

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  $\text{SiO}_2/\text{TPA}$ -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 Partikeldurchmesser 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 Primärraggrate zu kinetisch determinierten Sekundärraggraten 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<sup>[21]</sup>.

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<sup>[22]</sup> hatte man erwartet, daß der Kristallisation eine Geltransformation vorausgehen sollte. In den Experimenten ließ sich keine massenabhängige Fraktalität nachweisen. Eine andere  $\text{SiO}_2$ -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. Evain, 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 Röhrlig und Hermann Gies\*

Zeolithe haben in den vergangenen Jahren zunehmend Verwendung als Katalysatoren, Molekularsiebe, Adsorbentien oder Ionenaustauscher gefunden<sup>[1]</sup>. Die nützlichen Eigenschaften dieser anorganischen Wirt-Gast-Verbindungen beruhen vor allem auf der Struktur des Tetraedergerüsts des Wirts mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{TO}_4$  und der möglichen Variation der T-Atome ( $T = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}, \text{B}, \text{Ga}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Zn}$  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. Röhrlig  
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  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren.

Ein Ziel der präparativen Zeolithforschung ist die Suche nach Wirtstrukturen geringer Tetraederdichte, d. h. einer möglichst kleinen Anzahl von Tetraederbaueinheiten  $[TO_4]$  pro  $1000 \text{ \AA}^3$ . Die Materialien sollten sowohl katalytisch aktive Zentren enthalten als auch Poresysteme definierter Geometrie aufweisen. In diesem Zusammenhang weisen Brunner und Meier bei der topologischen Auswertung bekannter Zeolithstrukturen darauf hin, daß es zwischen der kleinsten Ringgröße in einer Zeolithstruktur und der geringen Tetraederdichte einen linearen Zusammenhang gibt<sup>[2]</sup>.

Unter den Zeolithmineralen nimmt das Berylliosilicat Lovdorit eine Sonderstellung ein, da in der Struktur als charakteristisches Merkmal die Spiro-5-Baueinheit auftritt, die aus in Tetraedergerüsten äußerst selten vorkommenden Dreier-Ringen aufgebaut ist<sup>[3]</sup>. Wegen der hohen Toxizität von Beryllium und wegen der Verwandtschaft von Berylliosilicaten mit Zinkosilicaten<sup>[4-6]</sup> untersuchten wir die Möglichkeit, strukturverwandte Zinkosilicate niedriger Tetraederdichte zu synthetisieren. Deren Heteroatom Zink spielt darüber hinaus in der katalytischen Aromatisierung von Olefinen eine interessante Rolle.

Für die Synthese wurde 1 mol  $\text{Si(OCH}_3)_4$  in einer wäßrigen Lösung aus 44 mol  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.08 mol Tetraethylammoniumhydroxid (TEAOH), 0.0–0.88 mol NaOH, 0.0–0.88 mol KOH und 0.0–0.1 mol ZnO, zum Teil ungelöst, hydrolysiert, in einen mit Teflon ausgekleideten Stahlautoklaven gefüllt und 12–14 Tage auf 160–220 °C erhitzt. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, dem Konzentrationsverhältnis der Alkalimetall-Kationen und dem Anteil an ZnO fielen mehrere zeolithartige Zinkosilicatphasen hoher Kristallinität aus. Dazu gehörten der schon bekannte VPI-7<sup>[4-7]</sup> und eine neue Phase mit dem Laborcode RUB-17, die beide tetragonal-prismatische Morphologie haben. Die Kristalle waren meistens zu Konglomeraten verwachsen, so daß die Strukturanalyse und die Strukturverfeinerungen mit Röntgenpulverdaten durchgeführt werden mußten.

Neben den eindeutig identifizierbaren Zinkosilicaten VPI-7 und RUB-17 kristallisierten weitere zeolithartige Zinkosilicate, deren Röntgenpulver-Diffraktogramme und  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren einerseits denen von VPI-7 und RUB-17 ähneln, andererseits sich dennoch signifikant unterscheiden.

Die Strukturverfeinerung von VPI-7<sup>[7]</sup> ergab die orthorhomische Raumgruppe  $Fdd2$  mit  $a = 39.88(1)$ ,  $b = 10.326(1)$  und  $c = 10.219(1) \text{ \AA}$  sowie eine idealisierte Zusammensetzung von  $\text{Na}_{32}(\text{Si}_{56}\text{Zn}_{16}\text{O}_{144}) \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ .

Um die bisher unbekannte Struktur von RUB-17 zu bestimmen, wurde die Indizierung an einem hochaufgelösten Röntgenpulver-Diffraktogramm durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Auslöschungsgesetze ergaben sich für die gefundene, monokline Gittermetrik ( $a = 7.238(1)$ ,  $b = 40.56(1)$ ,  $c = 7.308(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.8(1)^\circ$ ) die möglichen Raumgruppen  $C2$ ,  $Cm$  und  $C2/m$ . Die Gittermetrik von RUB-17 ist der von VPI-7 sehr ähnlich, da die Flächendiagonale einer rechtwinkligen  $7 \times 7 \text{-\AA}^2$ -Fläche den Kanten einer  $10 \times 10 \text{-\AA}^2$ -Fläche entsprechen, d. h.  $a_{\text{RUB-17}} \cdot \sqrt{2} \approx c_{\text{RUB-17}} \cdot \sqrt{2} \approx b_{\text{VPI-7}} \approx c_{\text{VPI-7}}$ . Außerdem gilt, daß  $b_{\text{RUB-17}} \approx a_{\text{VPI-7}}$  und  $\beta_{\text{RUB-17}} \approx 90^\circ$ . Weiterhin zeigt der Vergleich der  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren von VPI-7 und RUB-17, daß auch in RUB-17 ein ungewöhnlich tieffeldverschobenes Resonanzsignal für ein Gerüstsiliciumatom auftritt, das nur einem Si-Atom im Verknüpfungszentrum einer Spiroverbindung zugeordnet werden kann (Abb. 1). Somit kann man davon ausgehen, daß in den Strukturen von RUB-17 und VPI-7 ähnliche Baueinheiten vorliegen. Durch Strukturmodellierungs-Versuche mit den Baueinheiten von VPI-7 wurde ein Modell für die Gerüststruktur von RUB-17 aufgestellt. Eine kristallchemisch sinnvolle Verteilung der tetraedrisch koordinierten Si- und Zn-Atome – ent-

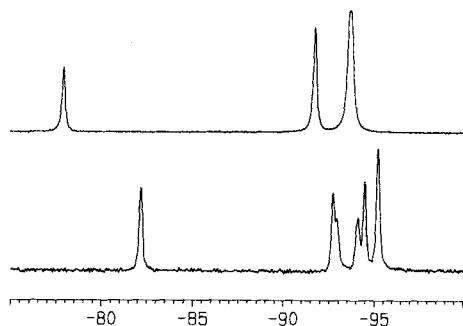


Abb. 1.  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren von VPI-7 (oben) und RUB-17 (unten). Auf der Achse sind die  $\delta$ -Werte aufgetragen.

sprechend der chemischen Analyse und der NMR-Messungen – war nur in der Raumgruppe  $Cm$  möglich.

Für die Strukturverfeinerung mit der Rietveld-Methode wurde ein optimiertes DLS-Modell eines hypothetischen  $[\text{SiO}_2]$ -Gerüstes verwendet (DLS = Distance Least Square)<sup>[8]</sup>. Mit dem Rietveld-Programm XRS-82<sup>[9]</sup> wurden die Lagen der Zn-Atome im Tetraedergerüst aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Dies führte zur Berechnung eines verbesserten DLS-Modells des  $[(\text{Zn},\text{Si})\text{O}_2]$ -Tetraedergerüsts, in dem die Zn-O-Bindungslängen ( $1.95 \text{ \AA}$ ) berücksichtigt wurden. Die weitere Verfeinerung (Abb. 2) legte die Positionen der Nichtgerüstbestandteile (Na, K,  $\text{H}_2\text{O}$ ) fest und bestimmte die Zusammensetzung der Elementarzelle zu  $\text{K}_4\text{Na}_{12}[\text{Si}_{28}\text{Zn}_8\text{O}_{72}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ <sup>[10]</sup>.

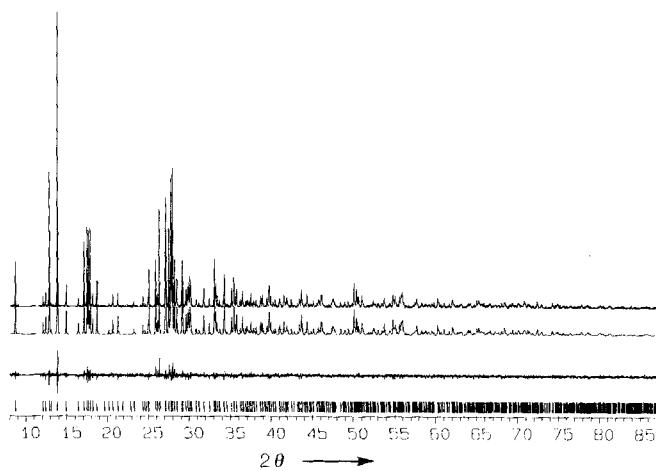
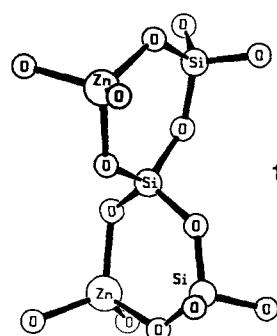


Abb. 2. Beobachtete (oben), berechnete (Mitte) und Differenzkurve (unten) des Röntgenbeugungs-Diffraktogramms von RUB-17. Vertikale Striche weisen auf  $2\theta$ -Positionen symmetrieerlaubter Reflexe hin.

Die Gerüststruktur von RUB-17 gehört zu den dreidimensionalen vierfach verknüpften Netzen. Vernachläßigt man alle O-Atome, so kann die Topologie aus zweidimensionalen  $4.8^2$ -Netzen (Abb. 3) aufgebaut werden. Zwei dieser  $4.8^2$ -Netze sind über zusätzliche Si-Atome miteinander verknüpft und bilden schichtartige Baueinheiten (layer like building units (LLBU); Abb. 4). Durch diese Art der Verknüpfung entstehen die Spiro-5-Baueinheiten 1; die



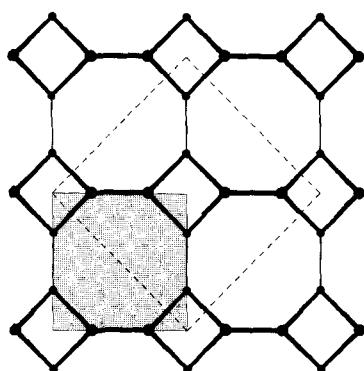


Abb. 3. 4.8<sup>2</sup>-Schicht: Knotenpunkte: Tetraederzentren, Bindung: T-O-T-Bindung; gestrichelte Linien: 10 × 10-Å<sup>2</sup>-Fläche (VPI-7), gerasterte Fläche: 7 × 7-Å<sup>2</sup>-Fläche (RUB-17).

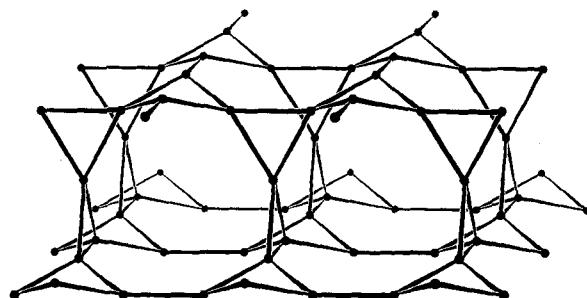


Abb. 4. Schichtartige Baueinheit (LLBU): Knotenpunkte: Tetraederzentren, Bindung: T-O-T-Bindung.

Gesamtstruktur ergibt sich aus der Stapelung der LLBUs. Bei VPI-7 sind die LLBUs ausschließlich über Fünfer-Ringe miteinander verknüpft (Abb. 5 links), bei RUB-17 alternierend über Vierer/Sechs-Ringe und Fünfer-Ringe (Abb. 5 rechts). Die

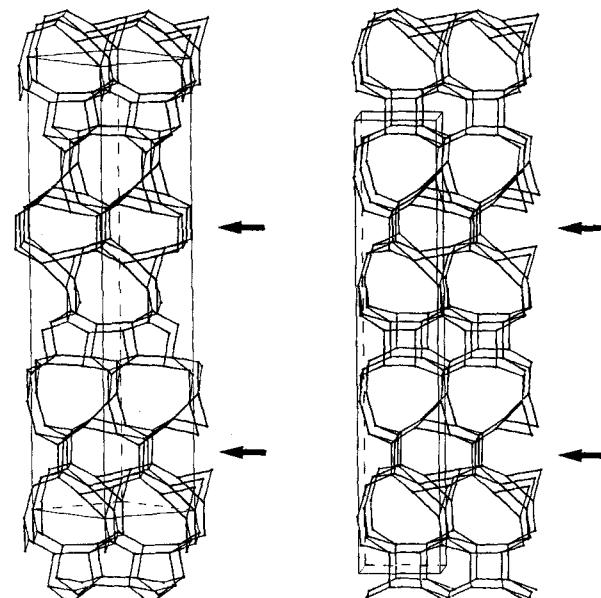


Abb. 5. Tetraedergerüststruktur der Elementarzellen von VPI-7 (links) und RUB-17 (rechts). Die Pfeile markieren Fünfer-Ringe, die senkrecht zur Zeichenebene liegen.

Nichtgerüstbestandteile Na, K und H<sub>2</sub>O bilden ebenfalls ein dreidimensionales Netzwerk, das mit dem [(Zn,Si)O<sub>2</sub>]-Tetraedergerüst über Na-O-, K-O- und H<sub>2</sub>O-O-Bindungen verknüpft ist.

Das Netzwerk aus Alkalimetall-Kationen und Wassermolekülen spielt eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung von RUB-17 und VPI-7, da eine thermische Behandlung schon bei relativ niedrigen Temperaturen zum Zusammenbruch dieser Strukturen führt. Durch Langzeittemperversuche (24 h) bei konstanter Temperatur zeigte sich, daß RUB-17 bis ca. 220 °C stabil ist, während VPI-7 bereits bei ca. 130 °C amorph wird. Es liegt daher nahe, daß die Stapelung der LLBUs ebenfalls einen Einfluß auf die thermische Stabilität dieser Strukturen hat, d. h. die Stapelung über Vierer/Sechs-Ringe und Fünfer-Ringe (RUB-17) stabiler ist als die Stapelung über ausschließlich Fünfer-Ringe (VPI-7). Demnach müßte eine Struktur, deren LLBUs wie im Lovdarit nur über Vierer/Sechs-Ringe miteinander verknüpft sind thermisch noch stabiler sein als RUB-17. Durch die Synthese eines Zinkosilicates mit oben genannter Struktur könnte daher ein Material mit hohem Nutzwert im Bereich der technischen katalytischen Anwendung erhalten werden.

Aus den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren ist zu vermuten, daß es sich bei den bisher strukturell noch nicht identifizierbaren Zinkosilicaten um weitere Glieder dieser polytypen Reihe handelt, deren Stapelfolge noch nicht bestimmt werden konnte.

#### Experimentelles

Die chemische Analyse des Si:Zn:Na:K-Verhältnisses an einem ICP-Spektrometer (Philips PU 7000) erbrachte ein Verhältnis von 3.5:1:1.3:0.6. Der H<sub>2</sub>O-Gehalt wurde nach der Karl-Fischer-Titration und TGA-Analysen (Linseis) ermittelt und lag bei 10.6 Gew.-%. Die Morphologie der Syntheseprodukte wurde mit einem Raster-Elektronenmikroskop bestimmt (Cambridge Stereoscan 250 M3). Die Dichte des synthetisierten Materials wurde nach der Schwemmethode gemessen, wobei Essigsäurebutylester und Bromoform als Schwebeflüssigkeit eingesetzt worden sind ( $\rho = 2.47 \text{ g cm}^{-3}$ ). NMR-Experimente wurden an einem Bruker-ASX-400-Gerät bei 79.495 MHz (für Si) durchgeführt.

Eingegangen am 2. Juli 1994 [Z 7092]

**Stichworte:** Siliciumverbindungen · Strukturaufklärung · Zeolithe · Zinkverbindungen

- [1] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *8*, 149.
- [2] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, *337*, 146.
- [3] S. Merlini, *Eur. J. Mineral.* **1990**, *2*, 809.
- [4] M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1175.
- [5] M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, *223*, 245.
- [6] M. J. Annen, M. E. Davis in *Molecular Sieves* (Hrsg.: M. L. Occelli, H. Robson), von Nostrand Reinhold, **1992**, S. 349.
- [7] C. Röhrig, H. Gies, B. Marler, *Zeolites* **1994**, *14*, 498.
- [8] C. Baerlocher, A. Hepp, W. M. Meier, Distance Least Square Refinement Program DLS-76, Institut für Kristallographie & Petrographie, ETH, CH-8092, **1977**.
- [9] C. Baerlocher, X-ray Rietveld System XRS-82, Institut für Kristallographie & Petrographie, ETH, CH-8092, **1991**.
- [10] Röntgenstrukturverfeinerung von RUB-17 ( $K_2Na_{12}(Si_{28}Zn_2O_{72}) \cdot 18H_2O$ ):  $Cm$ ,  $a = 7.238(1)$ ,  $b = 40.56(1)$ ,  $c = 7.308(1)$  Å,  $\beta = 91.8(1)$ °,  $Z = 1$ , Siemens-D5000-Pulverdiffraktometer mit Ge(111)-monochromatisierter  $Cu_K\alpha_1$ -Strahlung in Debye-Scherrer-Geometrie, 0.3 mm Glaskapillare, Raumtemperatur, Meßbereich:  $8 \leq 2\theta \leq 87$ °, Meßpunkte: 7516, Anzahl beobachteter Reflexe: 803, Anzahl der verfeinerten Strukturparameter: 107, isotrope Temperaturparameter aus bekannten Zinkosilicaten übernommen und nicht verfeinert, Anzahl der Profilparameter: 4, Anzahl der geometrischen Einschränkungen: 109, Rietveld-Programm XRS-82,  $R_e = 0.238$ ,  $R_{wp} = 0.164$ ,  $R_i = 0.090$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58472 angefordert werden.