

THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ALUMINIUMFREIEN SCHICHTSILIKATEN

W. Schwieger¹, P. Grabner¹, H. Utschick¹, U. Brenn¹ und W. Kunze²

¹Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie, Schloßberg 2, D-06108 Halle

²Bodenseewerk Perkin Elmer GmbH, Alte Nußdorfer Straße 11-13, D-88662 Überlingen, Deutschland

Professor Hans-Joachim Seifert zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract

Aluminium-free layered silicate hydrates (metal silicate hydrates – M-SH) are an interesting supplement to the well-known zeolite-like porous materials, due to their large number of catalytic, adsorptive and ion-exchange properties. By means of a combination of X-ray diffraction investigations and several thermo-analytic methods (TG, DSC, TMA) it could be shown that the properties of magadiite will be influenced by the cations located in the interlayer and the morphology of the as-synthesized magadiite products. In particular, hydration behaviour and phase transformation behaviour of the magadiite will be affected. Thus, H- and Ce-magadiite are stable up to temperatures of about 800°C, while the as-synthesized Na-forms will lose water irreversible already at about 200°C, will be dehydroxylated, and will be decomposed structurally at about 400°C.

Keywords: silicate hydrates, zeolite-like porous materials

Einleitung und Problemstellung

Aluminiumfreie Schichtsilikate vom Metallsilikathydrat-Typ (M-SH), wie z.B. Magadiit, Kenyit, sind eine interessante Ergänzung zu den zeolithischen Molekularsieben, die als Adsorbentien, Ionenaustauscher und Katalysatoren Eingang in die chemische Industrie gefunden haben. Sie besitzen ebenso wie die zeolithischen Molekularsiebe die Fähigkeit zur Adsorption und zum Ionenaustausch und verfügen, ähnlich den Tonmineralen, über Intercalations- und Quelleigenschaften [1-3]. Darüber hinaus sind sie in sauren Medien strukturstabil [4, 5]. Metallsilikathydrate wurden erstmals von Eugster [6] in den Sedimenten des Sees Magadi in Kenia entdeckt und beschrieben. Derzeit sind 5 natürlich vorkommende Natriumsilikathydrate bekannt (vgl. Tabelle 1).

Synthetisch sind die Silikate des M-SH-Typs durch hydrothermale Kristallisationsreaktionen in wäßrig-alkalischen SiO₂-haltigen Reaktionsmischungen

Tabelle 1 Metallsilikathydrat-Mineralen – Fundorte und Zusammensetzungen

Mineral	idealisierte Zusammensetzung	Fundort
Kanemit	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Tschad (Tschad) [7]
Makatit	$\text{NaSi}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Magadi (Kenia) [8]
Magadiit	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Magadi (Kenia); Trinity Country Ca. [6] Tschad (Tschad) [7]
Kenyait	$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Magadi (Kenia) [6]

zugänglich [3, 9–11]. Einschließlich der natürlich vorkommenden Silikate sind bisher etwa 15 verschiedene Natriumsilikathydrate bekannt. Sie unterscheiden sich durch das $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis und den Aufbau ihrer Silikatschicht [3, 10–12].

Die Silikate bestehen aus Wechsellagerungen von Silikatschichten (Bulk-schichten), die formal durch Kondensation einzelner SiO_4 -Tetraeder entstehen, und Zwischenschichten, die die Kationen und das Zwischenschichtwasser enthalten. Die Struktur dieser Schichtsilikate ist nicht aufgeklärt. Auf Basis von NMR- und Pulverdiffraktionsuntersuchungen sowie den bekannten chemischen Zusammensetzungen wurden Modellvorstellungen für den Aufbau der "Bulk"-Schichten entwickelt, die insbesondere das chemische Reaktionsverhalten dieser Materialien hinreichend erklären können [12–15]. Abbildung 1 zeigt schematisch den Aufbau eines Schichtsilikates vom Metallsilikathydrattyp (a), die Modellvorstellung für eine Magadiit-Bulkschicht (b) und das typische Röntgendiffraktogramm des Magadiits (c) [12, 16].

Derzeit wird ein synthetischer Kanemit, ein Einschichtsilikat, als Waschmittelbuilder eingesetzt. Dabei wird die überragende Fähigkeit dieses Metallsilikathydrats zum Ionenaustausch genutzt [17, 18]. Berichtet wird auch über klassische Einsatzmöglichkeiten als Adsorptionsmittel, Katalysator bzw. Katalysatorträger; aber auch über unkonventionelle Anwendungen, wie z.B. als Verstärkermaterialien für Dentalrestaurationscomposite [2, 3, 19, 20]. Die technischen Anwendungen setzen jedoch detaillierte Kenntnisse über die Stabilität, das Phasenumwandlungsverhalten und insbesondere das Hydratations- und Dehydratationsverhalten der Silikate voraus.

In dieser Arbeit berichten wir über thermoanalytische Untersuchungen am M-SH Magadiit, dem bekanntesten Vertreter der Gruppe der M-SH. Insbesondere war von Interesse, wie unterschiedliche, durch Ionenaustausch aus dem Na-Magadiit herstellbare Ionenformen (H^- , Ce^- , CP^-), das thermische Verhalten des Magadiits beeinflussen.

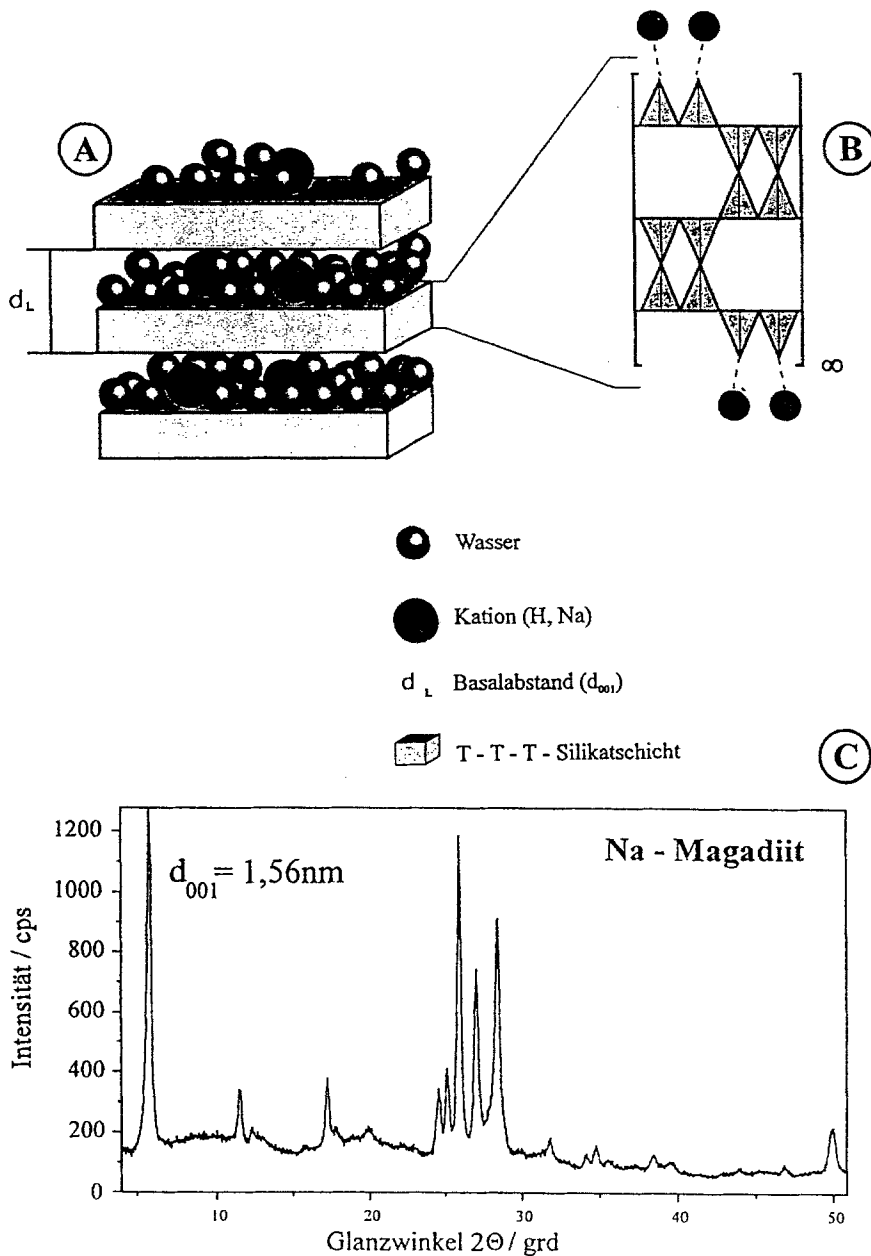
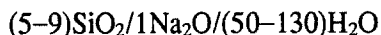


Abb. 1 Schematischer Aufbau des Metallsilikathydrates Magadiit
 (a) Schichtstruktur schematisch; (b) Modellvorstellung für die Magadiit-Bulk-
 schicht; (c) typisches Röntgendiffraktogramm des Magadiits (as-synthesized)

Experimentelles

Synthesen

Magadiit wurde durch hydrothermale Kristallisation hergestellt. Die Kristallisation erfolgte bei 423 K. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung, ausgedrückt in molaren Verhältnissen der Oxide, wurde in folgenden Bereichen variiert:



Als Reaktionskomponenten wurden ein Natriumhydroxid-stabilisiertes Kieselöl (30% SiO₂) und Natriumhydroxidlösungen sowie entionisiertes Wasser eingesetzt. Zur Herstellung der Reaktionsmischung wurde unter starkem Rühren Natriumhydroxidlösung zu einem verdünnten Kieselöl langsam zugegeben und 15 min zur Homogenisierung nachgerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Kleinautoklaven (50 cm³) aufgeteilt und verschiedene Zeiten den Kristallisationsbedingungen ausgesetzt.

Ionenaustausch

Der Ionenaustausch des Natriums im Na-Magadiit gegen H⁺, Ce³⁺ und CP⁺ (Cetylpyridiniumchlorid) wurde im Batchverfahren bei Raumtemperatur und einem Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis von 1 g Na-Magadiit pro 100 ml Austauschlösung (0.1 molare Lösungen) durchgeführt. Die Austauschzeit betrug jeweils 4 Stunden.

Physikalisch/chemische Analysen

Die Zusammensetzung der Pulverprodukte wurden nach einem sauren Aufschluß mittels Mikrowellentechnik mit ICP AES (Plasma 400) bestimmt. Die röntgenographischen Phasenanalysen der Pulverprodukte erfolgten auf Basis von Pulverdiffraktometeruntersuchungen, die mit URD 63 (Seifert FPT) im Winkelbereich (2 Θ , Cu-K α) von 2 bis 50 grad vorgenommen wurden. Die thermischen Analysen wurden mit Geräten der Firma Perkin-Elmer, dem TGA 7 (Einwaage ca. 10 mg, 10 K min⁻¹), dem DSC 7 (Einwaage ca. 5 mg, 10 K min⁻¹) und dem TMA 7 (2.5 K min⁻¹), durchgeführt.

Charakterisierung der verwendeten Silikate

Die Pulverdiffraktogramme der für die thermischen Analysen verwendeten Produkte faßt Abb. 2 zusammen. Die Natriumformen zeigen die typischen Linien und weisen die Produkte als fremdphasenfrei aus. Die veränderte Lage

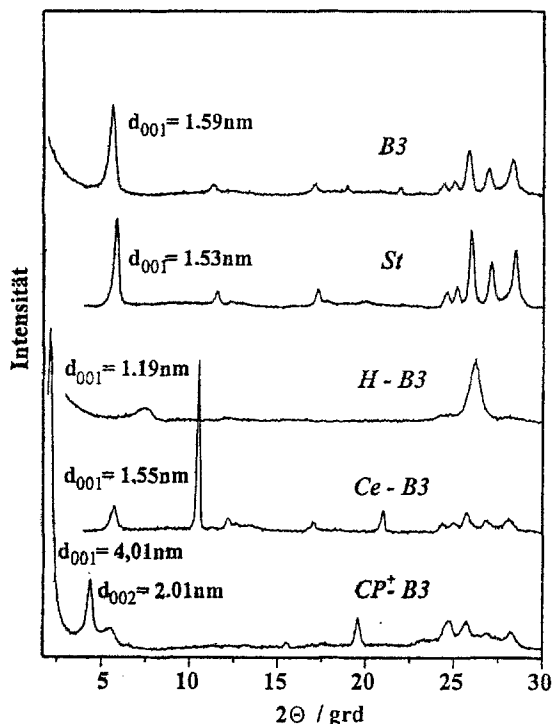


Abb. 2 Röntgenpulverdiagramme der untersuchten Ionenformen des Magadiits

des Basalreflexes (d_{001}) belegt den erfolgreichen Ionenaustausch und deutet schon auf den reduzierten Wassergehalt (Ce-, H-Form) sowie die Intercalation des langkettigen Tensides *n*-Cetylpyridiniumchlorid in die Zwischenschicht des Magadiits hin.

Die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Na-Schichtsilikate und deren ionenausgetauschte Formen faßt Tabelle 2 zusammen. Die Angaben sind stets auf 14 SiO_2 , der Größe einer Basiseinheit, bezogen. Angegeben sind darüber hinaus die im folgenden Text verwendeten Probenbezeichnungen. Die beiden Na-Magadiite (direkte Syntheseprodukte) weisen eine fast identische Zusammensetzung auf. Die Produktmorphologie erweist sich dagegen als deut-

Tabelle 2 Zusammensetzung der synthetisierten und ionenausgetauschten Formen des Magadiits

Ionenform	Abkürzung	Zusammensetzung
Na-Magadiit	B3	$1.1\text{Na}_2\text{O} \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 9.3\text{H}_2\text{O}$
Na-Magadiit	ST	$1.0\text{Na}_2\text{O} \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 8.7\text{H}_2\text{O}$
H-Magadiit	H-B3	$14\text{SiO}_2 \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$
Ce-Magadiit	Ce-B3	$0.33\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 6.0\text{H}_2\text{O}$
CP-Magadiit	CP-B3	$0.89\text{CP} \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$

lich verschieden (Abb. 3). Das bei einem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 5 hergestellte Produkt besteht aus vereinzelt Blättchen. Demgegenüber ist der bei einem höheren $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 9 hergestellte Magadiit aggregiert und besteht aus etwa $10\ \mu\text{m}$ großen, aus kleinen Blättchen gebildeten Sekundärpartikeln. Der Na_2O -Gehalt ist den in verschiedenen Arbeiten angegebenen analog. Entsprechend der chemischen Zusammensetzung ist der Ce-Ionenaustausch äquivalent, demgegenüber erreichte der Austausch mit *n*-Cetyl-pyridiniumchlorid nur etwa einen Beladungsgrad von 50%. Charakteristisch für alle ionenausgetauschten Proben ist ein gegenüber dem Na-Magadiit verringerter Wassergehalt.

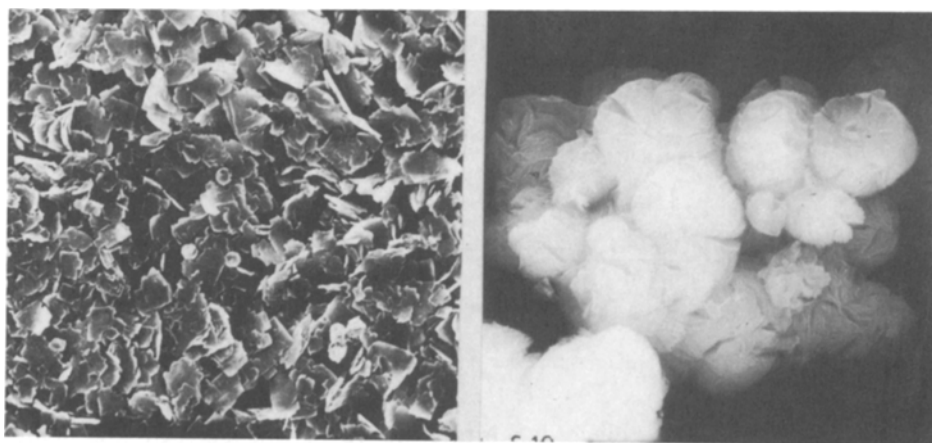


Abb. 3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der beiden unterschiedlich synthetisierten Na-Magadiitchargen ST und B3

Thermoanalytische Ergebnisse

Vergleich der Syntheseprodukte

Verschieden synthetisierte Na-Magadiite unterscheiden sich trotz veränderter Morphologie bezüglich der strukturspezifischen Messungen (TG, DSC) nicht (Abb. 4, 5). Sowohl die TG – als auch die DTG-Kurven zeigen nahezu identische Verläufe. Der Masseverlust ist auf eine Entwässerung zurückzuführen, die in drei Stufen bis 170°C abläuft und dabei einem Gesamtmasseverlust von etwa 12.7 Ma-% unterliegt. Bei fortschreitender Aufheizung verlieren beide Proben weitere 2.5 Ma-%, wobei lediglich bei etwa 300°C ein geringfügiger Effekt in den DTG-Kurven angezeigt wird.

Die DSC-Kurven bestätigen diese Mehrstufigkeit (Abb. 5). Die Kurven der beiden Na-Magadiite zeigen einen nahezu identischen Verlauf, wobei jedoch

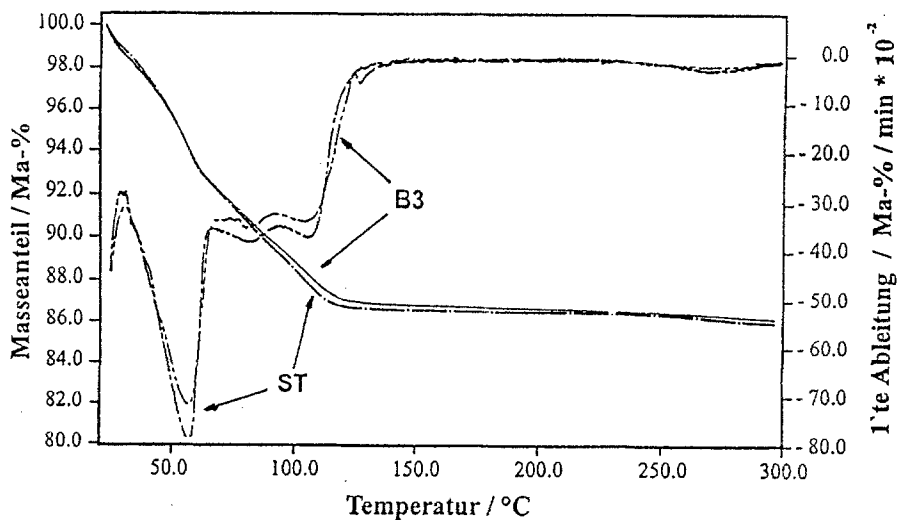


Abb. 4 Vergleich der TG- und DTG-Kurven für die Na-Magadiitchargen ST und B3

die Lagen der Maxima geringfügig verschoben sind. Diese Verschiebung könnte mit der unterschiedlichen Morphologie der beiden Proben erklärbar und damit diffusionsbedingt sein, oder, aber unwahrscheinlicher, auf die nur geringfügig differierenden Kationengehalte zurückzuführen sein. Auch durch eine Variation der Aufheizraten konnte bisher keine Separierung der drei aufeinanderfolgenden Stufen erreicht werden. Die Gesamtwärmemenge, die zur

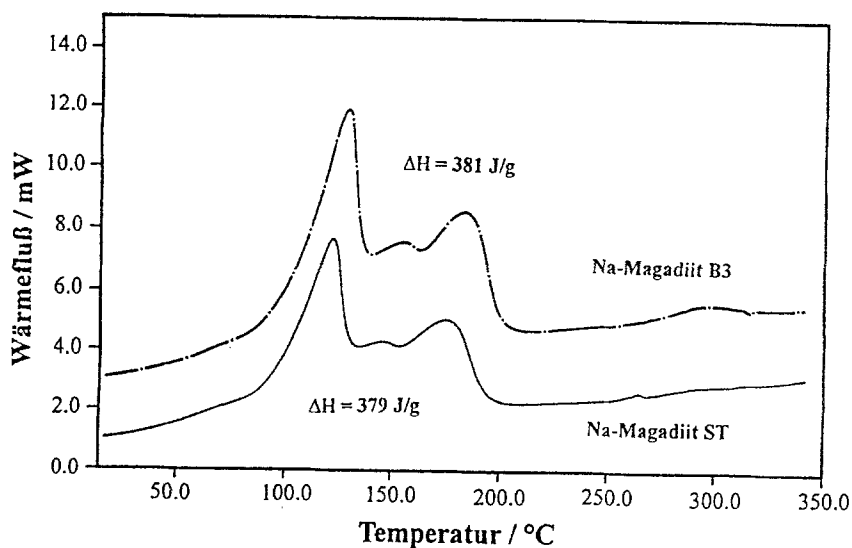


Abb. 5 DSC-Kurven der Na-Magadiitchargen ST und B3

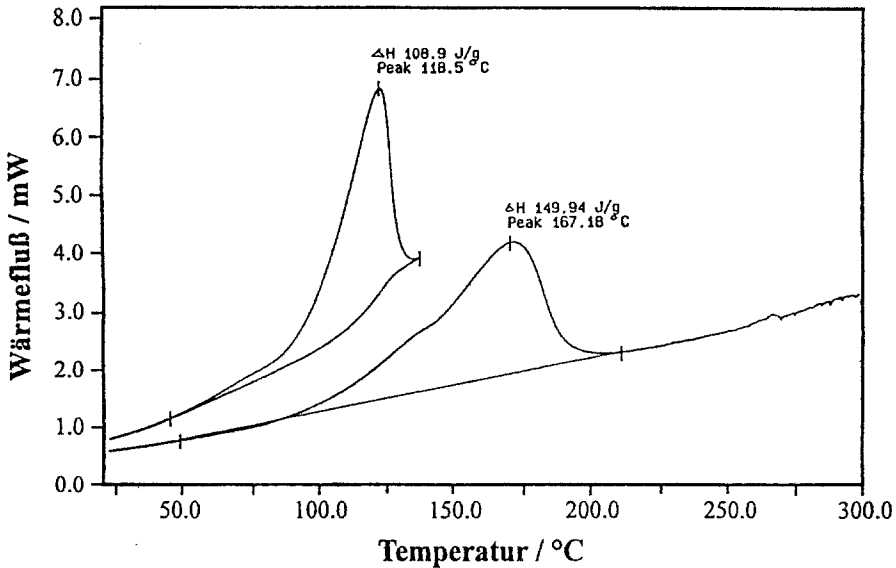


Abb. 6 DSC-Kurve des Na-Magadiits B3, mit Temperaturstopp bei 130°C während der Aufheizphase und Zwischenabkühlung auf Raumtemperatur

Desorption des Wassers benötigt wird, wurde zu ca. 3 kJ g^{-1} bestimmt, was deutlich über der Verdampfungswärme des Wassers von 2262.2 J g^{-1} [21] liegt.

Eine Auftrennung der Entwässerungsstufen gelang auch nicht durch eine Unterbrechung des Aufheizvorganges mit einem Temperaturstopp bei 130°C

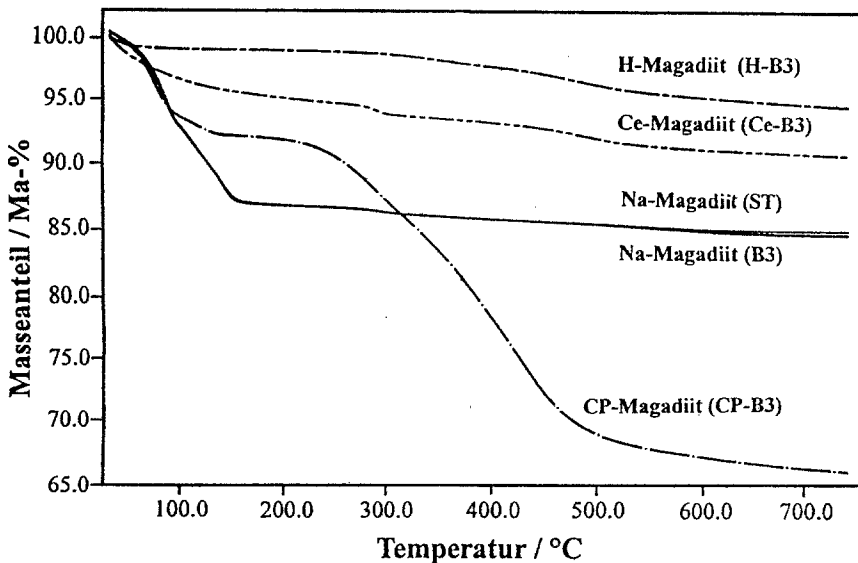


Abb. 7 Vergleich der TG-Kurven verschiedener Magadiit-Ionenformen

(nach dem ersten großen Desorptionseffekt) und Zwischenabkühlung auf Raumtemperatur (Abb. 6). Die erste Kurve ist dem Wasserverlust bis zu 130°C zuzuordnen. Im zweiten Aufheizvorgang wird eine erste Desorption von Wasser schon wieder bei Temperaturen kleiner 100°C angezeigt. Offensichtlich ist das Wasser in den Zwischenschichten mobil und kann andere Adsorptionsplätze besetzen. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieses Phänomens sind geplant.

Vergleich unterschiedlicher Ionenformen

Abbildung 7 faßt die TG-Kurven der verschiedenen Magadiit-Ionenformen zusammen. Die Gesamtmasseverluste entsprechen den Gesamtwasser- bzw -tensidgehalten der verschiedenen Ionenformen, wobei eine Abstufung der Wassergehalte in der Folge H- < Ce- < CP- < Na-Magadiit beobachtet wird. Die zweite Masseverluststufe der CP-Form bei >200°C ist der Abgabe des Tensides zuzuordnen, so daß der der Wasserabgabe zugehörige Masseverlust bis 200°C nur 7.95 Ma-% beträgt. Bis 200°C sind alle Effekte der Abgabe des sorptiv gebundenen Wassers zuzuordnen. Dies konnte durch gekoppelte MS-Messungen nachgewiesen werden. Diese Entwässerungen verlaufen dabei ohne Strukturänderungen in der Bulkphase des Schichtsilikates. Durch die Entfernung des Wassers schrumpft jedoch die Dicke der Zwischenschicht, was durch die Verschiebung der Basalreflexe zu größeren Winkeln (2Θ) angezeigt wird (Abb. 8). Ab 300°C setzt die Abgabe des Strukturwassers in den H-, Ce- und Na-Magadiiten ein. Die Wasseraufnahme ist dann nicht mehr reversibel. Während die TG-Kurven der Na-Magadiite in diesem Bereich nur durch eine kleine Stufe bei etwa 300°C, gefolgt von einer weiteren nicht dezidiert ausgewiesenen Abgabe charakterisiert sind, ist der Masseverlust der H- und Ce-Form in diesem Bereich größer und durch nahezu parallelverschobene Verläufe gekennzeichnet. Die große Stufe der CP-Form bei Temperaturen >200°C ist der Abgabe des *n*-Cetylpyridiniumions zuzuschreiben. Der Masseverlust korreliert gut mit der analytisch bestimmbaren, vom Silikat aufgenommenen Menge beim Ionenaustauschvorgang.

Die Ergebnisse der thermomechanischen Untersuchungen sind in Abb. 9 zusammengefaßt. Es ist ersichtlich, daß die verschiedenen Ionenformen die Dickenänderungen eines Pellets in ganz unterschiedlicher Weise beeinflussen können. Aber auch die Morphologie des Syntheseprodukts scheint das Längenänderungsverhalten zu beeinflussen. So zeichnet der Verlauf der Längenänderung der Magadiitcharge B3 den stufenförmigen Entwässerungsvorgang, wenn auch etwas verschoben, nach. Demgegenüber sind diese charakteristischen Veränderungen für die Magadiitcharge ST nur angedeutet. Möglicherweise, wie schon oben vermutet, ist dieser Unterschied auf die veränderte Morphologie zurückzuführen. Die aggregierte, verwachsene Struktur der Sekundärpartikel eines Magadiit-(ST)-Pellets reagiert auf Grund der "Ver-

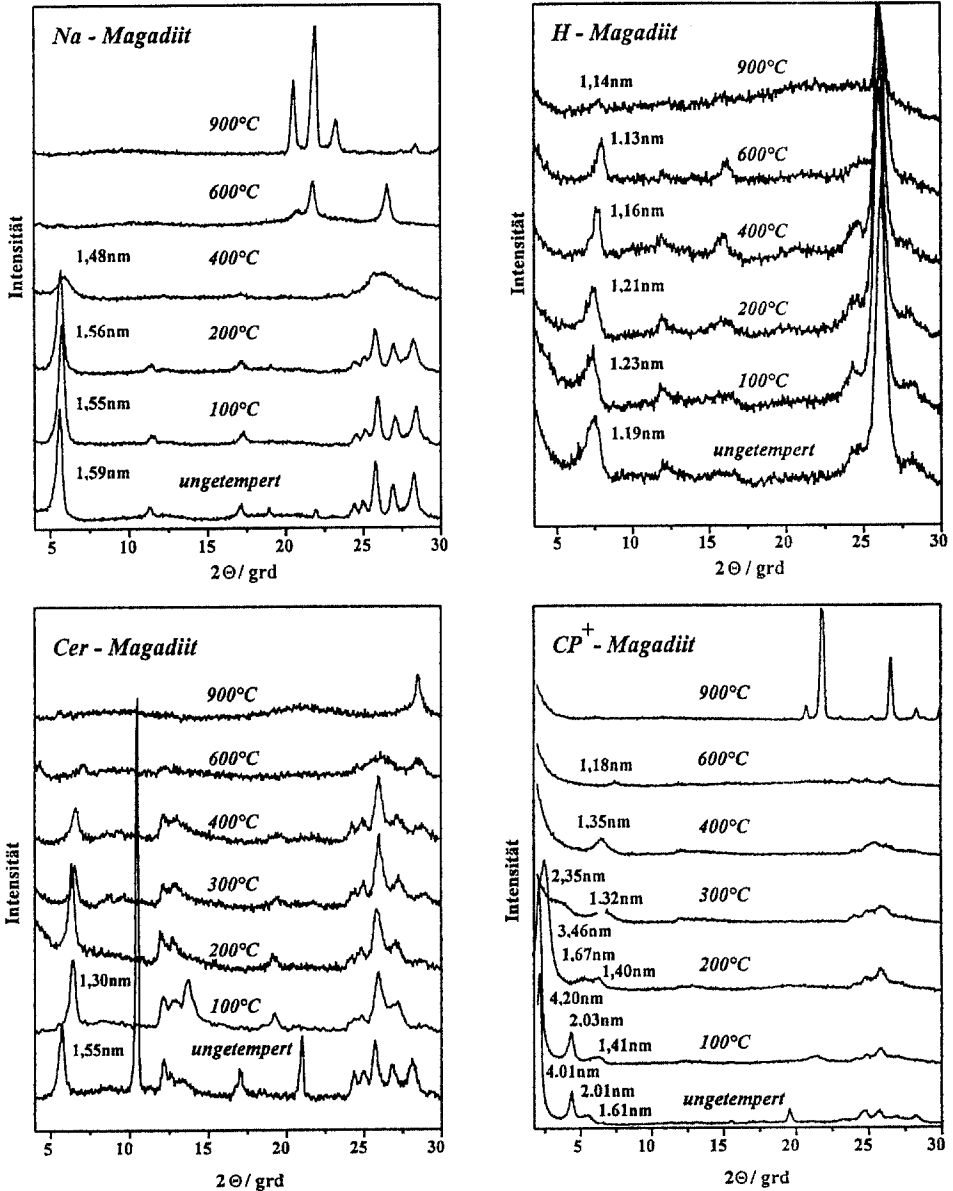


Abb. 8 Röntgendiffraktogramme der verschiedenen Magadiit-Ionenformen nach einer Temperaturbehandlung der Produkte von je 2 h bei der entsprechenden Temperatur

filzung" kaum bzw. in abgeschwächter Weise auf Veränderungen, die in der Zwischenschicht der Silikate ablaufen. Die bei Temperaturen oberhalb 175°C einsetzende lineare thermische Ausdehnung ist für beide Chargen zu $2,7 \text{ E-5/K}$ (B3) bzw. $5,0 \text{ E-5/K}$ (ST) bestimmt worden.

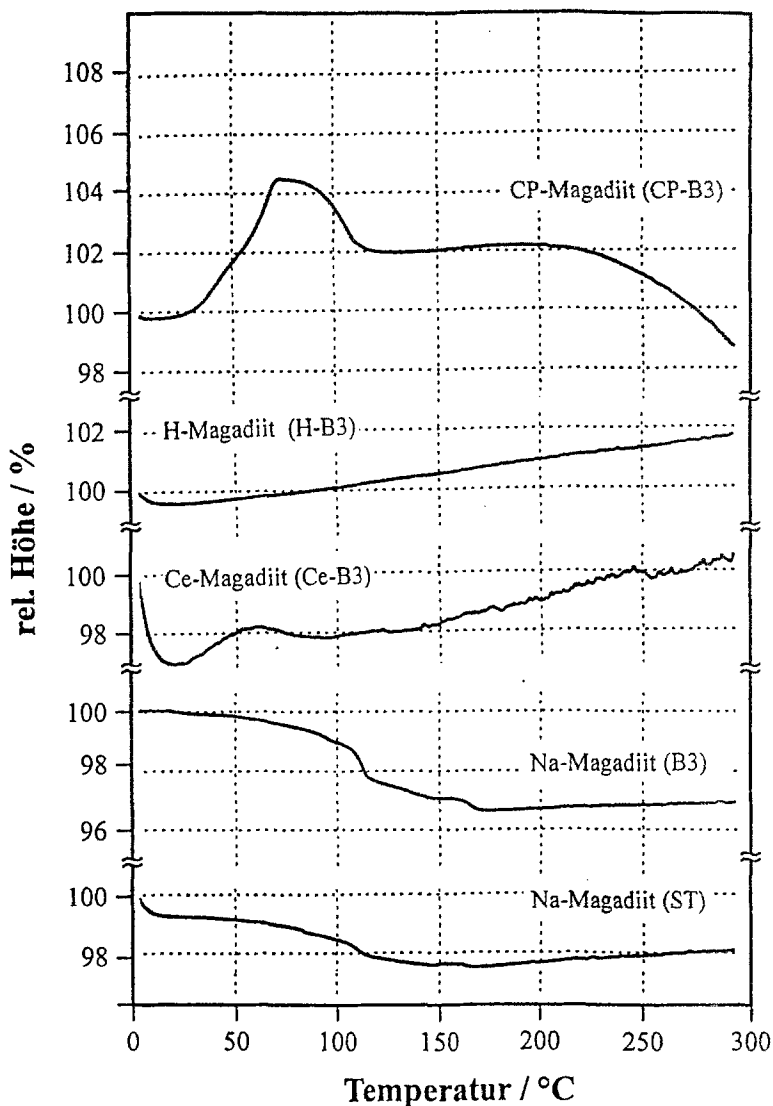


Abb. 9 Thermomechanische Analyse der verschiedenen Magadiit-Ionenformen

Demgegenüber zeigt die Protonenform H-B3 keine Veränderungen im unteren Temperaturbereich, der mit Entwässerungseffekten erklärt werden kann. Schon ab 50°C wird eine lineare thermische Ausdehnung mit einem Koeffizienten von $7.5 \cdot 10^{-5} \text{ E-5/K}$ beobachtet. Der Kurvenverlauf der TMA-Kurve für die Ce-Form der Magadiitcharge ist im Temperaturbereich von 50 bis 300°C durch einen unruhigen Verlauf ohne allzu große Schwankungen gekennzeichnet. Die Änderungen überschreiten $\pm 1\%$ nicht. Möglicherweise sind die Schwankungen und der unruhige Verlauf mit Koordinationsänderungen des Ce-Atoms in der

Zwischenschicht zu erklären. Dies kann zur Zeit nicht geklärt werden, muß nachfolgenden Untersuchungen vorbehalten bleiben. Im untersuchten Temperaturbereich wird im Ce-Magadiit das adsorptiv gebundene Wasser desorbiert (vgl. TG-Kurven), die Struktur aber nicht abgebaut (vgl. Abb. 8). Der Ce-Magadiit ist bis zu Temperaturen um 600°C stabil; Phasenumwandlungen werden auch nach dem Strukturabbau bis zu Temperaturen von 1000°C nicht beobachtet. Der CP-Magadiit unterliegt bei Temperaturen bis zu 100°C einer drastischen Expansion auf nahezu 104%. Dieser Effekt wird trotz einer Wasserabgabe beobachtet, die ansonsten stets zu einer Kontraktion führt; ist hier auf eine Umordnung (Aufrichtung) der Tensidmoleküle in der Zwischenschicht des CP-Magadiits zurückzuführen. Dies wird durch den vergrößerten Basalabstand nach einer Temperaturbehandlung unterstützt (vgl. Abb. 8). Die Kontraktion bei Temperaturen >200°C spiegelt den Strukturzusammenbruch der Tensidanordnung in der Zwischenschicht wider.

Die ausgewählten Beispiele belegen, daß das für den Ladungsausgleich im Schichtsilikat benötigte Kation die Eigenschaften der Schichtmaterialien, im vorgestellten Fall die des Magadiits, entscheidend beeinflusst und, daß die thermische Analysenmethoden geeignet sind, derartige Veränderungen aufzuzeigen.

Literatur

- 1 G. Lagaly, K. Beneke und A. Weiss, *Am. Miner.*, 60 (1975) 642.
- 2 K.-H. Bergk, W. Schwieger und M. Porsch, *Chem. Techn.*, 39 (1987) 456 und 508.
- 3 W. Schwieger, W. Heyer und K.-H. Bergk, *Z. anorg. allg. Chem.*, 559 (1988) 191.
- 4 K. Beneke und G. Lagaly, *Am. Miner.*, 62 (1977) 763.
- 5 W. Schwieger, K.-H. Bergk, M. Weise, D. Heidemann, M. Hunger und M. Porsch, *DD - WP 257 629* (1987).
- 6 H.P. Eugster, *Science*, 157 (1967) 1177.
- 7 Z. Johan und G. F. Maglione, *Bull. Soc. fr. Miner. Crystallgr.*, 95 (1972) 371.
- 8 R. A. Sheppard, A. J. Gude und R. L. Hay, *Am. Miner.*, 55 (1970) 358.
- 9 K.-H. Bergk, P. Grabner und W. Schwieger, *Z. anorg. allg. Chem.*, 600 (1991) 139.
- 10 W. Schwieger, W. Heyer und K.-H. Bergk, *Z. anorg. allg. Chem.*, 559 (1988) 191.
- 11 A. Brandt, W. Schwieger und K.-H. Bergk, *Revue de Chimie minérale*, 24 (1987) 564.
- 12 W. Schwieger, D. Heidemann und K.-H. Bergk, *Revue de Chim. Miner.*, 22 (1985) 639.
- 13 T. J. Pinnavaia, *Science* 220 (1983) 365.
- 14 H. Anhehd, L. Fälth und F. J. Lincoln, *Z. Kristallogr.*, 159 (1982) 203.
- 15 T. J. Pinnavaia, I. D. Johnson und M. Lipsicas, *J. Solid State Chem.*, 63 (1986) 118.
- 16 W. Schwieger, *Nova Acta Leopoldina*, 1995, (in press).
- 17 H.-P. Rieck, *EP 0 164 514 B 1* (1989).
- 18 W. Schwieger, W. Heyer, F. Wolf und K.-H. Bergk, *Z. anorg. allg. Chem.*, 548 (1987) 204.
- 19 W. Schwieger, K. H. Bergk, W. Reschetilowski und K.-P. Wendlandt, *Z. Chem.*, 28 (1988) 107.
- 20 G. Lagaly und K. Beneke, *DE-OS 31 23 000*.
- 21 H. K. Näser, *Physikalische Chemie*, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979.