

Jedes Tetramethoxythianthren-Molekül in der orthorhombischen Modifikation ist in der *a,b*-Ebene von sechs Nachbarn umgeben (Abb. 1 unten links), und in der *c*-Richtung finden sich oberhalb und unterhalb versetzt zwei weitere Moleküle. Demgegenüber enthält die monokline Modifikation (Abb. 1 rechts) vergleichsweise locker gepackte Paare der Schwefel-Heterocyclen mit mittleren $S \cdots S$ -Abständen von 398 pm; das dritte unabhängige Molekül liegt hierzu senkrecht. Der Dichteunterschied bei Raumtemperatur zwischen der orthorhombischen ($\rho = 1.437 \text{ g cm}^{-3}$) und der monoklinen ($\rho = 1.40 \text{ g cm}^{-3}$) Modifikation beträgt 2.6%. Erwartungsgemäß^[1, 8] wird die Differenz von den nach der Atom/Atom-Potential-Näherung^[9a, b] berechneten Gitter- oder Sublimationsenergien von $-34.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die orthorhombische und $-32.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die monokline Modifikation von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren widergespiegelt^[9c].

Zum Kristallwachstum der beiden verschiedenartigen Modifikationen werden folgende Diskussionsvorschläge^[1–3, 10] angeführt: Die monoklinen Kristalle geringer Dichte und geringer Gitterenergie sollten aus der Lösung im polaren Diisopropyl-ether schnell und daher kinetisch kontrolliert wachsen, während die orthorhombischen mit höherer Dichte und höherer Gitterenergie aus der Lösung im unpolaren Kohlenwasserstoff^[5] langsamer und thermodynamisch kontrolliert kristallisieren müssten. Offen bleibt dagegen, welche Anteile der nach den Hyperflächen-Rechnungen^[6] günstigen chiralen Konformation bereits in Lösung im Gleichgewichtsgemisch vorliegen oder ob die Symmetriebrechung $C_{2v} \rightarrow C_1$ erst bei Einbau in die energetisch bevorzugte orthorhombische Gitterpackung erfolgt. In jedem Fall ist die hier beschriebene orthorhombische Modifikation von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren ein weiteres Beispiel für die oft nützliche Daumenregel, daß verringerte Molekülsymmetrie – z.B. durch Verwendung von Monoethyl(tetramethyl)-cyclopentadienyl-Liganden in Metall-Sandwichverbindungen^[10b] – die Neigung zu energetisch bevorzugter Kristallisation fördern kann.

Eingegangen am 11. Februar,
veränderte Fassung am 25. Juli 1994 [Z 6684]

Stichworte: Organische Festkörper · Polymorphie · Strukturaufklärung · 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren

- [1] Zusammenfassungen über Kristalluntersuchungen an polymorphen Molekülkonformatiomen: „Conformational Polymorphismus“: J. Bernstein in *Organic Solid State Chemistry* (Hrsg.: G. R. Desiraju), Elsevier, Amsterdam, 1987, S. 471–517; G. R. Desiraju, *Crystal Engineering (Mater. Sci. Monogr.)* 1989, 54, 285–301, zit. Lit.); vgl. auch Lit. [2, 3].
- [2] Ausgewählte neuere Veröffentlichungen zu polymorphen Verbindungen: a) Bis(pyridinium)squarat: M. T. Reetz, S. Höger, K. Harms, *Angew. Chem.* 1994, 106, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 181; b) Gitterenergie-Berechnungen für monokline und orthorhombische Modifikationen von Benzol, Naphthalin und Anthracen: J. Bernstein, J. A. R. P. Sarma, A. Gavezzotti, *Chem. Phys. Lett.* 1990, 174, 361; c) Tricycloindan-1,3-dion: J. J. Stezowski, P. U. Biedermann, T. Hildenbrand, J. A. Dorsch, J. Eckhardt, I. Agranat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 213.
- [3] Bisherige Kristallzüchtungen polymorpher Modifikationen von Molekülkonformatiomen durch die Frankfurter Gruppe: a) Monoklines und triklines Tetraisopropyl-*p*-phenylenediamin: H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezzotti, G. Filippini, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1755; vgl. hierzu auch H. Bock, J. Meuret, C. Näther, U. Kryniitz, *Chem. Ber.* 1994, 127, 55. b) Pseudopolymorphe, orthorhombische und monokline Tetraphenyl-*p*-benzolemethinon-Natrium mit zwei oder drei Tetrahydropyran-Lösungsmittelmolekülen: H. Bock, A. John, C. Näther, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1939. c) Orthorhombisches und triklines Bis(2-pyridyl)amin: H. Bock, H. Schödel, A. Gavezzotti, G. Filippini, unveröffentlicht (vgl. H. Bock, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1994, 87, 23 sowie J. E. Johnson, R. A. Jacobson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1973, 29, 1669 und G. J. Pyrka, A. A. Pinkerton, *Acta Crystallogr. Sect. C* 1992, 48, 91). d) Isotype, monokline *N,N*'-Ditosyl-*p*-phenylenediamine mit eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen wie Aceton, Cyclopentanon, 2-Cyclopentenon, 2,5-Tetra-

hydrofuran oder Dihydrofuran: H. Bock, N. Nagel, C. Näther, unveröffentlicht; vgl. H. Bock, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994, 240, 166.

- [4] a) H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* 1991, 103, 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 714; b) W. Hinrichs, H.-J. Riedel, G. Klar, *J. Chem. Res. (S)* 1982, 334; *J. Chem. Res. (M)* 1982; 3501. c) Die Thiaselen- und Diselen-Derivate kristallisieren isotyp tetragonal mit $Z = 4$ in $P4_2/m$: M. Dötsche, W. Hinrichs, G. Klar, *J. Chem. Res. (S)* 1991, 314; *J. Chem. Res. (M)* 1991, 2861.
- [5] Die Kristallzüchtung farbloser Blättchen aus *n*-Hexan gelingt nach 24 h Soxhlet-Extraktion des Rohproduktes [4b] unter Argon und langsamem Abdampfen des Lösungsmittels bei Normaldruck. $C_{16}H_{16}O_4S_2$ (336.4 g mol $^{-1}$), (150 K) $a = 1549.0(1)$, $b = 752.3(1)$, $c = 2606.4(2)$ pm, $V = 3037.2 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.471 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.37 \text{ mm}^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61 Int. Tab.) Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung), 3405 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$, davon 2637 unabhängige und 2097 mit $I > 1.0 \sigma(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), 207 Parameter. Alle Schweratome anisotrop verfeinert, alle H-Atome geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reitermodell verfeinert, $R = 0.0445$, $R_w = 0.0372$, $R_g = 0.0394$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.0002 F^2$, Goodness of Fit = 1.3757 Shift/Error < 0.0001, Restelektronendichte: 0.28–0.28 e \AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-7634 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58 673 angefordert werden.
- [6] Die PM3-Berechnungen (Programm: J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 1989, 10, 209) sind ausgehend von den Strukturdaten [5] unter teilweiser Geometrieoptimierung mit der Programm-Version MOPAC 6.0 (QCPE Nr. 455) auf einer IBM RISC 6000/320 durchgeführt worden. Die zusätzlich für die Rotation einer H_3CO -Gruppe unter die $\text{O}_2\text{C}_6\text{S}_2$ -Ebene sowie für gleichzeitige dis- und konrotatorische Drehungen der vicinalen Substituenten berechneten PM3-Bildungsenthalpien (kJ mol^{-1}) sowie zugehörige Minima (oder Inflektionspunkte) der Torsionswinkel ($^\circ$) betragen +4/(80), +8/80 und +7/100.
- [7] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* 1992, 104, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 550, zit. Lit.
- [8] Vgl. beispielsweise I. Bar, J. Bernstein, *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 243, zit. Lit.
- [9] a) Zusammenfassung: A. J. Pertsin, A. I. Kitagorodsky, *The Atom-Atom Potential Method*, Springer, Berlin, 1987, b) G. Filippini, A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr. Sect. B*, im Druck (optimierter Parameter-Satz für Atom/Atom-Potential-Näherungsberechnungen für Kristallgitter- oder Sublimationsenergien. Die H-Positionen sind durch CH-Abstände von 108 pm readjustiert worden. Das Potential ist ausschließlich intermolekular definiert und enthält keine intramolekularen Korrekturen. Zusätzliche Gitterschwingungsberechnungen ergaben im Erwartungsbereich liegende Frequenzen.
- [10] Vgl. hierzu beispielsweise a) P. J. Fagan, M. D. Ward, *Sci. Am.* 1992, 267 (7), 28; *Spektrum Wissensch.* 1992 (12), 56; b) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1104.

Homogene und heterogene Kristallkeimbildung bei Zeolithen

Wim H. Dokter, Harold F. van Garderen,
Theo P. M. Beelen*, Rutger A. van Santen
und Wim Bras

Welche Eigenschaften und Funktionen hat das Vorläufergel, aus dem ein Zeolith hervorgeht, und läuft die Kristallkeimbildung innerhalb des Gels oder in der Mutterlauge der Reaktionsmischung ab – diese Fragen werden intensiv von Wissenschaftlern, die sich mit der Synthese von Zeolithen beschäftigen, diskutiert^[1, 2]. Einerseits gibt es einige Hinweise bei der Bildung

[*] Dr. Ir. T. P. M. Beelen, Dr. Ir. W. H. Dokter, Drs. H. F. van Garderen, Prof. Dr. R. A. van Santen
Schuit Institute of Catalysis
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Telefax: Int. + 40/455-054
Drs. W. Bras
Daresbury Laboratory, United Kingdom & Netherlands Organisation for Scientific Research

von ZSM-5 und Silicalit, daß bei der Kristallisation die Transformation des Vorläufergels wichtig ist^[3, 4]. Andererseits wurde bereits nachgewiesen, daß sich ein Zeolith durch direkte Kristallisation aus der flüssigen Phase bilden kann, und zwar ohne das Vorliegen einer Gelphase^[5]. Wir berichten hier über eine Silicalitsynthese, bei der die Silicalitkristallite nicht in einer separaten Gelphase, sondern direkt aus der flüssigen Phase kristallisieren. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen war zwar keine Gelphase erwartet worden, doch mit einer simultan durchgeführten Echtzeit-Klein- und -Weitwinkel-Röntgenbeugungsuntersuchung (SAXS-WAXS) ließen sich Vorläuferaggregate nachweisen. Diese Aggregate reorganisieren sich vor der Kristallkeimbildung und der eigentlichen Kristallisation ähnlich wie die in einer heterogenen Reaktionsmischung^[2, 6].

Mit zeitaufgelösten Klein- und Weitwinkel-Röntgenbeugungsuntersuchungen lassen sich Aggregat- und Gelbildungen sowie Kristallisationsprozesse *in situ* verfolgen. Wir berichteten kürzlich über SAXS-WAXS-Untersuchungen, bei denen während der Bildung eines Silicalits in einer Reaktionsmischung mit Gelphase die Veränderung der Gelmorphologie verfolgt werden konnte. Wir stellten vor der Keimbildung der Silicalitkristallite nachweisbare Veränderungen im Gel fest. Die Gelmorphologie konnte über die Größe der Primärpartikel (14 nm) und deren anfängliche fraktale Dimension der Oberfläche (2.7) charakterisiert werden. Der Wert von 2.7 deutet auf eine rauhe Oberfläche hin. Die Partikel organisierten sich während der Reaktion zu Partikeln mit glatter Oberfläche um^[2, 6]. Aus den Ergebnissen schlossen wir, daß die Keimbildung unter diesen Bedingungen innerhalb des Gels abläuft.

Für die SAXS-WAXS-Experimente wurde das Strahlrohr 8.2 der Synchrotron-Strahlungsquelle (Daresbury Laboratories, Großbritannien) verwendet. Genaue Angaben zur Kameraanordnung und Datensammlung wurden in Lit.^[7] ausführlich beschrieben. Das räumliche Auflösungsvermögen des SAXS-Quarantendetektors beträgt 400 μm . Der Detektor kann Daten bis zu einer Zählgeschwindigkeit von 300 000 Impulse pro Sekunde verarbeiten^[8], der WAXS-Detektor, ein gebogener INEL-Detektor mit einem räumlichen Auflösungsvermögen von 50 μm , bis zu 100 000 Impulse pro Sekunde^[9]. Der SAXS-Detektor deckte einen Bereich für den Streuvektor Q von $0.01 < Q < 0.175 \text{ \AA}^{-1}$, der WAXS-Detektor einen Bereich von $0.8 < Q < 3.4 \text{ \AA}^{-1}$ ab. Die SAXS-Daten wurden bezüglich der Untergrund-Streustrahlung und Lösungsmittelleinflüssen nach der Methode von Vonk^[10] korrigiert. Die fraktalen Dimensionen wurden aus den Bereichen der Beugungskurven bestimmt, die dem Potenzgesetz gehorchen, die Partikel- und die Aggregatgrößen aus den Bereichen, die vom Potenzgesetz abweichen. Beim Ermitteln der Steigung der Beugungskurve sind zwei mögliche Fehlerquellen zu beachten: Die erste Fehlerquelle ist das natürliche Rauschen. Im Vergleich zu dem zweiten Fehler, der sich durch die Korrektur in bezug auf die Untergrund-Streustrahlung einschleichen kann ($D_f \pm 0.05$), ist diese Fehlerquelle aber relativ klein. Die Kristallinität des Endprodukts wurde anhand eines Pulverdiffraktogramms bestimmt; die Kalibrierung erfolgte mit einer vollständig kristallisierten Probe des Silicalits.

Die Abbildungen 1 a und 1 b zeigen den Zusammenhang zwischen einem Beugungsspektrum und der Spezies, die die Beugung verursacht. Bei den massenabhängigen Aggregaten fraktaler Dimension wird die Beugungsintensität vor allem vom Strukturfaktor abhängen. Das Beugungsspektrum liefert also Informationen über die Korrelation zwischen den unterschiedlichen Primärbausteinen des Aggregats^[11] [Gl. (a)]. Dabei gilt

$$I(Q) \sim P(Q) S(Q) \sim S(Q) \sim Q^{-D_f} \quad (a)$$

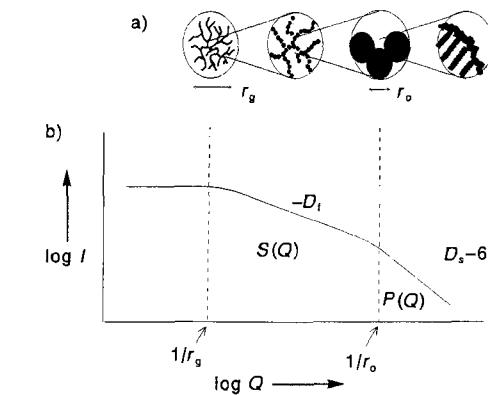


Abb. 1. a) Schematische Darstellung eines massenabhängigen Aggregats fraktaler Dimension und eines mit fraktaler Oberfläche sowie b) die entsprechende Auftragung von $\log I$ gegen $\log Q$ der Beugungsaufnahme bei kleinen Winkel: $S(Q)$ = Strukturfaktor, $P(Q)$ = Formfaktor, I = Streuintensität, Q = Streuvektor, D_f = massenabhängige fraktale Dimension, D_s = fraktale Dimension der Oberfläche, r_g = gemittelter Radius des Aggregats; r_o = gemittelter Radius des Primärpartikels.

$Q = 2\pi/\lambda \sin(2\theta)$, λ = Wellenlänge, 2θ = Beugungswinkel, $P(Q)$ = Formfaktor, $S(Q)$ = Strukturfaktor, D_f = massenabhängige fraktale Dimension.

Auf der Ebene der primären Baueinheiten wird das Beugungsmuster stark von dessen Formfaktor beeinflußt sein. Das Beugungsdiagramm liefert also Informationen über die Oberflächenstruktur dieser primären Baueinheiten^[12] [Gl. (b)], wobei

$$I(Q) \sim P(Q) \sim Q^{-(6-D_s)} \quad (b)$$

D_s der fraktalen Dimension der Oberfläche entspricht. Der Zahlenwert von D_s liegt zwischen 2 und 3. Für eine nicht fraktale, vollständig glatte Oberfläche gilt $D_s = 2$, und man erhält somit die bekannte Porod-Beziehung^[13] [Gl. (c)].

$$I(Q) \sim Q^{-4} \quad (c)$$

Je rauer die Oberfläche, desto größer ist der Wert von D_s . Nähern sich sowohl D_s als auch D_f dem Wert 3, herrscht in der Probe eine homogene Massen- und Hohlraumverteilung (Hohlräume sind möglicherweise gefüllt)^[14]. Der Parameter D_f (die fraktale Dimension) läßt sich aus den experimentellen Daten durch die Auftragung von $\log I(Q)$ gegen $\log Q$ bestimmen. Bei der massenabhängigen Streuung fraktaler Dimension entspricht die Steigung α der Beugungskurve dem Wert von $-D_f$, bei der oberflächenabhängigen Streuung fraktaler Dimension dem von $-(6-D_s)$.

Die hier untersuchte Reaktionsmischung, aus der sich Silicalit bildete, wurde aus Kieselsäurepulver (Baker, 10.2 Gew.-% Wasser), NaOH-Pastillen (Merck, > 99 Gew.-%) und Tetrapropylammonium(TPA)-hydroxid (Fluka, 20 Gew.-%) hergestellt (Molverhältnisse: $\text{SiO}_2/\text{TPA} = 4.1$, $\text{SiO}_2/\text{NaOH} = 11.5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 11$)^[15]. Die NaOH-Pastillen wurden unter leichtem Rühren zu der TPAOH-Lösung gegeben. Anschließend wurde zu dieser Lösung die Kieselsäure hinzugefügt, wobei so lange gerührt wurde, bis die Dispersion homogen war und ungefähr 10 min erhitzt worden war. Dabei entstand eine klare Ausgangsmischung für die eigentliche Synthese. Zum Ausgleich für das verdampfte Wasser wurde die entsprechende Menge Wasser zugesetzt. Diese Reaktionsmischung bleibt während der Umsetzung normalerweise klar bis zum Beginn der Kristallisation, die sich mit Standard-Röntgenbeugungsmethoden nachweisen läßt^[15]. Die Reaktionstemperatur betrug $120 \pm 5^\circ\text{C}$.

Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich im homogenen System, ähnlich wie im heterogenen System, vor der eigentlichen Kristallisation Clusteraggregate bilden^[2, 6]. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die SAXS-Kurven bzw. die dazu korrespondierenden, schematisch dargestellten Aggregatstrukturen. Aus den Abbildungen 2a und 3b lässt sich erkennen, daß die Morphologie ($D_f = 2.2$) nach einer Reaktionszeit von 5 min typisch für Aggregate ist, die während einer reaktionslimitierten Cluster-Cluster-Aggregation kondensieren^[16]. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit beruht auf der Wirkung der strukturbeeinflussenden TPA-Ionen^[17].

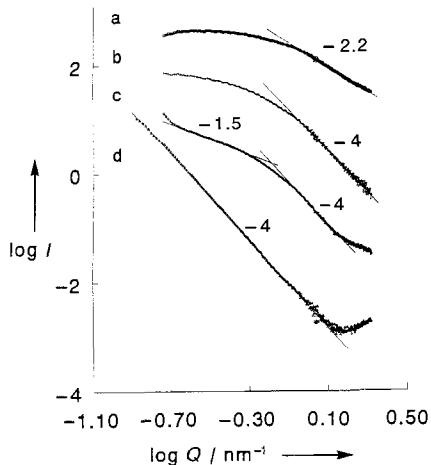


Abb. 2. Auftragung von $\log I$ gegen $\log Q$; Werte entnommen aus den Kleinwinkel-Röntgenbeugungsspektren der klaren Silicalit-Reaktionsmischung nach den Reaktionszeiten a) 5 min, b) 35 min, c) 75 min und d) 105 min.

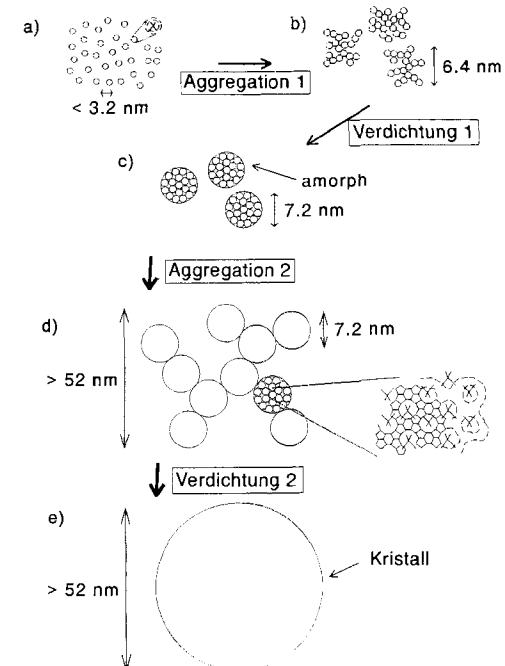


Abb. 3. Mechanismus der Abfolge mikrostrukturelle Zufallsanordnung → Ordnung → Kristallisation. a) Silicalit/TPA-Cluster in Lösung; b) Primäraggregate fraktaler Dimension aus den Silicalit/TPA-Clustern (6.4 nm, Abb. 2a); c) Verdichtung dieser Primäraggregate mit fraktaler Dimension (Abb. 2b), d) Zusammenlageung der verdichteten Aggregate in zunächst Sekundärpartikel fraktaler Dimension und anschließende Kristallisation (Abb. 2c); e) Verdichtung der Sekundäraggregate und Kristallwachstum.

Die unter diesen Bedingungen gebildeten Aggregate haben einen Durchmesser d von ca. 6.4 nm ($d = 2r_g$). Diese Aggregate bestehen aus Primärpartikeln mit einem Radius kleiner 1.6 nm (der obere Grenze der Q -Werte, die mit der SAXS-Methode noch erfaßt werden kann). Diese Primärpartikel könnten hydratisierte Tetrapropylammonium-Silikat-Cluster sein. Burkett und Davis verfügen über Hinweise, daß bei der Synthese von ZSM-5 vorgeordnete organisch-anorganische Strukturen auftreten^[18]. Zwischen den TPA-Protonen und den Si-Atomen treten in der Zeolithvorstufe vor der Bildung der für die ZSM-5-Struktur typischen Fernordnung intermolekulare Nahordnungskräfte auf^[18]. Andere Autoren beobachteten in wäßrigen Siliciumdioxidlösungen spezielle Silicat-Anionen, die möglicherweise Bausteine für Zeolithe oder für Zeolithvorstufen sein könnten^[19, 20].

Die beobachteten Siliciumdioxid/TPA-Cluster beginnen nach einiger Zeit, sich zunächst zu massenabhängigen Aggregaten fraktaler Dimension zu verdichten (Abb. 2b, 3c) und anschließend zu oberflächenabhängigen Aggregaten fraktaler Dimension (Abb. 4). Läßt man die Reaktionsmischung 35 min bei 120 °C reagieren, gilt bei der Auftragung von $\log I(Q)$ gegen $\log Q$ die Porod-Beziehung ($\alpha = -4$), was auf eine homogen dichte SiO_2 /TPA-Struktur mit einer glatten Oberfläche ($D_s = 2$) hindeutet. Während der Reaktion vergrößern sich die Struktureinheiten kaum; der Durchmesser der Partikel wächst auf 7.2 nm. Die Partikel schrumpfen also während der Verdichtung nicht, was darauf hin deutet, daß sich an den im Verdichten befindlichen Partikeln aus der Lösung oder aus anderen Siliciumdioxid-Aggregaten weitere Primärpartikel (mit Silicat-Anionen umgebenes TPA) anlagern. Die Größe der verdichteten SiO_2 /TPA-Partikel entspricht ungefähr 20 Silicalitelementarzellen. Nach diesem Verdichtungsschritt lagern sich die nun ca. 7.2 nm großen Partikel in neue Aggregate, die Sekundäraggregate fraktaler Dimension (Abb. 2c, 3d), zusammen. Gleichzeitig können mit der WAXS-Methode erste kristalline Strukturen nachgewiesen werden.

Abbildung 4 zeigt die Kurvenverläufe von α in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t für große Werte von Q (kleine Partikel), für kleine Werte von Q (große Partikel) und für den aus den

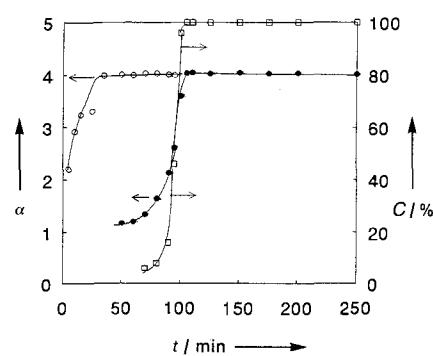


Abb. 4. Auftragung der Kristallinität C (aus WAXS-Messungen) und der Mikrostruktur (aus SAXS-Messungen) gegen die Zeit t . Die aus den SAXS-Messungen erhaltenen Steigungen α der Streukurven für große Werte von Q (kleiner Radius) (○) und für kleine Werte von Q (großer Radius) (●) sind jeweils für sich aufgetragen, um den Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Kristallisation (□) zu verdeutlichen.

WAXS-Aufnahmen ermittelten Kristallisationsgrad. Die zugehörigen WAXS-Kurven zeigt Abbildung 5. Die Auftragungen zeigen, daß die Kristallisation mit der Bildung der größeren Sekundärpartikel aus den 7.2 nm großen SiO_2 /TPA-Partikeln

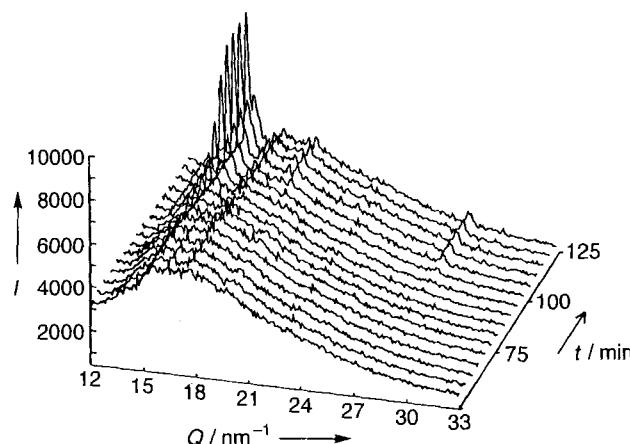


Abb. 5. WAXS-Spektren der klaren Reaktionsmischung für den Silicalit. Sie zeigen den Vorgang der Kristallisation bei Reaktionszeiten zwischen 50 und 125 min. I = Intensität, Q = Streuvektor, t = Zeit.

beginnt. Die Zeolithpartikel wachsen durch Umwandlung der 7.2 nm großen SiO_2/TPA -Partikel, die die neue, sekundäre Fraktalstruktur bilden (Abb. 2c). Die Kristallisation verläuft wiederum über ein Aggregat mit fraktaler Oberfläche (Abb. 4) und endet mit der Bildung einer vollkommen glatten Struktur, die energetisch günstiger ist (Abb. 2d und 3e). Die Partikel-durchmesser überschreiten schnell die maximale, mit der SAXS-Methode noch messbare Größe (untere Q -Grenze) von $d > 52 \text{ nm}$.

Das Kristallwachstum beginnt damit, daß sich die verdichtenen Primäraggregate zu kinetisch determinierten Sekundäraggregaten zusammenlagern, die sich, entsprechend einem Wachstum durch die Zusammenlagerung von bereits im Wachstum befindlichen Keimen, anschließend zu energetisch günstigeren, dichten und glatten Partikeln verdichten. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Twomey et al. überein, die mit Lichtbeugungsexperimenten die Größenverteilungen von Kristallen bestimmten und aus den Ergebnissen ableiteten, daß die Keimbildung ein kontinuierlicher Prozeß ist und das Wachstum über die Agglomeration von Kristallkeimen erfolgt^[21].

Interessant an unseren Ergebnissen ist, daß sich auch im homogenen System vor der eigentlichen Kristallisation Vorläuferaggregate bilden, d. h. auch bei einer klaren Silicaltlösung geht der Kristallisation des Zeoliths ein Transformations- oder ein Umorganisationsmechanismus im Gel voraus. Dieses Verhalten widerspricht der direkten homogenen Kristallisation.

Bei einem aus einer gelatinartigen Reaktionsmischung synthetisierten Silicalit^[22] hatte man erwartet, daß der Kristallisation eine Geltransformation vorausgehen sollte. In den Experimenten ließ sich keine massenabhängige Fraktalität nachweisen. Eine andere SiO_2 -Quelle, Aerosil 380, führt zu äußerst kompakten, amorphen Vorläuferpartikeln mit fraktaler Oberfläche und mit einer Anfangsgröße von 14 nm. Die Kristallisation beginnt erst nachdem sich die amorphen Partikel mit fraktaler Oberfläche geglättet haben ($D_s = 2$). Ein analoges Verhalten wurde in den hier vorgestellten Untersuchungen festgestellt. Die massenabhängigen Aggregate fraktaler Dimension müssen sich vor Beginn der eigentlichen Kristallisation in glatte, homogen dichte Strukturen umwandeln. Aus diesem Verhalten läßt sich schließen, daß sowohl die homogene als auch die heterogene Kristallisation vor der Keimbildung und der Kristallisation auf eine intermediär auftretende Gelphase angewiesen sind.

In der Gelphase verlaufen Keimbildung und Kristallisation langsamer als in der homogenen Phase, denn das gebildete Gel muß, bevor die neue Phase, in der die eigentliche Kristallisation

ablaufen kann, aufgelöst werden. Dieser Auflösungsschritt ist in der homogenen Phase nicht nötig. In der homogenen Phase sind offensichtlich der Massentransport und die nachfolgende Bildung der Primär- und Sekundärcluster die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte. Eine sofortige Kristallisation läßt sich möglicherweise erreichen, wenn die Vorstufen so hergestellt werden, daß gleich die gewünschte Gelphase erhalten wird.

Eingegangen am 30. Juni 1994 [Z 7084]

Stichworte: Kristallisation · Siliciumverbindungen · Strukturaufklärung · Zeolithe

- [1] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.
- [2] Z. Gabelica, J. B. Nagy, G. Debras, E. G. Derouane, *Proc. Int. Zeolite Conf. 6th 1983*, **1984**, 914.
- [3] W. H. Dokter, T. P. M. Beelen, H. F. van Garderen, C. P. J. Rummens, R. A. van Santen, J. D. F. Ramsay, *Coll. Surf. A* **1994**, *85*, 89.
- [4] W. Xu, J. Li, W. Li, H. Zhang, B. Liang, *Zeolites* **1989**, *9*, 468.
- [5] L. E. Iton, F. Trouw, T. O. Brun, J. E. Epperson, J. W. White, S. J. Henderson, *Langmuir* **1992**, *8*, 1045.
- [6] W. H. Dokter, T. P. M. Beelen, H. F. van Garderen, R. A. van Santen, W. Bras, G. E. Derbyshire, G. R. Mant, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, im Druck.
- [7] W. Bras, G. E. Derbyshire, A. J. Ryan, G. R. Mant, A. Felton, R. A. Lewis, C. J. Hall, G. N. Greaves, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1993**, *326*, 587.
- [8] R. A. Lewis, N. S. Fore, W. Helsby, C. Hall, A. Jones, B. Parker, I. Sumner, J. S. Worgan, C. Buditz-Jorgensen, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63* (1), 642.
- [9] M. Evin, P. Deniard, A. Jouanneaux, R. Brec, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 563.
- [10] C. G. Vonk, *J. Appl. Crystallogr.* **1973**, *6*, 81.
- [11] J. E. Martin, A. J. Hurd, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 61.
- [12] H. D. Bale, P. W. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *53*, 596.
- [13] G. Porod, *Kolloid Z.* **1951**, *124*, 83.
- [14] D. W. Schaeffer, A. J. Hurd, *Aerosol Sci. Technol.* **1990**, *12*, 876.
- [15] J. Verdun (PCT). **1992**, EP-A02386.
- [16] R. Jullien, M. Kolb, *J. Phys. A* **1984**, *17*, L639.
- [17] E. M. Flanigan in *Introduction to zeolite science and practice* (Hrsg.: H. Van Bekkum, E. M. Flanigan, J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 13.
- [18] S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, im Druck.
- [19] P. W. J. G. Wijnen, T. P. M. Beelen, J. W. de Haan, L. J. M. van de Ven, R. A. van Santen, *Colloids Surf.* **1990**, *45*, 255.
- [20] D. Hoebbel, A. Varga, B. Fahlke, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *521*, 61.
- [21] T. A. M. Twomey, M. Mackay, H. P. C. E. Kuipers, R. W. Thompson, *Zeolites* **1994**, *14*, 162.

Ein neuer Zinkosilikat-Zeolith mit Neuner-Ring-Kanälen**

Carsten Röhrig und Hermann Gies*

Zeolithe haben in den vergangenen Jahren zunehmend Verwendung als Katalysatoren, Molekularsiebe, Adsorbentien oder Ionenaustauscher gefunden^[1]. Die nützlichen Eigenschaften dieser anorganischen Wirt-Gast-Verbindungen beruhen vor allem auf der Struktur des Tetraedergerüsts des Wirts mit der allgemeinen Zusammensetzung TO_4 und der möglichen Variation der T-Atome ($\text{T} = \text{Si, Al, P, B, Ga, As, Sb, Zn}$ etc.). Die Gäste füllen den Porenraum des Tetraedergerüsts und entsprechen im Falle geladener Gerüste, den zur Elektroneutralität notwendigen (hydratisierten) Kationen organischer oder anorganischer Natur.

[*] Prof. Dr. H. Gies, Dipl.-Min. C. Röhrig
Institut für Mineralogie der Universität
Postfach 10 21 48, D-44801 Bochum
Telefax: Int. + 234/7094-179

[**] Wir danken Dr. I. Dierdorf für die Messung der ^{29}Si -NMR-Spektren.