

FRANTIŠEK PECHAR — DRAHOŠ RYKL*

DIE TEMPERATURSTABILITÄT VON KLINOPTILOLITH VON NIŽNÝ HRABOVEC

(Tab. 3, Abb. 3)



Kurzfassung: Auf der Grundlage der Endo- und Exomaxime der DTA-Kurven ist Klinoptilolithtuffit von Nižný Hrabovec drei Stunden lang dem Wärmezerfall im Vakuum bei einer gewählten Temperatur (20, 130, 240, 430, 490, 550, 730, 1000 °C) ausgesetzt worden. Die Zerfallsprodukte, die durch Nujol gegen Rehydratisierung geschützt waren, wurden mit Infrarotspektroskopie und RTG durch die Pulvermethode verfolgt. Es ist festgestellt worden, dass die Struktur des Klinoptiloliths bis zu 730 °C erhalten bleibt bei Veränderung der Gitterparameter. Dann tritt deren Kollaps und die Bildung einer teilweise hydratisierten amorphen Phase mit lokalem Aufbau ein. Bei der Dehydratisierung wird das in den Hohlräumen des Minerals enthaltene Restwasser heterolytisch gespalten und geht in die Struktur der OH-Gruppe über. Der grössere Teil des Wassers ist relativ mobil und kann an den Ionenaustauschprozessen teilnehmen.

Резюме: С целью приобретения эндо- и экзо-максимумов при помощи метода дифференциального термического анализа (DTA) пробы клиноптилолитовых туфитов из Нижнего Грабовца были подвергнуты температурному распаду в вакууме при предварительно выбранных температурах (20, 130, 240, 430, 490, 550, 730, 1000 °C). Чтобы предотвратить их регидратацию, продукты распада были разработаны нуйолом и анализированы при помощи инфракрасной спектроскопии и порошкового рентгеновского метода. Было обнаружено, что структура клиноптилолита остается вплоть до 730 °C сохранена, но меняются решетчатые параметры. Только потом появляется распад структурной решетки и возникает частично гидратизирована аморфная фаза с локальным расположением. При дегидратации происходит гетеролитическое расщепление лишней поровой воды, которая переходит в OH группы. Большая часть воды относительно мобильная и она может принимать участие в процессах ионного обмена.

Einleitung

In der gegenwärtigen technischen Praxis und in der Landwirtschaft stellt Klinoptilolith ein Sorbens und Ionenaustauscher mit grosser Perspektive dar, und zwar infolge seines hohen Gehaltes an labil gebundenen ein- und zweiwertigen Kationen und günstiger Hohlräume im Primärskelett. Das Studium der thermischen Stabilität ermöglicht es, zu bestimmen, bis zu welchem Grade das Primärgitter des Minerals stabil ist, ferner können dadurch dessen Veränderung und zugleich das Verhalten und die Mobilität des freien und gebundenen Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Für die weitere Bewertung dieses Minerals in der technischen Praxis liefert das Studium die praktischen Unterlagen.

Klinoptilolith $(K, Na)_6Al_6Si_3O_{72} \cdot 2H_2O$, Raumgruppe C_2/m — monoklin,

* RNDr. F. P e c h a r, RNDr. Ing. D. R y k l, Institut für Geologie und Geotechnik der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8.

ordnet (Meier, 1971) der 7. Strukturgruppe zu. Die Zeolithe dieser Gruppe zeichnen sich durch die Gegenwart der sekundären Baueinheit $4 - 4 - 1$ aus. Verbundene 5- und 4-gliedrige Tetraederkreise bilden wir bei den Glimmermineralien Schichten, die durch Kationen und Wassermoleküle verbunden sind. Das Si/Al-Verhältnis in der Klinoptilolithstruktur schwankt im Bereich von 4,25–5,25; K, Ca, Na. Die Dichte beträgt 2160 kg/m^3 , der kinetische Radius für die Sorption ist $0,35 \text{ nm}$; am besten werden O_2 , CO_2 , NH_3 , Cs^+ sorbiert (D. W. Breck, 1974).

Experimenteller Teil

Für den Wärmezerfall ist Klinoptilolith aus der Lokalität Nižný Hrabovec verwendet worden. Er stellte eine ausgewählte Partie Klinoptilolithuffit mit einer Beimischung von Plagioklassenresten und Quarz und (bis zu 5 Masse-%) insbesondere amorphe glasartige Phase (bis 10 Masse-%) dar. Die Reinheit des Materials ist mittels einer Elektronen-Mikrosonde JEOL JXA-50A (Operator p.ch. L. Megarskaja) einestels durch Röntgenaufnahmeverfahren in den Rückstosselektronen (COMPO), andererseits mittels Flächenverteilung der Elemente in den entsprechenden Röntgenspektrenlinien verfolgt worden. Der Gehalt an Beimischungen (nach dem Vergleichsversuch) am separierten Mineral hat eigentlich nicht die studierte Wärmestabilität beeinflusst. Die chemische Zusammensetzung (in Masseprozenten) benutzt: $67,16 \text{ SiO}_2$, $12,30 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $2,91 \text{ CaO}$, $2,28 \text{ K}_2\text{O}$, $0,66 \text{ Na}_2\text{O}$, Gesamt- Fe_2O_3 $2,30$, MgO $1,10$, P_2O_5 $0,11$, MnO $0,14$, H_2O $10,90$, TiO_2 $0,17$ Summe $199,9 \%$ (Minařík, 1979). Klinoptilolith ist zunächst DTA (Bild 1) und TG (Bild 2) unterzogen worden und wurde an Gerät der Firma Netsch Co., BRD bearbeitet. Für den Wärmezerfall ist eine selbständige Apparatur entwickelt worden. Der eigentliche Wärmezerfall fand in einem Quarztiegel statt, der sich in der Quarzröhre befand, deren eines Ende zugeschmolzen und das andere Ende mit einem Stopfen verschlossen war. Die Zerfallstemperatur wurde von einem direkt in die Probe eingetauchten Thermoelement kontrolliert. Erwärmt wurde die Probe in einem Labortiegelofen, dessen Temperatur mittels Thyristorregler von einem besonderen, an der Ofenwand angebrachten Thermoelement gesteuert wurde.

Der Wärmezerfall fand im Vakuum statt, das mit einer Ölrotationspumpe hergestellt wurde. Arbeitsablauf: In den vorher auf die geforderte Temperatur des Wärmezerfalls erhitzten Ofen ist die vorher evakuierte Quarzampulle mit der Probe eingeschoben worden. In allen Fällen wurde die Temperatur 3 Stunden aufrecht erhalten. Nach beendetem Wärmezerfall wurde die ganze Ampulle aus dem Ofen genommen und an der Luft zum Abkühlen belassen. Als die Temperatur auf ca 120°C abgesunken war, wurde die Probe mit Nujol getränkt. Die gesamte Erwärmungs- und Abkühlzeit über war die Rotationsvakuumpumpe in Tätigkeit und unterhielt in der Ampulle das erforderliche Vakuum. Ungefähr 10 Minuten nach dem Vergießen der Probe mit Nujol wurde das Vakuum aufgehoben und die Probe aus dem Tiegel genommen.

Auswertung der Ergebnisse

DTA: Schon bei einer Temperatur von 130°C kann ein grosses Endothermum beobachtet werden, das zur Dehydratation gehört (Abb. 1). Bei 225°C

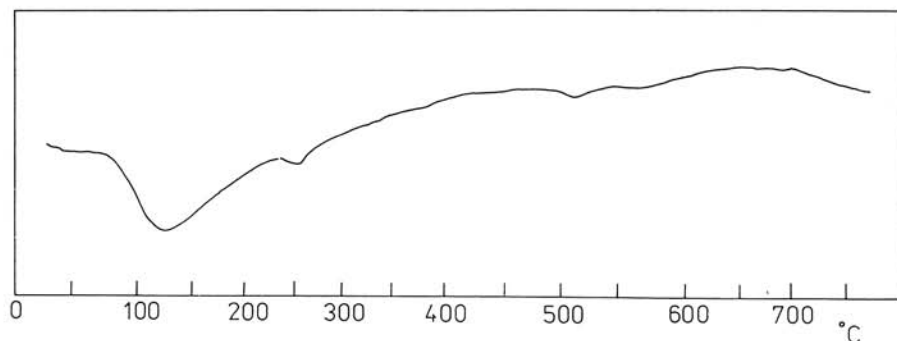


Abb. 1. Die Differentialthermal-Analyse von Klinoptilolith von Nižný Hrabovec.

und 250 °C sind kleine Endoeffekte bemerkbar, die den weiteren zwei Dehydratationsgraden entsprechen. Der kleine Endoeffekt bei 500 °C weist auf die beginnende Strukturverletzung hin, die mit einer Kontraktion der Gitterparameter verbunden ist. Zwischen 750 und 1000 °C zerfällt bereits die Struktur und geht in die amorphe Phase über.

TG: Die grösste Dehydratation verläuft bei 220 °C, wo das Mineral insgesamt 7,2 % (Masse-) Wasser verliert. In der weiteren Stufe (Bis 335 °C) nur 2 %. Das restliche Wasser, d.h. 1,3 % verliert das Klinoptilolith bis zu den höchsten Temperaturen. Der Gesamtschwund stellt 9,4 % dar. Der ursprüngliche Wassergehalt beträgt nach der chemischen Analyse 10,9 %, d.h. das in den Endphasen des Minerals noch 13,76 % (1,5 % absolut) des ursprünglichen Wassergehalts verbleibt (Abb. 2).

Auf Grund der Ergebnisse von DTA und TG sind die Zerfallstemperaturen gewählt worden, die den Exo- und Endomaxima der DTA-Aufzeichnungen und damit gleichzeitig den Dehydrationskurven von TG entsprechen. Die gewählten Temperaturen waren: 20 (Grundtemperatur), 130, 240, 490, 550, 730 und 1000 °C.

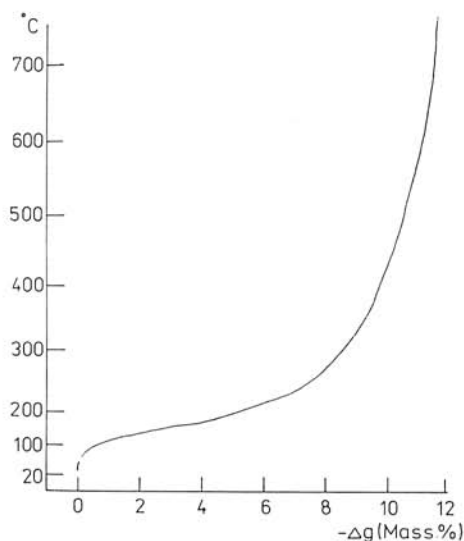


Abb. 2. Die Thermalgravimetrische-Analyse von Klinoptilolith von Nižný Hrabovec.

Infrarotspektren:

Die Ergebnisse für den Verlauf der Infrarotspektren sind in Tabelle 1 zusammengefasst und graphisch auf Bild 3 dargestellt worden (hier entspricht die Bezeichnung N den Nujolvibrationen und wird nicht in die Auswertung in Tabelle 1 eingerechnet).

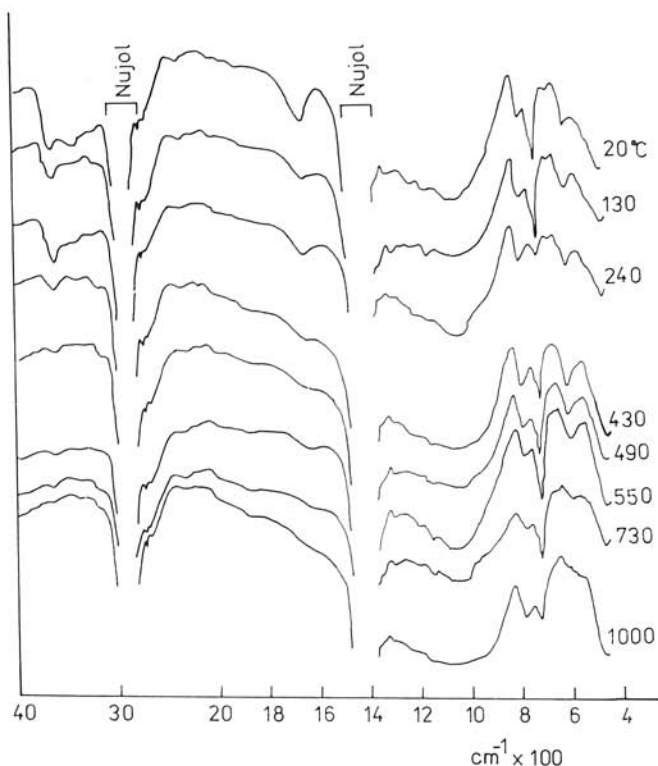


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit von Infrarotspektren von Klinoptilolith von Nižný Hrabovec.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von DTA und TG, wo mit steigender Temperatur der Wassergehalt sinkt, sinkt in den Infrarotspektren die asymmetrische Stretching-Vibration der OH-Gruppen, die sich im Wellenzahlbereich 3630 cm^{-1} äußert. Die Zonen dieser Vibrationen verlieren unter Einfluss des Wasserverlustes an Intensität (sie verflachen und verschieben sich gleichzeitig in die kürzeren Frequenzen). Bei 1000°C gehen sie zum blossen Inflex über. Eine analoge Verschiebung und Intensitätssenkung gilt auch für die asymmetrische Vibration der OH-Gruppen, die bei der Wellenzahl 3410 cm^{-1} liegt. Die Deformationsvibration des Wassers (1630 m^{-1}) steigt zunächst mit der Temperatur (bis $430\text{--}500^\circ\text{C}$), dann verschwindet sie infolge des Zeolithwasserverlustes im Mineral.

Tabelle 1
Infrarotspektren der Temperaturstabilität von Klinoptilolith

Temperatur (°C)	20°	130°	240°	430°	490°	550°	730°	1000°
3630 s (asym. stretching OH)	3630—3595 st	3640— 3595 st	3605 st	3605 sl	3605 vsl	3610 vsl	3610 infl	
3390—3410 st	3400 infl	3400 infl	3350 vsl	3350 vsl	3350 vsl	3340 vsl	3340 vsl	
3180 vsl	3180 vsl	3180 vsl	3290 vsl	3290 vsl	3290 vsl	3290 infl	3290 infl	
(sym. stretching OH)	2740 vsl	2740 vsl	—	—	—	—	—	
(Kombinationsband)	2680 vsl	2680 vsl	—	—	—	—	—	
(Overtone OH in plane)	—	—	2310 vsl	2310 infl	2310 infl	2310 vsl	—	
(Overtone extern TO ₂)	1630 sl	1630 sl	2005 infl	2005 infl	2005 infl	2005 infl	2005 infl	
(Bending H-O-H)	1310 vsl	1310 infl	1870 vsl	1870 vsl	1870 vsl	1870 vsl	—	
(Al, Si)-OH	1210 vsl	1210 infl	1640 vsl	1640 infl	1630 vsl	(breit)	—	
1150 vsl	1150 vsl	1150 vsl	1210 infl	1210 infl	1210 infl	1150 vsl	1250—880 s (sehr breit)	
(Extern TO ₂)	1060—1030 s	1060—1030 s	980—1150 sl	1090—1000 s	1080—1000 s	1080—1000 st	—	
(asym. stretching T-O)	795 sl	792 st	790 st	968 vsl	968 vsl	968 vsl	—	
(Libration von H ₂ O)	725 sl	720 sl	720 st	790 st	790 st	770 vsl	780 st	
(sym. stretching T-O)	670 vsl	670 infl	720 s	720 st	720 st	720 st	720 st	
605 st	605 st	605 st	610 st	610 st	610 st	610 vsl	—	
(H ₂ O-Libration)	470 s	470 s	470 s	470 s	470 s	470 s	560 vsl	
(Bending O-T-O)	—	—	—	—	—	—	470 st	

vs = sehr stark
s = stark
st = mitte

sl = schwach
vsl = sehr schwach
infl = Inflection

Die Zone $3390\text{--}2410\text{ cm}^{-1}$ (schwach) geht vorübergehend über den Inflektionspunkt (3400 cm^{-1}). Ab 340°C geht sie auf die Wellenzahl 3350 bis zur sehr schwachen Zone 3340 cm^{-1} bei 730 und 1000°C über. Die sehr schwache Zone im Temperaturbereich $20\text{--}240^\circ\text{C}$ bei 3180 cm^{-1} geht bei $430\text{--}1000^\circ\text{C}$ auf sehr schwache Zonen bei 3290 cm^{-1} bis zum Inflektionspunkt bei $730\text{--}1000^\circ\text{C}$ über. Die Bereiche dieser Vibration äussern sich nicht bei den Temperaturen $730\text{--}1000^\circ\text{C}$. Das beweist, dass zwischen $530\text{--}730^\circ\text{C}$ eine heterolytische Dissoziation des Wassers infolge der hohen Temperatur und des positiven Feldes der mehrwertigen Ca^{2+} -Kationen eintritt, die in den Hohlräumen des Klinoptiloliths neben Na^+ und K^+ gegenwärtig sind:



Das entstandene Proton attackiert die in die Hohlräume orientierten Sauerstoffe des Skeletts unter Entstehung fest gebundener OH-Strukturgruppen. Die Entstehung eines H-Zentrums indiziert die Erscheinung einer Zone 958 cm^{-1} und einer höheren harmonischen Übertragungsvibration von H, die durch die Wechselwirkung mit einer der Primärzonen bei 1870 cm^{-1} von 430°C bis 730°C verstärkt wird. Die asymmetrische Stretching-Vibration der Bindungen Al-O, Si-O bis zur Temperatur von 730°C gleich, nur mit geringeren Verschiebungen. Das entspricht den geringen Änderungen der Entfernungen zwischen den Atomen (Al, Si) — O im Temperaturbereich $20\text{--}730^\circ\text{C}$. Bei 1000°C tritt ein Strukturkollaps des Minerals ein, und es wird die amorphe Phase (die breiten Zonen im Bereich der Wellenzahlen $880\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$) gebildet. Es scheint, dass die Bindungen (Al, Si) — O erhalten bleiben, allerdings statistisch ungeordnet verteilt. Dem entsprechen die Zonen der asymmetrischen Stretching- ($795\text{--}720\text{ cm}^{-1}$) und Bending- (470 cm^{-1}) Vibration O — (Al, Si) — O. Die Kombinationszone und gleichzeitig Overton in Plane (2680 cm^{-1}) bleiben nur bis 240°C erhalten, dann verschwinden sie. Die sehr schwache Zone bei 2320 cm^{-1} , die der externen TO_4 — Overton-Vibration entspricht, ist schon bei 130°C nicht mehr beobachtbar, aber bei Temperaturen ab 430°C erscheint sie wieder. Röntgen-Pulverdiagramme (Tabelle 2).

Bis zu 550°C sind die RTG-Aufzeichnungen gleich. Sowohl bei der Kristallstruktur wie auch in den Dimensionen der Gitterparameter treten keinerlei Veränderungen ein. (Burnham, 1962) (Tabelle 3).

Bei 550°C kontrahiert die Struktur, und die Gitterparameter verändern sich: a verlängert sich um $0,0377\text{ nm}$, demgegenüber verkürzt sich b um $0,0009\text{ nm}$, und auch c verkürzt sich um $0,4192\text{ nm}$ bei gleichzeitigem Ansteigen des monoklinischen Winkels um $0,94^\circ$.

Bei 730°C treten wiederum Veränderungen bei den Gitterparametern auf: a verkürzt sich gegenüber dem Wert bei 550°C um $0,0201\text{ nm}$, b steigt demgegenüber um $0,0019\text{ nm}$ an, und c verkürzt sich wieder um $0,0075\text{ nm}$. Gleichzeitig nimmt der Wert des Winkels β um $1,07^\circ$ zu, wodurch die Monoklinität vergrössert wird. Bei diesen Temperaturen treten offenbar Diffusionerscheinungen in der Kristallstruktur auf, wobei ausser den OH-Strukturgruppen auch Dislokationen in den tetraedrischen Positionen von Si und Al gebildet werden (Bildung freier Plätze). Hier ist die Möglichkeit einer Austauschwirkung gegen mehrbindige, grosse Kationen, die in den Hohlräumen des Minerals gegenwärtig sind. (Siehe chemische Analyse). Die Si- und Al-Atome können in der

Tabelle 2
Röntgenographische Daten der Klinoptilolittemperaturstabilität (Temperatur °C, d [nm])

hkl	20 °C		130 °C		240 °C		430 °C		490 °C		550 °C		730 °C		1000 °C	
	d	I ₀ /I	d	I ₀ /I	d	I ₀ /I	d	I ₀ /I	d	I ₀ /I	d	I ₀ /I	d	I ₀ /I	d	I ₀ /I
020	0,8954	80	0,8955	80	0,8956	80	0,8954	80	0,8950	80	0,8949	50	0,8959	50	—	—
022	0,8072	50	0,8070	50	0,8071	50	0,8072	50	0,8068	50	0,7899	40	0,7854	40	—	—
101	0,6467	15	0,6466	15	0,6468	15	0,6469	10	0,6461	15	0,6786	5	0,6672	5	—	—
031	0,5599	10	0,5598	10	0,5599	10	0,5595	5	0,5590	5	—	—	—	—	—	—
112	0,5080	5	0,5081	5	0,5082	10	0,5081	10	0,5080	10	0,5116	30	—	—	—	—
130	0,4555	20	0,4556	20	0,4558	20	0,4559	20	0,4552	20	0,4649	20	0,4601	15	—	—
103	0,4285	10	0,4285	10	0,4286	10	0,4287	10	0,4283	10	0,4349	15	0,4332	20	—	—
004	0,4036	25	0,4035	25	0,4036	85	0,4032	75	0,4038	75	0,4058	60	0,4058	40	0,4077	10
132	0,3962	100	0,3962	100	0,3965	100	0,3960	100	0,3968	100	0,3978	100	0,3921	15	—	—
042	0,3915	20	0,3916	15	0,3918	15	0,3920	10	0,3919	10	—	—	—	—	—	—
141	0,3681	15	0,3683	15	0,3684	10	0,3679	10	0,3674	10	0,3736	30	0,3751	5	0,3648	5
051	0,3497	15	0,3495	15	0,3498	15	0,3491	15	0,3480	15	0,3491	10	0,3494	60	0,3465	3
211	0,3383	20	0,3385	15	0,3385	15	0,3389	10	0,3382	15	0,3361	30	0,3483	15	—	—
220	0,3278	60	0,3278	60	0,3279	60	0,3270	60	0,3249	15	0,3428	10	0,3346	40	0,3308	5
220	0,3224	15	0,3224	15	0,3225	15	0,3224	50	0,3221	50	0,3225	50	0,3224	20	—	—
222	0,3033	40	0,3035	40	0,3036	30	0,3035	15	0,3036	15	0,3117	15	0,3033	10	—	—
231	0,2997	10	0,2999	10	0,2997	10	0,2992	5	0,2990	5	0,3077	15	0,3008	15	—	—
044	0,2979	5	0,2996	5	0,2996	10	0,2990	15	0,2988	30	0,2961	10	0,2953	5	—	—
035	0,2839	5	0,2840	5	0,2841	10	0,2839	10	0,2831	5	—	—	—	—	—	—
125	0,2793	5	0,2794	5	0,2795	5	0,2792	5	0,2799	5	0,2789	5	0,2784	5	—	—
161	0,2710	10	0,2711	10	0,2714	5	0,2711	5	0,2731	5	0,2731	5	0,2726	5	—	—

Struktur interstitiale Positionen einnehmen. Bei 1000 °C sind auf den RTG-Aufzeichnungen nur zwei breite diffuse Maxima auf starken Hintergrund. Es kommt zum Kollaps des Kristallgitters und der Bildung einer teilweise hydralisierten amorphen Phase, die nur lokale Anordnung hat.

Die Berechnung und die Präzisierung der Gitterparameter sind mit Hilfe eines Computers vorgenommen worden.

Tabelle 3

Gitterparameter-temperaturabhängigkeit

t (°C)	a [nm]	b [nm]	c [nm]	β°
20—500	$0,7046 \pm 0,001$	$1,7908 \pm 0,001$	$1,1613 \pm 0,002$	90,58
550	$0,7423 \pm 0,002$	$1,7899 \pm 0,002$	$1,5805 \pm 0,003$	$91,52 \pm 0,1$
730	$0,7222 \pm 0,02$	$1,7918 \pm 0,02$	$1,5725 \pm 0,03$	$92,59 \pm 0,3$

Schlussfolgerungen

Der Zeolith Klinoptilolith ist im Vakuum temperaturstabil bis 500 °C. Die Struktur dieses Minerals bleibt bei Veränderungen der Gitterparameter bis 730 °C erhalten. Bei höherer Temperatur bricht sie zusammen („Kollaps“). Unter Dehydratationsbedingungen ist klinoptilolith stabil, aber in den Hohlräumen lokalisiertes Wasser verliert sich nicht völlig. Ein Teil geht in die OH-Strukturgruppen über, die fest in die Struktur eingebaut sind. Bei Veränderung der Gitterparameter tritt offenbar eine Bildung von Schottky- und Frenkeldefekten auf, und die tetraedrisch gebundenen Silizium- und Aluminiumatome werden gegen mehrwertige Kationen ausgetauscht, die im Mineral gegenwärtig sind (Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Der grössere Teil des Wassers ist relativ mobil und kann an Austauschprozessen teilnehmen. Bei Katalyse- und Austauscherscheinungen können auch unter höheren Temperaturen in die Hohlräume Ionen oder Moleküle eindringen, deren kinetischer Radius ca 0,35 nm beträgt.

SCHRIFTTUM

- BRECK, D. W., 1974: Zeolite molecular Sieves, Wiley, New York, S. 20—120.
 BURNHAM, CH. W., 1962: Lattice Constant Refinement, Carnegie Inst. of Washington Year Book, 61, S. 132—135.
 MEIER, W. M., 1971: Zeolite Framework, Advances chem. Ser. 101, S. 161—170.

Zur Veröffentlichung empfohlen von E. ŠAMAJOVÁ

Manuskript eingegangen am 2. Juli 1981