

FRANTIŠEK PECHAR — DRAHOŠ RYKL*

DIE TEMPERATURSTABILITÄT VON KLIINOPTILOLITH VON NIŽNÝ HRABOVEC

(Tab. 3, Abb. 3)



Kurzfassung: Auf der Grundlage der Endo- und Exomaxime der DTA-Kurven ist Klinoptilolithuffit von Nižný Hrabovec drei Stunden lang dem Wärmezefall 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 гидратированная 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 Primärskellet. Das Studium der thermischen Stabilität ermöglicht es, zu bestimmen, bis zu welchem Grade das Primärkristall 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 ($\text{K},\text{Na}^6\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Raumgruppe C_2/m) — monoklin,

* RNDr. F. Pechar, RNDr. Ing. D. Rykl, 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 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) einsteils 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 Massenprozenten) benutzt: 67,16 SiO_2 , 12,30 Al_2O_3 , 2,91 CaO , 2,28 K_2O , 0,66 Na_2O , 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 % (Minářík, 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 Quarziegel 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. Erwärmte 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 Endomaximum beobachtet werden, das zur Dehydratation gehört (Abb. 1). Bei 225°C

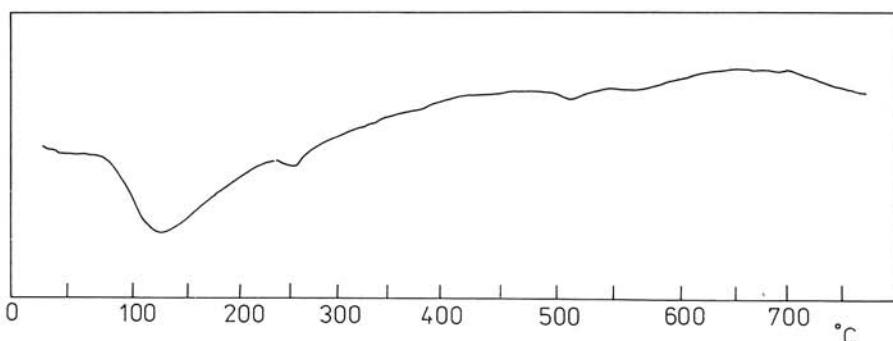


Abb. 1. Die Differentialthermal-Analyse von Klinoptilolith von Nižný Hrabovec.

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 Dehydratationskurven von TG entsprechen. Die gewählten Temperaturen waren: 20 (Grundtemperatur), 130, 240, 490, 550, 730 und 1000 °C.

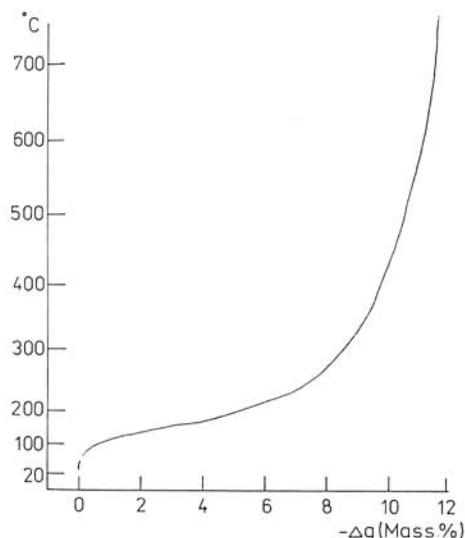


Abb. 2. Die Thermalgravimetrische-Analyse von Klinoptilolith von Nižný Hrabovec.

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).

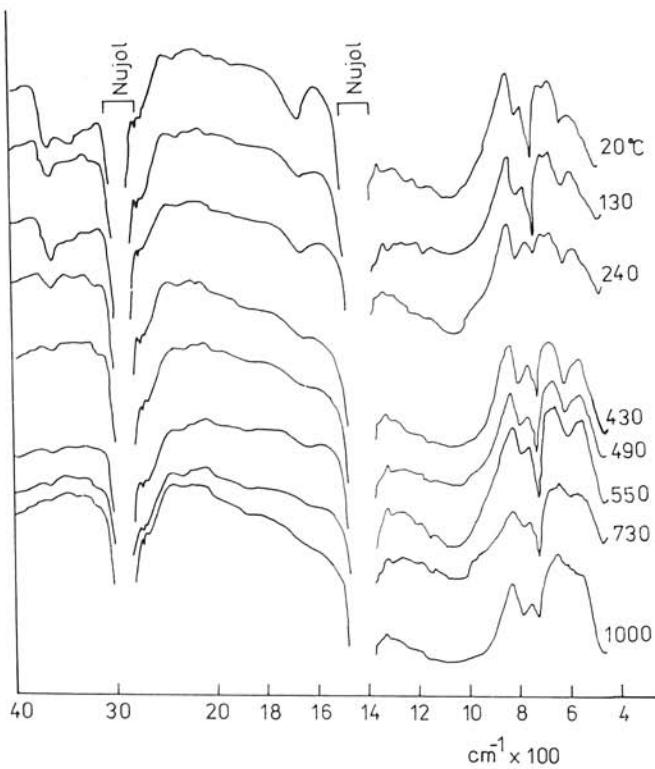


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit von Infrarotspektren von Klinoptilolith von Nižný Hrabovec.

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 Vibratoren verlieren unter Einfluss des Wasserverlustes an Intensität (sie verflachen und verschieben sich gleichzeitig in die kürzeren Frequenzen). Bei 1000°C gehen sie zum blassen 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 cm^{-1}) steigt zunächst mit der Temperatur (bis 430 — 500°C), dann verschwindet sie infolge des Zeolithwasserverlusts 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 vs1	3605 vs1	3605 vs1	3610 vs1	3610 infl
3390—3410 st	3400 infl	3400 infl	3350 vs1	3350 vs1	3350 vs1	3350 vs1	3340 vs1	3340 vs1
3180 vsl	3180 vsl	3180 vsl	3290 vs1	3290 vs1	3290 vs1	3290 vs1	3290 infl	3290 infl
(sym. stretching OH)	2740 vsl	2740 vsl	—	—	—	—	—	—
(Kombinationsband)	2680 vsl	2680 vsl	—	—	—	—	—	—
2680 vsl (Overton OH in plane)	—	—	2310 vs1	2310 infl	2310 infl	2310 vs1	2310 vs1	—
2320 vsl (Overton extern TO ₄)	1630 st	1630 st	2005 infl	2005 infl	2005 infl	2005 infl	2005 infl	2005 infl
1630 st (Bending H-O-H)	1310 vsl	1310 vsl	1630 vs1	1870 vs1	1870 vs1	1870 vs1	1870 vs1	1870 vs1
1310 vsl (Al, Si)-OH	1210 vsl	1210 infl	1310 infl	1640 infl	1640 infl	1630 vs1	1630 vs1	1630 vs1
1210 vsl	1150 vsl	1150 vsl	—	—	—	—	—	—
1150 vsl (Extern TO ₄)	1060—1030 s (asym. stretching T-O)	1060—1030 s (asym. stretching T-O)	1080— 1000 st	960—1150 st	1090—1000 s	1080—1000 s	1080—1000 st	1080—1000 st
795 s (Libration von H ₂ O)	792 st	792 st	790 st	790 st	790 st	790 st	770 vs1	780 st
725 s (sym. stretching T-O)	720 st	720 st	720 st	720 st	720 st	720 st	720 st	720 st
670 vsl (H ₂ O-Libration)	670 vsl	670 infl	610 st	610 st	610 st	610 st	610 vs1	560 vsl
605 st (Bending O-T-O)	605 st	605 st	470 s	470 s	470 s	470 s	470 s	470 s
470 s (Bending O-T-O)	470 s	470 s	470 s	470 s	470 s	470 s	470 s	470 s

vs = sehr stark
s = stark
st = mitte

sl = schwach
vsl = sehr schwach
infl = Inflexion

Die Zone 3390—2410 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—240 °C bei 3180 cm⁻¹ geht bei 430—1000 °C auf sehr schwache Zonen bei 3290 cm⁻¹ bis zum Inflektionspunkt bei 730—1000 °C über. Die Bereiche dieser Vibration äussern sich nicht bei den Temperaturen 730—1000 °C. Das beweist, dass zwischen 530—730 °C eine heterolytische Dissoziation des Wassers infolge der hohen Temperatur und des positiven Feldes der mehrwertigen Ca²⁺-Kationen eintritt, die in den Hohlräumen des Klinoptiloliths neben Na⁺ und K⁺ gegenwärtig sind:



Das entstandene Proton attakiert 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 ist bis zur Temperatur von 730 °C gleich, nur mit geringeren Verschiebungen. Das entspricht den geringen Änderungen der Entfernung zwischen den Atomen (Al, Si) — O im Temperaturbereich 20—730 °C. Bei 1000 °C tritt ein Strukturkollaps des Minerals ein, und es wird die amorphe Phase (die breiten Zonen im Bereich der Wellenzahlen 880—1250 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—720 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 TO₄ — 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. (Burrough, 1962) (Tabelle 3).

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

Bei 730 °C treten wiederum Veränderungen bei den Gitterparametern auf: a verkürzt sich gegenüber dem Wert bei 550 °C um 0,0201 nm, b steigt demgegenüber um 0,0019 nm an, und c verkürzt sich wieder um 0,0075 nm. Gleichzeitig nimmt der Wert des Winkels β um 1,07° zu, wodurch die Monoklinität vergrössert wird. Bei diesen Temperaturen treten offenbar Diffusionsscheinungen 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

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

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 hydratisierten amorphen Phase, die nur lokale Anordnung hat.

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

Tabelle 3

Gitterparametertemperaturabhängigkeit

t (°C)	a [nm]	b [nm]	c [nm]	β°
20—500	0,7046 ± 0,001	1,7908 ± 0,001	1,1613 ± 0,002	90,58
550	0,7423 ± 0,002	1,7899 ± 0,002	1,5805 ± 0,003	91,52 ± 0,1
730	0,7222 ± 0,02	1,7918 ± 0,02	1,5725 ± 0,03	92,59 ± 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 Austauscherprozessen teilnehmen. Bei Katalyse- und Austauschererscheinungen 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