

# Zeolithe – Herstellung, Struktur, Anwendung

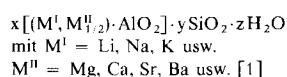
Von Friedrich Schwochow und Lothar Puppe<sup>[\*]</sup>

Zeolithische Molekularsiebe, die von den amorphen Alumosilicat-Ionenaustauschern unterschieden werden müssen, haben als spezifische Adsorptionsmittel und Katalysatoren in den letzten 15 Jahren steigende technische Bedeutung erlangt. Die Zunahme der Veröffentlichungen von 34 bei der 1. Internationalen Molekularsieb-Konferenz 1967 in London auf 116 bei der letzten Tagung 1973 in Zürich mag diese auf allen Sektoren des Zeolithgebietes ablaufenden Entwicklungen veranschaulichen. Der vorliegende Beitrag soll einen Einblick in dieses umfangreiche und noch intensive Forschung erfordernde Gebiet geben.

## 1. Vorkommen und Herstellung

### 1.1. Natürliche Zeolithe

Unter Zeolithen verstehen wir wasserhaltige Gerüstsilicate der allgemeinen Formel



die als Mineralgruppe erstmals 1756 von dem schwedischen Mineralogen Cronstedt<sup>[2]</sup> beschrieben wurden und in der Natur in den unterschiedlichsten Mengen gefunden werden. Die Vorkommen reichen von mineralogischen Raritäten (z. B. Faujasit<sup>[3]</sup> und Offretit<sup>[4]</sup>) bis zu riesigen Lagerstätten (z. B. Analictim, Erionit, Mordenit, Phillipsit<sup>[5]</sup>). Man kennt heute 34 Zeolithminerale, die zum größten Teil durch Umwandlung von silicatischen Materialien vulkanischen Ursprungs entstanden sind<sup>[6, 7]</sup>. Unter Einwirkung heißer, alkalischer Salzlösungen konnten sich bei hohen pH-Werten Sedimentgesteine zeolithischer Zusammensetzung bevorzugt aus Vulkanasche, Tuffen und Bimssteinen bilden, die zum Teil als abbauwürdige Lagerstätten heute auch kommerzielles Interesse finden<sup>[5, 8, 9]</sup>. Die technisch verwertbaren Zeolithe in diesen Gesteinsablagerungen sind besonders Erionit, Chabasit, Clinoptilolith und Mordenit, die oft gemeinsam, aber auch einzeln in ausreichender Reinheit vorliegen.

Daneben wird die Zeolithkristallisation auch in Basalteinschlüssen beobachtet; hier konnten sich unter hydrothermalen Bedingungen oft besonders schöne Einzelkristalle ausbilden<sup>[10]</sup>. Abbauwürdige Vorkommen zeolithischer Mineralien besitzen vor allem die Vereinigten Staaten<sup>[8]</sup>, aber auch in Japan, Italien, Bulgarien und Jugoslawien hat die wirtschaftliche Verwertung natürlicher Zeolithe begonnen<sup>[5]</sup>.

### 1.2. Zeolithsynthese

Systematische Untersuchungen über die Herstellung und die Eigenschaften von Zeolithen wurden in den vierziger Jahren hauptsächlich von Barrer und seiner Schule in England<sup>[11]</sup> und in den Laboratorien der Union Carbide Corporation in den Vereinigten Staaten<sup>[12]</sup> eingeleitet.

Zur Herstellung geht man von wäßrig-alkalischen Reaktionsmischungen aus, die gleichzeitig „reaktionsfähige“ Sili-

cium- und Aluminiumverbindungen enthalten. Die möglichen Reaktionen lassen sich nach der  $SiO_2$ -Quelle im wesentlichen in drei Hauptgruppen einteilen:

1. Umsetzung von natürlichen oder synthetischen Gläsern mit Alkalimetallhydroxidlösungen<sup>[13, 14]</sup>.
2. Umsetzung von Suspensionen aus festen Kieselsäurefüllstoffen in alkalischen Aluminatlösungen.
3. Kristallisation von Gelen, die durch Zusammengabe von wäßrig-alkalischen Silicat- und Aluminatlösungen erhalten werden.

Bei allen drei Reaktionsarten setzt die gezielte Kristallisation eines gewünschten Zeolithgitters vorzugsweise zunächst einmal das Einhalten bestimmter Konzentrationsbereiche voraus. Dies ist schwierig, da mindestens vier (z. B.  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$  und  $H_2O$ ), sehr oft auch fünf (z. B. zusätzlich noch  $K_2O$ ) Ausgangskomponenten kontrolliert werden müssen und überdies die Synthesemischungen völlig anders als der herzustellende kristalline Zeolith zusammengesetzt sind. In Abb. 1 ist für Zeolith A die Ausgangskonzentration und die Zusammensetzung des kristallinen Endproduktes in einem Vier-Komponenten-Tetraeder eingetragen.

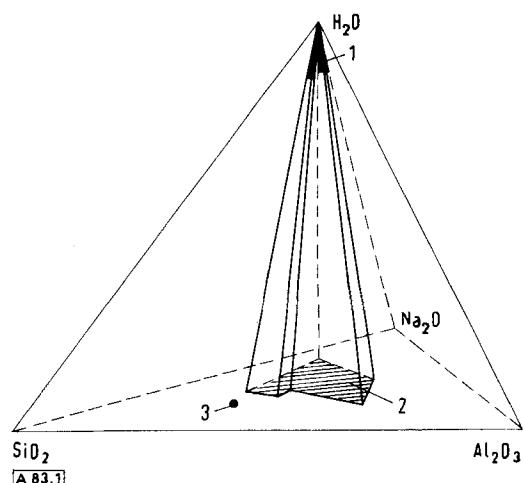


Abb. 1. Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse bei der Zeolithsynthese im System  $SiO_2$ – $Al_2O_3$ – $Na_2O$ – $H_2O$ . 1 = Konzentrationsbereich für die Zeolith-A-Reaktionsmischungen; 2 = Bereich der für die Synthese notwendigen Konzentrationsverhältnisse im Feststoffdiagramm; 3 = Zusammensetzung des kristallinen (dehydratisierten) Zeoliths A.

Die Umwandlung der amorphen Reaktionsmischungen in die kristallinen Zeolithe kann im allgemeinen bei 60 bis 100°C vorgenommen werden. Nur bei z. B. sehr  $SiO_2$ -reichen Typen

[\*] Dr. F. Schwochow und Dr. L. Puppe  
Bayer AG  
509 Leverkusen

wie Mordenit ist die Kristallisation bei höheren Temperaturen, also im Autoklaven, erforderlich.

Zum Verständnis des Reaktionsverlaufs muß man sich vorstellen, daß bei allen drei genannten Reaktionsarten zunächst ein gelartiges Alkalimetallalumosilicat entsteht. In der Gelphase spielen sich vor Einsetzen der Kristallisation Umlagerungsreaktionen durch Austausch von  $\text{SiO}_4^4-$  und  $\text{AlO}_4^4-$ -Tetraedern im Alumosilicatgerüst ab<sup>[15-17]</sup>, wobei gleichzeitig die neben dem Gel vorliegende flüssige Phase an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  übersättigt wird. Es ist noch nicht völlig geklärt, welche  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Verbindungen dabei aus dem Gel als Vorläufer der Kristallisation in die Lösung abgegeben werden<sup>[18, 19]</sup>. Die in der flüssigen Phase spontan einsetzende Keimbildung erfolgt jedoch bevorzugt an der inneren Oberfläche der Gele, so daß nicht nur die Konzentration und der Bau solcher in der Lösung vorhandenen Vorläufer, sondern auch die Morphologie der festen Phase die Keimbildung beeinflußt<sup>[20-25]</sup>.

Während der anschließenden Kristallwachstumsperiode werden durch Nachlösen des Gels die notwendigen Konzentrationen an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Lösung aufrechterhalten. In Abb. 2 ist an elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Kristallisationsverlauf, beginnend mit der Gelphase bis zum kristallinen Endprodukt, für Faujasit dargestellt.

Diese in ihrem kinetischen Ablauf recht komplexe Reaktion, wie sie hauptsächlich von *Zhdanov et al.* in grundlegenden Arbeiten beschrieben worden ist<sup>[26-29]</sup>, erlaubt beim derzeitigen Stand unserer Kenntnisse noch keinen gezielten Aufbau neuer Strukturen aus vorgegebenen Baugruppen. Welche der Strukturen kristallisiert, hängt auch bei konstanten Konzentrationsverhältnissen wesentlich von der Art des verwendeten silicatischen Ausgangsmaterials ab. Steuerungsmöglichkeiten ergeben sich somit durch Verwendung besonders reaktionsfähiger Silicate (z. B.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[30]</sup>, spezieller Kieselsäuresole oder Kieselsäurefüllstoffe<sup>[31, 32]</sup>. Bei weniger reaktionsfähigen Ausgangsmaterialien müssen die Gele zunächst bei niedrigen Temperaturen „gealtert“ werden (Gelreifung oder Vorreaktion)<sup>[33-35]</sup>, bevor sie bei höheren Temperaturen kristallisiert werden können.

Die erwünschten Reaktionsprodukte sind in den jeweiligen flüssigen Phasen metastabil. Beispielsweise sind im System  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  nur technisch bedeutungsloser Natrolith wie auch Analcim die thermodynamisch stabilen Zeolithphasen<sup>[36]</sup>.

### 1.3. Technische Herstellung

Bei der kommerziellen Herstellung synthetischer „struktureigner“ Zeolithe, die aufbauend auf den grundlegenden Entwicklungen von *Milton und Breck*<sup>[34, 35, 37-39]</sup> Anfang der fünfziger Jahre begann, stehen dem Wunsch nach Verwendung billiger Rohstoffe (technische Wassergläser und calcinierter Kaoline) und nach hohen Feststoffkonzentrationen in den Einzelansätzen oder nach kurzen Verweilzeiten bei kontinuierlichen Produktionsverfahren nicht nur die oben geschilderten Probleme entgegen. Vielfach resultieren Schwierigkeiten aus der Kristallmorphologie und der Teilchenverteilung im Kristallisat<sup>[40]</sup>. Die  $\text{SiO}_2$ -Quelle, der Alkaligehalt sowie die Intensität der mechanischen Bewegung während der Kristallisation üben einen erheblichen Einfluß auf die physikalischen Eigenchaften der Reaktionsprodukte aus. In Abb. 3 sind elektronen-

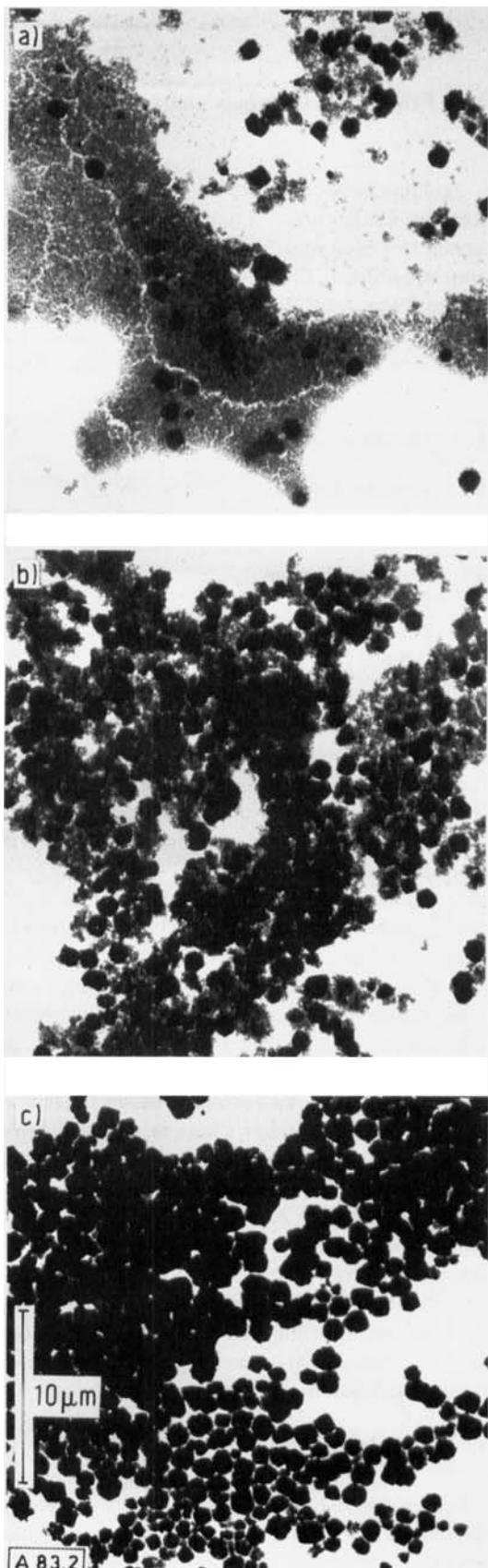


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zum Ablauf der Faujasit-Kristallisation von der Gelphase (a) über ein Zwischenstadium (b) bis zum kristallinen Endprodukt (c).

mikroskopische Aufnahmen von zwei Zeolith-A-Präparaten gegenübergestellt, die in Ansätzen mit unterschiedlichem Alkaligehalt synthetisiert wurden.

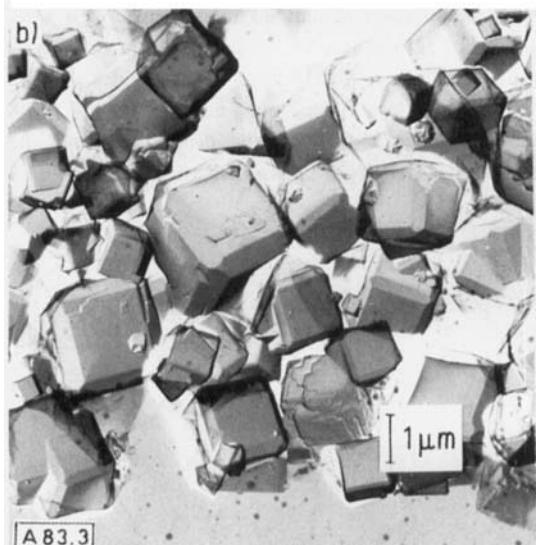
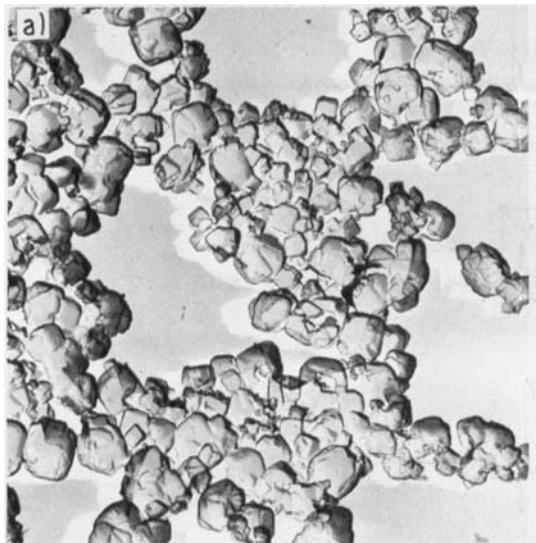


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Kohlehüllen) zur Kristallisation von Zeolith A bei hohem (a) und geringem Alkal Gehalt (b).

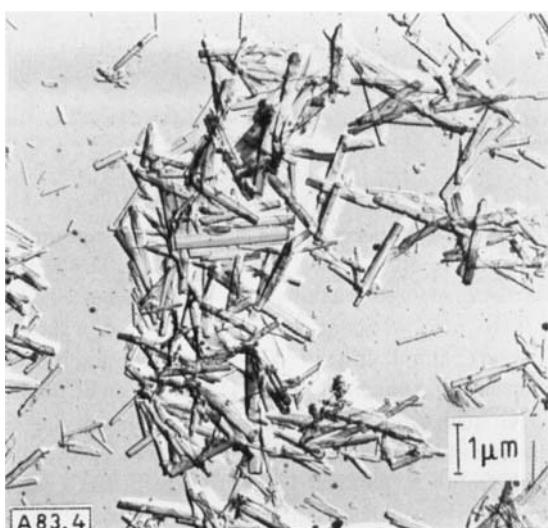


Abb. 4. Elektronenmikroskopische Aufnahme (Kohlehülle) von synthetischem Erionit.

Bei einigen Zeolithstrukturen ist jedoch eine Steuerung der Kristallgröße kaum möglich. Als Vergleich zeigt Abb. 4 synthetischen Erionit, der nur in sehr feinen Nadeln kristallisiert, was seine Weiterverarbeitung erschwert.

Das bei der Zeolithsynthese anfallende Kristallpulver wird nur zum Teil als solches in der Adsorptionstechnik verwendet; die Hauptmenge wird zu Zeolithpaste und -granulat weiterverarbeitet (siehe Abschnitt 3.1).

Formkörper werden mit den bekannten Granuliereinrichtungen (z. B. mit Extrudern oder Granuliertellern) unter Zusatz von Bindemitteln hergestellt. Als Bindemittel dienen Tonsubstanzen (Kaoline, Bentonite, Attapulgite) oder synthetische Bindemittel (Wasserglas, Kieselsäuresole, Aluminiumhydroxid). Kieselgel-gebundene, kugelförmige Granulate können beispielsweise auch nach einem Tropfverfahren erhalten werden<sup>[41, 42]</sup>. Die hierbei entstehenden Granulate lassen sich durch nachträgliche Umwandlung des gelförmigen  $\text{SiO}_2$ -Binders in Zeolith bindemittelfrei machen<sup>[43]</sup>. Auch die direkte Herstellung von Molekularsiebgranulaten aus Kugeln, die aus amorpher Kieselsäure bestehen, ist möglich<sup>[44]</sup>.

Die nach der Kristallisation in den meisten Fällen vorliegende Na-Form des Zeoliths muß noch in die für den jeweiligen Anwendungszweck notwendige Kationenform übergeführt werden. Den Hauptanwendungsbereichen entsprechend enthalten die technisch heute gebräuchlichen Zeolithe die Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  sowie die Kationen der Lanthanoiden oder der katalytisch aktiven Übergangsmetalle.

## 2. Struktur

### 2.1. Aufbau der Zeolithgitter

Das Bauprinzip zeolithischer Strukturen erschließt sich uns am anschaulichsten, wenn wir von einem Kubooktaeder als Gitterbaustein ausgehen: Besetzt man die Eckpunkte eines solchen Kubooktaeders abwechselnd mit  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern (Primärbaugruppen), so erhält man ein aus Vier- und Sechsringen zusammengesetztes Alumosilicatgrundgerüst, das als Sodalith- oder auch als  $\beta$ -Käfig bezeichnet wird (Abb. 5a). Aus dieser Baugruppe lassen sich wichtige Zeolithgrundstrukturen wie Sodalith, Zeolith A und Faujasit entwickeln.

Die Struktur des Sodaliths<sup>[45, 46]</sup> entsteht durch Aneinanderreihen der  $\beta$ -Käfige, wobei die quadratischen Flächen jeweils zwei Käfige gemeinsam angehören und je acht würfelförmig angeordnete  $\beta$ -Käfige einen neuen  $\beta$ -Käfig umschließen (Abb. 5b). Verbindet man die quadratischen Flächen der  $\beta$ -Käfige über Würfel, so entsteht die Struktur von Zeolith A<sup>[47, 48]</sup>, die im Innern je einer Achtergruppe einen größeren Hohlraum, den  $\alpha$ -Käfig, enthält (Abb. 5c). Beim Zusammenfügen der Baugruppen über hexagonale Prismen zu einem der Diamantstruktur analogen Gitter ergibt sich die Struktur von Faujasit<sup>[48, 49]</sup> (Abb. 5d).

Den geschilderten Strukturen ist gemeinsam, daß die  $\beta$ -Käfige ein System unter sich gleicher Hohlräume umschließen. Die Zugänge zu diesen Hohlräumen, die Fenster oder Porenöffnungen genannt werden, bilden ein räumliches Sieb mit Maschenweiten zwischen 3 und 10 Å. Diese für die technische Anwendung außerordentlich bedeutungsvolle Tatsache führte auch zu der bekannten Bezeichnung „Molekularsieb“ für die kristallinen Alumosilicate. Im Gegensatz zu anderen

porösen Stoffen, wie Aktivkohlen, Silicagelen oder Aktivtonerden, die ein breites Porespektrum besitzen, weisen die Molekularsiebzzeitolithe streng definierte Porenöffnungen mit feststehenden Querschnitten auf. Abb. 6 zeigt ein Modell der Zeolith-A-Struktur.

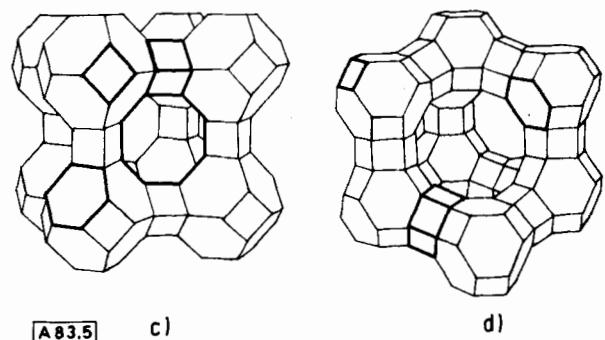
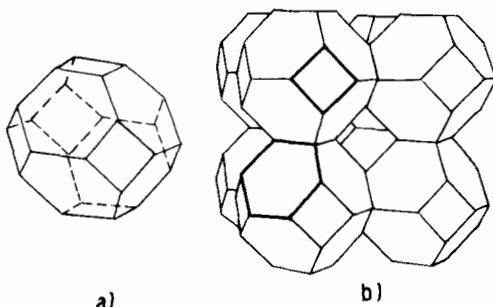


Abb. 5. Der Aufbau wichtiger Grundstrukturen aus dem Sodalith-Käfig.  
a)  $\beta$ -Käfig, b) Sodalith-Struktur, c) Zeolith-A-Struktur, d) Faujasit-Struktur.  
Wesentliche Sekundärbaugruppen (vgl. Abb. 7) sind hervorgehoben.

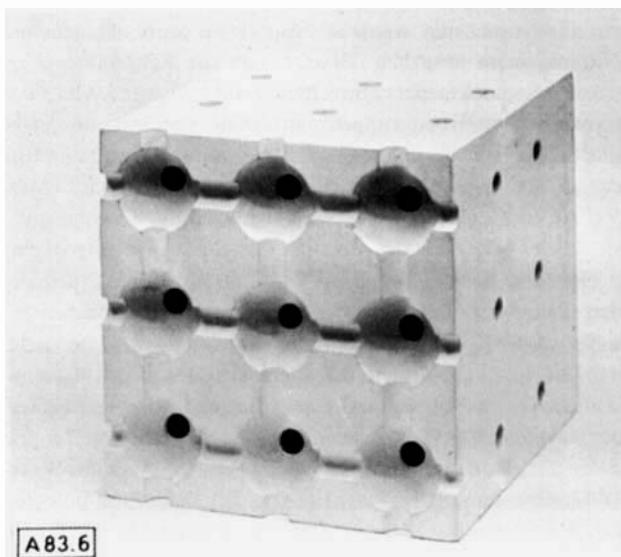


Abb. 6. Modell des Poren- und Tunnelsystems von Zeolith A.

## 2.2. Überblick über die wichtigsten Strukturtypen

Die als Beispiel angeführten Bauelemente  $\alpha$ - und  $\beta$ -Käfig reichen nicht aus, um die vielfältigen zeolithischen Strukturen zu beschreiben. Zur vollständigen Klassifizierung der Zeolithe, um die sich besonders *Barrett*<sup>[50, 51], *Meier*<sup>[52, 53]</sup> und *Breck*<sup>[54]</sup></sup>

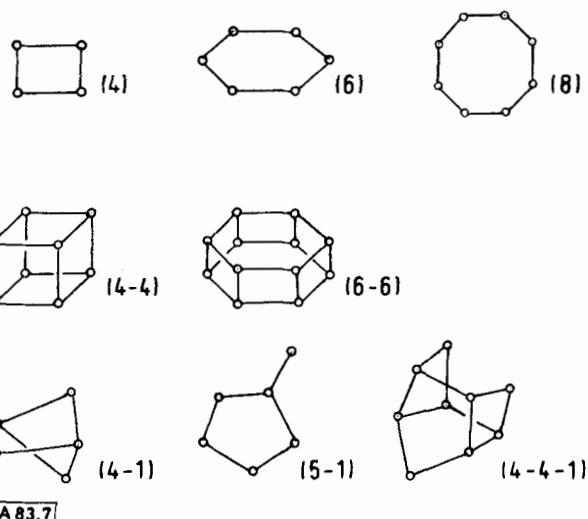


Abb. 7. Sekundärbaugruppen (SBU) zum Aufbau von Zeolith-Strukturen.

bemüht haben, kann man von acht Sekundärbaugruppen (SBU = „secondary building units“)<sup>[52]</sup> ausgehen, die in Abb. 7 zusammengefaßt sind. In Abb. 8 ist als Beispiel der Aufbau von Erionit aus Vier- und Sechsringen dargestellt.

In Anlehnung an diese Sekundärbaugruppen werden die Zeolithstrukturen in sieben Gittergruppen unterteilt (Tabelle 1).

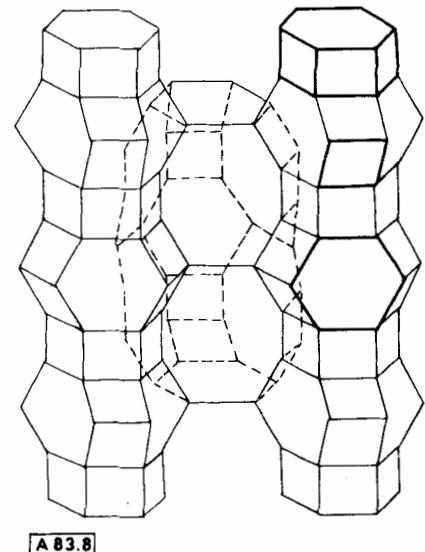


Abb. 8. Aufbau der Erionit-Struktur (wesentliche Sekundärbaugruppen hervorgehoben).

Wie Tabelle 1 zeigt, liegen in den Zeolithstrukturen unterschiedliche molare  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse vor. Das tiefste mögliche  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 2 („Löwenstein-Regel“<sup>[55]</sup>) findet man im Sodalith und im Zeolith A, während Mordenit und Clinoptilolith ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 10$ ) ausgesprochen kieselsäurereiche Zeolithgitter haben. Die einzelnen Strukturtypen zeigen auch sehr große Unterschiede in den Porenöffnungsquerschnitten. Zu den engporigen Zeolithen gehört beispielsweise Zeolith A, während Faujasit ausgesprochen weite Poren aufweist. Für manche Zeolithstrukturen sind mehrere Werte für die Porenöffnungen angegeben, da in diesen Gittern verschiedene große Kanäle enthalten sind<sup>[50]</sup>.

Tabelle 1. Überblick über typische Zeolithstrukturen geordnet nach Sekundärbaugruppen (SBU) (vgl. Abb. 7).

SBU	Zeolith	Zusammensetzung der Elementarzelle	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (molar)	Porenöffnungen [Å]	Lit.
(4)	Analcim	$\text{Na}_{1,6}[(\text{AlO}_2)_{1,6}(\text{SiO}_2)_{1,2}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , kubisch	3.6-5.8	...	[6, 8]
	Phillipsit	$(\text{Na}, \text{K})_{1,0}[(\text{AlO}_2)_{1,0}(\text{SiO}_2)_{2,2}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , orthorhombisch	2.6-4.4	4.2-4.4	[8]
(6)	Erionit	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2\text{Na}_{2,4-5})[(\text{AlO}_2)_{6}(\text{SiO}_2)_{2,7}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ , hexagonal	5.8-7.4	3.6-4.8	[8]
	Sodalith	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ , kubisch	2.0	2.6	[83]
(4-4)	Zeolith A	$\text{Na}_{1,2}[(\text{AlO}_2)_{1,2}(\text{SiO}_2)_{1,2}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ , kubisch	2.0-2.5	4.1	[47]
(6-6)	Faujasit	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_{3,2}[(\text{AlO}_2)_{6,4}(\text{SiO}_2)_{1,2}] \cdot 256\text{H}_2\text{O}$ , kubisch	4.2-4.6	7.4	[3]
	Chabasit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_{4}(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , rhomboedrisch	3.2-6.0	3.7-4.2	[8]
(4-1)	Natrolith	$\text{Na}_{1,6}[(\text{AlO}_2)_{1,6}(\text{SiO}_2)_{2,4}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , orthorhombisch	2.8-3.2	2.6-3.9	[84]
(5-1)	Mordenit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{4,0}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , orthorhombisch	8.2-10.0	6.7-7.0	[85]
(4-4-1)	Clinoptilolith	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{3,0}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , monoklin	8.5-10.5	?	[8]

### 2.3. Kationen im Zeolithgitter

Bei der bisherigen Beschreibung des Zeolithgitters ist noch völlig unberücksichtigt geblieben, daß die im Alumosilicatgerüst vorhandenen  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder jeweils eine negative Ladung in die Struktur einbringen, die durch Kationen ausgeglichen werden muß. Diese Kationen lassen sich unter drei Aspekten charakterisieren:

1. Die Zeolithe sind wie die amorphen Alumosilicate Ionenaustauscher, d. h. die Kationen sind im Anionengerüst relativ leicht beweglich und durch andere Kationen ersetzbar<sup>[56-59]</sup>.

2. Durch Änderung der Kationengröße oder bei Ersatz der einwertigen durch mehrwertige Kationen werden die Querschnitte der Porenöffnungen beeinflußt<sup>[60]</sup>; d. h. es ist möglich, durch den Ionenaustausch die Zugänge zu den Hohlräumen der Zeolithe zu erweitern oder zu verengen, wodurch spezifische Molekültrennungen („Molekulsiebeffekt“) möglich werden.

3. Da mit einer Änderung in der Kationenbesetzung auch immer Verschiebungen in der Ladungsverteilung innerhalb der zeolithischen Hohlräume verbunden sind, beeinflussen Art und Lage der Kationen das Adsorptionsverhalten und besonders die katalytische Aktivität des Zeoliths<sup>[61-64]</sup>.

Die Position der Kationen im Gitter ist nur für einige Strukturtypen, wie beispielsweise für das Faujasitgitter, intensiv untersucht und aufgeklärt worden<sup>[49, 65, 66]</sup>. In Abb. 9 sind

Wegen der Abhängigkeit der Adsorptions- und Katalyseigenschaften von der genauen Lage der Kationen und ihrer Beweglichkeit werden heute im verstärkten Maße Strukturuntersuchungen im Hinblick auf die Kationenanordnung durchgeführt<sup>[66-69]</sup>.

### 2.4. Variationsfähigkeit der Strukturen

In einer Anzahl auch für die technische Anwendung bedeutsamer Zeolithe lassen sich  $\text{AlO}_4$ - durch  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ersetzen, ohne daß dadurch die Struktur des Anionengerüsts geändert wird; d. h. diese Gitter besitzen eine gewisse Phasenbreite, innerhalb der das  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis variierbar ist. Sowohl die Zeolith-A-Struktur als auch die Faujasitstruktur illustrieren diese Möglichkeit, Spezies gleicher Struktur mit unterschiedlichem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt darzustellen: Die Zeolithtype ZK 4<sup>[70]</sup> läßt sich als  $\text{SiO}_2$ -reicher Zeolith A auffassen. Bei der Faujasitphase unterscheidet man im allgemeinen bei den synthetischen Typen zwischen Zeolith X mit  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$  bis 3 und Zeolith Y mit  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$  bis 6<sup>[71]</sup>.

Ein Teil des Aluminiums läßt sich aus dem synthetisierten Alumosilicatanionengerüst auch nachträglich entfernen. So hat man beispielsweise beim Mordenit durch Behandlung mit Mineralsäuren extrem  $\text{SiO}_2$ -reiche Spezies herstellen können, in denen aber noch unverändert die zeolithische Ausgangsstruktur erhalten ist<sup>[72]</sup>.

Neben der Extraktion mit Säuren gelingt die Entfernung des Aluminiums auch mit Komplexbildnern<sup>[73]</sup>. Eine weitere Möglichkeit zur strukturellen Modifizierung bieten Dekationierungsverfahren<sup>[74, 75]</sup>. Danach lassen sich „kationenfreie“ Molekulsiebe herstellen, die speziell für katalytische Reaktionen in der Petrochemie dienen. Man erhitzt hierzu die durch Ionenaustausch hergestellte Ammoniumform der Zeolithe. Der thermischen Abspaltung des Ammoniums folgt eine Gitterumlagerung, wobei kationisches Aluminium entsteht<sup>[75]</sup>.

Einfache organische Kationen wie  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  oder 1,4-Dimethyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octan (DDO) spielen für die Synthese bestimmter Zeolithstrukturen eine wesentliche Rolle. So ist die Herstellung einiger aus der Natur bekannter Strukturen nur unter Einsatz derartiger Kationen möglich (Offretitsynthese)<sup>[76]</sup>. Umgekehrt wurden neue Gittertypen erst durch die Verwendung solcher organischer Kationen erschlossen<sup>[76-82]</sup> (vgl. auch Abb. 10). In Tabelle 2 sind die wichtigsten Vertreter derartiger synthetischer Molekulsiebe zusammengestellt.

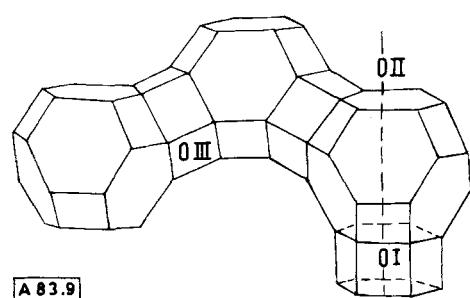


Abb. 9. Kationen-Hauptpositionen im Faujasitgitter (Erläuterungen s. Text).

für diese Struktur die Hauptpositionen der Kationen eingezeichnet: Position I liegt innerhalb des hexagonalen Prismas, Position II vor dem Sechsringfenster (etwas aus dieser Ebene herausgehoben) und Position III in der Nähe des Viererringes innerhalb des großen Hohlraumes<sup>[49]</sup>.

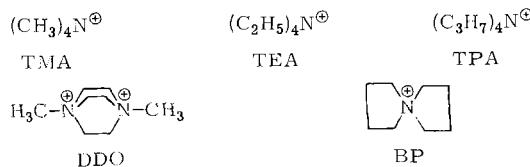


Abb. 10. Wichtige organische Kationen für Synthesen bestimmter Zeolithstrukturen.

Tabelle 2. Überblick über einige synthetische Zeolithe mit stickstoffhaltigen organischen Kationen.

Bezeichnung	Synthesebedingungen	Zusammensetzung der krist. Zeolithe			
	Org. Kation	Krist.-Zeit [d]	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (molar)	Kationen im Gitter	Lit.
ZK 4	TMA	1-3	3.2	$\text{Na}^+$ , TMA	[70]
$\Omega$	TMA	3	7.3	$\text{Na}^+$ , TMA	[76]
Offretit	TMA	4-8	7.7	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , TMA	[75, 78]
ZSM 8	TEA	6	43	$\text{Na}^+$ , TEA	[79]
$\beta$	TEA	60	75	$\text{Na}^+$	[80]
ZSM 5	TPA	5-8	31.1	$\text{Na}^+$	[81]
ZK 5	DDO	8	4.7	$\text{Na}^+$ , DDO	[77]
LOSOD	BP	20	2	$\text{Na}^+$	[82]

### 3. Anwendung

#### 3.1. Zeolithe als Adsorbentien

Das nach der Synthese in den Hohlräumen des Gitters enthaltene Wasser lässt sich, z. B. durch Temperaturerhöhung, aus den Zeolithen entfernen (Aktivieren des Molekularsiebes). In das so freiwerdende Hohlräumsystem können alle die Gase und Dämpfe aufgenommen werden, deren Molekülquerschnitte kleiner als die Porenöffnungen zu den Adsorptionshohlräumen sind<sup>[51]</sup>. Diese selektive Adsorption über die Molekülgröße findet in der Trennung von n- und iso-Paraffinen ihre wichtigste Anwendung<sup>[86-91]</sup>. Aber auch die Trennung von Molekülen mit gleichgroßen Querschnitten ist möglich: Bedingt durch die Wechselwirkung zwischen den Kationen des Molekularsiebes und dem Adsorbat werden die Moleküle entsprechend ihrer Polarität im Hohlräumsystem

Damit nehmen die Molekularsiebe als Adsorbentien überall da eine dominierende Stellung ein, wo Spuren an Verunreinigungen aus Gasen und Flüssigkeiten beseitigt werden sollen<sup>[96]</sup>. Zum Beispiel lassen sich bei Trocknungen Restkonzentrationen entsprechend einem Taupunkt unter  $-75^\circ\text{C}$  erreichen. Auch bei Temperaturen bis zu ca.  $100^\circ\text{C}$  zeigen die Molekularsiebe im unteren Partialdruckbereich noch hohe

Beladungskapazitäten<sup>[97, 98]</sup>. Die Regenerierung der Molekularsiebe, wofür die Adsorptionstechnik geeignete Verfahren, z. B. durch Temperaturerhöhung, Druckerniedrigung (Pressure-swing-Verfahren) oder Spülen mit gereinigten Gasen entwickelt hat<sup>[99]</sup>, lässt sich so schonend ausführen, daß auch bei einer Vielzahl von Adsorptions- und Desorptionszyklen die Kapazität der Molekularsiebe nicht wesentlich nachlässt.

In Tabelle 3 sind die wichtigsten Anwendungen für Granulat als Adsorptionsmittel zusammengestellt.

Durch die Entwicklung säurestabilier Zeolithe ist es gelungen, Alumosilicate auch zur Befreiung der Abluft von Schadstoffen wie  $\text{SO}_x$  und  $\text{NO}_x$  einzusetzen<sup>[104]</sup>. Neben den Verfahren, die mit zyklischer Adsorption und Desorption arbeiten, müssen noch drei wesentliche Anwendungen erwähnt werden, bei denen das Molekularsieb nicht regeneriert wird:

1. Kühlaggregate und Klimageräte enthalten im Kältemittelkreislauf zur Trocknung (Vermeidung der Hydrolyse) Patronen mit Molekularsiebgranulaten.

2. Die Zwischenräume zwischen den Scheiben von Isoliergläsern müssen zur Vermeidung des Beschlagens von Feuchtigkeit und Lösungsmitteln freigehalten werden; dafür werden in steigendem Ausmaß Molekularsiebgranulate verwendet, die in den Isolierglasfensterrahmen eingefüllt werden<sup>[105]</sup>.

3. Bei Kunststoffsystemen auf Polyurethanbasis wird zur Trocknung der Polyol-Komponente pulverförmiger Zeolith oder eine pastenförmige Anteigung in Rizinusöl eingesetzt<sup>[106]</sup>. Dadurch wird eine  $\text{CO}_2$ -Entwicklung vermieden, die zur Blasenbildung und damit zu ungleichmäßigen Kunststoffoberflächen führt.

#### 3.2. Zeolithe als Katalysatoren

Im Unterschied zu den klassischen amorphen Kontakt auf Basis  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weisen die zeolithischen Katalysatoren folgende Eigenschaften auf<sup>[107, 108]</sup>:

1. Die kristallinen Alumosilicate besitzen aufgrund ihrer Struktur eine definierte Anordnung der  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder, die streng reproduzierbar hergestellt werden kann.

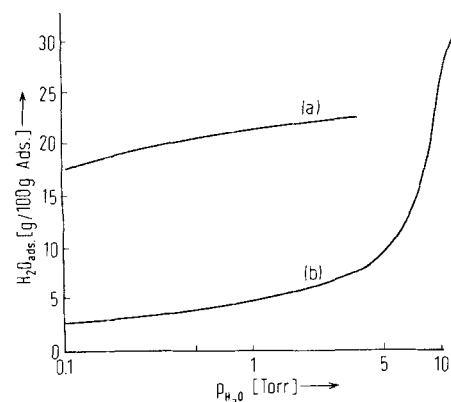


Abb. 11. Wasserdampfadsorptionskapazität von Na-Zeolith-A-Granulat (a) und Kieselgel (b). Ordinate:  $\text{H}_2\text{O}$ -Beladung in g  $\text{H}_2\text{O}/100$  g Adsorbens; Abszisse: Wasserdampf-Partialdruck.

festgehalten<sup>[92-95]</sup>. Charakteristisch für die Adsorption an Zeolithen ist ihre hohe Kapazität auch bei Partialdrücken unterhalb von 10 Torr (siehe Abb. 11).

2. Die katalytisch wirksamen Zentren im Gitter können in vielen Fällen den einzelnen Kationenpositionen zugeordnet werden (vgl. Abschnitt 2.3).

3. Katalytisch wirksame Übergangsmetall-Ionen, die durch Ionenaustausch in das Gitter eingebracht werden können, lassen sich *in situ* zum Metall reduzieren, wobei extrem hohe Dispersionsgrade erreicht werden<sup>[109-111]</sup>.

Dieser Effekt lässt sich durch Senken des Aluminiumgehaltes verstärken<sup>[115]</sup>, da dann die negativen Ladungen der  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder im Mittel noch weiter auseinanderdrücken. Die besondere Wirksamkeit von Lanthanoid-Zeolith-Y-Typen bei der katalytischen Crackung<sup>[116]</sup> kann durch Annahme einer Polarisierung der C—H-Bindungen der Kohlenwasserstoffe im elektrostatischen Feld des Zeoliths erklärt werden<sup>[114]</sup>. Bei

Tabelle 3. Überblick über die Haupteinsatzmöglichkeiten von Molekularsieben in der industriellen Adsorptionstechnik. Die Verfahren arbeiten mit zyklischer Regenerierung.

Anwendungsbereich	Trocknung	Anwendungszweck	
		Reinigung	Trennung
Raffinerien und petrochemische Industrie	Paraffine, Olefine, Acetylene, Reformerkraumlaufgas, Hydrocrackgas, Lösungsmittel, „liquid petrol gas“	Süßung [a] von „liquid petrol gas“ und Aromaten $\text{CO}_2$ -Entfernung aus oleinhaltigen Gasen, Reinigung von Synthesegas	n- und iso-Paraffin-Trennung [86-91], Aromaten-Trennung [100, 101]
Technische Gase	$\text{H}_2$ , $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , Ar, He, $\text{CO}_2$ Erdgas, Ansaugluft von Luftzerlegungsanlagen	Süßung [a] und $\text{CO}_2$ -Entfernung bei Erdgas, Entfernung von Kohlenwasserstoffen aus Luft, Schutzgasaufbereitung	Stickstoff/Sauerstoff-Trennung [102, 103]
Industrieofenbau	Exogas, Spaltgas, Reformergas	$\text{CO}_2$ - und $\text{NH}_3$ -Entfernung aus Exogas und aus Ammoniak-Spaltgas	

[a] „Süßung“ ist die Entfernung schwefelhaltiger Verbindungen.

4. Die Konzentration der aktivierte Moleküle ist in den Zeolithhohlräumen annähernd 100mal größer als an vergleichbaren amorphen Kontaktan.

5. Die katalytische Aktivität wird unter Ausnutzung des Molekülsieeffektes dadurch erhöht, daß nur solche Moleküle der katalytischen Umwandlung zugeführt werden, die in das zeolithische Hohlräumsystem eindringen können (Selectofor-

ming<sup>[112, 113]</sup>).

Die für kommerzielle katalytische Prozesse verwendeten Strukturtypen sind derzeit hauptsächlich Zeolith X und Y sowie Erionit und Mordenit, die in der Lanthanoid- oder dekationisierten Form oder mit Edelmetallen beladen eingesetzt werden<sup>[63]</sup>.

Die bei der Synthese entstehenden Alkalimetallformen dieser Zeolithe sind katalytisch weitgehend inaktiv<sup>[63, 114]</sup>. Nach Einbringen z. B. der dreiwertigen Kationen der Lanthanoiden müssen die positiven Ladungen der eingetauschten Metalle mehrere auseinanderliegende negative La-

dekationisierten Zeolithen (siehe Abb. 13) wird die katalytische Aktivität durch Ausbildung von Brönstedt- und Lewis-Säure-Zentren hervorgerufen, die wie in den amorphen Alumosilicat-Kontakten nachgewiesen wurden<sup>[115, 117, 118]</sup>.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die wichtigsten Reaktionstypen mit zeolithischen Kontaktan in der petrochemischen Industrie.

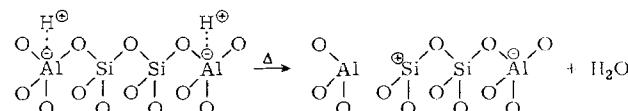
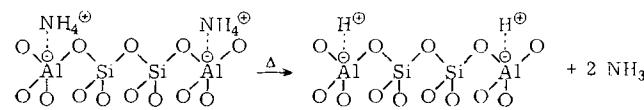


Abb. 13. Dekationisierte Zeolithe mit Brönstedt- und Lewis-Säure-Zentren.

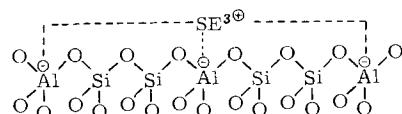
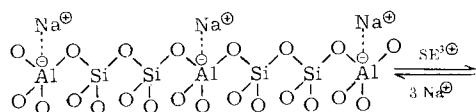


Abb. 12. Austausch von  $\text{Na}^+$ -Ionen gegen dreiwertige Kationen der Lanthanoiden ( $\text{SE}^{3+}$ ) in einem Zeolithgitter, schematisch.

dungen des Anionengerüsts absättigen, wodurch starke elektrostatische Felder im Innern der Hohlräume aufgebaut werden<sup>[114]</sup> (siehe Abb. 12).

### 3.3. Zeolithe als Ionenaustauscher

Im Gegensatz zu den amorphen Alumosilicaten, die als anorganische Ionenaustauscher Verwendung finden<sup>[130]</sup>, wird diese Eigenschaft bei den kristallinen Zeolithen bisher nur wenig ausgenutzt. Drei Anwendungsbeispiele sind erwähnenswert:

1. Ein Gemisch aus Ag- und Ba-Zeolithen kann Meerwasser soweit entsalzen, daß es trinkbar wird. Diese Verwendungsmöglichkeit ist aufgrund der hohen Kosten jedoch auf Notfälle beschränkt<sup>[131, 132]</sup>.

2. Da die zeolithischen Molekularsiebe in hohem Maße gegenüber radioaktiver Strahlung beständig sind, können sie in der Kerntechnik als Ionenaustauscher, z. B. zur Wiedergewinnung und Reinigung von Caesium-137, eingesetzt werden<sup>[133]</sup>.

Tabelle 4. Überblick über typische Einsatzgebiete von zeolithischen Katalysatoren in der Petrochemie (Dek. = dekationisierte Form; SE = Lanthanoiden).

Verfahren	Beispiel	Katalysatortyp
Cracken	Spalten von Kohlenwasserstoffen mit $C_{15+}$ zu $C_{5-10}$ [116, 119]	Dek. SE-Zeolith Y
Hydrocracken	Spaltung von mittleren und schweren Destillaten in Gegenwart von Wasserstoff [120, 122]	Ni, Mo, W, Pt, Pd auf Zeolith Y
Isomerisieren	Umwandlung der $C_{4-6}$ -Paraffine in die Isomere [123, 124]	Pd auf dek. Zeolith Y
Reformieren	Dehydrogenierung von gesättigten, cyclischen Kohlenwasserstoffen zu Aromaten [125]	Ni und Co auf Zeolith X
Alkylieren	Alkylierung von Aromaten [126-128]	Ca-Zeolith Y
Hydrieren	Hydrierung von Aromaten [129]	SE-Zeolith X, Y H-Zeolith Y Ni, Co, Pt auf Ca-Zeolith X

3. In jüngster Zeit wird auch vorgeschlagen, einen Teil des Phosphates in Waschmitteln durch Zeolithe als Wasserenthärter zu ersetzen<sup>[134, 135]</sup>.

#### 4. Schlußbemerkung

Der vorangegangene Überblick über die wesentlichen Aspekte des Zeolithgebietes wäre nicht vollständig ohne den Hinweis, daß es auf vielen Anwendungsbereichen nur durch Modifizierung der Strukturen gelungen ist, den Hauptnachteil aller zeolithischen Alumosilicate – nämlich ihre relativ geringe thermische Stabilität – zu überwinden. Die Weiterentwicklung, die sicherlich verstärkt zu Kombinationen der Zeolithe miteinander, aber auch mit anderen Adsorptionsmitteln und Katalysatoren tendieren wird, kann sich zunehmend auf die Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Struktur, Eigenschaften und Anwendungsbereich stützen. Danach scheint es schon in naher Zukunft möglich, für ein gegebenes Trenn- bzw. Katalyseproblem Vorstellungen über die optimale Struktur des Hohlraum- und Porensystems bzw. über die Anordnung der katalytischen Zentren zu entwickeln und diese Struktur gezielt zu synthetisieren.

Eingegangen am 2. Juli 1975 [A 83]

- [1] K. F. Fischer u. W. M. Meier, *Fortschr. Mineral.* 42, 50 (1965).  
[2] A. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm*, 18, 120 (1756).  
[3] G. Bergerhoff, W. H. Baur u. W. Nowacki, *Neues Jahrb. Mineral. Mh.* 9, 193 (1958).  
[4] J. M. Bennet u. J. A. Gard, *Nature* 214, 1005 (1967).  
[5] F. A. Mumpton, *Ind. Miner. (London)* 73, 30 (1973).  
[6] R. L. Hay, *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 85, 130 (1966).  
[7] K. S. Deffeyes, *J. Sediment. Petrol.* 29, 602 (1959).  
[8] R. A. Sheppard, *Adv. Chem. Ser.* 101, 279 (1971).  
[9] R. A. Munson u. R. A. Sheppard, *Miner. Sci. Eng.* 6, 19 (1974).  
[10] G. P. L. Walker, *Mineral. Mag.* 32, 503 (1960).  
[11] R. M. Barrer, *Molecular Sieves. Society of the Chemical Industry*, London 1968, S. 39.  
[12] D. W. Breck u. E. M. Flanigen, *Molecular Sieves. Society of the Chemical Industry*, London 1968, S. 47.  
[13] G. Heinze, F. Schwochow u. H. Weber, *DAS 1814488* (1967), Bayer AG.  
[14] R. Aiello, C. Colella u. R. Sersale, *Adv. Chem. Ser.* 101, 51 (1971).  
[15] B. Fahlke, W. Wicker u. E. Thilo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 347, 82 (1966).  
[16] F. Polak u. A. Cichocki, *Adv. Chem. Ser.* 121, 209 (1973).  
[17] M. A. Borowiak u. J. M. Berak, *Roczn. Chem.* 48, 509 (1974).  
[18] B. D. McNicol, G. T. Pott, K. R. Loos u. N. Mulder, *Adv. Chem. Ser.* 121, 152 (1973).  
[19] J. L. Guth, Ph. Cailliet u. R. Wey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 1758, 2363.  
[20] B. D. McNicol, G. T. Pott u. K. R. Loos, *J. Phys. Chem.* 76, 3388 (1972).  
[21] R. Aiello, R. M. Barrer u. J. S. Kerr, *Adv. Chem. Ser.* 101, 44 (1971).  
[22] A. Culfaz u. L. B. Sand, *Adv. Chem. Ser.* 121, 140 (1973).  
[23] G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.* 70, 1047 (1966).  
[24] J. Ceric, *J. Colloid Interface Sci.* 28, 315 (1968).  
[25] F. Schwochow u. G. Heinze, *Adv. Chem. Ser.* 101, 102 (1971).  
[26] S. P. Zhdanov: *Molecular Sieves. Society of the Chemical Industry*, London 1968, S. 62.  
[27] S. P. Zhdanov, *Adv. Chem. Ser.* 101, 20 (1971).  
[28] S. P. Zhdanov u. N. N. Buntar: *Synthetic Zeolites*. Nauka, Moskau 1962, S. 105.  
[29] S. P. Zhdanov u. E. N. Egorova: *Chemistry of Zeolites*. Nauka, Leningrad 1968.  
[30] T. V. Whittam, *DOS 1567824* (1965), P. Spence & Sons Ltd.  
[31] F. Schwochow, H. Weber u. G. Heinze, *DOS 2028163* (1970), Bayer AG.  
[32] G. Heinze, F. Schwochow u. H. Weber, *DOS 1812339* (1968), Bayer AG.  
[33] J. G. Gottstine u. E. H. Westerland, *DAS 1138383* (1961), Union Carbide Corp.  
[34] D. W. Breck, *DAS 1164384* (1960), Union Carbide Corp.  
[35] D. W. Breck, *DAS 1098929* (1959), Union Carbide Corp.  
[36] E. E. Senderov u. N. J. Khitarov, *Adv. Chem. Ser.* 101, 149 (1971).  
[37] R. M. Milton, *DAS 1038016* (1954), Union Carbide Corp.  
[38] R. M. Milton, *DAS 1038017* (1954), Union Carbide Corp.  
[39] D. W. Breck, E. M. Flanigen, R. W. Milton u. T. B. Reed, *134th Meeting Amer. Chem. Soc.*, Chicago 1958.  
[40] W. Meise u. F. F. Schwochow, *Adv. Chem. Ser.* 121, 169 (1973).  
[41] G. Heinze u. E. Podschus, *DAS 1164995* (1961), Bayer AG.  
[42] G. Heinze u. E. Podschus, *DAS 1165562* (1961), Bayer AG.  
[43] G. Heinze, *DBP 1203238* (1964), Bayer AG.  
[44] E. Michalko, *DOS 1567894* (1972), United Oil Products.  
[45] L. Pauling, *Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr.* 74, 213 (1930).  
[46] J. Loens u. H. Schulz, *Acta Crystallogr.* 23, 434 (1967).  
[47] T. B. Reed u. D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5972 (1956).  
[48] L. Broussard u. D. P. Shoemaker, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 1041 (1960).  
[49] J. V. Smith, *Adv. Chem. Ser.* 101, 171 (1971).  
[50] R. M. Barrer, *Adv. Chem. Ser.* 121, 1 (1973).  
[51] R. M. Barrer, *Brit. Chem. Eng.* 7, 267 (1959).  
[52] W. M. Meier: *Molecular Sieves. Society of the Chemical Industry*, London 1968, S. 10.  
[53] W. M. Meier u. D. H. Olson, *Adv. Chem. Ser.* 101, 155 (1971).  
[54] D. W. Breck, *Adv. Chem. Ser.* 101, 1 (1971).  
[55] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* 39, 92 (1954).  
[56] H. S. Sherry in J. A. Marinsky: *Ion Exchange*. Marcel Dekker, New York 1969, Vol. 2, S. 89.  
[57] H. S. Sherry, *Adv. Chem. Ser.* 101, 350 (1971).  
[58] F. Wolf u. H. Fürtig, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 206, 48 (1965).  
[59] F. Wolf, D. Ceacareanu u. K. Pilchowski, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 254, 96 (1973).  
[60] D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed u. T. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5963 (1956).  
[61] D. H. Olson, G. J. Kokkatinu u. J. L. Charnell, *J. Colloid Interface Sci.* 28, 305 (1968).  
[62] J. Ward, *J. Catal.* 10, 34 (1968).  
[63] P. E. Pickert, J. A. Rabo, E. Dempsey u. V. Shoemaker, *Proc. 3rd Int. Congr. Catalysis*, Amsterdam 1964. Wiley, New York 1965, Vol. 1, S. 714.  
[64] P. Pichat, J. C. Vedrine, P. Gallezot u. B. Imelik, *J. Catal.* 32, 190 (1974).  
[65] D. W. Breck, *J. Chem. Educ.* 41, 678 (1964).  
[66] H. Lechert, *Adv. Chem. Ser.* 121, 74 (1973).  
[67] J. E. Maxwell u. J. J. DeBoer, *J. C. S. Chem. Commun.* 1974, 814.  
[68] K. H. Steinberg, H. Brenner, F. Hofmann, Ch. M. Minacher, R. V. Dmitriev u. A. N. Detink, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 404, 142 (1974).  
[69] W. Oehme, D. Freude u. H. Schmiedel, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 255, 566 (1974).  
[70] G. T. Kerr, *Inorg. Chem.* 5, 1537 (1966).  
[71] E. Dempsey, G. H. Kuehl u. D. H. Olson, *J. Phys. Chem.* 73, 387 (1969).  
[72] M. M. Dubinin, G. M. Fedorova, D. H. Plavnik, L. I. Piguzova u. E. N. Prokofeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 11, 2429 (1968).  
[73] G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.* 72, 2594 (1968).

- [74] C. V. McDaniel u. P. K. Maher: Molecular Sieves. Society of the Chemical Industry, London 1968, S. 186.
- [75] G. T. Kerr, J. Catal. 15, 200 (1969).
- [76] R. Aiello u. R. M. Barrer, J. Chem. Soc. A 1970, 1470.
- [77] G. T. Kerr, Science 140, 1412 (1963).
- [78] T. E. Whyte, Jr., E. L. Wu, G. T. Kerr u. P. B. Venuto, J. Catal. 20, 88 (1971).
- [79] C. J. Plank, E. J. Rosinski u. M. K. Rubin, DOS 2049755 (1971), Mobil Oil Corp.
- [80] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr u. E. J. Rosinski, US-Pat. 3308069 (1967).
- [81] R. J. Argauer u. G. R. Landolt, US-Pat. 3702886 (1972).
- [82] W. Sieber u. W. M. Meier, Helv. Chim. Acta 57, 1533 (1974).
- [83] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude u. W. M. Meier, J. Chem. Soc. 1959, 195.
- [84] M. H. Hey u. F. A. Bannister, Mineral. Mag. 23, 243 (1932).
- [85] P. G. Harris u. G. W. Brindley, Am. Mineral. 39, 819 (1954).
- [86] D. B. Broughton u. A. G. Lickus, Petr. Refiner 40, 173 (1961).
- [87] D. B. Broughton, Chem. Eng. Prog. 64, 60 (1968).
- [88] W. F. Awery u. M. N. Y. Lee, Oil Gas J. 60, 121 (1962).
- [89] G. J. Griesmer et al., Hydrocarbon Process 44, 147 (1965).
- [90] W. R. Franz et al., Petr. Refiner 38, 125 (1959).
- [91] D. E. Cooper et al., Chem. Eng. Prog. 62, 69 (1966).
- [92] R. M. Barrer u. B. Coughlan: Molecular Sieves. Society of the Chemical Industry, London 1968, S. 233.
- [93] R. Mitchell, DAS 1218998 (1954), Union Carbide Corp.
- [94] S. P. Zhdanov, A. V. Kiselev, N. N. Novikova u. Yu. A. Eltekov, Russ. J. Phys. Chem. 39, 729 (1965).
- [95] A. V. Kiselev, W. N. Semenova u. Yu. A. Eltekov, Kinet. Katal. 8, 1937 (1967).
- [96] G. E. Hales, Chem. Eng. Prog. 67, 49 (1971).
- [97] E. Rabinowitsch, Z. Phys. Chem. B 16, 43 (1932).
- [98] A. Tiselius u. S. Broholt, Z. Phys. Chem. A 168, 249 (1934).
- [99] E. Ruh, Chem.-Ing.-Tech. 43, 870 (1971).
- [100] D. B. Broughton et al., Chem. Eng. Prog. 66, 70 (1970).
- [101] R. S. Atkins, Hydrocarbon Process 49, 132 (1970).
- [102] F. Bayer u. J. F. Mahler, Chem. Eng. 77, 54 (1970).
- [103] J. C. Davis, Chem. Eng. 79, 88 (1972).
- [104] W. C. Miller, Chem. Eng. 80, 62 (1973).
- [105] G. Heinze u. G. Ulisch, DAS 1944912 (1971), Bayer AG.
- [106] H. Gruber u. H. Weber, DAS 1928129 (1969), Bayer AG.
- [107] P. B. Venuto u. R. S. Landis, Adv. Catal. 18, 259 (1968).
- [108] Kh. M. Minachev u. Ya. I. Isakov, Adv. Chem. Ser. 121, 451 (1973).
- [109] M. Selenina, Z. Anorg. Allg. Chem. 387, 179 (1972).
- [110] V. Penchev, N. Davidova, V. Kanazirev, H. Mincher u. Y. Neinska, Adv. Chem. Ser. 121, 461 (1973).
- [111] F. Figueras, R. Gomez u. M. Primet, Adv. Chem. Ser. 121, 480 (1973).
- [112] S. D. Burd u. J. Marink, Oil Gas J. 70, 52 (1972).
- [113] N. Y. Chen, J. Mazink, A. B. Schwartz u. P. B. Weisz, Petrol. Interam. 27, 42 (1969).
- [114] J. A. Rabo, C. L. Angell, P. H. Kasai u. V. Shomaker, Discuss. Faraday Soc. 41, 328 (1966).
- [115] J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires u. J. E. Boyle, Actes 2nd Congr. Intern. Catalyse, Paris 1960, Editions Technip, Paris 1961, Vol. 2, S. 2055.
- [116] P. B. Weisz u. J. N. Miale, J. Catal. 4, 527 (1965).
- [117] J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner u. W. K. Hall, J. Phys. Chem. 69, 2117 (1965).
- [118] P. B. Venuto, E. L. Wu u. J. Cattanach: Molecular Sieves. Society of the Chemical Industry, London 1968, S. 117.
- [119] C. J. Plank, E. J. Rosinski u. W. P. Hawthorne, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 3, 165 (1964).
- [120] R. L. Miller, Chem. Eng. 79, 60 (1972).
- [121] A. Becher, H. Blume, E. Grasshoff, E. Onderka, J. Welker, W. Weiss, D. Sachse u. H. Klotsche, Chem. Technol. 23, 666 (1971).
- [122] A. W. Agfonov, Chem. Technol. 26, 9 (1974).
- [123] J. A. Rabo, P. E. Pickert u. R. L. Mays, Ind. Eng. Chem. 53, 733 (1961).
- [124] H. W. Kouwenhoven, Adv. Chem. Ser. 121, 529 (1973).
- [125] R. L. Mays, P. E. Pickert, A. P. Bolton u. M. A. Lanewala, Oil Gas J. 63, 91 (1965).
- [126] P. B. Venuto, L. A. Hamilton, P. S. Landis u. J. J. Wise, J. Catal. 5, 81 (1966).
- [127] Kh. M. Minachev, Ya. I. Isakov u. V. I. Garanin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 165, 831 (1965).
- [128] Kh. M. Minachev, Ya. I. Isakov u. V. I. Garanin, Neftekhimiya 6, 63 (1966).
- [129] V. J. Frilette u. P. B. Weisz, US-Pat. 3140322 (1964), Mobil Oil Corp.
- [130] R. N. Shreve: Greensand Bibliography to 1930. US Bur. Mines Bull. 1930, 328.
- [131] H. Weber u. E. Podschus, DAS 1094239 (1958), Bayer AG.
- [132] H. Weber, DAS 1095259 (1957), Bayer AG.
- [133] L. A. Bray u. H. T. Fullam, Adv. Chem. Ser. 101, 450 (1971).
- [134] M. J. Schwuger, H. Smolka u. H. Rostek, DOS 2412837 (1974), Henkel & Cie.
- [135] P. Berth, G. Jakobi, E. Schmalz, M. J. Schwuger u. C. H. Krauch, Angew. Chem. 87, 115 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 94 (1975).

## ZUSCHRIFTEN

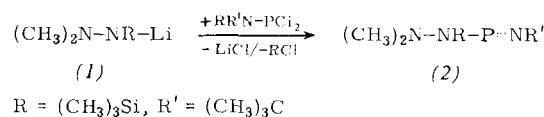
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorläufige Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

### 1-tert.-Butyl-3-trimethylsilyl-4,4-dimethyl-2-phospha-1-tetrazen

Von Otto J. Scherer und Walter Gläßel<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Fritz Seel zum 60. Geburtstag gewidmet

Wird in Tetrazen-Derivaten<sup>[1]</sup> formal eines der beiden Iminstickstoffatome durch ein Phosphoratom ersetzt, so erhält man Phosphatetrazene. Wir haben die erste Verbindung dieses Typs synthetisiert:



Gegen die Bildung des zum 2-Phospha-1-tetrazen (2) isomeren 2-Phospha-2-tetrazens  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}=\text{P}-\text{NR}'$  spricht:

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. W. Gläßel  
Fachbereich Chemie der Universität  
675 Kaiserslautern, Postfach 3049