

OXYDATIVE DEAMMONISIERUNG VON NH₄-ZEOLITHEN

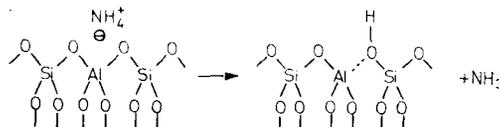
H. K. BEYER, JUDIT MIHÁLYFI, A. KISS und P. A. JACOBS*

*Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest (Ungarn); Katholieke Universiteit Leuven, Centrum voor Oppervlakteskunde en Colloidale Scheikunde, Leuven (Belgien)**

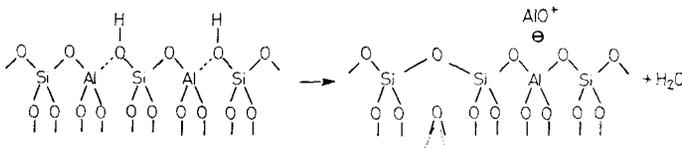
(Eingegangen am 6. Juli, 1980)

A comparative thermogravimetric study of the deammoniation of NH₄-mordenite, NH₄-chabazite, and NH₄-stilbite in oxidizing and inert atmosphere has been carried out. The results suggest that in oxygen atmosphere an intracrystalline oxidation of thermally-excited ammonium lattice cations occurs. This reaction proceeds at much lower temperatures than the thermal deammoniation in an inert atmosphere and consequently results in a much better separation of the dehydroxylation process from the deammoniation. Because of the hydrothermal conditions resulting from the formation of water during the oxidizing deammoniation, certain structural changes of the hydrogen form of chabazite and stilbite occur as revealed by changes of the dehydroxylation behaviour.

In der Wasserstoff-Form vorliegende, saure Zentren des Brönsted-Typs enthaltende Zeolithe finden als Katalysatoren eine weitverbreitete Anwendung und werden im allgemeinen durch thermische Zersetzung der NH₄-Zeolithe erhalten:



In vielen Fällen wird angestrebt, die sog. Deammonisierung bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen, um die Dehydroxylierung der H-Form zu vermeiden



oder zumindest in noch annehmbaren Grenzen zu halten. Es ist somit von Interesse, ob in oxydierender Atmosphäre eine intrakristalline Oxydation der NH₄-Gitterkationen bei – im Vergleich zur thermischen Deammonisierung – tieferen Temperaturen vor sich geht und ob dabei die reine H-Form entsteht.

In der Literatur finden sich widersprüchliche Angaben über die bei der Deammonisierung von NH₄-Zeolithen in oxydierender (Luft, O₂) und inerte (N₂, He)

Atmosphäre auftretenden thermischen Effekte, was nach CHU [1] darauf zurückzuführen ist, daß in DTA-Kurven bei nicht entsprechender Versuchsführung Artefakte auftreten, die zu Fehlinterpretationen Anlaß gegeben haben. Es ist auch möglich, daß sich die endotherme thermische Deammonisierung und die exotherme intrakristalline Oxydation der NH_4 -Gitterkationen bzw. die Verbrennung von desorbiertem NH_3 überlagern und somit mit der DTA-Methode ein komplexer thermischer "overall"-Effekt gemessen wird.

Thermogravimetrische Kurven können dagegen eher zu vergleichenden Untersuchungen der oxydativen und thermischen Deammonisierung herangezogen werden, da bei diesen nicht die Gefahr des Auftretens von Artefakten besteht, sofern zwei Bedingungen erfüllt sind:

1. Als Reaktionsprodukt auftretendes Wasser darf nicht adsorbiert werden, was bei den üblichen Deammonisierungs-Temperaturen um 500 K praktisch der Fall ist.

2. Diffusionsvorgänge im interkristallinen Raum dürfen nicht geschwindigkeitsbestimmend sein, was bei entsprechend geringer Schichtdicke der Probe und ausreichender Gasspülung zu erreichen ist.

Trotz der günstigeren Voraussetzungen, die die Thermogravimetrie im Vergleich zur DTA bei vergleichenden Untersuchungen der Deammonisierung von Zeolithen bietet, finden sich in der Literatur nur zwei diesbezügliche Hinweise. Danach verläuft die Deammonisierung von NH_4 -Mordenit [2] und NH_4 -Trimethylammonium-Omega-Zeolith [3] in O_2 bei niedrigeren Temperaturen als in inerter Atmosphäre.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, den Einfluß der Atmosphäre auf den Deammonisierungsprozeß zu klären und daraus Schlußfolgerungen für die praktische Anwendung der Zeolithe als saure Katalysatoren zu ziehen.

Material und Methode

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten, durch Ionenaustausch mit NH_4Cl -Lösung erhaltenen NH_4 -Zeolithe sowie Art und Herkunft der entsprechenden Ausgangszeolithe sind in Tabelle 1 angegeben. Von NH_4 -Mordenit und NH_4 -Stilbit wurden Proben auch 2 Stunden bei einer Temperatur von 800 K der Einwirkung einer Wasserdampf-atmosphäre von 1 bar ausgesetzt.

Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden mit einem Q-Derivatographen in dynamischer Arbeitsweise ausgeführt. Die Zeolithproben kamen in einer Schichtdicke von höchstens 0,5 mm auf einem aus 5 Platintellern bestehenden Probenhalter zum Einsatz, der von dem Gasstrom (N_2 bzw. O_2) umspült wurde. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K min^{-1} . Zur Erleichterung des quantitativen Vergleichs der TG-Kurven (bzw. DTG-Kurven) wurde das Gewicht (bzw. die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes) des flüchtigen Anteils der nach Aufheizen auf 1273 K 1 g ausmachenden Zeolithmenge berechnet und auf den Ordinaten der in den Abbildungen 1–3 dargestellten Thermogramme aufgetragen. Die

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der verwendeten Zeolithe

Ausgangszeolithe		NH ₄ -Zeolithe		
Art Herkunft	Chemische Zusammensetzung der Elementarzelle	NH ₄ -Geh. mmol · g ⁻¹	Aust. grad %	Bezeichnung
synthet. Faujasit Union Carb.	Na _{54,7} [Al _{54,7} Si _{137,3} O ₃₈₄]	3.10	65	Na _{0,35} (NH ₄) _{0,65} ⁻ Y,FAU
synthet. Mordenit Norton Co.	Na _{7,6} [Al _{7,6} Si _{40,4} O ₉₆]	2.43	90	Na _{0,1} (NH ₄) _{0,9} ⁻ Z,MOR
natürlicher eruptiver Chabasit Dunabogdány Ungarn	Ca _{1,62} K _{0,07} Mg _{0,03} Na _{0,31} [Al _{3,67} Si _{8,33} O ₂₄]	4.11	79	(Ca,K,Na), (NH ₄) _{0,79} ⁻ CHA
natürlicher eruptiver Stilbit Nadap Ungarn	Ca _{3,98} K _{0,1} Na _{1,34} [Al _{9,52} Si _{26,48} O ₇₂]	3.97	88	Na _{0,12} (NH ₄) _{0,88} ⁻ STI

auf Grund des chemisch bestimmten Ammoniumgehalts der Zeolithe im Verlaufe der Deammonisierung bzw. Dehydroxylierung durch Abgabe von Ammoniak bzw. Wasser zu erwartenden Gewichtsverluste sind in den Abbildungen durch Doppelpfeile angegeben.

Experimentelle Ergebnisse

In Abb. 1 sind die TG- und DTG-Kurven von NH₄-Mordenit angegeben. Dehydratisierung (bis 500 K) und Deammonisierung (500–900 K) überlagern sich praktisch nicht. Die Dehydroxylierung verläuft bei Temperaturen über 900 K.

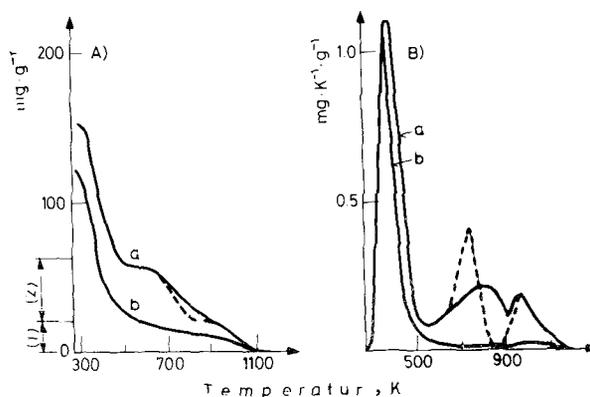


Abb. 1. In N₂- (—) und O₂-Atmosphäre (---) aufgenommene TG- (A) und DTG-Kurven (B) von unbehandeltem (a) und bei 800 K 2 Std. einer Wasserdampf-atmosphäre ausgesetztem (b) Na_{0,1}(NH₄)_{0,9}-Z,MOR. Die Doppelpfeile geben das Gewicht des nach der chemischen Analyse im Dehydroxylierungs- bzw. Deammonisierungsschritt gebildeten Wassers (1) bzw. desorbieren oder oxydativ zersetzten Ammoniaks (2) an

Die in O_2 und N_2 aufgenommenen Kurven zeigen nur im Deammonisierungsbereich ausgeprägte Unterschiede. In N_2 überlagern sich Deammonisierung und Dehydroxylierung beträchtlich. In Sauerstoff-Atmosphäre verläuft dagegen die Deammonisierung bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und zwischen 830 und 870 K liegt die reine H-Form vor. Die thermoanalytischen Kurven des bei 800 K mit Wasserdampf behandelten NH_4 -Mordenits zeigen dagegen im Deammonisierungs- und Dehydroxylierungsbereich einen uncharakteristischen Verlauf ohne ausgeprägte Stufen bzw. Peaks.

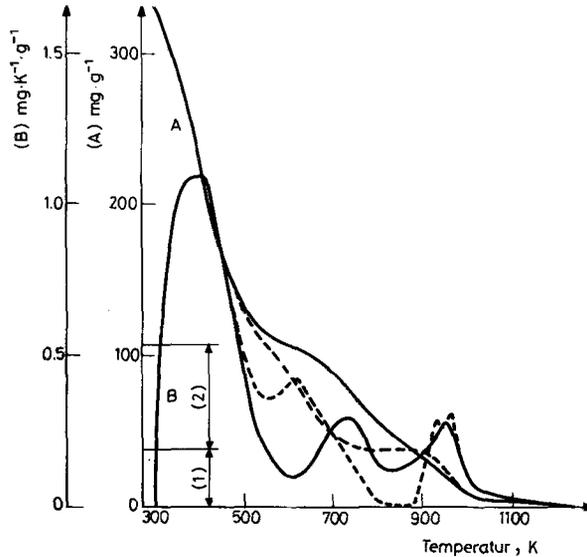


Abb. 2. In N_2 - (—) und O_2 -Atmosphäre (----) aufgenommene TG- (A) und DTG-Kurven (B) von $(Ca, K, Na), (NH_4)_{0.79}$ -CHA. Bedeutung der Doppelpfeile wie in Abb. 1

Die in N_2 und O_2 aufgenommenen thermoanalytischen Kurven von NH_4 -Chabasit (Abb. 2) lassen ebenfalls die drei Prozesse erkennen und zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die des NH_4 -Mordenits. Der Dehydroxylierungsbereich weist jedoch eine Besonderheit auf. In O_2 -Atmosphäre verläuft die Dehydroxylierung – wie besonders aus der DTG-Kurve zu ersehen ist – in zwei Schritten, in N_2 -Atmosphäre dagegen nur in einem. Auf den ersten Blick scheint dieses Ergebnis allen Erwartungen zu widersprechen, da im Dehydroxylierungsprozeß kein Oxydationsvorgang involviert ist. Es konnte aber gezeigt werden, daß sich während der Deammonisierung abspielende Vorgänge verantwortlich für das unterschiedliche Dehydroxylierungsverhalten sind. Wird nämlich die Probe zunächst bis zur Temperatur von 880 K, bei der das Gewicht der Probe in beiden Fällen dem der H-Form entspricht, im N_2 -Strom aufgeheizt und dann die Dehydroxylierung in O_2 zu Ende geführt, so wird nur eine Dehydroxylierungsstufe erhalten. Eine zweistufige Dehydroxylierung tritt dagegen ein, wenn man zunächst in O_2 aufheizt und bei 880 K auf N_2 umstellt.

Beim NH_4 -Stilbit sind die Unterschiede im Deammonisierungsbereich nicht so stark ausgeprägt, aber eindeutig zu erkennen (Abb. 3). In O_2 -Atmosphäre tritt bei einem Dehydroxyierungsgrad von etwa 15% plötzlich ein völliger Zusammenbruch der Kristallstruktur ein, in dessen Verlauf die Probe weitgehend dehydroxyliert wird. Eine weitere Besonderheit ist, daß in N_2 die Dehydroxylierung bei um 25 K niedrigeren Temperaturen verläuft. Hier gilt das gleiche wie für Chabasit, nämlich daß während der Deammonisierung verlaufende Prozesse für das unterschiedliche Dehydroxyierungsverhalten verantwortlich sind. Die thermoanalytischen Kurven des bei 800 K mit Wasserdampf behandelten NH_4 -Stilbits zeigen – wie beim Mordenit – einen völlig anderen Verlauf.

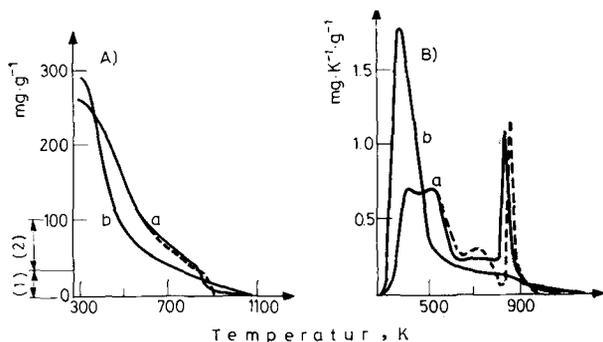


Abb. 3. In N_2 - (—) und O_2 -Atmosphäre (----) aufgenommene TG- (A) und DTG-Kurven (B) von unbehandeltem (a) und bei 800 K 2 Std. einer Wasserdampf-atmosphäre ausgesetztem (b) $\text{Na}_{0.12}(\text{NH}_4)_{0.88}\text{-STI}$. Bedeutung der Doppelpfeile wie in Abb. 1

Die in oxydierender und inerte Atmosphäre aufgenommenen TG- und DTG-Kurven von NH_4 -Y zeigen praktisch keine Unterschiede. Die Deammonisierung verläuft bei etwa 570 K mit maximaler Geschwindigkeit. In O_2 -Atmosphäre tritt bei der gleichen Temperatur ein schwach exothermer DTA-Peak auf.

Die NH_4 -Formen von Mordenit, Chabasit und Stilbit zeigen nur beim Aufheizen in O_2 -Atmosphäre einen exothermen DTA-Peak im Deammonisierungsbereich. Ein schwach exothermer Effekt ist ebenfalls bei der Dehydroxylierung von Chabasit und Stilbit zu beobachten, dieser ist jedoch offensichtlich auf den bei diesen Zeolithen mit der Dehydroxylierung einhergehenden Zusammenbruch der Kristallstruktur zurückzuführen.

Diskussion

Die bei der Deammonisierung von NH_4 -Zeolithen in oxydierender Atmosphäre auftretenden exothermen Effekte werden im allgemeinen der intrakristallinen Oxydation von NH_4 -Gitterkationen zugeschrieben (z. B. [4, 5]). Eine interkristal-

line katalytische Verbrennung von desorbiertem NH_3 am Zeolith oder an den im allgemeinen aus Platin bestehenden Probengefäßen und Thermoelementen ist jedoch auch nicht von vornherein auszuschließen. Bei intrakristalliner Oxydation der NH_4 -Ionen muß der exotherme Effekt bei niedrigeren Temperaturen auftreten als der in inerter Atmosphäre infolge thermischer Deammonisierung zu erwartende endotherme DTA-Peak. Dieser endotherme Effekt ist aber oft nicht wahrzunehmen oder nur schwach ausgeprägt. Hinzu kommt, daß auch in inerter Atmosphäre verschiedentlich exotherme DTA-Peaks im Temperaturbereich von 670–920 K beobachtet wurden [6–9], für die jedoch keine oder keine ausreichenden Erklärungen gegeben werden konnten. Die auf DTA-Messungen beruhenden Angaben lassen deshalb – worauf einleitend schon hingewiesen wurde – nur sehr begrenzt Schlußfolgerungen hinsichtlich des Einflusses der Art der Atmosphäre auf die Deammonisierung von NH_4 -Zeolithen zu.

Alle möglichen Fehlerquellen ausschließend hat nur Chu [1] an Hand von DTA-Untersuchungen eindeutig nachgewiesen, daß beim NH_4 -Y keine intrakristalline Oxydation der NH_4 -Ionen verläuft. Die thermische Deammonisierung geht bereits bei Temperaturen vor sich, bei denen die NH_4 -Ionen noch nicht oxydativ zersetzt werden. Dieses Verhalten von NH_4 -Y wird in der vorliegenden Arbeit durch thermogravimetrische Untersuchung bestätigt, zugleich wird aber festgestellt, daß dieses für NH_4 -Y erhaltene Ergebnis nicht ohne weiteres auf Zeolithe anderer Struktur verallgemeinert werden darf.

Aus den Abb. 1–3 ist klar zu ersehen, daß im Falle von NH_4 -Mordenit, NH_4 -Chabasit und NH_4 -Stilbit in Sauerstoff-Atmosphäre eine – zumindest teilweise – oxydative Zersetzung der NH_4 -Gitterkationen vor sich geht, da sich im Deammonisierungsbereich die in O_2 - bzw. N_2 -Atmosphäre aufgenommenen TG- und DTG-Kurven nicht decken, sondern diese Reaktion in O_2 bei niedrigeren Temperaturen verläuft. Die oxydative Deammonisierung geht bei Temperaturen vor sich, bei denen die Dehydroxylierung noch nicht einsetzt. Auf diese Weise ist es möglich, beide Prozesse vollständig – bzw. im Falle des Stilbits weitgehend – voneinander abzutrennen und die reine H-Form in einem mehr oder weniger breiten Temperaturintervall zu erhalten. Durch thermische Zersetzung in inerter Atmosphäre ist dies – jedenfalls unter den Bedingungen der hier beschriebenen thermoanalytischen Experimente – nicht möglich, wie aus der in den Abbildungen zu erkennenden Überlappung von thermischer Deammonisierung und Dehydroxylierung folgt.

Die Temperaturen, bei denen die oxydative Deammonisierung der drei NH_4 -Zeolithe vor sich geht, unterscheiden sich beträchtlich. Die Maxima der DTG-Kurven liegen bei 740 (Mordenit), 710 (Stilbit) und 610 K (Chabasit). Die Temperatur der oxydativen Zersetzung der NH_4 -Gitterkationen nimmt also mit steigendem Si/Al-Verhältnis des Zeolithgitters und damit mit steigender Säurestärke der H-Form zu. Daraus folgt, daß eine thermische Aktivierung der NH_4 -Ionen Voraussetzung für die oxydative Zersetzung ist.

Die in N_2 - und O_2 -Atmosphäre aufgenommenen TG-Kurven des NH_4 -Chabasits überschneiden sich im Bereich der beginnenden Dehydroxylierung. Das weist

darauf hin, daß die thermische Zersetzung eines Teils der NH_4 -Ionen mit der Dehydroxylierung gekoppelt ist. Die Hydroxylgruppen befinden sich offensichtlich in status nascendi in einem angeregten Zustand, so daß sie bereits bei der Temperatur der thermischen Deammonisierung die Dehydroxylierungsreaktion eingehen. Entstehen jedoch diese Hydroxylgruppen bei relativ niedrigen Temperaturen durch oxydative Zersetzung der NH_4 -Gitterkationen, so sind sie selbst noch im Temperaturbereich der thermischen Deammonisierung thermostabil. Diesen Hydroxylgruppen muß die erste der in O_2 -Atmosphäre zu beobachtenden zwei Dehydroxylierungsstufen zugeschrieben werden. Damit findet auch die – allerdings nur indirekte – Beeinflussung des Dehydroxylierungsverhaltens von NH_4 -Chabasit durch die Art der Atmosphäre ihre Erklärung.

NH_4 -Stilbit bzw. die daraus zu erhaltende H-Form nehmen gegenüber anderen Kationen-Formen dieses Zeoliths insofern eine Sonderstellung ein, daß die Kristallstruktur des Stilbits auch nach völliger Dehydratisierung erhalten bleibt und erst mit der Dehydroxylierung zusammenbricht [10]. Ein plötzlicher Zusammenbruch des Kristallgitters tritt bei einem Dehydroxyierungsgrad von etwa 15% ein [11]. Der Befund, daß der plötzliche, mit dem Gitterzusammenbruch gekoppelte Dehydroxyierungsvorgang in inerter Atmosphäre bei um 25 K niedrigerer Temperatur eintritt, ist auf die gleiche Weise wie das Dehydroxyierungsverhalten von Chabasit zu erklären. Der für die Stabilität des Gitters offensichtlich kritische Dehydroxyierungsgrad von 15% wird nämlich bei niedrigeren Temperaturen erreicht, wenn die thermische Zersetzung eines Teils der NH_4 -Gitterkationen zugleich zur Dehydroxylierung führt.

Es ist allgemein bekannt, daß H-Zeolithe unter hydrothermalen Bedingungen gewisse strukturelle Veränderungen erleiden, indem tetraedrisch koordiniertes Aluminium aus dem Anionengitter des Zeoliths austritt und kationische Gitterpositionen einnimmt [12, 13]. Zumindest beim H-Chabasit führt jedoch die Einwirkung von Wasserdampf nicht zum Austritt von Al aus dem Gitter [11, 14], aber trotzdem zu wesentlichen Veränderungen im Verhalten gegenüber thermischen und hydrothermalen Einwirkungen [11]. Da bei der oxydativen Deammonisierung Wasser als eines der Reaktionsprodukte entsteht, stellt sich die Frage, ob im Verlauf dieser Reaktion auch die unter hydrothermalen Bedingungen verlaufenden, zu Strukturänderungen führenden Prozesse vor sich gehen. Wenn überhaupt, so kann das nur in einem sehr begrenzten Maße der Fall sein, da sich die thermoanalytischen Kurven von oxydativ deammonisierten und mit Wasserdampf bei Temperaturen um 800 K behandelten NH_4 -Zeolithen nicht nur im Dehydratisierungs- und Deammonisierungsbereich, sondern auch im Dehydroxyierungsabschnitt grundsätzlich unterscheiden (siehe Abb. 1 und 3). Auch oxydativ deammonisierter Chabasit weist nicht die für hydrothermal behandelten NH_4 -Chabasit typischen Eigenschaften auf.

Aus den dargelegten Feststellungen ergeben sich einige Konsequenzen für die Herstellung saurer Zeolith-Katalysatoren. Bei Mordenit, Chabasit und Stilbit ist es vorteilhaft, die NH_4 -Form oxydativ zu deammonisieren, wenn ein nur saure Zentren des Brönsted-Typs aufweisender Katalysator erhalten werden soll. Beim

Zeolith Y bringt die oxydative Deammonisierung keine Vorteile mit sich. Zumindest im Falle von Chabasit und Stilbit ist bei thermischer Zersetzung der NH_4 -Ionen eine teilweise Überlagerung von Deammonisierung und Dehydroxylierung prinzipiell nicht zu vermeiden, d. h., daß im deammonisierten Produkt neben sauren Zentren des Brönsted-Typs stets auch saure Lewis-Zentren vorliegen. Bei entsprechend schneller Entfernung des gasförmigen Reaktionsprodukte von der Zeolithprobe (ausreichende Gasspülung) sind auch bei oxydativer Deammonisierung keine oder keine wesentlichen Veränderungen der Kristallstruktur – und damit der katalytischen Eigenschaften – durch hydrothermale Einwirkungen zu befürchten.

Literatur

1. P. CHU, *J. Catalysis*, 43 (1976) 346.
2. B. I. SHIKUNOV, I. W. MISHIN, G. A. PILOJAN, A. L. KLYACHKO-GUPRI, L. I. LAFER, B. I. JAKERSON und A. M. RUBINSTEIN, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1973, 767.
3. T. J. WEEKS, D. G. KIMAK, R. L. BUJALSKI and A. P. BOLTON, *JCS Faraday Trans. I*, 72 (1976) 575.
4. R. M. BARRER, *Nature*, 164 (1949) 112.
5. T. J. WEEKS, H. F. HILLERY and A. P. BOLTON, *JCS Faraday Trans. I*, 71 (1975) 2051.
6. A. P. BOLTON und M. A. LANEWALA, *J. Catalysis*, 18 (1970) 154.
7. P. B. VENUTO, E. L. WU und J. CATTANACH, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1266.
8. P. D. HOPKINS, *J. Catalysis*, 12 (1968) 325.
9. D. W. BRECK, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York 1974, S. 446.
10. P. A. JACOBS, J. B. UYTTERHOEVEN, H. K. BEYER und A. KISS, *JCS Faraday Trans. I*, 75 (1979) 883.
11. I. BELENYKAJA, H. K. BEYER, A. KISS und J. MIHÁLYFI, *Proceedings of the 2nd Bulgarian-Soviet Conference on Natural Zeolites, Krdschala (Bulgarien)*, 1979, im Druck.
12. G. T. KERR, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 4155.
13. P. K. MAHER, F. D. HUNTER und J. SCHERZER, *Advan. Chem. Ser.*, 101 (1971) 266.
14. W. J. MORTIER, G. S. D. KING und L. SENGLER, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 2263.

RÉSUMÉ — On a effectué une étude thermogravimétrique comparée de la désammoniation de NH_4 -mordenite, NH_4 -chabasite et NH_4 -stilbite, dans des atmosphères oxydantes et inertes. Les résultats permettent de supposer qu'en atmosphère d'oxygène il se produit une oxydation intracristalline des cations du réseau d'ammonium thermiquement excités. Cette réaction s'effectue à des températures bien plus faibles que dans une atmosphère inerte et, par conséquent, conduit à une séparation bien plus distincte du processus de déshydroxylation et de désammoniation. En raison des conditions hydrothermiques qui résultent de la formation d'eau pendant la désammoniation, certains changements de structure de la forme hydrogénée de la chabasite et de la stilbite ont lieu et sont révélés par les changements du comportement de déshydroxylation.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurde eine vergleichende thermogravimetrische Untersuchung der Deammonisierung von NH_4 -Mordenit, NH_4 -Chabasit und NH_4 -Stilbit ausgeführt. Aus dem Verlauf der TG-Kurven kann geschlossen werden, daß in O_2 -Atmosphäre eine intrakristalline Oxydation thermisch angeregter Ammonium-Gitterkationen erfolgt. Diese Reaktion verläuft bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als die thermische Deammonisierung in inerte

Atmosphäre und führt damit zu einer besseren Trennung von Deammonisierung und Dehydroxylierung. Unter den durch die Bildung von Wasser während der oxydativen Deammonisierung gegebenen hydrothermalen Bedingungen gehen — im Falle von Chabasit und Stilbit — gewisse strukturelle Veränderungen der H-Form vor sich, die sich in einem unterschiedlichen Dehydroxylierungsverhalten zu erkennen geben.

Резюме — Проведено сравнительное термогравиметрическое изучение реакции выделения аммиака в аммонийных солях морденита, шабазита и стильбита в окислительной и инертной атмосферах. Результаты подтверждают, что в атмосфере кислорода происходит внутрикристаллическое окисление термически возбужденных аммоний катионов в решетке. Такая реакция протекает при значительно более низких температурах, чем термическое отщепление аммиака в инертной атмосфере, и в результате чего намного лучше происходит разделение процесса дегидроксилирования от процесса выделения аммиака. Из-за гидротермических условий, возникающих вследствие образования воды в процессе окислительного выделения аммиака, происходят определенные структурные изменения водородных форм шабазита и стильбита, что подтверждается изменением характера дегидроксилирования.