

# **Zeolithe: Minerale, Ionentauscher, Katalysatoren**

**Eine Informationsbroschüre für Lehrer und Schüler zur Verwendung im projektorientierten Unterricht.**

Anorganische Chemie:	Alumosilikate, Phosphate
Präparative Chemie:	Synthese, Ionenaustausch
Technische Chemie:	Ionentauscher, Katalysatoren, Molekularsiebe
Analytische Chemie:	Röntgenfluoreszenzanalyse
Organische Chemie:	Erdölraffinerie, Templatchemie
Festkörperphysik:	Röntgenbeugung, Ionenleitung
Mathematik:	Gruppentheorie, Vektorrechnung, Abbildungsgeometrie
Geologie/Mineralogie:	Zeolithlagerstätten, Zeolithminerale

# Zeolithe: Minerale, Ionentauscher, Katalysatoren

## 1. Einleitung und Geschichte

Selten hat eine Mineralgruppe solche Bedeutung erlangt wie die der Zeolithe. Vor 200 Jahren wurden sie allerdings eher als Kuriosität betrachtet, was auf das merkwürdige Verhalten der Zeolithe zurückzuführen ist, die sich bei der Untersuchung unter dem Lötrohr aufblähten. Dieses Phänomen wurde erstmals von Axel Friedrich Cronstedt (1756) beobachtet, der diese Entdeckung mit den folgenden Worten der Schwedischen Akademie der Wissenschaften vorgetragen hat und von Abraham Gotthelf Kästner 1757 ins Deutsche übertragen wurde: „*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.*“

Als Cronstedt 1756 seine Beobachtungen und Beschreibungen eines bis dahin unbekanntes Minerals niederschrieb und ihm 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 ermesen. Wie von Kästner wiedergegeben, beschreibt Cronstedt diese Proben als „lichtgelb, von Island theils halb durchsichtig, theils durchsichtig ... Es ist so hart, als gewöhnlicher Spat, oder dichter Kalkstein, und schlägt also am Stahle kein Feuer; auch waltet es mit sauren Geistern nicht auf. Im Feuer vor dem Löttröhrchen waltet 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.

Bereits 1801 erwähnte Haüy drei Zeolithe, Stilbit, Analcim und Harmotom. Gottardi und Galli erfaßten 1985 in dem bisher umfangreichsten Werk über natürliche Zeolithe schon 46 Zeolith-Spezies, die heute bereits auf über 60 Zeolithminerale mit eigenem Mineralnamen erweitert werden müssen. Hier sind die zahlreichen Bezeichnungen für die synthetischen Zeolithe noch gar nicht erfasst. Eine erste Zeolith-Synthese ist aus dem Jahre 1862 durch St. Claire Deville bekannt, wo die Herstellung eines synthetischen Levyns beschrieben wird. Wirkliche Bedeutung erlangten die synthetischen Zeolithe erst durch ihre systematischen Untersuchungen ab etwa 1940 am Imperial College in London durch R.M. Barrer. In den darauf folgenden Jahren ergaben sich eine Vielzahl verschiedenster Anwendungen, die aus einer ganzen Palette verschiedenartiger Zeolithe hervorgehen.

## 2. Klassifizierung

Nach neuester Klassifizierung durch die International Mineralogical Association (Coombs et al., 1998) ist ein Zeolithmineral im klassischen Sinne *“eine kristalline Substanz mit einer Gerüststruktur von verknüpften Tetraedern aus vier Sauerstoffionen, die um ein Kation angeordnet sind. Das Gerüst enthält offene Poren in Form von Kanälen und Käfigen. Diese enthalten zumeist Wassermoleküle und weitere Kationen, die normalerweise austauschbar sind. Die Kanäle sind so groß, dass sie eine Diffusion von Gastmolekülen gestatten. Die wasserhaltigen Zeolithe können in der Regel bei Temperaturen unterhalb von 400°C reversibel dehydratisiert werden. Das Gerüst kann durch Hydroxylgruppen oder Fluorionen unterbrochen sein, die Plätze in den Ecken der Tetraeder besetzen, die nicht mit anderen Tetraedern verknüpft sind.”* Die Zeolithe sind dementsprechend mikroporös mit Porenöffnungen  $< 20 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm} = 100 \text{ pm}$ ).

Man muss sich also den Atomaufbau eines Zeoliths folgendermaßen vorstellen:

Ein Silizium oder Aluminiumatom (eigentlich sind es Ionen  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ ) ist von 4 Sauerstoffatomen ( $\text{O}^{2-}$ ) umgeben. Wir sprechen hier von vierfach koordiniertem Silizium und Aluminium, was in der Regel durch eine hochgestellte römische Ziffer in eckigen Klammern gekennzeichnet wird:  $\text{Si}^{\text{IV}}$  bzw.  $\text{Al}^{\text{IV}}$ . Das Kation, in den folgenden Abbildungen rot dargestellt, ist zumeist kleiner als das Anion

(blau), was in den Abbildungen allerdings vernachlässigt wurde. Die effektiven Ionenradien, d.h. die Radien, die aus mittleren Atomabständen berechnet wurden, sind von Shannon (1976) gelistet. Die Atome sind als Kugeln gezeichnet und die Striche deuten die interatomaren Bindungen an. In Wirklichkeit sollten sich die Atome allerdings berühren, wenn eine reine Ionenbindung vorliegt, bzw. sie sollten sich ein wenig durchdringen, wenn der Bindungscharakter kovalent ist.

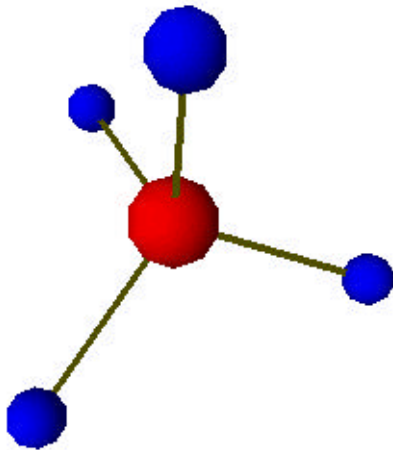


Abb. 1: Vierfach mit Sauerstoff (blau) koordiniertes Silizium bzw. Aluminium (rot).

Die negativ geladenen Sauerstoffionen stoßen sich gegenseitig ab, so dass sich eine tetraedrische Anordnung ergibt, in der alle Sauerstoffatome zueinander den gleichen Abstand haben.

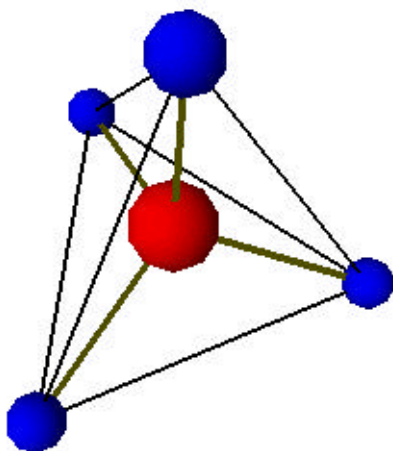


Abb. 2: Die Sauerstoffatome sitzen in den Ecken eines Tetraeders.

Aus Gründen der Anschaulichkeit betrachtet man häufig solche Koordinationsgruppen als polyedrische Baueinheiten mit Flächen und Kanten und bezeichnet dies als primäre Baueinheiten einer Verbindung. In den Zentren sitzen die Kationen, an den Ecken die Anionen.

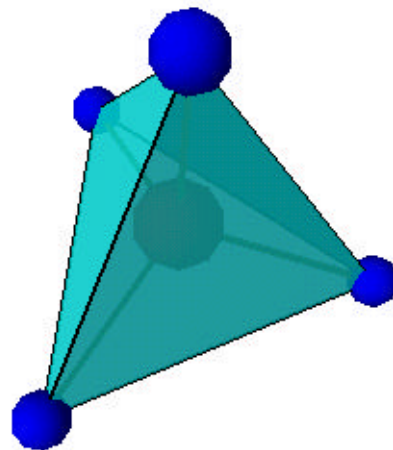


Abb. 3: Die  $\text{SiO}_4$  bzw.  $\text{AlO}_4$  Gruppe als primäre Baueinheit. Das Kation im Zentrum ist durch die transparenten Flächen gerade noch zu sehen.

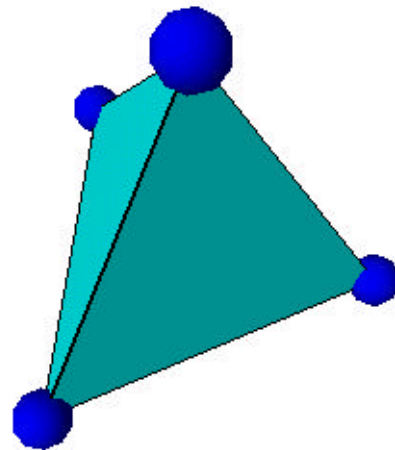


Abb. 4: Die geschlossene Baueinheit des  $\text{SiO}_4$  bzw.  $\text{AlO}_4$  Tetraeders.

Die Tetraeder verknüpfen sich über gemeinsame Sauerstoffatome (Brückenatome) zu Tetraedergruppen oder Ringen. Diese Ringe kondensieren dann zu einem dreidimensionalen Netz. Dies ist z.B. auch bei reinem  $\text{SiO}_2$ , dem Quarz, der Fall. Allerdings bildet dieser nicht wie bei den Zeolithen grö-

ßere Porenräume und ist dementsprechend eine sehr dichte Verbindung.

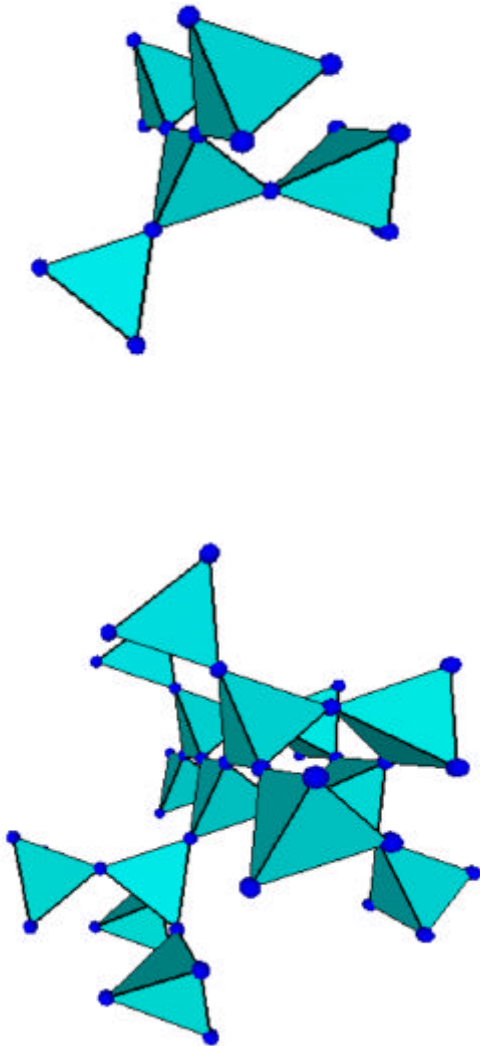


Abb. 5: Verknüpfung der Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffatome zu einem dreidimensionalen Gerüst.

Schließlich ergibt sich eine dreidimensional unendliche Struktur, die sich streng periodisch aus kleinsten Einheiten, den Elementarzellen, aufbaut.

Die Aneinanderreihung (Translation) der Elementarzellen mit jeweils identischem Inhalt an Atomen ergibt dann den gesamten Kristall. Natürlich ist die Ausdehnung nicht wirklich unendlich, denn die Außenflächen des Kristalls terminieren ja diese periodische Aneinanderreihung. Betrachtet man jedoch die wahren Dimensionen eines Kristalls, dann sind diese Terminierungseffekte, zumindest mathema-

tisch betrachtet, vernachlässigbar. Bei einem typischen Ionenradius eines Anions von ca. 1 Å ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m} = 0,1\text{ nm} = 100\text{ pm}$ ) ergibt sich in Abb. 6 eine Kantenlänge der Elementarzelle von ca. 10 Å. Das bedeutet, dass die Projektion eines Kristalls von einem Zentimeter, in gleichem Maßstab abgebildet wie die Zeichnung in Abb. 6, etwa 150km einnahme.

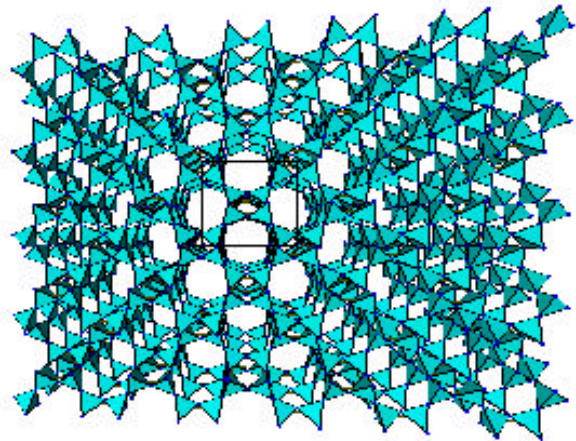


Abb. 6: Ausschnitt aus einer Gerüststruktur aus  $\text{SiO}_4$  Tetraedern mit eingezeichneter Elementarzelle.

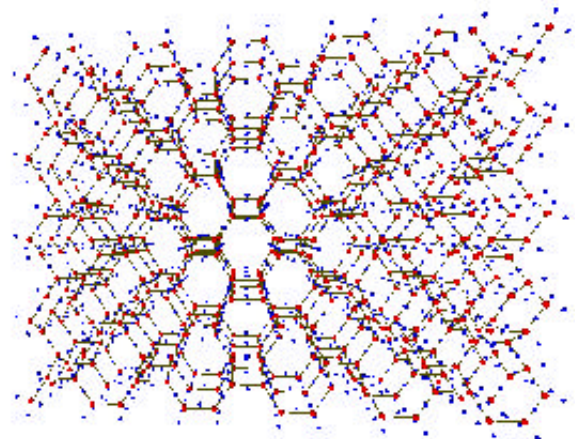


Abb. 7: Derselbe Ausschnitt wie in Abb. 6 jedoch mit Darstellung der Atome als Kugeln.

Die wahren Größenverhältnisse sind in den Abb. 8 und 9 dargestellt, die einen 8-Ring (single 8-ring, S8R) bzw. 12-Ring zeigen. Durch die Apertur eines solchen Ringes werden die Eigenschaften eines Zeoliths wesentlich geprägt. So erlaubt ein großer Ring (S12R) einen Durchgang großer Moleküle, während ein kleiner S6R z.B. die Diffusion blockiert. Man nennt dies die „formselektive“ Eigenschaft der Zeolithe.