

## Siedende Steine – Zeolithe

(altgriechisch: ζεον = zeon = siedend + λιθος = lithos = Stein)

Schülertage, April 2017

Caroline Röhr, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg



## Einleitung

## Chemische Zusammensetzung

## Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilie (inkl. Mordenit)

## Synthese und Modifizierung

## Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

## Zusammenfassung

## Literatur

## Einleitung

Chemische Zusammensetzung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

## Gerüstalumosilicate: Struktur – Eigenschaftsbezug, Bsp. $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$



## Gerüstalumosilicate: Struktur – Eigenschaftsbezug, Bsp. $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$



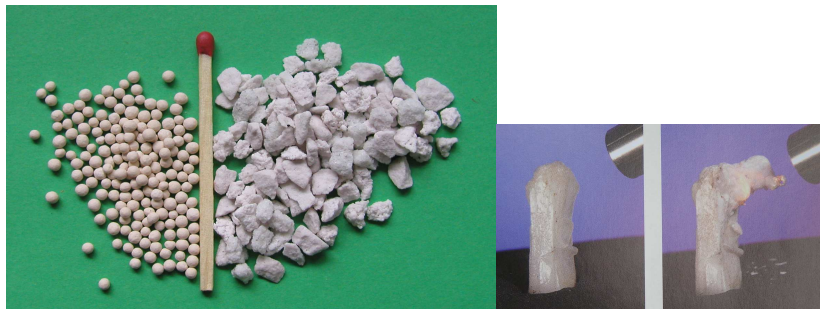
- ▶ Siedesteine: z.B. Ca-Feldspat (Anorthit)  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$

## Gerüstalumosilicate: Struktur – Eigenschaftsbezug, Bsp. $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$



- ▶ Siedesteine: z.B. Ca-Feldspat (Anorthit)  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
- ▶ Siedende Steine: z.B. Gismondin  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

## Gerüstalumosilicate: Struktur – Eigenschaftsbezug, Bsp. $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$



- ▶ Siedesteine: z.B. Ca-Feldspat (Anorthit)  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
- ▶ Siedende Steine: z.B. Gismondin  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

## Chemie

Periodensystem der Elemente

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	H							He	Nicht- metalle
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Metalle	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				



## Chemie

Periodensystem der Elemente

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
	H								He	Nicht- metalle
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
Metalle	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi					

Salze (ionische Bindung)	
Moleküle (kovalente Bindung)	

## Chemie

Periodensystem der Elemente

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
	H								He	Nicht- metalle
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
Metalle	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi					

einfaches Beispiel

Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	

## Chemie

Periodensystem der Elemente

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	H								He
	Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
Metalle	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				

Nichtmetalle

einfaches Beispiel

Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	CO <sub>2</sub> (Kohlenstoffdioxid) $\langle \text{O} = \text{C} = \text{O} \rangle$

## Chemie

Periodensystem der Elemente

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	H								He
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Nicht- metalle
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Metalle	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				

	einfaches Beispiel	SiO <sub>2</sub> (Quarz)
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$	$\text{Si}^{4+} + 2 \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	CO <sub>2</sub> (Kohlenstoffdioxid) $\langle \text{O} = \text{C} = \text{O} \rangle$	

## Chemie

Periodensystem der Elemente

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	H								He
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Nicht- metalle
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Metalle	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				

	einfaches Beispiel	SiO <sub>2</sub> (Quarz)
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$	$\text{Si}^{4+} + 2 \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	CO <sub>2</sub> (Kohlenstoffdioxid) $\langle \text{O} = \text{C} = \text{O} \rangle$	$\langle \text{O} = \text{Si} = \text{O} \rangle$

## Chemie

Periodensystem der Elemente

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	H								He
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Nicht- metalle
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Metalle	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				

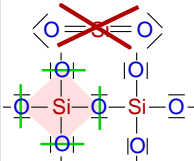
	einfaches Beispiel	SiO <sub>2</sub> (Quarz)
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$	$\text{Si}^{4+} + 2 \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	CO <sub>2</sub> (Kohlenstoffdioxid) $\langle \text{O} = \text{C} = \text{O} \rangle$	<del><math>\langle \text{O} = \text{Si} = \text{O} \rangle</math></del>

## Chemie

Periodensystem der Elemente

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	H								He
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Metalle	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				

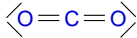
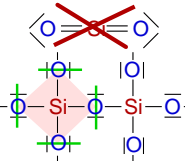
Nichtmetalle

	einfaches Beispiel	SiO <sub>2</sub> (Quarz)
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$	$\text{Si}^{4+} + 2 \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	CO <sub>2</sub> (Kohlenstoffdioxid) $\langle \text{O} = \text{C} = \text{O} \rangle$	 SiO <sub>4/2</sub>

## Chemie

Periodensystem der Elemente

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	H								He
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Nichtmetalle
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Metalle	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				

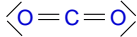

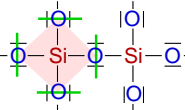
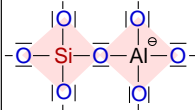
	einfaches Beispiel	SiO <sub>2</sub> (Quarz)	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) Ca <sup>2+</sup> + O <sup>2-</sup>	Si <sup>4+</sup> + 2 O <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup> + 2 Al <sup>3+</sup> + 2 Si <sup>4+</sup> + 8 O <sup>2-</sup>
Moleküle (kovalente Bindung)	CO <sub>2</sub> (Kohlenstoffdioxid) 	 SiO <sub>4/2</sub>	



## Chemie

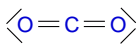

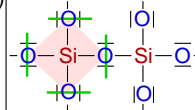
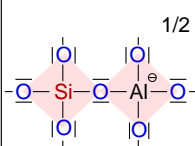
Periodensystem der Elemente

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	H								He
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Nichtmetalle
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Metalle	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				

	einfaches Beispiel	<b>SiO<sub>2</sub> (Quarz)</b>	<b>Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]</b>
Salze (ionische Bindung)	<b>CaO (gebr. Kalk)</b> Ca <sup>2+</sup> + O <sup>2-</sup>	Si <sup>4+</sup> + 2 O <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup> + 2 Al <sup>3+</sup> + 2 Si <sup>4+</sup> + 8 O <sup>2-</sup>
Moleküle (kovalente Bindung)	<b>CO<sub>2</sub></b> (Kohlenstoffdioxid) 	<del></del>  SiO <sub>4/2</sub>	 1/2 Ca <sup>2+</sup>

## Chemie

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Periodensystem der Elemente	H							He	Nicht- metalle
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
Metalle	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				

	einfaches Beispiel	SiO <sub>2</sub> (Quarz)	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) Ca <sup>2+</sup> + O <sup>2-</sup>	Si <sup>4+</sup> + 2 O <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup> + 2 Al <sup>3+</sup> + 2 Si <sup>4+</sup> + 8 O <sup>2-</sup>
Moleküle (kovalente Bindung)	CO <sub>2</sub> (Kohlenstoffdioxid) 	<del></del>  SiO <sub>4/2</sub>	 Alumosilicate

## Natürliche und synthetische Zeolithe

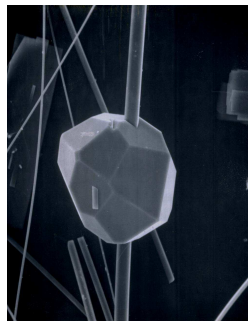
- ▶ Zeolithe: Tectosilicate mit großen Kanälen und Käfigen, die für Gäste (Kationen, Wasser, organische Moleküle) zugänglich sind
- ▶ Gewinnung: natürlich:  $3 \times 10^6$  t/a (2016); synthetisch:  $2 \times 10^6$  t/a
- ▶ ca. 230 verschiedene Strukturtypen, davon 40 bei natürlichen Zeolithen



Skolezit



Chabazit



synthetischer Chabazit  
(elektronenmikroskopische Aufnahme)

Einleitung

Chemische Zusammensetzung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

Einleitung

Chemische Zusammensetzung

**Kristallstrukturen**

**Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme**

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilie (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

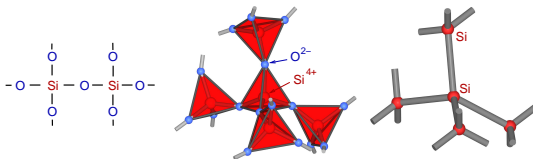
V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

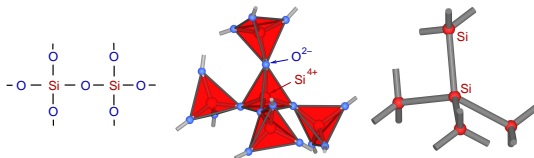
# Strukturprinzipien

- ▶  $[\text{SiO}_4/2]^-$ - bzw.  $[\text{AlO}_4/2]^-$ -Tetraeder (Primary Building Units)

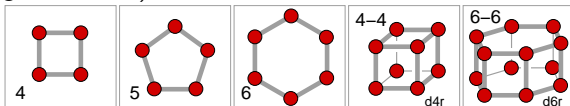


## Strukturprinzipien

- ▶  $[\text{SiO}_4/2]$ - bzw.  $[\text{AlO}_4/2]$ -Tetraeder (Primary Building Units)

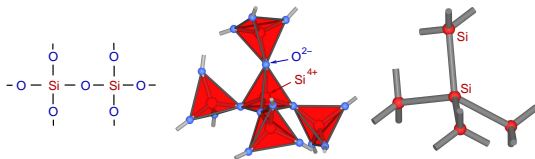


- ▶ Verknüpfung (über O-Ecken) zu kleineren Baugruppen (Secondary Building Units, SBU)

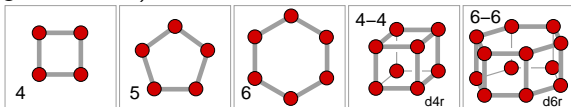


## Strukturprinzipien

- ▶  $[\text{SiO}_4/2]^-$ - bzw.  $[\text{AlO}_4/2]^-$ -Tetraeder (Primary Building Units)



- ▶ Verknüpfung (über O-Ecken) zu kleineren Baugruppen (Secondary Building Units, SBU)



- ▶ größere Baugruppen: CBU (Combined Building Units)
- ▶ Verknüpfung der SBUs und CBU's zum 3D-Raumnetz  $\mapsto$  Gerüst/Tecto-Silicate
- ▶  $\mapsto$  Polyanion:  $[\text{Al}_n\text{Si}_m\text{O}_{2(n+m)}]^{n-}$  (vgl.  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ )



## Nomenklatur und Klassifizierung

- ▶ Nomenklatur: Dreibuchstaben-Code
  - ▶ LTA (Linde Typ A)
  - ▶ FAU (Faujasit, Zeolith X, Y)
  - ▶ MFI (Mobil Five, ZSM-5, Zeolite Socony Mobile No. 5)
  - ▶ MOR (Mordenit)

## Nomenklatur und Klassifizierung

- ▶ Nomenklatur: Dreibuchstaben-Code
  - ▶ LTA (Linde Typ A)
  - ▶ FAU (Faujasit, Zeolith X, Y)
  - ▶ MFI (Mobil Five, ZSM-5, Zeolite Socony Mobile No. 5)
  - ▶ MOR (Mordenit)
- ▶ Klassifizierung: nach Morphologie (meist = Dimensionalität des Kanalsystems)
  1. eindimensionale Kanäle  $\mapsto$  Faser-Zeolithe
  2. zweidimensionale Kanalsysteme  $\mapsto$  lamellare Zeolithe (Blätter-Zeolithe)
  3. dreidimensionale Kanalsysteme  $\mapsto$  Würfelzeolithe, Pentasilze



Natrolith: ein Faser-Zeolith



Heulandit: ein lamellarer Zeolith



Chabazit, ein Würfel-Z.

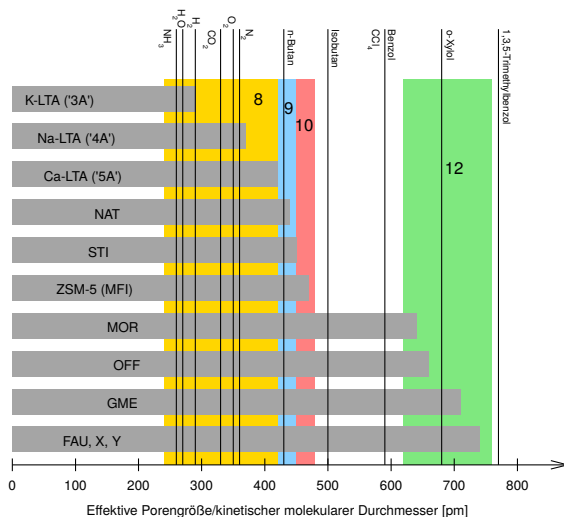
## Kanalsysteme in Zeolithen

Einteilung nach  
Ringgröße der Fenster  
bzw. Porenabmessung

- ▶ eng-porig: T-8
- ▶ mittel-porig: T-10
- ▶ weit-porig: T-12

Einteilung nach:

$$\text{Modul} = \frac{\text{Si}}{\text{Al}}$$



Einleitung

Chemische Zusammensetzung

**Kristallstrukturen**

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

**Natürliche Zeolithe**

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

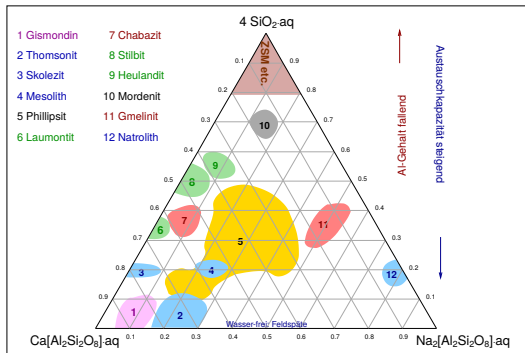
V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

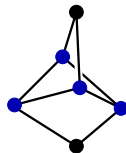
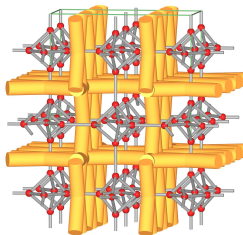
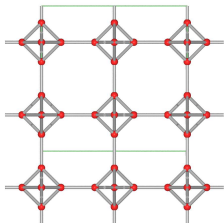
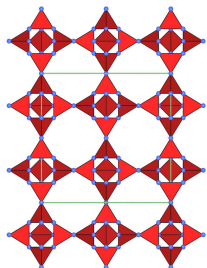
# Übersicht

- ▶ eng- bis mittelporig
- ▶ relativ hoher Al-Gehalt, d.h. niedriger Modul (1-5)
- ▶ Bsp. Na/Ca-Zeolithe →



1. Faserzeolithe (1D) der **Natrolith-Gruppe**:  
Natrolith (NAT, 12), Mesolith (4), Skolezit (3); Thomsonit (THO, 2)
2. **eng- bis mittelporige Ca-Zeolithe** (1/2 D):  
Laumontit (LAU, 6), Stilbit (STI, 8), Heulandit (HEU, 9)
3. Zeolithe mit dreidimensionalen Kanälen: Phillipsit (PHI, 5)
4. **'Würfel'zeolithe**: Chabazit (7), Gmelinit (11) (hexagonal)

## Faserzeolithe der Natrolith-Gruppe I: Natrolith, Mesolith und Skolezit

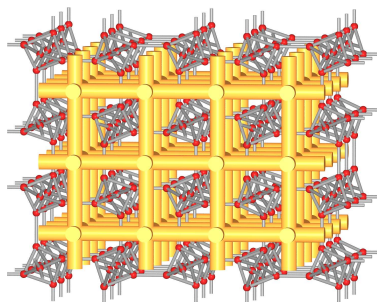
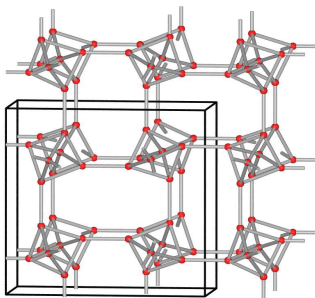


nat-CBU

### ► Idealstruktur

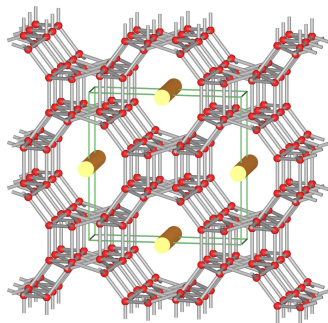
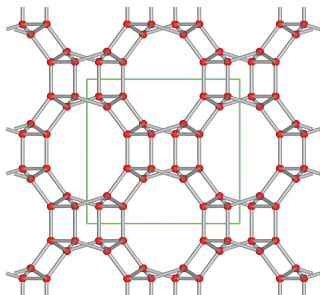
- ▶ tetragonal,  $I4_1/amd$ ,  $14 \times 14 \times 6.5 \text{ \AA}$
- ▶ Ringe: 4, 8, 9  $\parallel c$
- ▶ 3D Kanalsystem;  $\varnothing_K = 452 \text{ pm}$ ,  $\varnothing_F = 438 \text{ pm} \parallel c$ , elliptischer T-9-Ring
- ▶ einzelne Minerale mit NAT-Struktur (alle mit  $M=1.5$ )
  - ▶ (12) Natrolith (NAT):  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $Fdd2$ )
  - ▶ (4) Mesolith:  $\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
  - ▶ (3) Skolezit:  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (monoklin, pyroelektrisch)
- ▶ Kristalle: Nadeln entlang der pseudo-tetragonalen Kanäle, fächerförmige und kugelige Aggregate

## Faserzeolithe der Natrolith-Gruppe II: Thomsonit (THO)



- ▶  $\text{NaCa}_2[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $M=1$
- ▶ Idealstruktur
  - ▶ orthorhombisch,  $Pmma$ ,  $14 \times 7 \times 6.5 \text{ \AA}$  (keine NAT-Untergruppe!)
  - ▶ *nat*-Ketten gegeneinander verschoben  $\mapsto$  nur T-8-Ringe  $\parallel c$
  - ▶ Ringe: 4, 8
  - ▶ 3D Kanalsystem
  - ▶  $\varnothing_K = 515 \text{ pm}$  ( $>$  als bei NAT);  $\varnothing_F = 369 \text{ pm} \parallel c$  ( $<$  als bei NAT)

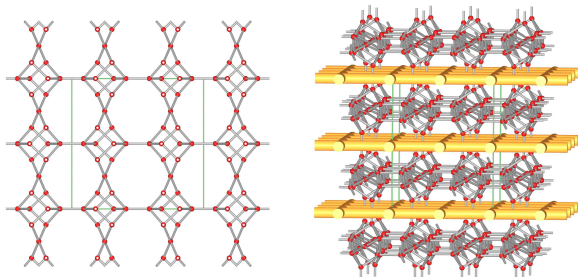
## Ca-Zeolithe mit 1/2 D-Kanalsystemen I: Laumontit (LAU)



- ▶  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $M=1.5$
- ▶ Idealstruktur
  - ▶ monoklin,  $C2/m$ ,  $14.7 \times 7.5 \times 13.1 \text{ \AA}$ ,  $\beta=112^\circ$
  - ▶ 1D Kanalsystem; Ringe: 4, 6, 10 || [001]
  - ▶ CBU: *lau* (2 Vierringe, über vier weitere Si-verknüpft)

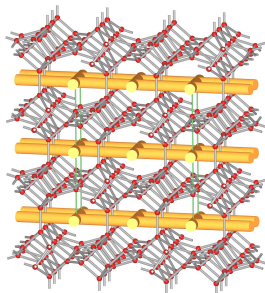
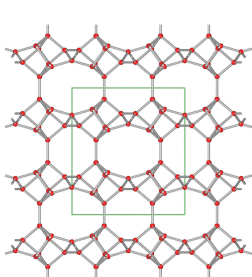


## Ca-Zeolithe mit 1/2 D-Kanalsystemen II: Stilbit (STI)



- ▶  $\text{NaCa}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ,  $M=3$  (monoklin)
- ▶ Idealstruktur
  - ▶ orthorhombisch,  $Fmmm$
  - ▶ 2D Kanal-System (Blätterzeolith)
  - ▶ Ringe: 4, 5, 6, 8, 10
  - ▶  $\varnothing_K = 629 \text{ pm}$  ( $>$  als bei NAT-Familie) ( $V_{\text{frei}} = 13.6 \%$ )
  - ▶  $\varnothing_F = 494 \text{ pm} \parallel a$  (T-10-Fenster)

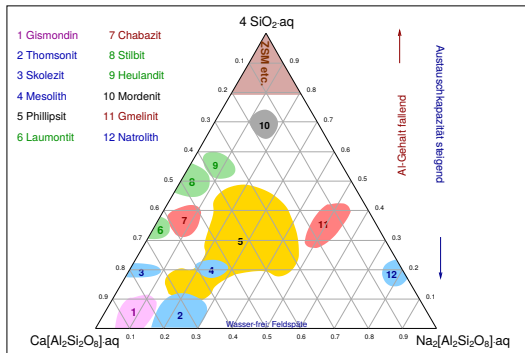
## Ca-Zeolithe mit 1/2D-Kanalsystemen III: Heulandit/Klinoptilolith



- ▶  $\text{Ca}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $M=3$  (mit  $M>4 \mapsto$  Klinoptilolith)
- ▶ sehr häufiger und praktisch wichtiger natürlicher Zeolith
- ▶ Idealstruktur
  - ▶ monoklin,  $C2/m$ ,  $17 \times 17 \times 7 \text{ \AA}$ ,  $\beta=116^\circ$
  - ▶ 2D Kanalsystem, Ringe: 4, 5, 8, 10
  - ▶  $\varnothing_F = 367 \text{ pm}$  (10-Ringe elliptisch und nicht gut zugänglich;  $\text{NH}_4^+$  aber möglich, z.B. für Düngerspeicher usw. wichtig)
  - ▶ CBU: *bre* (= *t-bru*)
- ▶ Kristalle: pseudohexagonale Plättchen

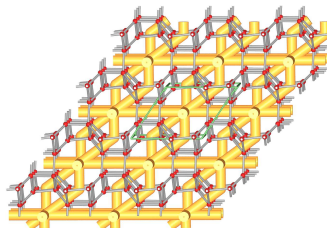
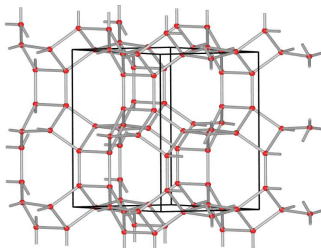
# Übersicht

- ▶ eng- bis mittelporig
- ▶ relativ hoher Al-Gehalt, d.h. niedriger Modul (1-5)
- ▶ Bsp. Na/Ca-Zeolithe →



1. Faserzeolithe (1D) der **Natrolith-Gruppe**:  
Natrolith (NAT, 12), Mesolith (4), Skolezit (3); Thomsonit (THO, 2)
2. **mittelporige Ca-Zeolithe** (1/2 D):  
Laumontit (LAU, 6), Stilbit (STI, 8), Heulandit (HEU, 9)
3. Zeolithe mit dreidimensionalen Kanälen: Phillipsit (PHI, 5)
4. **Würfelzeolithe**: Chabazit (7), Gmelinit (11) (hexagonal)

## mit 3D-Kanalsystem: Phillipsit (PHI)



- ▶  $(K, Na)_5[Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 10H_2O$ ,  $M=2.2$  (monoklin,  $P2_1/m$ )
- ▶ Idealstruktur
  - ▶ orthorhombisch,  $Cmcm$   $9.9 \times 14.1 \times 14.0 \text{ \AA}$
  - ▶ 3D Kanalsystem, T-8 in alle Richtungen, lineare und Zick-Zack-Kanäle
  - ▶  $\varnothing_F = 369/311/331$ ;  $\varnothing_K = 540 \text{ pm}$  ( $V_{frei} = 9.4 \%$ )
  - ▶ CBU: Leiter-Ketten  $dcc$
- ▶ pseudo-tetragonale Vierlinge, Säulen mit einspringenden Ecken, meist 'Büschel' (Limberg-Fotos folgen)

Einleitung

Chemische Zusammensetzung

**Kristallstrukturen**

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

**Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)**

Pentasilic (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

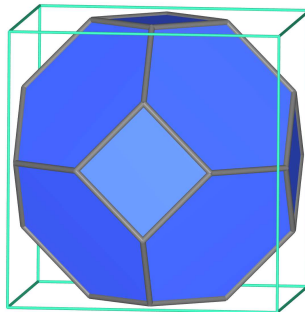
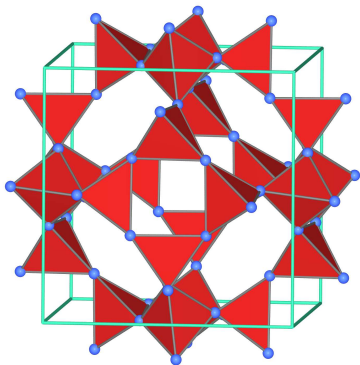
V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

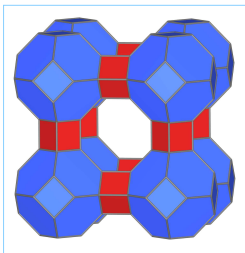
## Würfelzeolithe I: *sod* als CBU

- ▶ *sod* (auch  $\beta$ -Käfig) als Combined Building Unit (CBU) in Würfelzeolithen



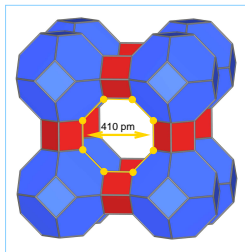
## Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

- ▶ Verknüpfung von  $\beta$ -Käfigen (*sod*) über quadratische Prismen ( $d4r$ ) •
- ▶ kubisch,  $Pm\bar{3}m$



## Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

- ▶ Verknüpfung von  $\beta$ -Käfigen (*sod*) über quadratische Prismen ( $d4r$ ) •
- ▶ kubisch,  $Pm\bar{3}m$

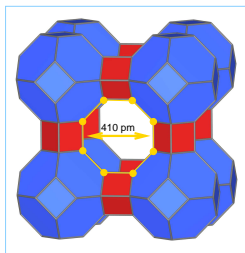


- ▶ Fenster: 8-Ringe,  $\varnothing_F = 421 \text{ pm} \mapsto$  engporiger Zeolith



## Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

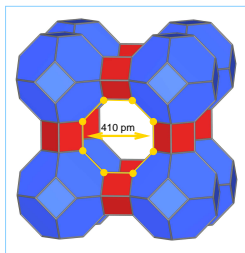
- ▶ Verknüpfung von  $\beta$ -Käfigen (*sod*) über quadratische Prismen (*d4r*) •
- ▶ kubisch,  $Pm\bar{3}m$



- ▶ Fenster: 8-Ringe,  $\varnothing_F = 421 \text{ pm} \mapsto$  engporiger Zeolith
- ▶ großer Hohlraum (*Ita-CBU*) ( $V_{\text{frei}} = 21.4 \%$ )

## Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

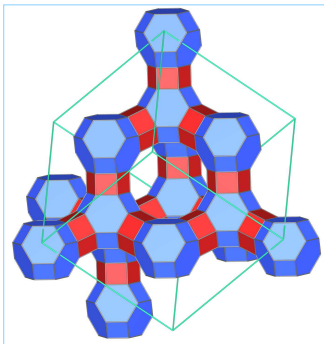
- ▶ Verknüpfung von  $\beta$ -Käfigen (*sod*) über quadratische Prismen (*d4r*) •
- ▶ kubisch,  $Pm\bar{3}m$



- ▶ Fenster: 8-Ringe,  $\varnothing_F = 421 \text{ pm} \mapsto$  engporiger Zeolith
- ▶ großer Hohlraum (*Ita-CBU*) ( $V_{\text{frei}} = 21.4 \%$ )
- ▶ nur synthetisch, aber wichtigster synthetischer Zeolith (ca.  $2 \times 10^6 \text{ t/a}$ )
- ▶ mit M=2 als Waschmittelzusatz

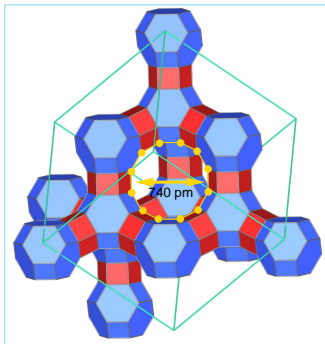
## Würfelzeolith Faujasit (FAU) (Zeolith-X und -Y)

- ▶ Verknüpfung von  $\beta$ -Käfigen (*sod*) über hexagonale Prismen (*d6r*) •
- ▶ kubisch,  $Fd\bar{3}m$  (Diamant-Anordnung der *sods*)



## Würfelzeolith Faujasit (FAU) (Zeolith-X und -Y)

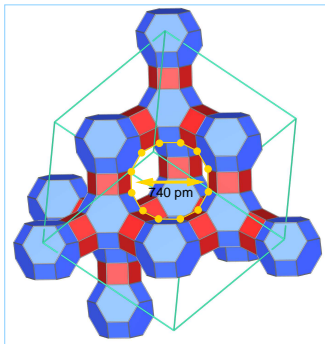
- ▶ Verknüpfung von  $\beta$ -Käfigen (*sod*) über hexagonale Prismen ( $d6r$ ) •
- ▶ kubisch,  $Fd\bar{3}m$  (Diamant-Anordnung der *sods*)



- ▶ Ringe: 4, 8 und 12 (weitporig),  $\varnothing_F = 735 \text{ pm}$ ;  $V_{\text{frei}} = 27.4 \%$

## Würfelzeolith Faujasit (FAU) (Zeolith-X und -Y)

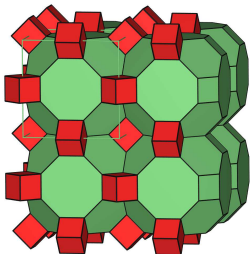
- ▶ Verknüpfung von  $\beta$ -Käfigen (*sod*) über hexagonale Prismen (*d6r*) •
- ▶ kubisch,  $Fd\bar{3}m$  (Diamant-Anordnung der *sods*)



- ▶ Ringe: 4, 8 und 12 (weitporig),  $\varnothing_F = 735 \text{ pm}$ ;  $V_{\text{frei}} = 27.4 \%$
- ▶ natürlich: glasartige Überzüge in Poren, mit würfeligen Rissen
- ▶ synthetisch: (100 000 t/a) meist mit  $M=5-6$ , d.h. Al-arm, da Einsatz als Katalysator

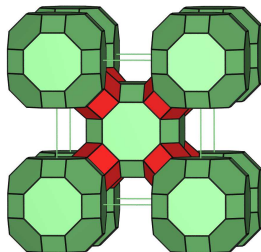
## Würfelzeolithe II: *Ita* als CBU

Verknüpfung über  $d4r$



= LTA ('anti')

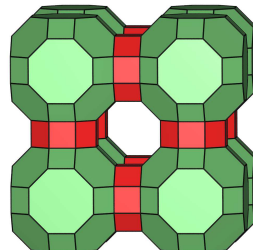
Verknüpfung über  $d6r$



Zeolith ZK-5

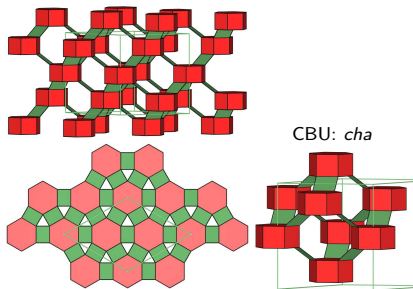
- ▶ zwei identische Teilgitter

Verknüpfung über  $d8r$



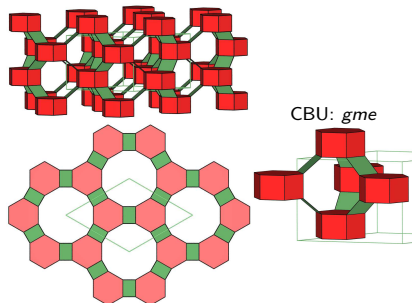
Zeolith RHO

- ▶ zwei identische Teilgitter

'Würfel'zeolithe III:  $d6r$  als SBU: Chabazit und Gmelinit

## ▶ Chabazit (CHA)

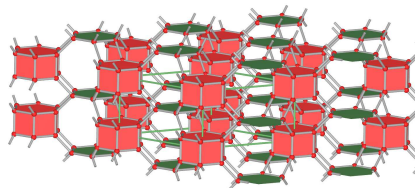
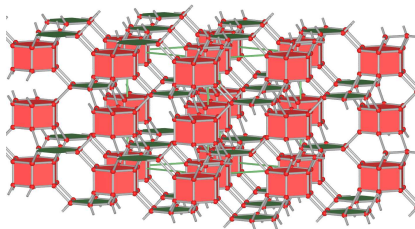
- ▶ pseudo-rhomboedrisch  $R\bar{3}m$ ,  
 $a=9.4 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=94^\circ$
- ▶ | :ABC: | -Stapelung von  $d6r$
- ▶ Ringe: 4, 6, 8; CBU: *cha*  
(Chabazit-Käfige)
- ▶  $\varnothing_K = 737 \text{ pm}$  (grosse Käfige)
- ▶  $\varnothing_F = 372 \text{ pm}$  (!! sehr kleine Kanäle)



## ▶ Gmelinit (GME)

- ▶  $P6_3/mmc$ ,  $13 \times 13 \times 10 \text{ \AA}$
- ▶ | :AB: | -Stapelung von  $d6r$
- ▶ Ringe: 4, 6, 8, 12; CBU: *gme*  
(Gmelinit-Käfige)
- ▶  $\varnothing_K = 776 \text{ pm}$  (grosse Käfige)
- ▶  $\varnothing_F = 711 \text{ pm}$  (sehr große Kanäle)
- ▶  $V_{frei} = 17.3 \%$

## 'Würfel'zeolithe III: $d6r$ und $6r$ als SBU: Erionit und Offretit



### ▶ Erionit (ERI)

- ▶ hexagonal,  $P6_3/mmc$ ,  $13 \times 13 \times 15 \text{ \AA}$
- ▶ [AA]-Stapelung von  $d6r$ , dazwischen [BC] von  $6r$
- ▶ Ringe 4, 6, 8
- ▶  $\varnothing_K = 704 \text{ pm}$  (grosse Käfige)
- ▶  $\varnothing_F = 342 \text{ pm}$  (sehr kleine Kanäle)
- ▶ Kristalle: beide sehr kleine hexagonale Säulchen (Limberg)

### ▶ Offretit (OFF)

- ▶ hexagonal,  $P\bar{6}m2$ ,  $13 \times 13 \times 7.6 \text{ \AA}$
- ▶ [B]-Stapelung der  $6r$
- ▶ sehr grosse Kanäle entlang  $c$  in Position [C]
- ▶  $\varnothing_K = 700 \text{ pm}$  (analog ERI)
- ▶  $\varnothing_F = 661 \text{ pm}$  (große Kanäle)
- ▶  $V_{frei} = 15.1 \%$



Einleitung

Chemische Zusammensetzung

**Kristallstrukturen**

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

**Pentasile (inkl. Mordenit)**

Synthese und Modifizierung

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

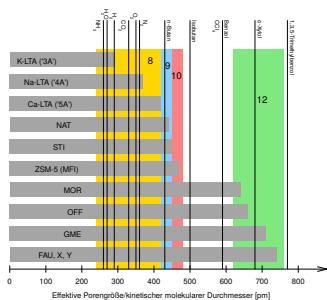
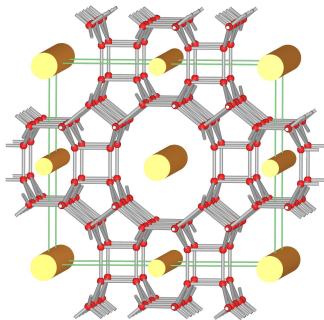
V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur



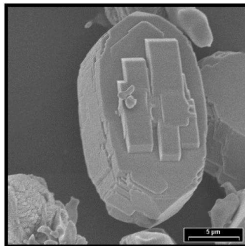
## Pentasilie I: Mordenit (MOR)



- ▶  $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (M=5)
- ▶ Idealstruktur
  - ▶ orthorhombisch,  $Cmcm$ ,  $18 \times 20 \times 7.5 \text{ \AA}$
  - ▶ 1D Kanalsystem; Ringe: 4, 5(!); 8 und 12, beide  $\parallel [001]$
  - ▶  $\varnothing_F = 645 \text{ pm} \parallel c$  (weitporig, 12-Ringe)
  - ▶ CBU: *mor*
- ▶ natürlich: Ptilolith
- ▶ !! mittelporige mit ca. 500 pm effektiver Porengröße fehlen !!

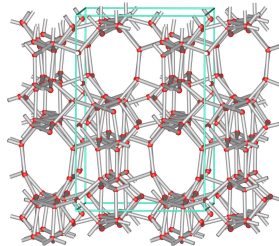
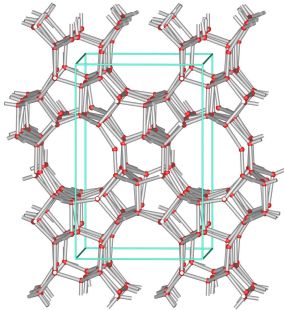
## Pentasile II: ZSM-5 (MFI)

- ▶ seit 1972 (Mobil Oil, heute Teil von ExxonMobil)
- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith-Katalysator (3000 t/a)



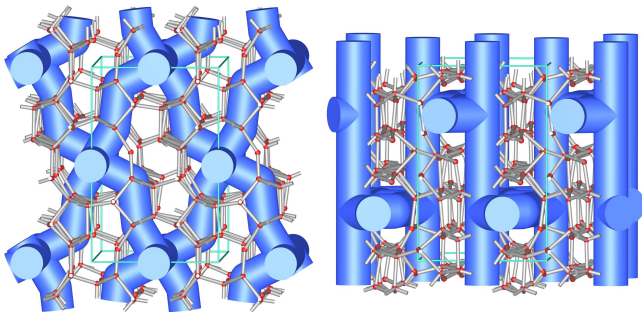
## Pentasile II: ZSM-5 (MFI)

- ▶ seit 1972 (Mobil Oil, heute Teil von ExxonMobil)
- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith-Katalysator (3000 t/a)
- ▶ Struktur: 5-Ringe als SBUs •



## Pentasile II: ZSM-5 (MFI)

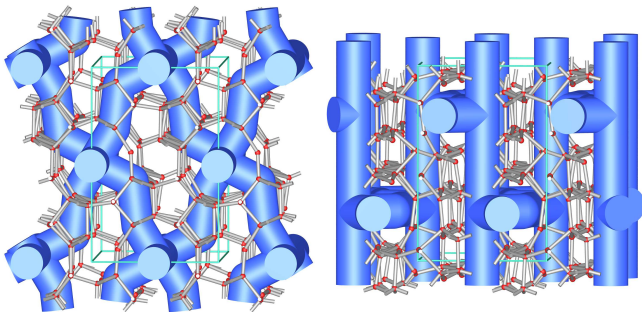
- ▶ seit 1972 (Mobil Oil, heute Teil von ExxonMobil)
- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith-Katalysator (3000 t/a)
- ▶ Struktur: 5-Ringe als SBUs •



- ▶ lineare + Zick-Zack-Kanäle, 10-Ringe,  $\varnothing_F = 446-470$  pm  $\mapsto$  mittelporig

## Pentasile II: ZSM-5 (MFI)

- ▶ seit 1972 (Mobil Oil, heute Teil von ExxonMobil)
- ▶ wichtiger synthetischer Zeolith-Katalysator (3000 t/a)
- ▶ Struktur: 5-Ringe als SBUs •



- ▶ lineare + Zick-Zack-Kanäle, 10-Ringe,  $\varnothing_F = 446-470$  pm  $\mapsto$  mittelporig
- ▶ Al-frei: Silicalit ( $\mapsto$  eine weitere kristalline  $\text{SiO}_2$ -Modifikation)

Einleitung

Chemische Zusammensetzung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

**Synthese und Modifizierung**

Verwendung

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

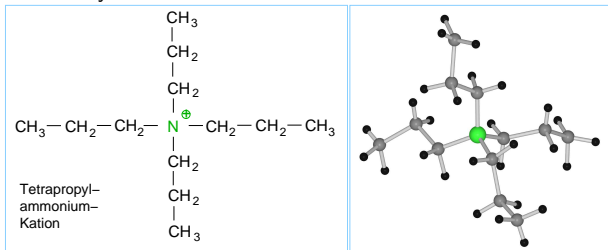
Zusammenfassung

Literatur



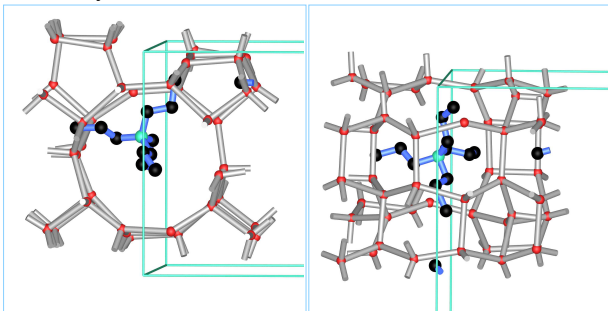
# Synthese I

- ▶ Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ▶ ggf. Template für bestimmte Kanalsysteme
- ▶ z.B. Einbau von Alkylaminen (Tetrapropylammonium-Kation) bei ZSM-5-Synthese:



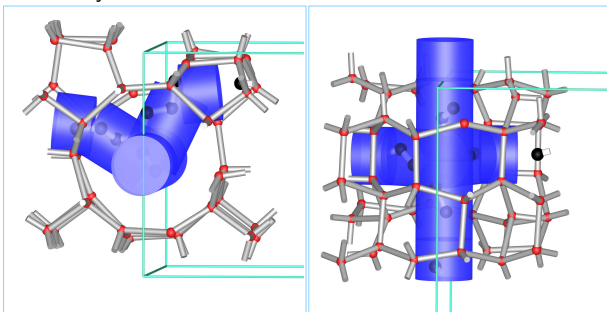
# Synthese I

- ▶ Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ▶ ggf. Template für bestimmte Kanalsysteme
- ▶ z.B. Einbau von Alkylaminen (Tetrapropylammonium-Kation) bei ZSM-5-Synthese:



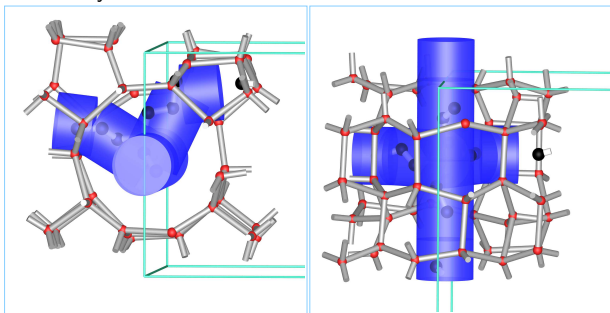
# Synthese I

- ▶ Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ▶ ggf. Template für bestimmte Kanalsysteme
- ▶ z.B. Einbau von Alkylaminen (Tetrapropylammonium-Kation) bei ZSM-5-Synthese:



## Synthese I

- ▶ Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ▶ ggf. Template für bestimmte Kanalsysteme
- ▶ z.B. Einbau von Alkylaminen (Tetrapropylammonium-Kation) bei ZSM-5-Synthese:



- ▶ ggf. Entfernen der organischen Template durch Ausbrennen  $\mapsto$  H-Form

## Synthese II

- ▶ hydrothermale Synthesen: 50 - 300 °C (unter Druck, in Autoklaven)



Labor-Autoklav



technisch: Druck-Rührkessel  
(Batch-Betrieb)

## Modifizierung

- ▶ Austreiben von  $\text{H}_2\text{O}$  (sog. 'Aktivierung') bei 300 bis 450 °C
- ▶ Substitution der Kationen (1)  $\mapsto$  Modifizierung der Kanalabmessungen  
z.B. Kanäle im LTA mit  $\text{K}^+$  (3 Å) <  $\text{Na}^+$  (4 Å) <  $\text{Ca}^{2+}$  (5 Å)
- ▶ Substitution der Kationen (2)  $\mapsto$  Einbringen katalytisch aktiver Metalle  
z.B. Austausch mit  $\text{Pt}^{2+}$ -Salzen, dann Reduktion zu  $\text{Pt}^0$
- ▶ Herstellung der sauren, sog. H-Form
  - ▶ durch Behandlung mit Mineralsäuren (bei Säure-stabilen Zeolithen)
  - ▶ alternativ durch  $\text{NH}_4^+$ -Einbau und anschliessendem Ausbrennen von  $\text{NH}_3$
  - ▶ direktes Produkt bei organischen Templaten nach Ausbrennen der Organik
- ▶ 'Dealuminierung'  $\mapsto$  'ultra-stable' (US)-Zeolithe für die Katalyse
  - ▶ bessere thermische Stabilität
  - ▶ geänderte Acidität

Einleitung

Chemische Zusammensetzung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

**Verwendung**

**I. Ionenaustauscher**

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

## Verwendung I: Zeolithe als Ionenaustauscher

- ▶ Prinzip: Austausch von  $\text{Na}^+$ -Ionen gegen andere Kationen
- ▶ Austauschkapazität steigt mit Al-Gehalt (kleiner Modul günstig)
- ▶ ggf. Regeneration durch Behandeln mit Kochsalz-Lösung



## Verwendung I: Zeolithe als Ionenaustauscher

- ▶ Prinzip: Austausch von  $\text{Na}^+$ -Ionen gegen andere Kationen
- ▶ Austauschkapazität steigt mit Al-Gehalt (kleiner Modul günstig)
- ▶ ggf. Regeneration durch Behandeln mit Kochsalz-Lösung
- ▶ Beispiele:
  - ▶ Zeolith A in Wasch- und Reinigungsmitteln (LTA, Permutite, Sasil) M=2



- ▶ Austausch von  $\text{Na}^+$  gegen  $\text{Ca}^{2+}$  und/oder  $\text{Mg}^{2+}$  (Wasserenthärtung)
- ▶ Ersatz umweltschädlicher Phosphate

## Verwendung I: Zeolithe als Ionenaustauscher

- ▶ Prinzip: Austausch von  $\text{Na}^+$ -Ionen gegen andere Kationen
- ▶ Austauschkapazität steigt mit Al-Gehalt (kleiner Modul günstig)
- ▶ ggf. Regeneration durch Behandeln mit Kochsalz-Lösung
- ▶ Beispiele:
  - ▶ Zeolith A in Wasch- und Reinigungsmitteln (LTA, Permutite, Sasil)  $M=2$



- ▶ Austausch von  $\text{Na}^+$  gegen  $\text{Ca}^{2+}$  und/oder  $\text{Mg}^{2+}$  (Wasserenthärtung)
- ▶ Ersatz umweltschädlicher Phosphate
- ▶ Reinigung radioaktiver Abwässer
  - ▶ Immobilisierung radioaktiver Ionen z.B.  $^{137}_{55}\text{Cs}^+$  oder  $^{90}_{38}\text{Sr}^{2+}$

Einleitung

Chemische Zusammensetzung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

**Verwendung**

I. Ionenaustauscher

**II. Adsorptions/Trockenmittel**

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

## Verwendung II: Zeolithe als Adsorptionsmittel/Trockenmittel

- ▶ entwässerte Zeolithe: Adsorption kleiner Moleküle ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) auch bei niedrigen Partialdrucken
- ▶ Beispiele:
  - ▶ Trocknung bzw. Entfernung von  $\text{CO}_2$  und Schwefel-Verbindungen aus Erdgas/Synthesegas
  - ▶ Trocknung von Lösungsmitteln (LTA-Molsiebe 3 Å, 4 Å, 5 Å)
  - ▶ Trockenmittel in Doppelfenstern
  - ▶ Zusatz in Zement, Asphalt oder Porzellan (zur Steuerung des Aushärte-Verhaltens) (Natrolith, LTA)
  - ▶ Füllmittel für Papier- und Kunststoff
  - ▶ Verbesserung der Rieselfähigkeit div. Produkte
  - ▶ Abtrennung unerwünschter Gasbestandteile (Landwirtschaft, Großküchen)
  - ▶ kosmetische und pharmazeutische Formulierungen
  - ▶ Wärmespeicher
  - ▶ ...

Einleitung

Chemische Zusammensetzung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilie (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

**Verwendung**

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

**III. (Molekular-)Siebe**

IV. saure Katalysatoren

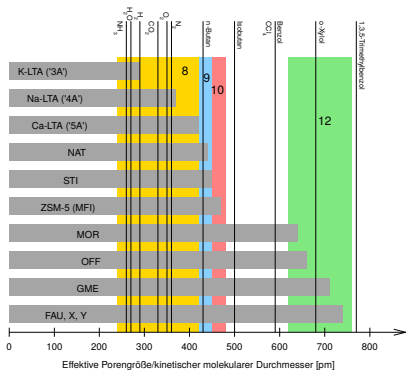
V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

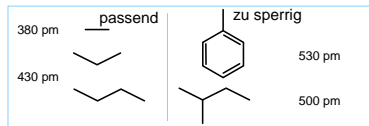
Literatur

## Verwendung III: Zeolithe als (Molekular-)Siebe

- ▶ Trennung von Molekülen nach Größe/Gestalt



- ▶ Trennung unverzweigter von verzweigten Alkanen oder Aromaten (Ca-LTA), praktisch unabhängig von der Kettenlänge



- ▶ Sauerstoffanreicherung in Luft
- ▶ Luftzerlegung ( $N_2$ -Adsorption an Ca-LTA) (PSA)
- ▶ Trennungen  $CO/H_2$ ,  $NH_3$ /Luft,  $NH_3/CH_4$ , Acetylen/Butadien, etc.

Einleitung

Chemische Zusammensetzung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

**Verwendung**

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

**IV. saure Katalysatoren**

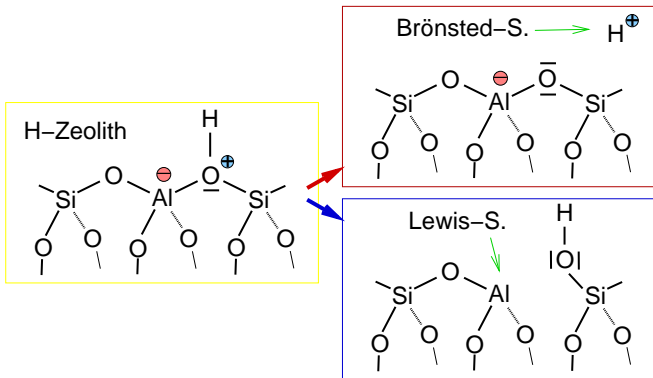
V. Redox-Katalysatoren

Zusammenfassung

Literatur

## Verwendung IV: Zeolithe als saure Katalysatoren

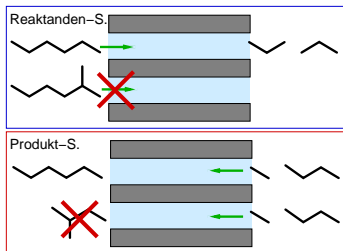
- ▶ H-Formen als Lewis- bzw. Brønsted-Säuren:





## IV: saure Katalysatoren

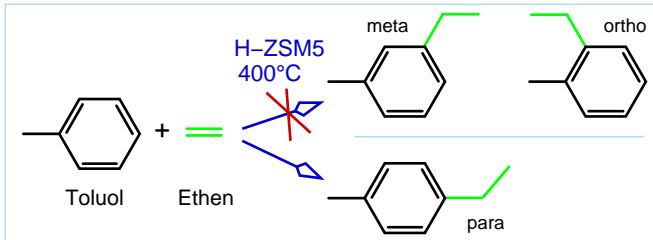
- ▶ Verwendung für
  - ▶ Isomerisierungen
  - ▶ Cracken
  - ▶ Hydrocrackung
  - ▶ Alkylierung von Aromaten
  - ▶ Dehydatisierung ...
- ▶ Vorteile gegenüber Mineralsäuren (z.B. Schwefelsäure)
  - ▶ einfache Abtrennung (heterogene Katalysatoren)
  - ▶ Regeneration möglich
  - ▶ keine Korrosionsprobleme
  - ▶ Formselektivität:



## IV: saure Katalysatoren

Beispiele:

- ▶ Friedl-Crafts-Acylierung und -Alkylierung (H-ZSM-5)



- ▶ Katalytisches Cracken (FCC) (Ultra Stable Y: USY)
- ▶ Dewaxing (Entfernung/Abbau langkettiger Paraffine aus Erdölfractionen; ZSM-5)

Einleitung

Chemische Zusammensetzung

Kristallstrukturen

Strukturprinzipien, Nomenklatur, Kanalsysteme

Natürliche Zeolithe

Würfelzeolithe (inkl. Chabazit etc.)

Pentasilzeolithe (inkl. Mordenit)

Synthese und Modifizierung

**Verwendung**

I. Ionenaustauscher

II. Adsorptions/Trockenmittel

III. (Molekular-)Siebe

IV. saure Katalysatoren

**V. Redox-Katalysatoren**

Zusammenfassung

Literatur

## V. Redox-Katalysatoren

### Übergangsmetallkatalyse

- ▶ Eintausch von Pd/Pt<sup>2+</sup>-Salzen, anschliessend Reduktion
- ▶ Pd/Pt-Partikel aus 5-10 Pt-Atomen in den Käfigen
- ▶  $\mapsto$  sehr große Oberflächen  $\mapsto$  extrem aktive Redox-Kats
- ▶ z.B: Isomerisierung von Alkanen (Pt-Mordenit: Pt-MOR)

## Zusammenfassung

- ▶ Zeo-lithe = Siedende Steine
- ▶ Gerüst-Alumosilicate
- ▶ allgemeine Formel:  $A_{x/n}^{n+}[Al_nSi_mO_{2(n+m)}]^{n-} \cdot y H_2O$
- ▶ natürlich und synthetisch
- ▶ Strukturen: Gerüststrukturen mit Kanalsystemen; für Gäste zugänglich
- ▶ Synthese: gezielte Steuerung der Porenabmessungen durch Template
- ▶ Verwendung:
  - ▶ Ionenaustauscher
  - ▶ Trockenmittel, Molsiebe
  - ▶ Heterogen-Katalysatoren

## Literatur

- ▶ M. Okrusch, S. Matthes, Mineralogie, Springer (2004).
- ▶ extraLapis Nr. 33: Zeolithe: Mineralien - zugleich nützlich und wunderschön, Weise-Verlag München (2007).
- ▶ F. Liebau: Structural Chemistry of Silicates, Springer (1985).
- ▶ L. Puppe, Chemie in unserer Zeit 4, 117 (1986).
- ▶ Ullmann: Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Weinheim (Online über DBIS)
- ▶ Web-Seite zur Vorlesung 'Silicatchemie':  
[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate\\_0.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_0.html)
- ▶ Datenbank der Zeolith-Strukturen:  
<http://www.iza-structure.org/databases/>
- ▶ PDF dieses Seminars  
[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/zeolithe\\_schueler\\_2017.pdf](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/zeolithe_schueler_2017.pdf)



DANKE!