

Dedicated to Prof. Antonius Kettrup on the occasion of his 60th birthday

THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN SCHICHTMATERIALIEN Der Einfluß der Kationen auf das thermische Verhalten

W. Schwieger¹, U. Brenn¹, P. Grabner¹ und H. Utschick²

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

²Mühlbachstraße 7, D-85391 Allershausen, Deutschland

Abstract

Aluminium-free layered silicates of the metal silicate hydrate type (M-SH) comprise an interesting supplement to the well-known zeolite-like porous materials. Their specific properties allow these materials to be used as catalysts, adsorbents and ion-exchangers. Comparative X-ray diffraction and thermoanalytical investigations (TG and DSC) have shown that the thermoanalytical methods are useful to follow the process of structure formation of ilerite. The interlayer cations influence the properties of the different ilerites. In particular, the hydration behaviour of ilerite is affected. Thus, H⁺- and DTMA⁺-ilerite are stable up to temperatures of about 800°C, while the as-synthesized Na-form loses water irreversibly at about 150°C, is dehydroxylated, and is then desomposed structurally at about 400°C. The course of the dehydration exhibits significant differences for the various cation forms.

Keywords: aluminium-free layered silicates, ilerite, intercalation, ion exchange, magadiite, thermoanalytical investigations

Einleitung

Schichtmaterialien besitzen ebenso wie die zeolithischen Molekularsiebe die Fähigkeit zur Adsorption und zum Ionenaustausch und verfügen darüber hinaus über Intercalations- und Quelleigenschaften [1], so daß die Reaktions- und die Anwendungsvielfalt gegenüber den 3D-vernetzten Materialien deutlich erhöht ist. Damit stellen sie eine wertvolle Ergänzung zu den klassischen porösen Materialien dar. Neben den wohlbekannten Tonmineralen existiert eine Vielzahl von Stoffen mit Schichtstruktur [2]. Abbildung 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Schichtmaterialien schematisch (a) und gibt die Charakteristik der Tonminerale (b) sowie der aluminiumfreien Schichtsilikate (c) wieder. Der als Beispiel für Schichtaluminiumphosphate aufgeführte Taranakit ist strukturell noch nicht

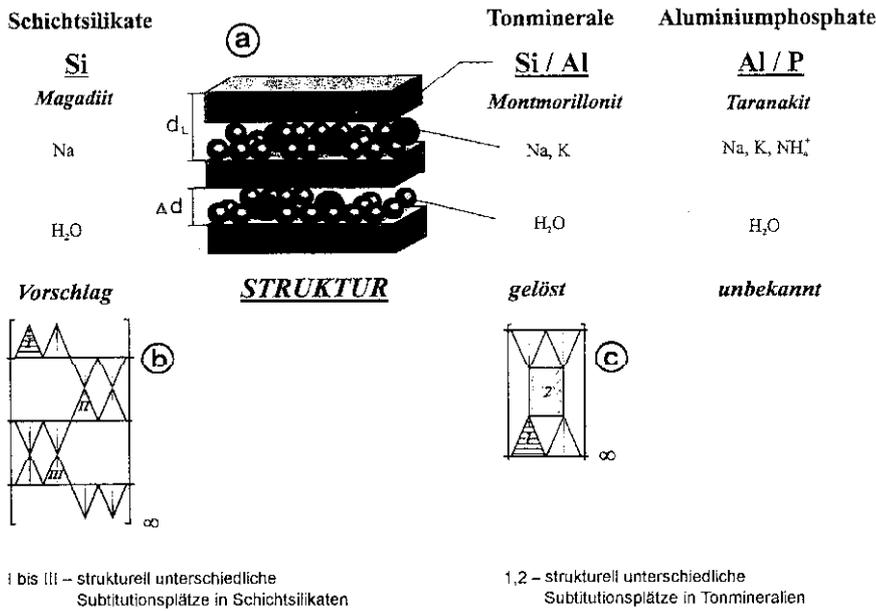


Abb. 1 Schematischer Aufbau von Schichtmaterialien in Si-, Si/Al- und Al/P-System
 a) Schichtstruktur, schematisch; b) Strukturvorschlag für die aluminiumfreien Schichtsilikate am Beispiel des Magadiits und mögliche Substitutionsplätze; c) Struktur der Dreischichttonminerale, mögliche Substitutionsplätze. (Brandt et al. [6])

vollständig beschrieben [3]. In den Tonmineralen ist die sogenannte Bulkschicht aus Tetraeder- und Oktaederschichten aufgebaut. Demgegenüber bestehen die sogenannten aluminiumfreien Metallsilikathydrate (M-SH) nur aus Silikat-tetraedern. Daher sind diese interessanterweise in sauren Medien vollständig struktur stabil [4]. Allerdings ist die thermische Strukturstabilität der Schichtmaterialien, wie sie für Anwendungen in der Adsorption oder Katalyse notwendig ist, begrenzt. Daher sind Modifizierungen notwendig, um permanente Porensysteme zwischen den Schichten aufzubauen und die Stabilität zu erhöhen.

Synthetisch sind die Silikate des M-SH-Typs über hydrothermale Kristallisationsreaktionen in wäßrig-alkalischen SiO₂-haltigen Reaktionsmischungen zugänglich [5]. Einschließlich der natürlich vorkommenden Silikate sind bisher etwa 15 verschiedene Natriumsilikate bekannt. Sie unterscheiden sich formal durch das Na₂O/SiO₂-Verhältnis und strukturell durch den Aufbau ihrer Silicatschicht, insbesondere den Kondensationsgrad ausgedrückt durch das mittels NMR-Messungen bestimmbare Q₄/Q₃-Verhältnis [6]. Nur die Strukturen des Makatits und des Ilerits sind zur Zeit aufgeklärt [7].

Derzeit wird die überragende Fähigkeit des Kanemites zum Ionenaustausch in Waschmitteln als Bildercomponente genutzt [8]. Berichtet wird auch über klassische Einsatzmöglichkeiten als Adsorptionsmittel, Katalysator bzw. Katalysatorträger; aber auch über unkonventionelle Anwendungen, wie z. B. als Ver-

stärkermaterialien für Dentalrestaurationscomposite. Weiterhin werden die aluminiumfreien Schichtsilikate als Matrixmaterialien für die Intercalation von lipidartigen Modellverbindungen und zur Stabilisierung membranähnlicher Arrangements zwischen den Schichten eingesetzt [1].

Diese Anwendungen setzen jedoch detaillierte Kenntnisse über die Stabilität, das Phasenumwandlungsverhalten und insbesondere das Hydratations- und Dehydratationsverhalten der Silikate voraus. Im vorliegenden Beitrag wird gezeigt, daß thermoanalytische Untersuchungsmethoden es erlauben, Eigenschaftsveränderungen, hervorgerufen durch Änderungen der Zwischenschichtzusammensetzung, zu dedektieren und zu bewerten. Derartige Veränderungen können einerseits bei den Phasenumwandlungsprozessen und nach dem Eintausch von synthesesfremden Ionen ablaufen. Phasenumwandlungen laufen beim Kristallisationsprozess selbst ab bzw. können durch thermische Behandlung initiiert werden. Am Beispiel der Magadiitkristallisation wird gezeigt, daß mit der Ausprägung einer speziellen Struktur sich auch während des Kristallisationsprozesses Eigenschaften ändern, die mit thermischen Verfahren erfaßbar sind.

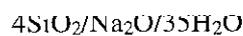
Experimentelles

Synthesen

Die Schichtsilikate Magadiit und Ilerit wurden durch hydrothermale Kristallisation hergestellt. Die Kristallisation erfolgte bei 423 bzw. 373 K. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung, ausgedrückt in molaren Verhältnissen der Oxide, betrug für die Magadiitkristallisation



und für die Ileritkristallisation



Als Reaktionskomponenten wurden ein Natriumhydroxid-stabilisiertes Kieselsol (30% SiO_2) und Natriumhydroxidlösungen sowie entionisiertes Wasser eingesetzt. Zur Herstellung der Reaktionsmischung wurde unter starkem Rühren Natriumhydroxidlösung zu einem verdünnten Kieselsol langsam zugegeben und 15 min zur Homogenisierung des Reaktionsgemisches nachgerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Kleinautoklaven (50 cm^3) aufgeteilt, den Kristallisationsbedingungen ausgesetzt und nach verschiedenen Zeiten zur Verfolgung der Kinetik entnommen, abgekühlt und filtriert. Die Produkte wurden jeweils bei 80°C getrocknet und an der Luft rehydratisiert.

Ionenaustausch

Der Ionenaustausch des Natriums im Na-Magadiit bzw. Na-Ilerit gegen H^+ , Li^+ , NH_4^+ und CP^+ (Cetylpyridiniumchlorid) sowie DTMA^+ (Dodecyltrimethyl-

ammoniumchlorid) wurde im Batchverfahren bei Raumtemperatur und einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1 g Na-Silikat 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 einem ICP AES (Plasma 400) bestimmt. Die röntgenographischen Phasenanalysen der Pulverprodukte erfolgte auf Basis von Pulverdiffraktometeruntersuchungen, die mit URD 63 (Seifert FPT) im Winkelbereich (2θ , $\text{CuK}\alpha$) von 2 bis 50 grd vorgenommen wurden. Die thermischen Analysen wurden mit Geräten der Firmen MOM (Derivatograph Q-1 500) und TA-Instruments (SDT 2960, DSC 2010; Einwaage ca. 10 mg, 10 K min^{-1}) sowie Perkin Elmer (TMA 7; Heizrate: 2.5 K min^{-1}), durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Charakterisierung des Kristallisationsprozesses

Abbildung 2 zeigt die typischen Röntgendiffraktogramme der bekanntesten Vertreter der aluminiumfreien Schichtsilikate. Eindeutig ist die mit der Zunahme des SiO_2 -Gehaltes verbundene Verschiebung des Basalreflexes zu kleinen Winkeln erkennbar. Dies weist darauf hin, daß sich die Dicke einer Silikatschicht erhöht hat, was in Übereinstimmung mit den verschiedenen Modellvorstellungen zum den Aufbau der Schichtsilikate steht.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse zur Charakterisierung des Magadiitkristallisationsverlaufes zusammengefaßt. Dabei ist der röntgenographisch ermittelbare Kristallisationsgrad α_{Kr} den thermoanalytisch beobachteten Effekten gegenübergestellt. Mit dem Fortschreiten des Kristallisationsprozesses, der Ausprägung der Magadiitstruktur (Erhöhung von α_{Kr}), werden Veränderungen im thermischen Verhalten beobachtet. Es erhöht sich der Gesamtmasseverlust, der Dehydratationseffekt verschiebt sich von ca. 140°C zu höheren Temperaturen und es prägen sich verschiedene Dehydratationsstufen im Temperaturbereich zwischen 180 und 240°C aus. Darüber hinaus verlagert sich der endotherme Effekt, der einer Phasenumwandlung zugeordnet wird, von 840 zu 710°C . All diese Veränderungen stehen im direkten Zusammenhang mit der Ausbildung der Magadiitstruktur, der strukturellen Differenzierung der Tetraederpositionen und dem sich verändernden Na-Gehalt der Proben.

Interpretation der Dehydratationsstufen

Abbildung 3 zeigt das Ergebnis einer DSC-Messung am Na-Magadiit. Die Kurve illustriert nochmals die stufenweise Abgabe des Wasser. Offensichtlich wird in der kristallinen Magadiitphase das Wasser stärker als in einer amorphen Gelphase, aber auch energetisch differenzierter gebunden. Die einzelnen Stufen

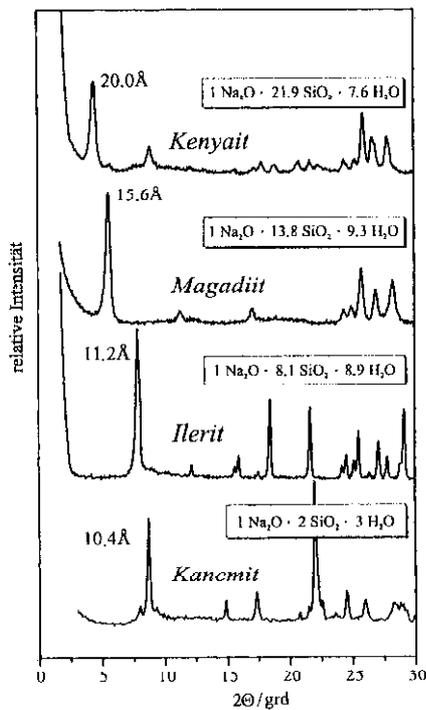


Abb. 2 Röntgenpulverdiagramme von synthetischen Natriumschichtsilikaten, die charakteristischen Basalreflexe und die Zusammensetzungen

können physikalisch adsorbiertem Wasser (Effekt 1: bis 120°C) und an verschiedenen Zentren koordinativ gebundenem Wasser (Effekt 2: bei 150 und 180°C) sowie der Zerstörung der Strukturhydroxylgruppen (Effekt 3: bei ca. 280°C) zugeordnet werden. NMR-Untersuchungen unterstützen diese Interpretation, da mindestens zwei verschiedene Kationenpositionen im Magadiit und Strukturhydroxylgruppen nachgewiesen werden konnten.

Allerdings sind die einzelnen Maxima nicht bestimmten Wassermengen zuzuordnen. Das Hydratations-/Dehydratationsverhalten ist komplexer. In Tab. 2 sind die Ergebnisse von Hydratations-/Dehydratationsexperimenten am Ilerit und Magadiit zusammengefaßt. Eine vollständige Entfernung des adsorbierten und koordinativ gebundenen Wassers führt zum Verlust der Reversibilität der Wasseraufnahme. Um die Reversibilität der Vorgänge aufrechtzuerhalten, muß sehr vorsichtig dehydratisiert (getrocknet) werden. Es wurde am Beispiel des Magadiits gezeigt, daß bei einem realisierten Masseverlust von $12.4 \text{ Ma}\%$ die Reversibilität noch gegeben ist, während nach Trocknung bei 150°C und einem Masseverlust von etwas mehr als $13 \text{ Ma}\%$ keine vollständige Rehydratisierung unter Strukturrückbildung (vgl. Abb. 4) möglich ist. Dieses Verhalten ist bisher noch nicht vollständig verstanden, auch ist der beobachtete Grenzwert von etwa $13.0 \text{ Ma}\%$ keiner der Dehydratationsstufen zuzuordnen.

Tabelle 1 Thermoanalytische Charakterisierung des Kristallisationsverlaufes eines aluminium-freien Schichtsilikates am Beispiel einer Magadiitkristallisation (Zusammensetzung der Reaktionsmischung: $9\text{SiO}_2/1\text{Na}_2\text{O}/130\text{H}_2\text{O}$; Kristallisationstemperatur: 130°C)

Probe Nr.	Kristallisations-grad $\alpha_K/\%$	H ₂ O-Verlust/Ma%	Maximum der Dehydratationsstufen/ $^\circ\text{C}$	Maximum des exothermen Effektes (Peak)/ $^\circ\text{C}$
1	–	8.6	140	840
2	7.2	8.5	140	830
3	12.4	10.3	140	850
4	23.6	11.2	150	750 800
5	47.1	13.2	170	210 (s) 740
6	69.8	13.9	170	210 (s) 710
7	93.7	15.6	180	250 (s) 720
8	98.6	15.9	180	250 720
9	100	–	190	250 710
10	98	15.8	190	240 710
11	–	15.6	190	240 710

(s) als Schulter ausgeprägt

Vergleich der Schichtsilikate

In Tab. 3 sind die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen an den Schichtsilikaten Ilerit, Magadiit und Kenyait sowie deren kristalliner Kieselsäuren (II-Formen) aufgelistet. Die Schichtsilikate in der Ausgangsform zeigen alle ein ähnliches Verhalten, jedoch sind die Effekte sehr unterschiedlich ausgeprägt. Im Gegensatz zum Magadiit, bei welchem drei Entwässerungsstufen beobachtet werden, weisen der Ilerit und der Kenyait nur zwei ausgeprägte Maxima auf. Dies läßt die Folgerung zu, daß zwischen einzelnen Zentren nicht differenziert werden kann. Die Abnahme des Gesamtverlustes geht einher mit dem jeweils höheren SiO_2 -Gehalt der Produkte. Die Verschiebung des exothermen Effektes ist offensichtlich mit dem sich in der selben Folge verringernden Natriumgehalt zu begründen. Die entsprechenden Kieselsäuren besitzen nur sorptiv gebundenes Wasser, was bei Temperaturen bis ca. 100°C desorbiert werden kann. Demgegenüber wird aber ein signifikant höherer Anteil von Strukturhydroxylgruppen beobachtet. Der Abbau dieser Hydroxylgruppen setzt dann bei höheren Temperaturen ein. Ein Effekt, der eine Umkristallisation zu höher kondensierten Produkten, wie z.B. Quarz anzeigt, fehlt bei den Kieselsäuren bis zu Temperaturen von 1000°C . Dies scheint auf das Fehlen des Mineralisators Natrium zurückzuführen sein.

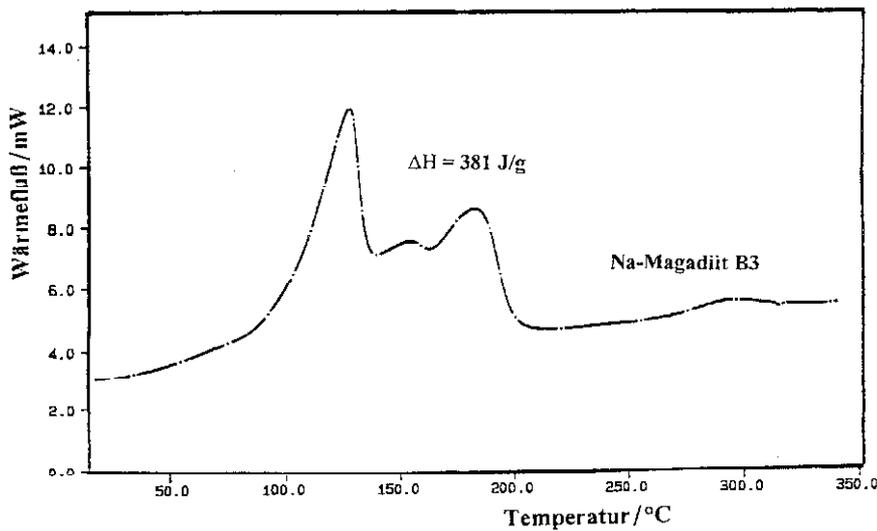


Abb. 3 Die DSC-Kurve der Na-Magadiitcharge B3

Tabelle 2 Hydratations- und Rehydratationsuntersuchungen am Magadiit, Ilerit und H-Magadiit: Dchungsbedingungen und die entsprechenden Wassergehalte

Schichtsilikat	Temperatur/°C	Heizdauer	Masseverlust/%	Bemerkungen
Magadiit	30	2 d	15.8	nicht rehydratisierbar
	150	3 d	13.5	unvollständig rehydratisierbar
	110	3 d	12.4	vollständig rehydratisierbar
	90	3 d	12.4	vollständig rehydratisierbar
Ilerit	110	24 h	18.3	Strukturzerstörung
	70	3 d	11.7	vollständig rehydratisierbar
H-Magadiit	300	2 h	3.4	noch kristallin
	150	3 d	1.3	nicht rehydratisierbar

Vergleich verschiedener Kationen

Schon in einem vorangegangenen Beitrag wurde auf die Bedeutung der Kationen für die Eigenschaften der verschiedenen Ionenformen der aluminiumfreien Schichtsilikate der Metallsilikathydrate (M-SH) hingewiesen und am Beispiel verschiedener M-Magadiite erläutert [9]. In Abb. 5 sind nun die TG-Kurven verschiedener M-Ilerite dargestellt. Ähnlich wie beim Magadiit, beeinflusst die Art des Zwischenschichtkations auch beim Ilerit nicht nur die Gesamtmenge des adsorbierten bzw. koordinativ gebundenen Wassers, sondern indu-

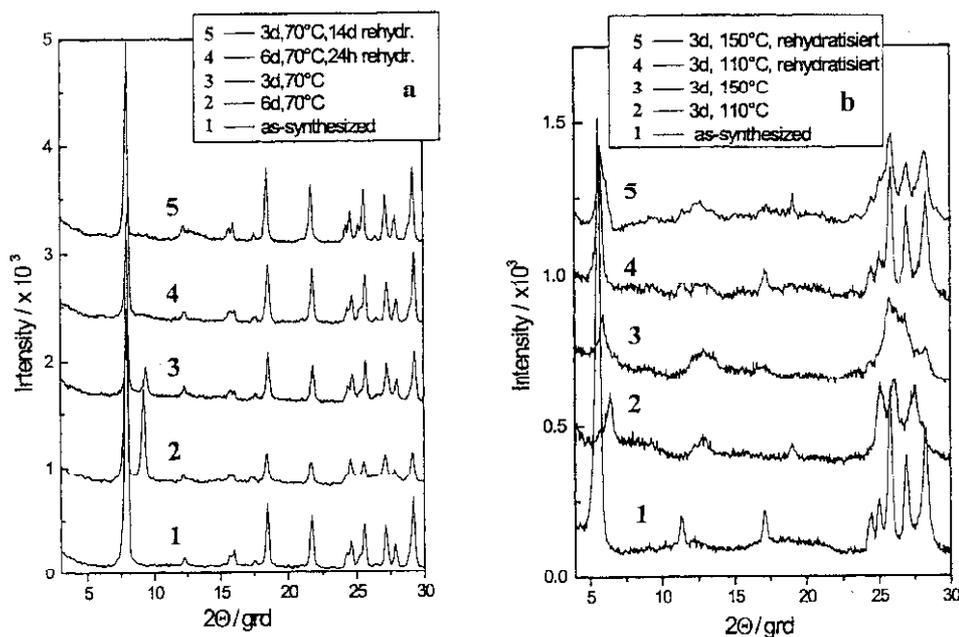


Abb. 4 Röntgenpulverdiffraktogramme von Ilerit- (a) und Magadiitproben (b) nach verschiedenen Dehydratationsbehandlungen und Rehydratationsversuchen

Tabelle 3 Vergleich der thermoanalytischen Effekte der Na- und H-Formen von synthetischen Proben der Schichtsilikate Ilerit, Magadiit und Kenyait

	Maxima der Entwässerungspeaks/ °C			Masseverlust/ Ma%		Peak (exu)/ °C
Ilerit	160	190		21.7		660
Magadiit	180	200	250	15.9		720
Kenyait	160		220	13.0		710
H-Ilerit	80–100	–		9.2	3.5	–
H-Magadiit	100	–		6.8	4.5	–
H-Kenyait	100–120	–		7.9	4.2	–
	1	2	3	1,2,3	3	

1 zeolithisch sorbiertes Wasser; 2 koordinativ gebundenes Wasser; 3 Strukturhydroxylgruppen

ziert signifikante Änderungen im Desorptionsvorgang. Die Wasserabgabe im Syntheseprodukt Na-Ilerit zeichnet sich durch eine große Stufe zwischen 100 und 200°C aus. Demgegenüber besitzt der H-Ilerit in diesem Bereich keine Entwässerungsstufe, jedoch auf Grund der höheren OH-Gruppendichte eine aus-

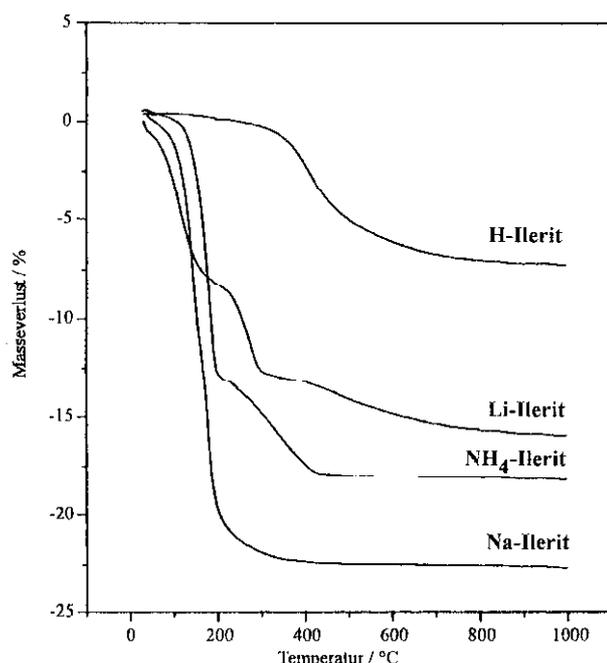


Abb. 5 TG-Kurven von Ileritprodukten unterschiedlicher Ionenformen

geprägte Stufe um 400°C, die der Dehydroxylation zugeordnet werden kann. Die NH₄-Form zeichnet sich durch eine zweistufige Gewichtsabnahme aus, wobei der nur erste Effekt von ca. 14 Ma% einer Wasserabgabe zugeordnet werden kann. Der zweite Effekt repräsentiert die NH₄-Zersetzung. Dies konnte aufgrund von TPD-Experimenten mittels Massenspektroskopie bestätigt werden. Eine Sonderstellung nimmt der Li-Ilerit ein, der entsprechend der TG-Kurven wenigstens drei klar abgegrenzte Masseverluststufen bei etwa 120, 250°C und über 400°C aufweist. Dies deutet auf stark unterschiedliche Bindungsverhältnisse hin. Die Annahme einer erhöhten Vielfalt der Bindungszustände konnte durch Protonen NMR-Untersuchungen gestützt werden [10]. Eine Deutung dieses Entwässerungsverhaltens sowie eine Zuordnung der unterschiedliche Protonensignale im NMR-Spektrum ist jedoch bisher noch nicht möglich.

Der Ionenaustausch des Na⁺- gegen das DTMA⁺-Kation verläuft stöchiometrisch. Über die Austauschkapazität hinaus können DTMA-Cl-Moleküle intercaliert sein. Diese "überschüssigen" Moleküle sind jedoch mit einem Überschuss an Wasser bei höheren Temperaturen (ca. 60°C) auswaschbar. Die erzielte Aufweitung der Schichten von 1.11 nm auf 2.39 nm belegt einerseits den Schichtcharakter, ist aber weder mit einer Einschichtanordnung noch mit einer Doppelschichtanordnung zu erklären. Vielmehr spricht dies für eine verzahnte (interdigierte) aber gewinkelte ("tilt-angle"- zwischen der Normalen senkrecht

zur Schichtebene und der Ausrichtung der Kohlenstoffkette) Anordnung der Tensidmoleküle in der Zwischenschicht. Wie Untersuchungen des IR-Dichroismus gezeigt haben, sind die Ketten in Bezug zur Schichtebene "getiltet" [11]. Dies wird auch von verschiedenen Autoren für andere Tenside in Tonmineralen angenommen. Der mittlere Tiltwinkel wurde zu 42° ermittelt.

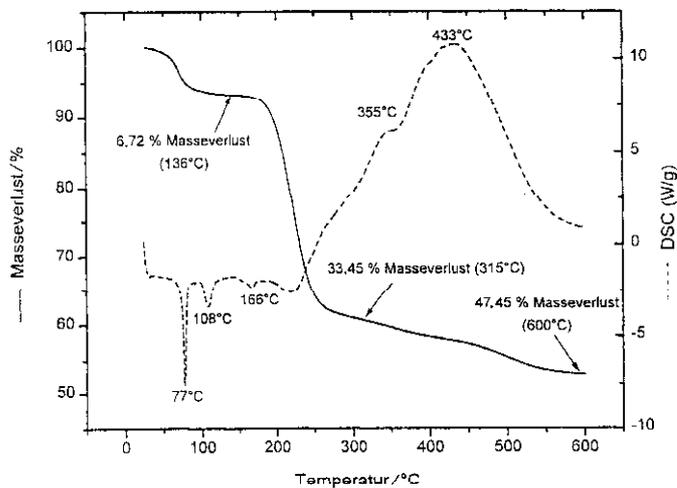


Abb. 6 TG-Kurve und DSC-Kurve des Dodecyltrimethylammonium-Ilerits (DTMA⁺-Ilerit)

In Abb. 6 sind die TG-Kurve und DSC-Kurve eine mit Dodecyltrimethylammoniumchlorid (DTMA-Cl) behandelten Ilerits einander gegenübergestellt. Interessanterweise lassen sich die Wasserabgabe (erste Stufe: 6,7 Ma%) und der Abbau der Tensidphase (alle weiteren Stufen: 40,8 Ma%) eindeutig trennen und damit die den unterschiedlichen Beladungszuständen zuordnen. Dies ermöglicht die exakte Bestimmung der Tensidbeladungshöhen aus den TG-Kurven. Neben der Wasserabgabe bei ca. 80°C und dem großen exothermen Effekt nach 200°C werden in den DSC-Kurven zwischen 100 und 200°C thermische Effekte dedektiert, die ohne Masseabgabe ablaufen. Somit sollten sie Umlagerungsvorgängen in der intercalierten Tensidschicht zuzuordnen sein. Eine exakte Identifizierung dieser Prozesse, möglicherweise Phasenumwandlungen, steht bisher jedoch noch aus.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse haben gezeigt, daß thermoanalytische Verfahren geeignet sind sowohl die Kristallisationsverläufe von aluminiumfreien Schichtsilikaten zu verfolgen, einzelne Phasen dieser "unvollständig kondensierten" Materialien zu charakterisieren als auch den Einfluß unterschiedlichen Kationen auf das chemische Verhalten zu dedektieren. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die

Vorhersage von potentiellen Applikationsfeldern. Die Ergebnisse lassen sich in drei Punkten zusammenfassen:

1) Während der Kristallausbildung der Schichtsilikate ändert sich, hier am Beispiel der Kristallisation eines amorphen Geles zum Magadiit gezeigt, der Natriumgehalt und die Struktur des Geles. Dies beeinflusst zum einen den Wassergehalt aufgrund des Hydrationsbestrebens des Kations als auch die Anordnung der Natriumkationen. Dies führt zu der beschriebenen Differenzierung des Entwässerungsverhaltens des Schichtsilikates und ist abhängig von der Art (Struktur) des Silikates; obwohl die Zwischenschicht in den untersuchten Natriummetallsilikathydraten nahezu identisch aufgebaut sein sollte. Auch der Re-kristallisationseffekt scheint strukturspezifisch zu sein (Tab. 1 und Tab. 3). Die Natriumkationen wirken hierbei offensichtlich als Mineralisatoren.

2) Interessant sind die Resultate, die an verschiedenen Ionenformen des Illerits erhalten wurden. Neben den erwarteten unterschiedlichen Wassergehalten, ändert sich mit den Kationen der Dehydratationsverlauf. Offensichtlich ändert sich die Strukturierung des Wassers mit der Art und den Positionen der Kationen. Weitere Untersuchungen sind geplant, um diesen Effekt zu erklären.

3) Es konnte an dem Intercalationskomplex $D1MA^+$ -Illerit gezeigt werden, daß sich die Dehydratationsstufen von dem Bereich des Abbaus der intercalierten Tenside trennen lassen. Damit wurde eine analytische Methode zur quantitativen Bestimmung von intercalierten kationischer Tenside eröffnet. Die DSC-Untersuchungen zeigen darüber hinaus, daß in den Intercalationskomplexen im Temperaturbereich von 100 bis 200°C Prozesse ablaufen, die jedoch nicht mit Masseverlusten einhergehen.

Weiterführende Untersuchungen zur Klärung dieser Sachverhalte sind, auch unter Einbeziehung von thermoanalytischen Untersuchungen sowie NMR-Untersuchungen, geplant.

* * *

Diese Arbeiten wurden durch die DFG in Form der Bereitstellung von Forschungsmitteln im Rahmen des Projektes Schw. 478/1-2 bzw. 1-3 unterstützt. Die Autoren sind der Perkin Elmer GmbH, für die Möglichkeit, die DSC-Kurve für den Magadiit B3 (Abb. 3) in ihren Laboratorien aufnehmen zu können, zu Dank verpflichtet. Frau G. Dörr ist für die Durchführung einer Vielzahl der Modifizierungsuntersuchungen und Herrn Dr. P. Pollandt für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme zu danken.

Literatur

- 1 G. Lagaly, K. Beneke und A. Weiss, *Am. Miner.*, 60 (1975) 642; K.-H. Bergk, W. Schwieger und M. Porsch, *Chem. Techn.*, 39 (1987) 456 und 508; W. Schwieger, W. Heyer und K.-H. Bergk, *Z. anorg. allg. Chem.*, 559 (1988) 191; K. Beneke, G. Lagaly, *Am. Miner.*, 62 (1977) 763.
- 2 K. Jasmung und G. Lagaly, "Tonminerale und Tone", Steinkopff Verlag Darmstadt, 1993.
- 3 D. McConnell, *Am. Miner.*, 61 (1976) 329; J. B. Parise, *Acta Cryst.*, C40 (1984) 1641, W. F. Bleam, P. E. Pfeffer und J. S. Frye, *Phys. Chem. Minerals*, 16 (1989) 809.

- 4 W. Schwieger, K.-H. Bergk, M. Weise, D. Heidemann, M. Hunger und M. Porsch, DD - WP 257 629 (1987).
- 5 Z. Johan und G. F. Maglione, Bull. Soc. fr. Miner. Crystallgr., 95 (1972) 371; R. A. Shepard, A. J. Gude und R. L. Hay, Am. Miner., 55 (1970) 358; K.-H. Bergk, P. Grabner und W. Schwieger, Z. anorg. allg. Chem., 600 (1991) 139.
- 6 A. Brandt, W. Schwieger et K.-H. Bergk, Rev. de Chimie Minérale, 24 (1987) 564; W. Schwieger, D. Heidemann et K.-H. Bergk, Rev. de Chim. Minér., 22 (1985) 639; T. J. Pinnavaia, Science, 220 (1983) 365; T. J. Pinnavaia, I. D. Johnson and M. Lipsicas, J. Solid State Chem., 63 (1986) 118.
- 7 H. Annehed, L. Fälth und F. J. Lincoln, Z. Kristallogr., 159 (1982) 203; I. M. Garces, S. C. Rocke, C. E. Crowder and D. L. Hasha, Clay and Clay Minerals, 36 (1988) 409; S. Vortmann, H. Gies and J. Ruis, J. Phys. Chem., 101 (1997) 1292.
- 8 H.-P. Rieck, EP 0 164 514 B1 (1989); W. Schwieger, W. Heyer, F. Wolf und K.-H. Bergk, Z. anorg. allg. Chem., 548 (1987) 204.
- 9 W. Schwieger, P. Grabner, H. Utschick, U. Brenn und W. Kunze, J. Thermal Anal., 46 (1996) 407.
- 10 R. Jähnig, D. Freude, U. Brenn und W. Schwieger (in Vorbereitung).
- 11 H. Binder, B. Kohlstrunk, W. Schwieger and G. Klose, Colloid and Polym. Science (submitted).