008 Promotionsstudium an der Leibniz Universität Hannover
Institut für Mineralogie und Zentrum für Festkörperchemie und neue
Materialien (ZFM)
Dissertation: Synthese und thermisches Reaktionsverhalten
NaBH₄- haltiger Sodalithe mit alumosilikatischem, gallosilikatischem und
alumogermanatischem Strukturgerüst

19.3.2009 Abschluss als Doktorin der Naturwissenschaften

Berufliche Stationen

02/99 – 06/01 Wissenschaftliche Hilfskraft
Institut für Mineralogie, Universität Hannover

04/04 – 06/04 Befristete Anstellung am Niedersächsischen Institut für Wirtschaftsforschung
e.V., Hannover

04/05 –03/2008 Georg Christoph Lichtenberg - Stipendium des Landes Niedersachsen,

09/07 – 11/07 Forschungsaufenthalt in Stockholm (Schweden),
Department of Physical, Inorganic and Structural Chemistry (FOOS),
Stockholm University

07/08 – 12/08 Wissenschaftliche Mitarbeiterin
03/09 – 08/09 Institut für Mineralogie, Universität Hannover

Beiträge und Veröffentlichungen

Vorträge : - Zeolithe Tagung 2006, Hannover
-Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (DMG) 2006, Hannover
-Workshop zur IR-Spektroskopie 2006, Braunschweig

Veröffentlichungen : - Tagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK) 2006, Freiburg
- DGK Tagung 2007, Bremen
- DGK Tagung 2008, Erlangen
- DGK Tagung 2009, Hannover
- Höfs T., Buhl J.C. in : Reaction Kinetics and Catalysis Letters Vol. 84 Iss.2
p.357-382 (2005) : Synthesis, hydrothermal stability and thermal reaction
behavior of nepheline hydrate I
- Buhl J.C., Gesing T.M., Höfs T., Rüscher C. in : Journal of Solid State
Chemistry Vol. 179 Iss.12 p.3877-3882 (2006) : Synthesis and crystal
structure of gallosilicate- and aluminogermanate tetra-hydroborate sodalites
Na₈ [GaSiO₄]₆(BH₄)₂ and Na₈ [AlGeO₄]₆(BH₄)₂

Nichts setzt dem Fortgang der Wissenschaft mehr Hindernis entgegen, als wenn man zu wissen glaubt, was man noch nicht weiß."

Georg Christoph Lichtenberg, Sudelbücher Heft J (1438)

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Josef-Christian Buhl, welcher mir nicht nur die Aufnahme in das Stipendiatenprogramm ermöglicht hat, sondern mir auch ein stets hilfsbereiter und jederzeit ansprechbarer Betreuer war. Auf der Suche nach schneller und unkomplizierter Unterstützung war er immer der richtige Ansprechpartner. Darüber hinaus möchte ich mich für die Freiräume bedanken, die er mir gelassen hat.

Bei Herrn Prof. Dr. Claus H. Rüscher möchte ich mich für seine engagierte Diskussionsbereitschaft und ein stets offenes Ohr für fachliche Fragen, welche zusammen wertvolle Anstöße für meine Arbeit geliefert haben, bedanken.

Herrn PD Dr. Thorsten M. Gesing danke ich für die Durchführung der Röntgen-Heizmessungen und seinen Rat bei der Interpretation zahlreicher Röntgenanalysen und im Kampf mit dem Topas-Programm.

Herrn Prof. Dr. O. Terasaki, Institute of physical, anorganic and structural chemistry, University of Stockholm, danke ich für die freundliche Aufnahme in Stockholm und die Möglichkeit, die dortige REM/EDX-Analytik zu nutzen. Sam Stevens und Kjell Jansson danke ich dabei für die Hilfe bei der praktischen Umsetzung.

Ein großer Dank geht weiterhin an alle Freunde, Mitstipendiaten und Mitarbeiter am Institut für Mineralogie der Universität Hannover, die mich bei meiner Arbeit unterstützt und auch für so manch vergnügliche Abende gesorgt haben, insbesondere an Aftab A. Shaikh, Elzbieta Mielcarek, Tapas Debnath, Sara Fanara, Nada Salman, Nadine Eils und Lars Robben.

Nicht zuletzt danke ich dem Land Niedersachsen für die Bereitstellung eines Georg Christoph Lichtenberg-Stipendiums.

Der letzte und wichtigste Dank gilt meinen Eltern und meinem Freund Kai, welche mir auch in den manchmal schwierigen Zeiten des Forschens und Schreibens stets beigestanden und mir den nötigen Rückhalt gegeben haben.

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass die Dissertation „Synthese und thermisches Reaktionsverhalten NaBH_4 -haltiger Sodalithe mit alumosilikatischem, gallosilikatischem und alumogermanatischem Strukturgerüst“ selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 17.12.2008

Tanja Höfs