

Zeolithe: Vom mineralogischen Liebhaberstück zur großtechnischen Nutzung

**von Ekkehart Tillmanns und
Reinhard X. Fischer**

Vortrag, gehalten am 23. November 1994

Einleitung

“Unter den Bergarten, die ich gesammelt, und ihre Eigenschaften zu entdecken gesucht habe, hat die gegenwärtige im Feuer ein so sonderbares Verhalten gewiesen, daß sie sich zu keiner von den bekannten Gattungen und nur muthmaßungsweise zu einer gewissen Klasse bringen läßt, Weitläufige Beywörter zu vermeiden, welche allerley Ungelegenheiten mit sich führen, und keinen Namen zu brauchen, welche Eigenschaften enthalten, die anderen Arten gemein sind, nimmt man sich die Freyheit, dieses Gestein Zeolithes zu nennen.”

(AXEL FR. CRONSTEDT (1756), Übersetzung aus dem Schwedischen von A.G. Kästner)

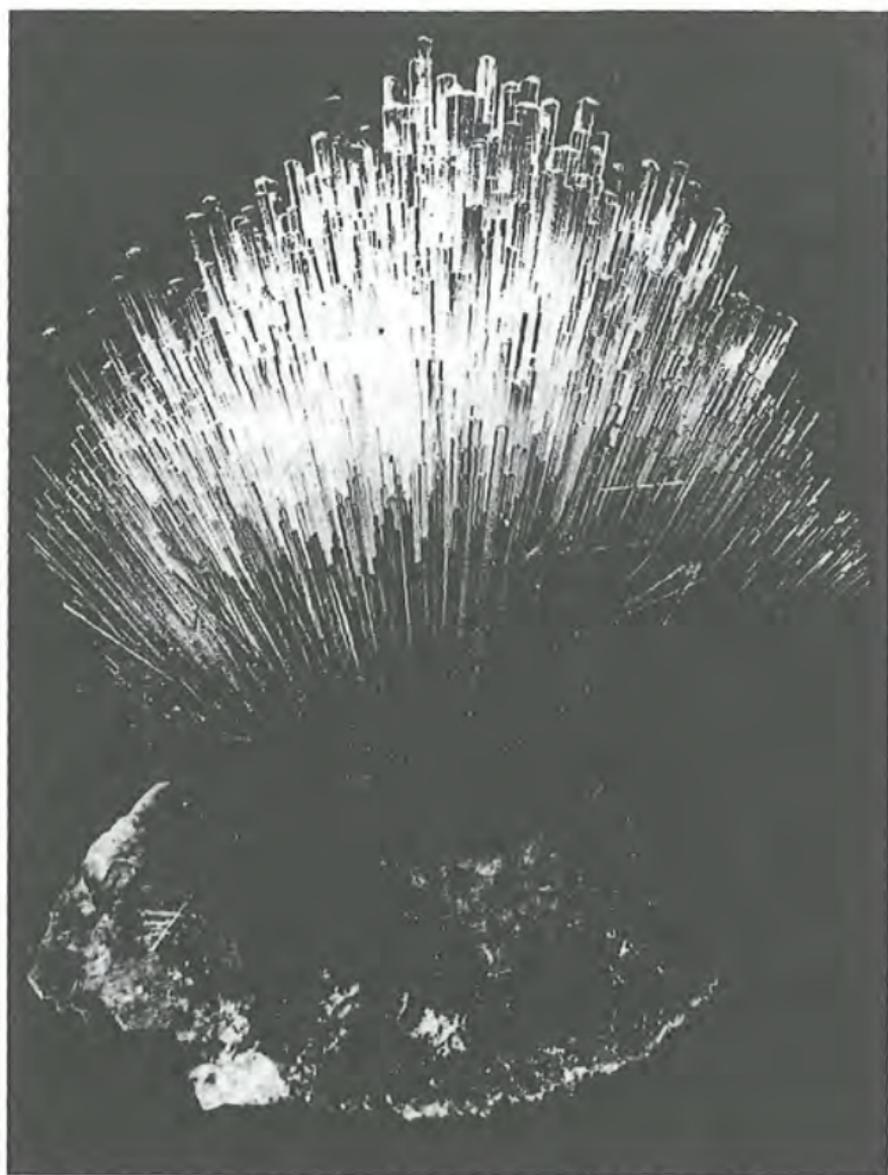


Abb. 1: Kristallgruppe des Zeoliths Mesolith. Fundort: Nasik, Indien. Größe der Stufe ca. 10 cm. Mineralogisches Museum der Universität Würzburg. Foto: K.-P. Kelber.

Als CRONSTEDT 1756 seine Beobachtungen und Beschreibungen eines bis dahin unbekanntes Minerals niederschrieb, das sich unter der Flamme des Lötrohres schwammartig aufbläht und Gase abgibt, und ihm dementsprechend mit den obigen Worten den vom Griechischen abgeleiteten Namen ZEOLITHES (zeo: ich koche, lithos: der Stein) gab, konnte er die Wichtigkeit seines Fundes noch nicht ermessen.

Er hatte die "unbekannte Bergart" durch einen Herrn Adlerheim von der Kupfergrube Swappawari in Torneå (Lappmark) und eine weitere von dem Bergjunker Schindel aus Island erhalten. Wie von Kästner wiedergegeben, beschreibt CRONSTEDT diese Proben als "lichtgelb, von Island weiß, theils halb durchsichtig, theils undurchsichtig ... Es ist so hart, als gewöhnlicher Spat, oder dichter Kalkstein, und schlägt also am Stahle kein Feuer; auch wallet es mit sauren Geistern nicht auf. Im Feuer vor dem Löthröhrchen wallet und schäumt es fast wie Borax".

Diese kuriosen Zeolithe waren neben dem ebenfalls von CRONSTEDT 1751 entdeckten Nickel sicherlich von größter Bedeutung, was allerdings erst viel später erkannt wurde und in den letzten Jahrzehnten zu einer großen industriellen Nutzung führte. So wird heute der Abbau natürlicher Zeolithe und die Jahresproduktion synthetischer Zeolithe in tausenden von Tonnen gemessen. In gleichem Maße gewann die Zeolithforschung in Chemie und Mineralogie an Bedeutung, was durch rund 1000 Zeolith-Patente und inzwischen über 2000 Publikationen über Zeolithe

im Jahr belegt wird (NEWSAM, 1988). Somit wird die Bedeutung der Zeolithe nicht allein durch die äußere Schönheit der Kristalle (Abb. 1) und die faszinierende innere Symmetrie ihrer Kristallstrukturen (Abb. 2) ausgedrückt, sondern vor allem auch durch ihre großtechnischen Anwendungen und Verwertungen.

Aus der Fülle der Publikationen über Zeolithe, ihre Vorkommen, Herstellung und Anwendungen, auf die wir hier nicht ausführlich eingehen können, wollen wir die Bücher von BRECK (1984), MUMPTON (1981), SAND & MUMPTON (1978), SZOSTAK (1992) und GOTTARDI & GALLI (1985) erwähnen.

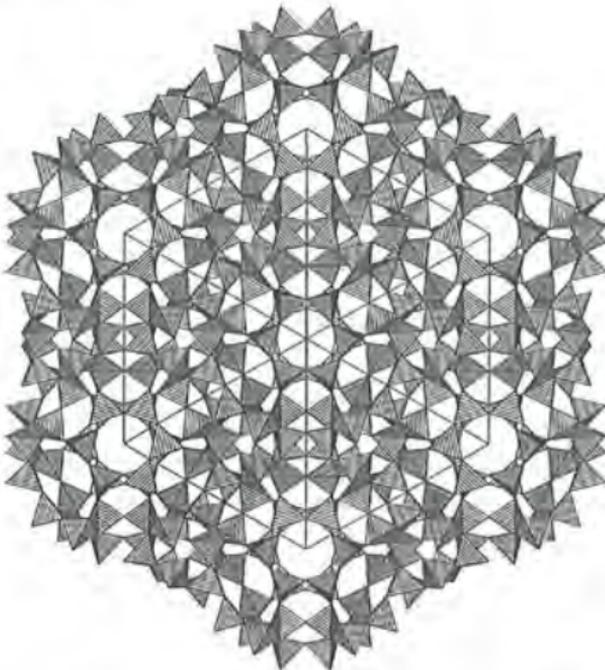


Abb. 2: Projektion der Kristallstruktur von ZK-5 (MEIER & KOKOTAILO, 1965) parallel [111].

Klassifizierung

Als Zeolithe bezeichnen wir eine Gruppe von Mineralen und synthetischen Verbindungen, deren Kristallstrukturen zumeist aus anionischen Gerüsten mit Mikroporenstruktur bestehen. Die negativ geladenen Gerüste sind durch Kationen, im wesentlichen Alkalien und Erdalkalien, abgesättigt, und können neutrale Moleküle, wie z.B. H_2O bei den natürlichen Zeolithen, adsorbieren. Die Abbildung 3 zeigt die Mikroporenstruktur des synthetischen Zeoliths ZK-5 (FISCHER *et al.*, 1986), bei dem die Porenräume, die ein dreidimensionales Kanalsystem bilden, durch Cäsium-Ionen und Aluminium-Sauerstoff-Komplexe besetzt sind.

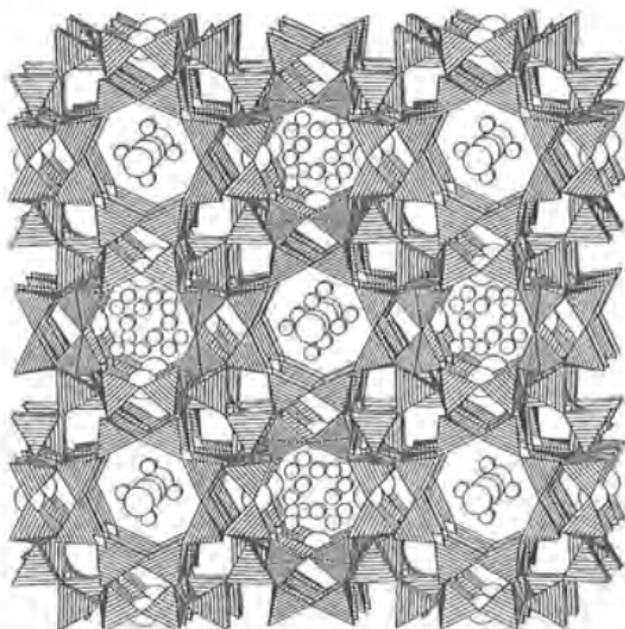


Abb. 3: Projektion der Kristallstruktur von dealuminiertem Zeolith H-ZK-5 (FISCHER *et al.*, 1986) parallel [001], um je 2° um a- und b-Achse gedreht.

In den Anfängen der Mineralsystematik wurden die Zeolithe nach ihrer äußeren Gestalt eingeteilt. So erwähnt z.B. ULLMANN (1814) "erdichte Zeolithe, Mehl-Zeolithe, faserichte, prismatische und Würfel-Zeolithe, blättrichten und dichten Stilbit". ULLMANN kommentiert auch Cronstedts Abhandlung über seinen Fund, aus der "ganz unbezweifelt hervor(geht), daß das von ihm untersuchte Isländische Fossil aus faserichtem und erdichtem, das Schwedische aber aus prismatischem Zeolith bestanden habe". Wahrscheinlich handelte es sich hier um das Mineral Stilbit. Auch heute findet man noch die Begriffe Blätter-, Faser-, Würfelzeolithe etc. in mineralogischen Lehrbüchern.

Inzwischen unterteilt man die Zeolithe aber zweckmäßigerweise nach ihrem atomaren Aufbau, in dem das TO_4 -Tetraeder (T zumeist Silizium und Aluminium) die Grundeinheit oder primäre Baueinheit bildet. Die dreidimensionale Verknüpfung dieser Tetraeder, jeweils über alle vier Sauerstoffatome in den Ecken, ergibt das anionische oder neutrale Tetraedergerüst. Die Verknüpfung mehrerer Tetraeder zu sogenannten sekundären Baueinheiten, aus denen das gesamte Gerüst aufgebaut werden kann, ist eine weitere charakteristische Eigenschaft der Zeolithe. Die eindeutige und einfache Definition eines Zeoliths wird erschwert durch die Fülle der Kriterien, die durch physikalische und chemische Eigenschaften bestimmt sind, sowie durch die Topologie der Kristallstrukturen. Durch die große Zahl der synthetischen Verbindungen, die den natürlichen Zeoli-

then in Kristallstruktur und Eigenschaften gleichen und die dementsprechend zu Recht zur Gruppe der Zeolithe gezählt werden sollten, wird die Verwirrung um die Namensgebung nur noch größer. In diesem Zusammenhang sei noch der Begriff des „Molekularsiebes“ erwähnt, mit dem man nur diejenigen Zeolithe bezeichnet, die eine Diffusion von Gasen oder Molekülen zulassen, und der dementsprechend keineswegs synonym für alle Zeolithe steht. Man kann auch nicht übersehen, daß sich die Namensgebung für die den natürlichen Zeolithen analogen synthetischen Verbindungen schon unwideruflich vollzogen hat, da der Begriff Zeolith bereits fester Bestandteil in den Bezeichnungen vieler dieser Verbindungen ist und es schwerfällt, den „Zeolith A“, den „Zeolith Y“ oder den „Zeolith Rho“ aus der Gruppe der Zeolithe auszuschließen. Es seien also hier alle natürlichen und synthetischen kristallinen Verbindungen mit Zeolith-Struktur und der Fähigkeit zum Kationenaustausch und reversibler Hydratisierung als Zeolithe bezeichnet. Hierbei ist zu beachten, daß nicht alle Verbindungen mit Zeolithstruktur auch Zeolithe sein müssen, da eines oder alle der eben genannten physikalisch-chemischen Kriterien fehlen können, was oft zu weiterer Verwirrung führt. Eine Kristallstruktur wird nach MEIER & OLSON (1992) dann als Zeolith-Struktur beschrieben, wenn sie aus dreidimensional verknüpften TO_4 -Tetraedern besteht und eine Mikroporenstruktur aufweist, die in einer Dichte kleiner als 21 T-Atome pro 1000 \AA^3 zum Ausdruck kommt. Die Verknüpfung der Tetraeder kann, wie

in den Mineralen Wenkit, Roggianit, Parthéit und Chiavennit, gelegentlich unterbrochen sein, so daß die Zusammensetzung nicht unbedingt genau der Formel TO_2 entsprechen muß. Chiavennit stellt mit 20,9 T-Atomen / 1000 \AA^3 eine sehr dichte Zeolith-Struktur dar, während der Zeolith Faujasit mit 12,7 T-Atomen / 1000 \AA^3 den natürlichen Zeolith mit der geringsten Dichte repräsentiert. Sodalith mit 17,2 T-Atomen / 1000 \AA^3 repräsentiert beispielsweise den Zeolith-Typ einer ganzen Klasse von Verbindungen mit unterschiedlichstem Chemismus (Silikate, Alumosilikate, Aluminiumphosphate u.a.), wird jedoch in mineralogischen Lehrbüchern als Feldspatvertreter geführt. Die geringe, durch die kleine Apertur der Sechseringe vorgegebene Porengröße erlaubt nicht die für Zeolithe charakteristischen Diffusionsprozesse größerer Moleküle. Folgt man dem Vorschlag von LIEBAU *et al.* (1986), dann sollte man Alumosilikate mit Poren-Struktur aber geringen Aperturen der Porenöffnungen als Clathralite bezeichnen, bzw. wenn es sich um reine SiO_2 -Gerüste handelt, als Clathrasile.

Daneben sind mit ähnlichen Kristallstrukturen vor allem die Aluminiumphosphate (AlPOs) zu nennen, sowie deren metallsubstituierte (MeAPOs) und Si-substituierte (SAPOs) Vertreter. Verbindungen mit reinem Silikatgerüst, wie z.B. Melanophlogit sind seltener, ebenso wie Alumosilikate und Silikate, in denen die T-Atome durch andere Elemente substituiert sind. Als Minerale seien hier die Beryllsilikate Chiavennit und Lovdarit genannt sowie das Zeolith-

Mineral Pahasapait (ROUSE *et al.*, 1987), das aus einem anionischen Gerüst aus BeO_4 - und PO_4 - Tetraedern besteht und damit überhaupt keine Si- oder Al-Atome aufweist.

Die chemische Zusammensetzung der Zeolithe läßt sich wegen der Vielfalt der synthetischen Modifikationen nicht mehr so einfach darstellen, wie es für die Zeolith-Minerale möglich ist, welche sich durch die folgende Formel beschreiben lassen:

$\text{M}_{x/\mu} \text{Al}_x \text{Si}_{1-x} \text{O}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit den Kationen M^{n+} und $x \leq 0,5$. Die große Zahl der chemischen Substituenten in den synthetischen Zeolithen bedingt eine Erweiterung dieser Formel; die chemische Zusammensetzung aller Verbindungen mit Zeolith-Strukturtyp kann dann als Erweiterung der von MEIER (1986) angegebenen Formel ausgedrückt werden durch:

$(\text{M}_{1/\mu}, \text{M}'_{1/\mu}, \text{N}_{1/\nu})_{2a+b+d+f} \text{T}_a^{2+} \text{T}_b^{3+} \text{T}_c^{4+} \text{T}_d^{5+} \text{O}_{2(a+b+c+d)-e} (\text{OH})_{2e} \cdot \text{A}_f \text{pC} \cdot \text{qP}$ mit den austauschbaren metallischen Kationen M, den nichtaustauschbaren metallischen Kationen M', den nichtmetallischen Kationen N (die Anzahl der positiven Ladungen ist jeweils mit dem korrespondierenden griechischen Kleinbuchstaben berücksichtigt), den tetraedrisch koordinierten Atomen des (zumeist) anionischen Gerüsts mit z.B. Be^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} als T-Atome und terminalen Hydroxylgruppen bei unterbrochenen Gerüststrukturen (Chiavennit, Parthéit, Roggianit, Wenkit), den anionischen Gruppen A außerhalb des Gerüsts und den chemisorbierten und physisorbierten Sorbaten C und P (zumeist H_2O).

Vorkommen

Natürliche Zeolithe kommen in Gesteinen aller Art und in den unterschiedlichsten geologischen Umgebungen vor. Bis in die erste Hälfte dieses Jahrhunderts waren es vor allem die wunderschönen Aggregate aus klaren oder zartgefärbten Kristallen in den Spalten und Hohlräumen von vulkanischen Gesteinen, die schon immer die Sammler begeistert haben und denen die Aufmerksamkeit der Wissenschaft galt. Frühe Berichte, etwa aus der Zeit der Jahrhundertwende von der britischen Challenger-Expedition über Zeolith-Vorkommen in Tiefseesedimenten, waren übersehen worden oder in Vergessenheit geraten, und erst durch systematische röntgenographische Untersuchungen von vulkanischen Gesteinen durch den Geological Survey der USA in den fünfziger Jahren konnten riesige Zeolith-Vorkommen identifiziert werden, die zuvor wegen ihrer Feinkörnigkeit für vulkanische Gläser gehalten worden waren. So wurde in Nevada 1957 eine Lagerstätte mit mehreren Millionen Tonnen des bis dahin als selten geltenden Erionits gefunden. Heute kennt man Vorkommen von Zeolithen, die aus Salzsee-Ablagerungen in ariden und semiariden Klimata unter alkalischen Bedingungen durch die Reaktion von vulkanischen Gläsern, biogenem SiO_2 , Tonmineralen und Quarz mit wässrigen Lösungen in relativ kurzer Zeit (ca. 1000 Jahre) entstanden sind, aber auch große Mengen an Tiefseesedimenten, die hauptsächlich aus Phillipsit und Klinoptilolith bestehen und bei relativ niedrigen Temperaturen in marinen Sedimenten gebildet

wurden. Der oben erwähnte erste Bericht von der Challenger-Expedition über diese Vorkommen stammt von MURRAY & RENARD (1891), unser heutiger Kenntnisstand basiert vor allem auf der Untersuchung der Bohrkerne des Tiefseebohrprojekts. Weit verbreitet sind Zeolithe in Hydrothermalgebieten wie z.B. Wairakai in Neuseeland, dem Yellowstone Park in den USA oder Island, um nur einige zu nennen. Von größerer wirtschaftlicher Bedeutung sind Vorkommen, die in offenen hydrologischen Systemen durch die Reaktion von Tuffen mit zirkulierendem Wasser entstanden sind. Solche Lagerstätten von z.B. Klinoptilolith oder Mordenit, die mehrere 100 m dick sein können und sich über viele Kilometer erstrecken, gibt es im Westen der USA, in Japan und in Südosteuropa. Die spektakulären Schaustücke mineralogischer Museen stammen vor allem aus Island, aus Ungarn, aus der Gegend von Poona in Indien oder aus Neuseeland, aber auch in Österreich und Deutschland sind Fundorte schöner Zeolith-Stufen bekannt, hier z.B. das Steirische Vulkangebiet, dort etwa der Hohentwiel im Hegau mit seinem Natrolith oder die klassischen Fundstellen im Kaiserstuhl oder im Harz.

Industrielle Nutzung

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Zeolithe und damit ihre Eignung zur industriellen Nutzung sind im wesentlichen durch die Mobilität ihrer Kationen geprägt, die in den großen Kanälen und Porenräumen des Gerüsts adsorbiert sind. Diese

Kationen können bei den meisten Zeolithen vollständig ausgetauscht werden, wodurch man die Eigenschaften je nach Verwendungszweck beeinflussen kann. Auch wenn die natürlichen Zeolithe noch immer die billigsten Quellen bieten, so ist man doch in vielen Gebieten auf synthetische Zeolithe angewiesen; so zum Beispiel bei den zeolithischen Katalysatoren im FCC-Verfahren (Fluid Catalytic Cracking) zur Aufbereitung schwerer Erdölfraktionen, bei dem überwiegend synthetische Zeolithe des Faujasit-Typs benutzt werden und als Ersatz von Natriumphosphat in Waschmitteln, wozu im wesentlichen der Zeolith Linde A und neuerdings auch der Zeolith P genutzt wird. Eine erste Synthese des Zeoliths Levyn ist von 1862 durch ST. CLAIRE DEVILLE bekannt. Nach der Entdeckung ihrer Eignung als Molekularsiebe in den zwanziger und dreißiger Jahren wurden systematische Untersuchungen über ihre Herstellung etwa ab 1940 am Imperial College in London durch R.M. BARRER begonnen; sie werden bis heute wegen der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten vor allem in Industrielaboratorien fortgeführt.

Die heutige Bedeutung der Zeolithe kann man anhand weniger Zahlen aus einem Übersichtsartikel von NEWSAM (1988) verdeutlichen. 1985 wurden in den USA 168 000 Tonnen synthetische Zeolithe für 250 Mio. Dollar als Katalysatoren beim „Fluid Catalytic Cracking“ von schweren Erdölfraktionen verwendet. 140 000 Tonnen Zeolithe wurden 1982 als Ersatz von Natriumpolyphosphat in Waschmitteln hergestellt. In Europa werden inzwischen über 200 000 Tonnen

Zeolithe jährlich den Waschmitteln zugesetzt. In Neuseeland wurden bereits kurz nach Inbetriebnahme des Motunui-Werkes 1986 täglich 1870 Tonnen Benzin aus Methanol hergestellt durch den Einsatz von Zeolith ZSM-5 im sogenannten MTG- (Methanol to Gasoline) Prozeß. Über diese Anwendungen hinaus gibt es eine außerordentlich vielfältige Palette weiterer Nutzungsmöglichkeiten, von denen einige im folgenden aufgeführt sind:

- Isolierung und Trocknung in Kühlschränken und Verbundfenstern
- Ionentauscher zur Wasserenthärtung
- Kühlung und Heizung durch ein Zeolith/Wasser-System in Autoklimaanlagen
- Füllstoff für Papier und Zement
- Trennung von Gasen, z.B. zur Sauerstoffgewinnung aus Luft
- Reinigung radioaktiver Abwässer
- Rauchgasentschwefelung
- Schleifmittel in Zahnpasta
- Zahnfüllung
- Regenerierung von Dialyseflüssigkeiten
- Gefriertrocknung von Lebensmitteln
- Adsorptionsmittel in Zigarettenfiltern
- Aufarbeitung von gebrauchtem Motoröl
- Ammoniak-Entsorgung von Gewässern und Böden
- Zusatzmittel in Tierfutter
- Geruchstilgendes Mittel für Tierexkremente
- Entsorgung radioaktiver Isotope
- Energiespeicher in der Solartechnik
- Katalysator bei organischen Synthesen

In den letzten Jahren wurden auch neue Wege beschritten, um Zeolithe für technische Anwendungen zu nutzen. Zwei Beispiele neuerer Anwendungen, die Herstellung von Keramiken aus Zeolithen und die Verwendung von Zeolithen in der Dentaltechnik seien hier vorgestellt.

Bereits BRECK (1984) wies auf die Möglichkeit hin, daß man ein Glas, das z.B. durch Aufschmelzen von Zeolith X bei 1500°C entsteht, durch anschließendes Tempern bei niedrigeren Temperaturen rekristallisieren kann. Die Verwendung von Zeolithen als Precursoren (Vorläuferphasen) für Multischichtkeramiken in der Mikroelektronik wurde erstmals von SUBRAMANIAN *et al.* (1989) beschrieben. Es folgten Patente von CHOWDHRY *et al.* (1989) und BEDARD & FLANIGEN (1990, 1991), in denen die Herstellung von Cordierit Keramiken aus Zeolithen beschrieben wird (siehe auch BEDARD & FLANIGEN, 1993). Die Vorteile bei der Verwendung von Zeolithen zur Keramikherstellung liegen in der einheitlichen Partikelgröße dieser Precursoren und der homogenen Verteilung der Elemente auf atomarer Ebene. Die Ionentauschkapazität der Zeolithe ermöglicht eine genaue Vorgabe des gewünschten Chemismus, die Keramik kann im Sinterprozeß in einem einzigen Tempervorgang hergestellt werden, der durch die große Oberfläche der Zeolithe begünstigt wird (im Gegensatz zu den Schmelzverfahren, bei denen in einem zweiten Schritt die Rekristallisation erfolgt). Letztendlich sprechen auch die niedrigen Kosten der kommerziell hergestellten Zeolithe für ihre Verwen-

dung als Keramik-Precursoren. Zukünftige Untersuchungen werden allerdings erst zeigen, ob auf diesem Weg der Verdichtungsprozeß beim Sintern, der bislang noch nicht dem Verhalten vergleichbarer Materialien aus Sol/Gel-Synthesen oder Glas-Rekristallisationen entspricht, noch optimiert werden kann.

Die Kristallisationsprozesse beim Tempern eines Zeolith-Precursors sind sehr komplex, können aber mit den modernen Methoden der Röntgenkristallographie gut charakterisiert werden. In Arbeiten von RÜDINGER (1994) und RÜDINGER & FISCHER (1996) wurde dieser Vorgang ausgehend von Mg-getauschten Zeolithen des Gismondin-Typs (Zeolith P), des Faujasit-Typs (Zeolith X), sowie von Mg getauschtem Zeolith A genauestens untersucht. Nach einer Phasenumwandlung von Zeolith P bei ca 70°C und Amorphisierung bei ca 300°C beginnt die Kristallisation der Zwischenphase eines Mg- β -Quarzes mit geringen Anteilen an Mullit bei ca. 1000°C. Zwischen 1100°C und 1400°C führen Festkörperreaktionen zur Entstehung von Enstatit, Spinell, Cristobalit, Sapphirin und Cordierit. Weiteres Tempern über 1450°C ergibt das erwünschte Phasengemisch von Cordierit und Mullit. Die Vorgänge lassen sich trotz des komplexen Gemisches von bis zu 6 gleichzeitig auftretenden Phasen gut quantifizieren, so daß die Reaktionsprozesse genau nachvollzogen werden können. Die Abbildung 4 zeigt die Diagramme aus in situ Röntgenbeugungsexperimenten, die vom amorphisierten Zeolith bei 950°C bis zum Endprodukt bei 1450°C in einer Röntgenheizkammer durchgeführt wurden.

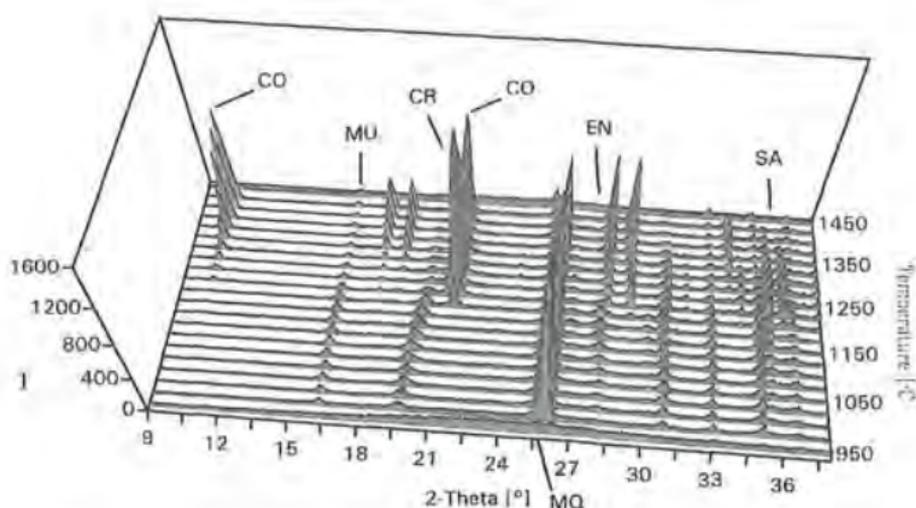


Abb. 4: *In situ* Beugungsexperimente mit einer Röntgenheizkammer (Fa. Paar, Graz). Der Kristallisationsprozeß von amorphisiertem Zeolith bei 950 °C bis zum Cordierit/Mullit bei 1450 °C ist in Schritten von 25 °C dargestellt. MQ: Mg- β -Quarz, CO: Cordierit, MU: Mullit, CR: Cristobalit, EN: Enstatit, SA: Sapphirin.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Nutzung der genau definierten Zeolithkanäle für den Einbau von Kunststoff. Die Verknüpfung von Polymer und Füllstoff auf molekularer Ebene liefert neue Werkstoffqualitäten, wie sie durch einfaches Vermischen der beiden Komponenten nicht erreichbar sind. Es ist nun naheliegend, als Wirtssystem eine Verbindung mit einer dreidimensionalen Struktur zu nutzen. Hier kommen insbesondere Zeolithe in Frage, die eine Vielzahl von Verbindungen mit zwei bis dreidimensionalen Porenräumen aufweisen. Erste bedeutende Versuche der Polymerisierung von Styrol (und dessen Derivate) in Zeolithen wurden durch PANAIOTOV & DIMITROV (1967) durchgeführt. Es folg-

ten zahlreiche Synthesen mit Zeolithen des Faujasit-Typs (X und Y), den Zeolithen Erionit, Chabasit, Mordenit und A. Zeolithe zur Polymerisation von Alkenen und Styrol werden z.B. als Vulkanisierungsmittel für Gummimaterialien verwendet, zur Erhöhung der Widerstandskraft von Polyvenylchlorid, oder zur Verbesserung der antistatischen Eigenschaften der Polymere. Neuere Arbeiten beschäftigen sich insbesondere mit den Leitfähigkeitseigenschaften der Polymere, wie Polypyrrol und Polythiophen in Zeolith Y und Mordenit (BEIN & ENZEL, 1989; ENZEL & BEIN, 1993), Polyacetylen in Zeolith ZSM-5 (PAREIRA *et al.*, 1991) und mit nichtlinearen optischen Eigenschaften des Acetylens in den Zeolithen Mordenit, Omega, L, Y, Beta, ZSM-5 und SAPO-5 (COX & STUCKY, 1991). Die Synthese eines neuen mesoporösen Materials MCM-41 mit Porenöffnungen bis 20 nm initiierte eine ganze Reihe von Untersuchungen zur *in situ* Polymerisation in Zeolithen, im wesentlichen zur Modifizierung der optischen und elektrischen Eigenschaften der Polymere (siehe z.B. WU & BEIN, 1994a, 1994b). Polymere auf Acrylsäurebasis wurden ebenso als Matrix für Zeolith-Komposite genutzt, z.B. bei Brennstoffzellen, in denen die Diffusion von Methanol eingeschränkt werden muß (ZENI *et al.*, 1988). Auch Resole wurden in Gegenwart von Zeolithen synthetisiert, wobei sich Komposite mit einer hohen Flexibilität ergaben (KOWALAK *et al.*, 1993).

Ähnliche Ansätze sollen nun in der Dentaltechnik umgesetzt werden, indem ein Zeolith/Kunststoff-Kompositmaterial hergestellt wird, das dann die Ei-

genschaften beider Materialien, des anorganischen Zeoliths und des organischen Polymers miteinander vereinen soll. Keramiken sind als Zahnfüllungen zwar hart aber zu spröde, Kunststoffe sind zwar flexibel aber zu weich, um den Kaubelastungen insbesondere auf den Zahnflächen standzuhalten. Hier wird nun der Ansatz verfolgt, einen Zeolith mit geeigneten Kanalstrukturen mit einem toxikologisch unbedenklichen Monomer zu füllen und dieses dann lichtinduziert zu polymerisieren, so daß ein organisch-anorganischer Verbundwerkstoff entsteht.

Zeolithische Katalysatoren

Viele Wasserstoff-getauschte Zeolithe werden als Katalysatoren genutzt, wobei die Säurezentren, die Protonen, den Sitz der katalytischen Aktivitäten repräsentieren. Säure ist hier im Sinne BRØNSTEDS (1923) zu verstehen, mit der Tendenz, Protonen an eine Base abzugeben. Solche Säurezentren sind über die inneren, die großen Käfige und Kanäle begrenzenden Oberflächen der Zeolithe verteilt und bewirken eine Adsorption chemischer Reaktanden. Der Zeolith wirkt hier also, ähnlich wie das Platin bei der Abgasreinigung von Fahrzeugen, als heterogener Katalysator. Er fördert chemische Reaktionen durch Oberflächenadsorption und wirkt darüber hinaus formselektiv auf eintretende Reaktanden und austretende Produktmoleküle, die durch die Kanäle mit genau definierten Aperturen hindurchdiffundieren. Neben der Nutzung von Zeolithen des Faujasit-Typs in der Erdölraffinerie und den ZSM-5 Zeolithen

zur katalytischen Umwandlung von Methanol in Benzin, haben die Zeolithe Rho und ZK-5 zur Herstellung von Dimethylaminen in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen (KEANE *et al.*, 1987). Dimethylamine werden als Ausgangsprodukt für organische Synthesen in der chemischen Industrie benötigt. Sie werden durch eine Reaktion von Methanol mit Ammoniak hergestellt, wobei jedoch auch ungewünschte Trimethylamine entstehen. Durch katalytische Reaktion mittels eines Zeoliths kann die Reaktion zum Dimethylamin optimiert werden. Am Beispiel des Zeoliths Rho werden im folgenden Präparation und Funktionen des Molekularsiebs auf dem langen Weg vom Rohmaterial zum Katalysator beschrieben. Die Kenntnis der kristallographischen Vorgänge ist hierbei von außerordentlicher Bedeutung und beschäftigt den Chemiker in gleichem Maße wie den Kristallographen in den Geo- und Materialwissenschaften.

Die katalytisch aktive Wasserstoff-Form dieser Zeolithe erhält man durch Ionenaustausch der Alkaliionen in einer Ammoniumchlorid-Lösung, wobei man einen weitgehendst reinen NH_4 -Zeolith erhält. Dieser wird durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen ca. 400°C und 800°C , wobei sich das NH_3 von einem Proton trennt und verflüchtigt, in einen Wasserstoff-Zeolith umgewandelt. Dieser Kalzinierungsprozeß wird entweder im Vakuum, unter trockenem Stickstoff oder unter Wasserdampf durchgeführt und ergibt je nach gewählter Atmosphäre Zeolithe mit unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften.

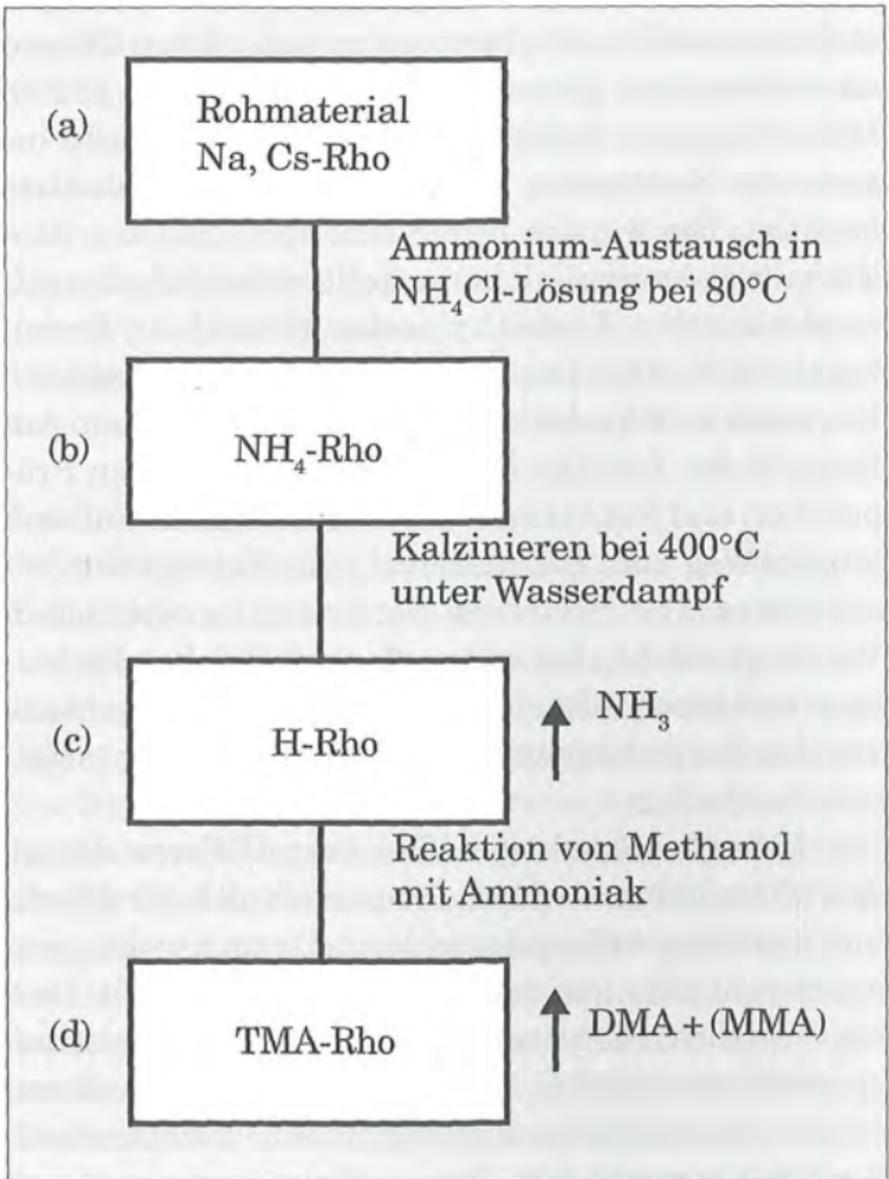


Abb. 5: Austauschprozesse zur Herstellung eines zeolithischen Katalysators.

Den typischen Ablauf zur Herstellung eines geeigneten Katalysators zeigt Abbildung 5.

Das Natrium und Cäsium im Rohmaterial (a) wird in mehreren Zyklen in einer 1N Ammoniumchlorid-Lösung mit NH_4 ausgetauscht. Zur Kalzinierung unter Wasserdampf (b) wird das Zeolith-Pulver in einem Quarzschiffchen in einen Rohrofen eingebracht und unter strömendem Wasserdampf auf eine Temperatur von 400°C erhitzt. Ein geregelter Stickstoffstrom wird durch drei in Reihe verbundene Waschflaschen geleitet, mit Wasser angereichert und durch einen Rohrofen mit der Probe geschickt und auf die gewünschte Temperatur, hier 400°C , erhitzt. Dadurch wird der Zeolith durch Abgabe von NH_3 deammonisiert, wobei das zurückbleibende Proton H^+ aus dem NH_4^+ für den Ladungsausgleich sorgt.

Nach den vorliegenden Ergebnissen der strukturanalytischen Untersuchungen (FISCHER *et al.*, 1988) bildet es mit einem Sauerstoffatom des $(\text{Si,Al})\text{O}_2$ -Gerüsts eine Hydroxylgruppe zwischen einem Silizium- und einem Aluminiumatom. Bereits bei 400°C werden bei diesem Vorgang auch Aluminiumatome und Hydroxylgruppen aus dem Alumosilikatgerüst herausgelöst, so daß der Zeolith bei der Deammonisierung, Dealuminierung und Dehydroxilierung in Teilbereichen zerstört wird. Unter den in diesem Beispiel gewählten milden Kalzinierungsbedingungen geht man davon aus, daß in den entstandenen Aluminiumlücken kurzzeitig sogenannte Hydroxyl-ester entstehen, also Lücken im Gerüst, in denen die vier frei gewordenen Bindungen durch Hydro-

xylgruppen abgeschlossen werden, und die dann durch eine interne Migration von Silizium wieder „geheilt“ werden. Erhöht man die Temperatur oder kalziniert man große Mengen des Zeolith-Pulvers, dann werden große Bereiche des Zeoliths zerstört, was man spektroskopisch und elektronenmikroskopisch nachweisen kann. Die Kalzinierungsbedingungen müssen dementsprechend sorgfältig abgewogen werden, so daß ein möglichst reiner Wasserstoff-Zeolith entsteht. Die Säurestärke der Hydroxylgruppen ist dann maßgebend für die Stärke der Bindung chemischer Reaktanden in den Hohlräumen des Zeoliths. Die katalytische Wirkung von Zeolith Rho zur Herstellung der Dimethylamine erklärt sich somit auf folgende Weise: Methanol und Ammoniak kommen im Zeolith in Nähe der katalytisch aktiven Säurezentren zur Reaktion, dabei entstehen Mono-, Di- und Trimethylamine. Während die Mono- und Dimethylamine durch die Kanäle des Zeoliths nach außen diffundieren, bleiben die großen Trimethylamine in den Käfigen des Zeoliths Rho gebunden, so daß durch diese selektive Eigenschaft des Molekularsiebs auf einfache und relativ billige Art Methylamine gemäß dem industriellen Bedarf hergestellt werden können. Vorbereitet werden die Katalysatoren folgendermaßen: Das Rohmaterial enthält nach Kationenaustausch in 10 prozentiger Natriumchloridlösung (BAUR *et al.*, 1989) die Alkaliatome Natrium und Cäsium, sowie H₂O in den Porenräumen des Zeoliths. In diesem Zustand sind weder Diffusionsvorgänge noch katalytische Reaktionen möglich,

weswegen die locker gebundenen Alkalien gegen Ammonium getauscht werden. Nach der Kalzierung ist der Zeolith vollständig deammonisiert, und es bleiben nur die Protonen zum Ladungsausgleich zurück. Erstmalig war es möglich diese Hydroxylgruppen sowohl IR- und NMR-spektroskopisch als auch mit Neutronenbeugungsmethoden zu charakterisieren (FISCHER *et al.*, 1988). Für die Neutronenbeugungsexperimente müssen die Protonen-allerdings gegen Deuteronen ausgetauscht werden um die inkohärenten Anteile der Streuung so gering wie möglich zu halten. Der Deuteriumaustausch muß unter Vakuum oder zumindest Luftabschluß vollzogen werden, da ansonsten ein sofortiger Rücktausch mit dem Wasserstoff aus der Luft geschehen würde. Mikroprozessorgesteuerte Temperaturprogramme regeln den Austausch, wobei der Zeolith in mehreren Zyklen bei 350°C dehydratisiert wird und jeweils bei Raumtemperatur oder bei Trockeneiskühlung einer D₂O-Atmosphäre ausgesetzt wird. Die deuteriumgetauschten und dehydratisierten Proben werden anschließend in einem Handschuhkasten, der ebenfalls mit gereinigtem Stickstoff betrieben wird, in vakuumdichte Vanadiumbehälter gefüllt und an einer Neutronenquelle mit Beugungsmethoden untersucht. Die Neutronenbeugungsmethode hat den Vorteil, daß die Deuteriumatome durch ihre für Neutronen große Streukraft besser zu lokalisieren sind als bei der Röntgenbeugung, wo die Streukraft linear von der Ordnungszahl der Elemente im Periodensystem abhängig ist.

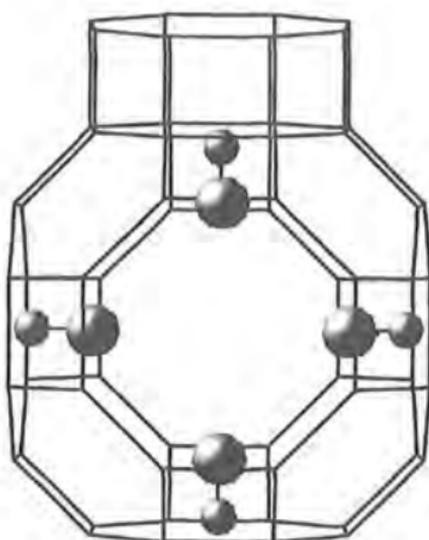


Abb. 6: Zeolith Rho mit adsorbiertem Monomethylamin. Kleine Kugeln N, große CH_3 .

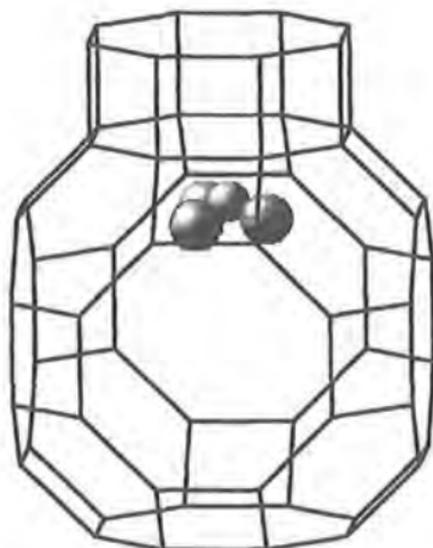


Abb. 7: Zeolith Rho mit adsorbiertem Trimethylamin. Kleine Kugeln N, große CH_3 .

Zur Untersuchung des Methylamin-Adsorptionsverhaltens wurde der dehydratisierte Wasserstoff-Zeolith mit definierten Mengen von deuteriertem Monomethylamin (MMA), Dimethylamin (DMA) und Trimethylamin (TMA) beladen. Aus Neutronenbeugungsanalysen konnten die Molekülpositionen genau bestimmt werden und mit den Ergebnissen aus Röntgenbeugungsanalysen der entsprechenden hydratisierten Proben verglichen werden. Aus diesen Untersuchungen ging klar hervor, daß bei den Proben mit dem kleineren MMA Molekül eine Phasenumwandlung erfolgt, die durch eine Verschiebung des Moleküls vom großen α -Käfig in den kleineren Doppelacherring bei der Dehydratisierung bewirkt wird. Das größere TMA Molekül hingegen bleibt fest in der Position im α -Käfig verankert, so daß hier eine Phasenumwandlung nicht möglich ist. Die Abbildungen 6 und 7 zeigen die Positionen der MMA und TMA Moleküle im α -Käfig der hydratisierten Zeolithe (WEIDENTHALER *et al.*, 1996).

Somit kann sowohl der Herstellungsprozeß des Zeolith-Katalysators als auch die Wirkungsweise des aktivierten Katalysators mit kristallographischen Hilfsmitteln vollständig charakterisiert werden.

Neben den Neutronen- und Röntgenbeugungsmethoden wird die Charakterisierung der Zeolithe durch spektroskopische Methoden, wie Infrarot und magnetische Kernresonanz am Festkörper (MAS NMR), und durch mikrokalorimetrische Messungen ergänzt.

Literatur

- BAUR, W.H., A. BIENIOK, R.D. SHANNON, E. PRINCE (1989): Neutron powder diffraction study of a Na,Cs-Rho zeolite; *Z. Krist.* 187, 253-266.
- BEDARD, R.L., E.M. FLANIGEN (1990): High density cordierite ceramics from zeolite. U.S. Patent No. 4980323.
- BEDARD, R.L., E.M. FLANIGEN (1991): High density cordierite ceramics from zeolite. U.S. Patent No. 5064790.
- BEDARD, R.L., E.M. FLANIGEN (1993): Zeolites as ceramics: Engineering new and novel ceramic compositions and microstructures from molecular sieves. Proc. 9th Int. Zeol. Conf., Montreal 1992. Ed. R. von Ballmoos, Reed Publ. Inc., U.S.A., II, 667-674.
- BEIN, T., P. ENZEL (1989): Polypyrrolketten in Zeolithkanälen. *Angew. Chem.* 101, 1737-1738.
- BRECK, D.W. (1984): Zeolite Molecular Sieves. Nachdruck mit Korrekturen. Malabar: Robert E. Krieger Publishing Co.
- BRØNSTED, J.N. (1923): Einige Bemerkungen über den Begriff der Säuren und Basen; *Rec. Trav. Chim.* Pays Bas 42, 718-728.
- CHOWDHRY, U., D.R. CORBIN, M.A. SUBRAMANIAN (1989): Anorthoite-cordierite based ceramics from zeolites. U.S. Patent No. 4814303.
- COX, S.D., G.D. STUCKY (1991): Polymerization of methylacetylene in hydrogen zeolites. *J. Phys. Chem.* 95, 710-720.
- CRONSTEDT, A.F. (1756): Ron och beskrifning om en obekant bärg art, fom kallas Zeolites; *Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. Stockholm* 17 120-123. (Übersetzung durch Abraham Gotthelf Kästner (1757), Hamburg und Leipzig, bei Georg Christian Grund und Adam Heinrich Holle).
- ENZEL, P., T. BEIN (1993): Synthesis of oligo- and polythiophenes in zeolite hosts. Proc. 9th Int. Zeol. Conf., Montreal 1992. Ed. R. von Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy, Reed Publ. Inc., U.S.A., II, 177-184.

- FISCHER, R.X., W.H. BAUR, R.D. SHANNON, R.H. STALEY, A.J. VEGA, L. ABRAMS, E. PRINCE (1986): Neutron powder diffraction study and physical characterization of zeolite D-ZK-5 deep-bed calcined at 500°C and 650°C; *Zeolites* 6, 378-387.
- FISCHER, R.X., W.H. BAUR, R.D. SHANNON, R.H. STALEY, L. ABRAMS, A.J. VEGA, J.D. JORGENSEN (1988): Neutron powder diffraction study and physical characterization of zeolite D-Rho shallow-bed calcined in steam at 773 K; *Acta Cryst.* B44, 321-334.
- GOTTARDI, G., E. GALLI (1985): *Natural Zeolites*. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer.
- KEANE, M., G.C. SONNICHSEN, L. ABRAMS, D.R. CORBIN, T.E. GIER, R.D. SHANNON (1987): Selective synthesis of dimethylamine over small pore zeolites; *Appl. Catal.* 32, 361-366.
- KOWALAK, S., M. PAWLOWSKA, D. SZUBA, J.M. WEJCHAN (1993): Influence of crystalline molecular sieves on the properties of resols. *J. Mater. Sci. Lett.* 12, 661.
- LIEBAU, F., H. GIES, R.P. GUNAWARDANE, B. MARLER (1986): Classification of tectosilicates and systematic nomenclature of clathrate type tectosilicates: a proposal; *Zeolites* 6, 373-377.
- MEIER, W.M., G.T. KOKOTAILO, (1965): The crystal structure of synthetic zeolite ZK-5; *Z. Krist.* 121, 211-219.
- MEIER, W.M.: *Zeolites and Zeolite-like Materials*, In: Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward (Eds.) (1986): *Studies in Surface Science and Catalysis* 28. *New Developments in Zeolite Science and Technology*. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier, 13-22.
- MEIER, W.M., D.H. OLSON (1992): *Atlas of Zeolite Structure Types*. 3. Auflage. London, Boston, Durban, Singapore, Sydney, Toronto, Wellington: Butterworths.
- MUMPTON, F.A.(Ed.) (1981): *Reviews in Mineralogy*. Vol. 4. *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. 2. Auflage. Mineralogical Society of America.

- MURRAY, J., A.F. RENARD (1891): Report on Deep-sea Deposits: Report on the Scientific Results of the Voyage of the H.M.S. Challenger During the Years 1873-76. Edinburgh: Neill and Co.
- NEWSAM, J.M. (1988): Zeolite function studied by neutron diffraction; Materials Science Forum 27/28, 385-396.
- PANAIOTOV, I., DIMITROV, I. (1967): Izv. Inst. org. Khim., Bulg. Akad. Nauk. 3, 35-42.
- PAREIRA, C., G.T. KOKOTAILO, R.J. GORTE (1991): Acetylene polymerization in a H-ZSM-5 zeolite. J. Phys. Chem. 95, 705-709.
- ROUSE, R.C., D.R. PEACOR, P.J. DUNN, T.J. CAMPBELL, W.L. ROBERTS, F.J. WICKS & D. NEWBURY (1987): Pahasapaite, a berylllophosphate zeolite related to synthetic zeolite rho, from the Tip Top pegmatite of South Dakota. N. Jb. Min. Mh. 1987, 433-440.
- RÜDINGER, B. (1994): Thermische und röntgenographische Analyse des komplexen Kristallisationsprozesses von Cordierit und Mullit aus den Zeolithen P, X, und A zur Verwendung als Multischichtkeramiken in der Mikroelektronik. Dissertation Mainz 1994.
- RÜDINGER, B., R.X. FISCHER (1996): The thermal transformation of Mg-P zeolite to a cordierite-mullite composite. Eur.J. Mineral., im Druck.
- SAND, L.B., F.A. MUMPTON (Eds.) (1978): Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use. Oxford: Pergamon Press.
- ST. CLAIRE DEVILLE, M.H. (1862): Reproduction de la Lévyne. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de L'Académie des Sciences 324-327.
- SUBRAMANIAN, M.A., D.R. CORBIN, U. CHOWDHRY (1989): Zeolites as precursors to aluminosilicate-based ceramics for microelectronic packaging. Adv. in Ceramics 26, 239-247.
- SZOSTAK, R. (1992): Handbook of Molecular Sieves. Van Nostrand Reinhold, New York.
- ULLMANN, J.C. (1814): Systematisch-tabellarische Uebersicht der mineralogisch-einfachen Fossilien. Cassel und Marburg, in der Kriegerschen Buchhandlung.

- WEIDENTHALER, C., R.X. FISCHER, L. ABRAMS, A. HEWAT: Zeolite rho loaded with methylamines. Acta Crystallogr., im Druck.
- WU, C.-G., T. BEIN (1994a): Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host. Science 264, 1757-1759.
- WU, C.-G., T. BEIN (1994b): Conducting carbon wires in ordered, nanometer-sized channels. Science 266, 1013-1015.
- ZENI, M., I.R. BELLOBONO, F. MUFFATO, A. POLISSI, E. SELLI, J. RASTELLI (1988): Photosynthetic membranes. VI. Characterization of ultrafiltration membranes prepared by photo-grafting zeolite-epoxy-diacrylate resin composites onto cellulose. J. Membr. Sci. 36, 277- 295.

Anschriften der Verfasser:

Univ.-Prof. Dr. E. Tillmanns
Institut für Mineralogie und Kristallographie
Universität Wien
Althanstraße 14
1090 Wien

Univ.-Prof. Dr. R. X. Fischer
Fachbereich 5 - Geowissenschaften
Universität Bremen
Pf. 330440
D-28334 Bremen
Deutschland.