

Christel Splett
Christel Peuker
Ingrid Saul
Walter Pilz

Katalog der Infrarot- und Ramanspektren von Molekularsieben

Forschungsbericht...
Berlin 2003

Impressum

Forschungsbericht ...:

Katalog der Infrarot- und Ramanspektren von Molekularsieben
2003

Herausgegeben von
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8112029
E-mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de

Copyright © 2003 by Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)

Herstellung und Verlag:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
27568 Bremerhaven
Telefon: +49 471 94544-0
Telefax: +49 471 94544-77/-88

Umschlag: Lutz Mittenzwei
Layout: BAM-Referat G.1 und Z.03

ISSN 0938-5533
ISBN

Zusammenfassung

Der „Katalog der Infrarot- und Raman-Spektren von Molekularsieben“ enthält mehr als 100 Infrarot- und Raman-Spektren von natürlichen und synthetischen Zeolithen auf einem gemeinsamen Blatt im Spektralbereich von 100 bis 1500 cm^{-1} . Der Nutzen einer solchen Sammlung ergibt sich aus zahlreichen Gesichtspunkten:

- Während eines Syntheseprozesses kann man mikrokristalline Phasen mit spektroskopischen Mitteln deutlich eher erkennen als mit der Pulverdiffraktometrie.
- Fremdphasen geringer Konzentration können unter dem Mikroskop vom Syntheseprodukt auf Grund ihres abweichenden Kristallhabitus unterschieden werden. Ihre Identifizierung gelingt Raman-spektroskopisch, auch wenn die Kristalle nicht größer als 2 μm sind.
- Interessante theoretische Fragestellungen ergeben sich aus dem Vergleich der Spektren für unterschiedliche Si/Al-Verhältnisse oder ausgetauschte Kationen.
- Die Identifizierung von Zeolithen in mineralogischen Sammlungen ist zerstörungsfrei durch den Vergleich ihrer Raman-Spektren möglich.

Das Programm „Zeolith-Katalog“ läuft auf einem PC unter WIN 3.11, WIN 9X, WIN NT4, LINUX und WIN OS2. Es verwaltet die Spektrenblätter der einzelnen Molekularsiebe. Für einen Spektrenvergleich ist die Überlagerung bis zu 4 Spektren möglich, ebenso eine Zoomfunktion zur besseren Darstellung von Details. Der Import von Nutzer-Spektren im ASCII- oder JCAMP-Format ist möglich. Weiterhin ist ein Such-Programm eingebunden, das auf der Auswahl der stärksten Banden in den Spektren basiert.

Allgemein gesehen ist dieser Katalog eine nützliche Ergänzung zu den bereits vorhandenen Monographien:

- W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher: Atlas of Zeolite Structure Types (1996)
- W. J. Mortier: Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites (1982)
- R. v. Ballmoos and J. B. Higgins: Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites (1990).

Stichworte

Infrarotspektroskopie
Ramanspektroskopie
Zeolithe
Molekularsiebe

Summary

The "Catalogue of Infrared and Raman Spectra of Molecular Sieves" contains more than 100 infrared and Raman spectra of natural and synthetic zeolites on a common sheet in the spectral region from 100 to 1500 cm^{-1} . The usefulness of such a collection is based on numerous points of view:

- Microcrystals of zeolites are detectable much more earlier during a synthesis process by means of spectroscopic methods compared with the x-ray diffraction.
- Parasitic compounds of very low concentration can be found under a microscope in a synthesis product because of their different crystalline shape. Such phases can be identified by means of the Raman spectroscopy without any preparation even for very small crystals ($>2 \mu\text{m}$).
- Theoretical aspects are of interest comparing the spectra of various Si/Al ratios or different cations in the same zeolitic structure.
- The identification of zeolitic minerals is possible without perturbation by a comparison of their Raman spectra.

The program "Zeolite Catalogue" is running on a PC under WIN 3.11, WIN 9X, WIN NT4, LINUX and WIN OS2. It manages the sheets of the spectra of the individual molecular sieves. It is possible to superimpose up to four spectra for comparisons and to zoom them for a better presentation of spectral details. The import of customers spectra occurs if they are ASCII or JCAMP formatted. Furthermore a search program is incorporated on the basis of the selection of strongest bands in the spectrum.

Generally this catalogue is a useful addition to the present collections of zeolites:

- W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher: Atlas of Zeolite Structure Types (1996)
- W. J. Mortier: Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites (1982)
- R. v. Ballmoos and J. B. Higgins: Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites (1990).

Keywords

Infrared spectroscopy
Raman spectroscopy
Zeolite
Molecular sieve

Vorwort zum Katalog	7
1 Einleitung	9
1.1 Die Struktur der Zeolithe	9
1.2 Verwendung von Zeolithen	10
1.3 Die Synthese von Zeolithen	11
1.4 Strukturanalytische Charakterisierung von Zeolithen	12
2 Schwingungsspektren von Zeolithen	14
2.1 Infrarot-Spektren	14
2.2 Raman-Spektren	15
2.3 Schwingungszuordnungen	17
3 Der Katalog	18
3.1 Umfang und Vollständigkeit	18
3.2 Aufnahme der Spektren	18
3.3 Aufbau des Katalogs und Leistung des Programms	19
3.3.1 Datenfiles	19
3.3.2 Beschreibung der Blätter	19
3.3.3 Programm „Zeolith-Katalog“	20
3.3.3.1 Allgemeines	20
3.3.3.2 Hauptmenü mit den wesentlichen Funktionen	20
3.3.3.3 Realisierung Zeolithliste des Katalogs	23
3.3.3.4 Ausbaumöglichkeiten, weitere Verwendung	23
4 Abschließende Bemerkungen	24
5 Literaturverzeichnis	25
6 Spektrenabbildungen	27

Vorwort zum Katalog

Anstoß für die Idee, Schwingungsspektren von Molekularsieben systematisch zu sammeln, waren zwei Probleme, die von Zeolith-Synthetikern an uns herangetragen wurden. Zum ersten war es ein misslungenes Syntheseprodukt, das sich als röntgen-amorph erwies und das wir mit den Möglichkeiten der IR- und Ramanspektroskopie charakterisieren sollten. Es zeigte sich, dass auf Grund der Information über Nahordnung in den Schwingungsspektren ein Zeolith der Struktur LTA (Typenbezeichnung der International Zeolite Association) als krypto-kristalline Phase vorlag. Die gemessenen Schwingungsbanden waren gegenüber denen eines Idealkristalls zwar verbreitert und geringfügig zu niederen Frequenzen hin verschoben, wie es die Theorie teilkristalliner Festkörper auch fordert, aber doch so charakteristisch, dass eine zweifelsfreie Identifizierung möglich war.

Bei dem zweiten Fall einer AlPO_4 -11-Synthese (Struktur AEL) zeigten sich unter dem Mikroskop ganz vereinzelt Kristalle (ca. 5 μm groß) mit einem abweichenden Habitus. Ihre Konzentration war so gering, dass eine pulverdiffraktometrische Bestimmung versagte. Für die Führung des Syntheseprozesses war es aber wichtig, diese Fremdphase zu kennen. Mit den Mitteln der Mikro-Ramanspektroskopie gelang es, die Kristalle als AlPO_4 -31 (Typ ATO) zu identifizieren, allerdings erst, nachdem wir begonnen hatten, Zeolithspektren zu sammeln. Weiterhin konnten mineralogische Proben (natürliche Zeolithe), die als dünne Krusten vorlagen (z. B. Ferrierit vom Kamloops Lake, Ontario, Canada) oder sich als Einzelkristalle im Inneren von kleinen vulkanischen Hohlräumen befanden (Paulingit, Vinaricka hora, Tschechien) zerstörungsfrei ramanspektroskopisch identifiziert werden. Dies sichert uns, wenigstens für die Ramanspektroskopie, die Verfügbarkeit seltener Exemplare aus mineralogischen Sammlungen, zeigt aber auch, wie wertvoll molekulspektroskopische Informationen sind, wenn die am häufigsten verwendete röntgenographische Bestimmung des Materials versagt.

Natürlich wächst die Wahrscheinlichkeit, auf diese Art unbekannte Proben charakterisieren zu können, mit der Menge des archivierten Materials, gleichzeitig wird dessen Handhabung immer komplizierter. Daher entschlossen wir uns, eine datentechnisch aufbereitete Sammlung der IR- und Ramanspektren von Molekularsieben anzulegen, in der beide Methoden in dem für eine Charakterisierung relevanten Wellenzahlbereich von 100 bis 1500 cm^{-1} auf einem Blatt vereinigt sind.

Die Infrarotspektren (Mittleres und Fernes IR) wurden an den Fourier-Geräten IFS 66 und IFS 66v der Fa. BRUKER gemessen, die Ramanspektren am Modell XY der Fa. DILOR, wobei die Anregung mit einem Argon-Ionen-Laser der Fa. Carl Zeiss, Jena erfolgte. Die Auflösung betrug ca. 2 cm^{-1} . Die datentechnischen Arbeiten wurden an einem PC Pentium unter Win 3.11 und WIN95 durchgeführt.

Unser besonderer Dank gilt den Mineralogen, die aus ihrem Fundus die z. T. recht seltenen Zeolithe zur Verfügung stellten:

Dr. G. Wappler (Humboldt-Universität Berlin),
Dr. H. Massanek (TU Bergakademie Freiberg),
Dr. W. Quellmalz (Museum für Mineralogie Dresden)

sowie allen in den „Short information“ der einzelnen Blätter genannten Synthetikern für ihre Bereitschaft, einige Milligramm des erzeugten Molekularsiebes für uns zu opfern.

Berlin, im Dezember 2000

1 Einleitung

Im Jahre 1756 berichtete der schwedische Baron *Axel Frederick von Cronstedt*, ein begeisterter Mineraloge und Chemiker, vor der Stockholmer Akademie über ein Mineral, das beim Erhitzen derart viel Wasser abgab, dass man meinen könne, es würde siedend. So gab er ihm den aus dem Griechischen abgeleiteten Namen „Zeolith“ (ζεῖν λιθός svw. siedender Stein). Er konnte damals nicht wissen, dass er nur ein spezielles Exemplar, es handelte sich um Stilbit, aus einer ganzen Familie von wasserhaltigen Alumosilicaten gefunden hatte, die äußerst vielfältige Formen aufweisen, von Fasern, Nadeln, Platten bis hin zu kleinen Säulen und Würfeln, denen aber eine Eigenschaft gemeinsam ist: Sie sind mit regulären Mikroporen ausgestattet und besitzen eine außerordentlich große innere Oberfläche.

Diese Tatsache wird durch die Summenformel für die Elementarzelle von natürlichem Faujasit bestätigt. Das aus Kubo-Oktaedern und Doppel-Sechsringen aufgebaute Mineral besitzt ein mit Hohlräumen versehenes Anionen-Gerüst, das primär aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern besteht: $[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]^{58-}$. Die wegen des dreiwertigen Al^{3+} zu kompensierende Gesamtladung der Anionen fordert den Einbau von Kationen, für natürlichen Faujasit sind dies Na^+ , Ca^{++} und Mg^{++} . Im voll hydratisierten Zustand sind dabei noch 240 Wassermoleküle enthalten, so dass sich als Resultat für die Elementarzelle von Faujasit ergibt:



Seeliger stellte 1921 fest, dass dehydratisierter Chabasit in der Lage ist, bestimmte kleine organische Moleküle zu absorbieren, größere jedoch nicht [2]. Daher prägte *Mc Bain* später den Begriff „Molekularsieb“ [3], der die gröbenselektive Aufnahmefähigkeit der Zeolithe für Moleküle treffend beschreibt. Bis 1950 waren etwa 30 natürliche Zeolithe bekannt. In dieser Zeit begann man auch, die von der Natur vorgegebenen Bedingungen für die Entstehung von Zeolithen im Labor nachzuvollziehen. Zeolithe bilden sich hydrothermal, man findet sie primär in Gesteinen vulkanischen Ursprungs, wo eine für ihre Genese günstige chemische Umgebung vorliegt. Abbauwürdige Vorkommen sind jedoch ausschließlich sedimentärer Natur, wo sich Tuffgestein in Schichten bis zu einigen Metern Mächtigkeit abgelagert hat. Als erste Typen synthetischer Zeolithe entstanden Linde X und Linde Y mit Faujasit-Struktur sowie Linde A mit einer bei natürlichen Zeolithen nicht beobachteten Geometrie. Bis 1982 wurde dann eine Vielzahl weiterer Zeolithe synthetisiert bis hin zu reinen SiO_2 -Spezies, frei von Al und daher auch ohne Kationen (Silicalith, US-Ex). Mit der Synthese von porösen Alumophosphaten durch Wilson et al. [4] (sog. AIPO-Zeolithe) begann eine stürmische Entwicklung auf diesem Gebiet, da es auch gelang, die tetraedrisch koordinierten Al- und P-Atome im Gitter durch Si zu substituieren (sog. SAPO-Zeolithe [5]). Zudem konnten einige Jahre später in diese Strukturen, die teils den schon bekannten Alumosilicaten entsprachen, andererseits aber auch völlig neue Typen darstellten, weitere Metallkationen (Mg^{++} , Mn^{++} , Fe^{++} , Fe^{3+} , Co^{++} , Zn^{++}) eingebaut werden, womit man zu den MeAPO-Zeolithen gekommen war [6]. Alle diese neuen porösen Festkörper sind streng genommen keine Zeolithe im ursprünglichen Sinne der Mineralogen, daher wurden sie teils unter

dem Sammelbegriff „zeolith-ähnliche Strukturen“ erfasst, doch auch ebenso häufig als Zeolithe in Erweiterung des alten Begriffes bezeichnet. In den neunziger Jahren erweiterte sich die Palette zeolith-strukturierter Gerüste auf Arsenate, Germanate, Zinksilicate, Beryllphosphate und sogar auf Sulfide mit Adamantan-Struktur, wobei man gewisse Hoffnungen auf GeS_2 und SnS_2 setzt, da Schwefel gegenüber Sauerstoff einen größeren Atomradius hat und die Bindung mehr kovalenten Charakter besitzt [7].

Auf Grund der Vielfalt neu synthetisierter Spezies ergab sich die Notwendigkeit, den Begriff „Zeolith-Struktur“ klar zu definieren, da z. B. auch Phyllosilicate (Schichtstrukturen) in der Lage sind, Wasser abzugeben und reversibel wieder aufzunehmen, u. a. der genetisch mit den Zeolithen eng verwandte Apophyllit $\text{KCa}_4[\text{F}/(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. So wurde 1996 von der Strukturkommission der IZA (International Zeolite Association) als Kriterium die Dichte der tetraedrisch koordinierten Atome (sog. T-Atome mit T für Si, Al, P, Ge, As,...) herangezogen. Es existiert für Tektosilicate (Gerüststrukturen) eine auffallende Lücke in der Anzahl der T-Atome, die in einem Würfel von 10 Å Kantenlänge vorgefunden werden. Als Zeolithe werden solche Strukturen bezeichnet, die a) räumlich vernetzt sind und b) eine Gerüstichte von weniger als 20,5 T-Atomen pro 1000Å^3 besitzen. Oberhalb der Lücke in der Gerüstichte findet man dann Tridymit und Cristobalit mit 23 T/1000 Å³ sowie Albit mit 24 T/1000 Å³ und Quarz mit 26T/1000 Å³. Diese Minerale enthalten keine Poren, man bezeichnet sie als dichte Phasen.

Seit 1979 wurde eine Nomenklatur der unterschiedlichen Zeolithstrukturen eingeführt; jeder Strukturtyp wird durch drei Großbuchstaben gekennzeichnet. So sind z. B. unter MOR sowohl der natürliche Mordenit als auch die synthetischen Produkte Zeolon (Handelsname) und das entsprechend strukturierte Ga-Silicat eingeordnet.

1.1 Die Struktur der Zeolithe

Am Beispiel des industriell häufig eingesetzten A-Zeoliths soll die Struktur eines Molekularsiebes erläutert werden (Abb. 1):

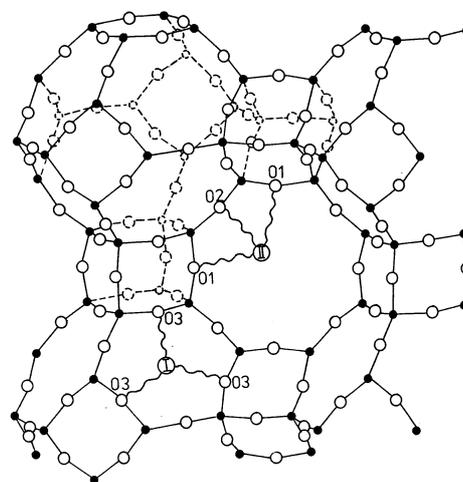


Abb. 1
Struktur von LTA

Die schwarz gefüllten Kreise sind T-Atome, in diesem Fall tetraedrisch koordiniertes Si bzw. Al, die über Sauerstoff-Brücken, die durch kleine Kreise symbolisiert werden sollen, mit dem nächsten T-Atom verknüpft sind. Diese Verknüpfungen bilden Ringe aus sechs T-Atomen und sechs O-Atomen. Die Sechsringe sind untereinander durch würfelförmige Gebilde verbunden, die als Doppel-Vierringe gekennzeichnet werden. Auf diese Art entstehen Öffnungen, die einen Achtring bilden, dessen Durchmesser 4,1 Å beträgt. Das annähernd kugelförmige, aus 8 Sechsringen und 6 Vierringen bestehende Gebilde ist die sog. Sodalith-Einheit, auch als Kubo-Oktaeder bekannt. Sie tritt auch in anderen Zeolith-Strukturen auf. Bei der hier gezeigten Anordnung LTA sind die Sodalith-Einheiten über Doppel-Vierringe miteinander verbunden, in X- und Y-Zeolithen der Struktur FAU über Doppel-Sechsringe, wodurch große Zwölfring-Öffnungen entstehen, und im Sodalith selbst mit der Kennzeichnung SOD sind die Kubo-Oktaeder unmittelbar über die Vierringe verknüpft, so dass die Lücken dazwischen wiederum Sodalith-Käfige bilden.

Aus *Abb. 1* erkennt man weiterhin, dass die Sauerstoff-Brücken keinesfalls gleichwertig sind. So liegt O1 zwischen zwei Vierringen, O2 ist von zwei Sechsringen benachbart, und O3 gehört zu einem Vierring und einem Sechsring. Die Kationen sind koordinativ an jeweils drei O-Atome gebunden (durch Schlangenlinien dargestellt). Position I ist durch eine symmetrische Lage in der Mitte einer Sechsring-Öffnung charakterisiert, alle drei Bindungen verlaufen zu O3-Atomen. Dagegen liegt Position II im Achtring außerhalb der Mitte und ist gekoppelt an ein O2-Atom und an zwei O1-Brücken. Die Verteilung auf diese beiden Positionen hängt sowohl von der Wertigkeit als auch vom Ionenradius ab. Die Kationen eines Zeoliths sind relativ beweglich und leicht austauschbar, so wird deutlich, dass man durch die Auswahl bestimmter Kationen und die damit verbundene Größe des Ionenradius auch die Größe der Poren-Öffnungen beeinflussen kann und auf diese Art gezielt das Adsorptionsverhalten eines Molekularsiebes hinsichtlich der Größe aufzunehmender Moleküle bestimmt. So kann man bei dem hier dargestellten Zeolith A, dessen Poren 4 Å Durchmesser besitzen, falls alle Kationen als Na⁺ vorliegen, eine Vergrößerung auf 5 Å durch den Eintausch von Ca⁺⁺ und eine Verkleinerung auf 3 Å durch den Eintausch von K⁺ erreichen.

Das im hydratisierten Zustand des Zeoliths vorhandene Wasser ist in dem hier vorliegenden Fall als Hydrathülle um die Kationen und in Form von Clustern innerhalb der Kubo-Oktaeder angeordnet. Beim Vereinfachen der Darstellung und Vervielfachen der atomaren Anordnung der *Abb. 1* wird die Porenstruktur von LTA deutlich (*Abb. 2*).

Anschauliches Bildmaterial über die bisher bekannten Zeolith-Strukturen findet man in dem „Atlas of Zeolite Structure Types“ [8], die Positionen von Kationen und Molekülen auf Extragitter-Plätzen sind in der Monographie von Mortier [9] zusammengefasst.

Die Elementarzelle der Zeolithstrukturen ist meist von beträchtlicher Größe; im Falle der Geometrie LTN enthält sie 768 T-Atome und 1536 O-Atome. Daher ist man bestrebt, symmetrische Atomgruppierungen zu finden, die vermittelnd zwischen den primären Baueinheiten, den TO₄-Tetraedern, und der kompletten Elementarzelle stehen. Diese sekundären Baueinheiten SBU (Secondary Building Unit) sind z. B.

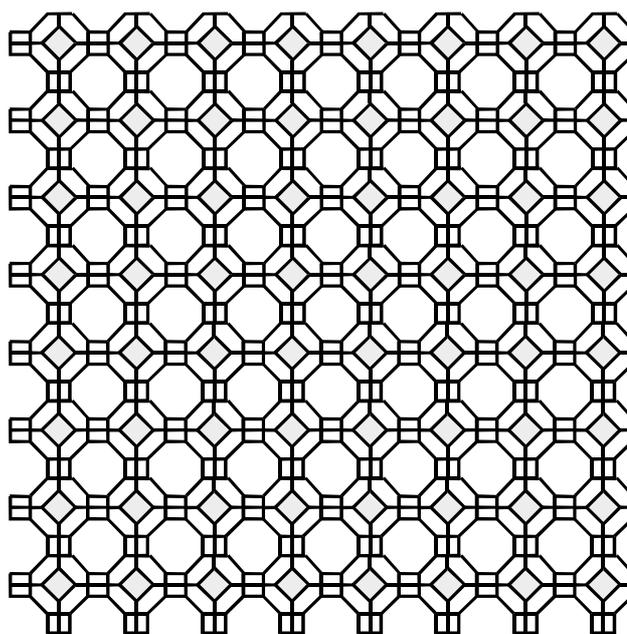


Abb. 2
Schematische Porenstruktur von LTA

Vierringe, Sechsringe und Doppel-Vierringe, wie aus *Abb. 1* ersichtlich, aber auch weitere wie Doppel-Sechsringe, die Pentasil-Einheit oder die in Form eines Disphenoids vorliegende 4=1 - Einheit der Faserzeolithe und wurden als SBU kreiert in der Hoffnung, Gemeinsamkeiten der Molekularsiebe auf dieser stark vereinfachenden Basis zu finden.

1.2 Verwendung von Zeolithen

Der Einsatz von Zeolithen in Industrie und Forschung beruht auf drei wesentlichen Eigenschaften dieser anorganischen Stoffklasse:

1. Durch die regelmäßige Struktur der Poren können sie im Gegensatz zu anderen porösen Substanzen wie Aktivkohle oder Silicagel nicht nur allgemein zur Adsorption, sondern auch zur formselektiven Trennung von Stoffgemischen verwendet werden.
2. Auf Grund der Beweglichkeit der Kationen werden Zeolithe als Ionenaustauscher eingesetzt.
3. Die Verwendung von Zeolithen als saure Feststoffkatalysatoren beruht auf ihrer Eigenschaft, in protonierter Form azide Zentren zu bilden und eine Vielzahl von Umsetzungsprozessen zu begünstigen.

zu 1.)

Die häufig genutzten adsorptiven Eigenschaften der Zeolithe beruhen auf der außerordentlich großen Oberfläche ihrer Poren. Während sich bei Aerosil maximal 400 m²/g erreichen lassen, kommt man bei Zeolithen bis zu 900 m²/g. So werden sie zum Entfernen unerwünschter Verunreinigungen wie Wasser, Schwefelwasserstoff, Ammoniak oder Kohlendioxid aus technischen Gasen genutzt. Auch die Möglichkeit, Wasserstoff zu speichern (9 cm³/g für Sodalith) wurde beschrieben [10].

Von noch größerer Bedeutung für den Einsatz von Zeolithen sind Stofftrennprozesse in großtechnischem Maßstab. Die Extraktion von Paraffinen aus Erdöl, die Trennung von n- und

iso-Paraffinen und die Selektion von Aromaten und Aliphaten seien hier erwähnt. Aus einem Gemisch von Xylen-Isomeren kann das „schlanke“ p-Xylen selektiv adsorbiert werden. Hydrophobe Zeolithe sind in der Lage, organische Moleküle aus wässriger Lösung anzureichern. Über eine solche selektive Anreicherung von 2,3-Butandiol berichteten Weitkamp und Mitarb. [11]. Setzt man pflanzlichem Viehfutter Zeolith hinzu, so wird ein großer Teil der noch vorhandenen Pflanzenschutzmittel adsorbiert und auf diese Weise unschädlich gemacht. Die in den zeolithischen Hohlräumen herrschenden starken elektrostatischen Felder erlauben auch die Trennung gleich großer, aber unterschiedlich polarisierbarer Moleküle. So nimmt ein A-Zeolith mit der speziellen Kationen-Kombination von vier Ca^{++} und vier Na^+ pro Elementarzelle bevorzugt Stickstoff aus der Luft auf. In besonders großen Zeolithen wie VPI-5 und AlPO_4 -8 lassen sich sogar Fullerene C_{60} adsorbieren [12]. In Ungarn wurde ein Verfahren zum beschleunigten bakteriellen Abbau von belastenden Schadstoffen in Abwässern patentiert, das auf der Basis von Clinoptilolith aus den Tokajer Bergen beruht, der eine rasche Ansiedlung der Mikroorganismen begünstigt.

Die Entwicklung von Zeolith-Membranen, die als molekulares Diaphragma eingesetzt werden können, eröffnet vielversprechende Perspektiven. Hierzu werden größere Einkristalle orientiert in Epoxidharz eingebettet und anschließend abgeschliffen, so dass die Zeolithe wie Fenster wirken können [13]. Für die problematische Orientierung haben Binder und Mitarb. [14] eine interessante Lösung gefunden: ZSM-5-Kristalle mit den Maßen von $120 \times 25 \times 30 \mu\text{m}$ wurden auf eine mit Ätzzfurchen versehene Silizium-Schicht geschüttet und piezoelektrisch erzeugten Vibrationen ausgesetzt, bis eine 100%-ige Ausrichtung erreicht war, wie man elektronenmikroskopisch nachweisen konnte.

Der Einbau von organischen, anorganischen und metallorganischen Spezies in Zeolith-Gerüste, teils während der Synthese, teils postsynthetisch, eröffnet die Möglichkeit, neue Materialien mit interessanten optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften herzustellen [15]. Durch die starke Wechselwirkung von Ag_4X -Clustern ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit dem negativen Zeolith-Gitter treten Halbleiter-Effekte auf [16, 17]. Diese „Quantum dot materials“ können auch Kationen wie Ag^+ , Na^+ , Cd^{++} und Pb^{++} enthalten.

Zur Erzeugung nichtlinearer optischer Effekte, z. B. der Verdopplung der Lichtfrequenz, sind AlPO_4 -5-Kristalle geeignet, deren langgestreckte Kanäle mit p-Nitroanilin-Molekülen gefüllt sind [18]. Durch die reguläre Anordnung kommt es zu weitreichenden Dipol-Wechselwirkungen, so dass bei Lichteinstrahlung eines Nd:YAG-Lasers sich dessen Wellenlänge von $1,06 \mu\text{m}$ auf 530 nm verändert, aber nur, wenn der Laserstrahl in Richtung der Kanäle und damit in Richtung der molekularen Dipole polarisiert ist.

Um Zeolithe beladen zu können, muss man vorher die Poren von unerwünschten Adsorbaten, meist Wasser, befreien. Dies geschieht vorwiegend durch Ausheizen und Evakuieren. Dabei stört mitunter die geringe Wärmeleitfähigkeit. Eine deutlich raschere Desorption hat man in den letzten Jahren durch Verwendung von Mikrowellen-Heizsystemen erreicht.

zu 2.)

Als Ionenaustauscher finden Zeolithe vorwiegend in Waschmitteln Verwendung. Der Na-A-Zeolith kann Ca^{++} -Ionen ähn-

lich wie Pentanatriumtriphosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ binden, ohne dass durch die entstehenden Abwässer ökologische Belastungen durch Überdüngung auftreten. Darüberhinaus werden Zeolithe als Adsorbens für Schwermetallionen in Abwässern eingesetzt.

zu 3.)

Von den vielfältigen Möglichkeiten des katalytischen Einsatzes sollen hier nur einige Verfahren aufgezählt werden:

- MTG-Prozeß (Methanol To Gasoline) über H-ZSM-5,
- Dehydratisierung von Methanol, als Produkte fallen bei ZSM-5 vorwiegend Benzen, Toluol und Xylen an, bei Mordenit dagegen Naphthalin und mehrkernige Arene,
- Hydro-Cracking von Kohlenwasserstoffen über H-Ferrierit,
- Alkane → Arene über Ga-ZSM-5,
- Phenol → Hydrochinon und Brenzkatechin über Titan-Silicalith,
- Methanol → Ethen, Propen über MAPO-18 mit 100%-igem Methanolumsatz,
- Oxidation von Benzen zu Phenol, hierfür sind verschiedene Zeolithe geeignet,
- Friedel-Crafts-Reaktionen; Umsetzung von Aromaten zu aromatischen Ketonen bei starker Bevorzugung von p-Produkten.

Für die katalytische Wirkung ist das Vorhandensein von sauren Zentren wichtig. Als Brønsted-Zentren werden die tetraedrisch koordinierten Al-Atome bezeichnet, um deren vier Sauerstoffbrücken sich sehr mobile Protonen bewegen. Somit wirken diese strukturellen OH-Gruppen als Protonendonatoren. Die Lewis-Zentren sind dagegen Elektronenakzeptoren, man vermutet sie in der Nähe von Gitterdefekten mit örtlich positivem Ladungsüberschuss, aber auch mobile Kationen, vor allem Ca^{++} , können als Lewis-Zentren wirksam sein.

Mit der Synthese von Ti-Silicalith fand man ein erstes Beispiel dafür, dass die katalytisch wirksame Komponente direkt als Gitter-Baustein vorliegt, Si wurde durch Ti ersetzt. Wegen der deutlich längeren Ti-O-Bindung ist dies aber nur bis zu einem Austauschgrad von ca. 1,5 % möglich.

Weitere Möglichkeiten, Zeolithe für die Katalyse einzusetzen, ergeben sich aus ihrer Verwendung als Trägermaterial für feindisperse Metallkatalysatoren [19].

Bei genauer Kenntnis der Gerüststruktur sind auch schon erfolgreich theoretische Voraussagen über die zu erwartende Produktverteilung gemacht worden [20, 21]. Um sich einen Überblick über die katalytisch erzeugte Produktpalette zu verschaffen, wird meist eine Trennung mit Hilfe der Kapillar-Gaschromatographie mit anschließender Analyse vorgenommen.

1.3 Die Synthese von Zeolithen

Basierend auf der geologischen Erkenntnis, dass die natürlichen Zeolithe durch Reaktionen von heißen alkalischen Salzlösungen mit vulkanischen Tuffgesteinen entstanden sind, versuchte man etwa seit 1950 in den Syntheselabors von Union Carbide erfolgreich, Zeolithe herzustellen [22]. Der Bedarf an diesen Substanzen ist ständig angestiegen, und

abbauwürdige natürliche Vorkommen sind auf wenige Spezies beschränkt. Gegenwärtig dürfte die Weltjahresproduktion weit über 1 Million t betragen.

Die Ausgangssubstanzen sind für Alumosilicate meist Wasserglas oder Kieselsol als Si-Quelle, alkalische Aluminatlösungen als Al-Quelle, die auch gleichzeitig die gewünschten Kationen enthalten, sowie als strukturdirektierendes Agens (Templat) häufig Alkylammonium-Verbindungen [23]. Die einzelnen Komponenten werden mit reichlich Wasser zu einem Reaktionsgemisch verrührt, das molare Mischungsverhältnis der Substanzen wird dabei so gewählt, dass das Si/Al-Verhältnis des gewünschten Zeoliths Berücksichtigung findet. Statt des Si/Al-Verhältnisses wird auch oft der sog. Modul angegeben, das ist das Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 .

Das sich nun bildende Alumosilicat-Gel lässt man für manche Synthesen ein bis mehrere Tage bei Raumtemperatur altern. Die dabei stattfindenden Prozesse sind noch weitgehend unbekannt, experimentell gesichert ist aber, dass ein sofortiger Beginn der Synthese durch Erhöhung der Temperatur auf 80°C bis 200°C häufig zu einer geringen Ausbeute führt. Für Alumophosphate ist dieser Alterungs-Effekt weniger ausgeprägt, doch kann auch hier bei sonst gleichem Syntheseverlauf ein anderes Endprodukt entstehen, je nachdem, ob ein Alterungsprozess stattfand oder nicht.

Nachgewiesen wurde, dass das Gel, aus dem später der Zeolith entsteht, durch die quantitative Zusammensetzung der Komponenten, die Wahl der Kationen, den pH-Wert, die Art des Rührens und das Heiz-Regime bereits strukturiert wird [24]. In der darauffolgenden Kristallisationsphase bilden sich zunächst Kristallkeime an der inneren Gel-Oberfläche. Über die Flüssigphase findet dann ein Transport vorgeformter Precursor aus dem Gel zu den sich bildenden und wachsenden Kristallen statt. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen, daher ist es bei großtechnischen Synthesen, wo aus Kostengründen keine Reinstmaterialien als Ausgangssubstanzen eingesetzt werden können, durchaus nicht selbstverständlich, reproduzierbare Produkte zu erhalten. Von großer Bedeutung ist das Erstellen von Synthesefeldern, aus denen zu ersehen ist, welches Produkt in Abhängigkeit von Templat, pH-Wert, Temperatur und Zeit anfällt; denn eine zu lang anhaltende Synthese führt zu einer Überkristallisation, d. h. der Zeolith als metastabile Phase wandelt sich in ein stabiles Mineral um.

Als Reaktionsgefäße dienen Druckbehälter, die häufig mit PTFE ausgekleidet sind, um unerwünschte Metallionen fernzuhalten. Die Kristallisation kann durch den Zusatz von Kristallkeimen begünstigt werden. Autoklaven, in denen mehrfach der gleiche Zeolith synthetisiert wird, werden bewusst nicht gründlich gereinigt, um solche Keime im Gefäß zu erhalten. Andererseits ist es in neu hergestellten Reaktionsgefäßen meist wesentlich schwieriger, erfolgreiche Synthesen durchzuführen, „die Behälter müssen den Vorgang erst noch lernen“ [25].

Die gewünschte Größe der Kristalle hängt von dem angestrebten Verwendungszweck ab. Für adsorptive oder katalytische Belange ist man bestrebt, eine einheitliche Größe im μm -Bereich zu erzielen. Möglichst große Kristalle ohne Wachstumsfehler benötigt man dagegen u. a. für Röntgen-Einkristall-Untersuchungen, die Herstellung von Zeolith-Mem-

branen und für die Aufnahme orientierungsabhängiger Ramanspektren. Ein erfolgreiches Verfahren hierfür wurde von Kornatowski und Mitarb. [26] entwickelt, mit dem schon 1987 Kristalle von ZSM-5 in Abmessungen von über $400\ \mu\text{m}$ Länge gezüchtet werden konnten.

Mit der in den letzten Jahren mitunter angewendeten Methode der Mikrowellen-Heizung erreicht man durch die homogene Erwärmung eine sehr einheitliche Kristallgröße. Eine wasserfreie Synthese von ZSM-5 gelang an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz [27]. Damit wurde erstmals ein Gasphasen-Transport der Reaktanten nachgewiesen.

In weitestem Sinne gehört zur Synthese von Zeolithen auch der Entwurf hypothetischer poröser Strukturen am Computer unter Berücksichtigung von kristallinen Stabilitätskriterien [28].

In vielen Fällen müssen die erhaltenen Zeolithe noch modifiziert werden. Darunter versteht man eine nachträgliche Änderung des Si/Al-Verhältnisses und den Austausch von Kationen. Bei hydrothermalen Behandlung von Alumosilicaten geht zunehmend Al aus dem Gitter unter Bildung sekundärer Mesoporen in die zeolithischen Hohlräume, wird dort zum mobilen Kation und kann als Extragitter-Aluminium durch Säurebehandlung entfernt werden. Durch eine solche Dealuminierung erhält man Zeolithe, die thermisch stabiler sind als das Ausgangsprodukt. Falls Zeolithe unter Verwendung von Templat hergestellt wurden, muss dieses aus den Poren entfernt werden. Dazu wird das Syntheseprodukt vorsichtig erhitzt. Die Erzeugung protonierter Zeolithe, die sog. H-Form, verläuft über einen mehrfachen Austausch der primären Kationen durch Ammonium-Ionen. Danach wird das NH_4^+ -Kation vorsichtig thermisch zersetzt, NH_3 entweicht durch die Poren, und man erhält die H-Form mit sehr mobilen Protonen und reaktiven Zentren.

Für den praktischen Einsatz der Zeolithe muss man einen möglichst ungehinderten Gasaustausch gewährleisten, daher muss man sie „verformen“, d. h. mit einem geeigneten Bindemittel versetzen (häufig Böhmit, $\gamma\text{-AlOOH}$) und zu Granulat oder strangverpressten Formen verarbeiten. Für spezielle Laborzwecke kann man sie auch ohne Bindemittel, um dessen Einfluss auszuschalten, zu freitragenden Presslingen formen, doch ist die dabei erreichbare mechanische Stabilität deutlich geringer.

1.4 Strukturanalytische Charakterisierung von Zeolithen

Die Kenntnisse über den Aufbau, die Synthese und die nützlichen Eigenschaften der Zeolithe verdanken wir einer Vielzahl analytischer Verfahren, die meist komplex eingesetzt werden, wenn es darum geht, die Besonderheiten des mikroporösen Materials und seine Wechselwirkung mit einem Adsorbat zu verstehen.

An erster Stelle ist hier die Untersuchung mit Röntgenstrahlen zu nennen. Meist wird unmittelbar nach einer Synthese ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, um abzusichern, dass das gewünschte Produkt tatsächlich entstanden ist, allerdings lassen sich Fremdphasen mit Gehalten unter 1 % auf diese Weise kaum detektieren. Auch für patentrechtliche Fragen ist das Pulverdiffraktogramm der einzige z. Zt. anerkannte Beleg.

Einkristalle benötigt man dagegen bei den kompliziert aufgebauten Zeolithen zur Bestimmung der Kristallstruktur, d. h. zur Ermittlung der Atomkoordinaten mit anschließender Verfeinerung.

Für großporige amorphe Molekularsiebe (MCM-41 oder MCM-50) erhält man mit der Pulverdifraktometrie nur schlecht auswertbare Reflexe, daher muss hier die Röntgen-Weitwinkel-Streuung eingesetzt werden [29].

Wichtige Erkenntnisse über die flexible Natur der Zeolithe verdanken wir ebenfalls der Röntgenbeugung, z. B. dass bei Ad- und Desorption die Elementarzelle merklich expandiert bzw. schrumpft.

Das Absorptionsverhalten von Molekularsieben gegenüber Röntgenstrahlen wird in unmittelbarer Nähe der Absorptionskante genutzt, um schwere Kationen zu detektieren (X-ray Absorption Near Edge Structure = XANES). Wenn es darum geht, die weitere Umgebung von Atomkernen zu untersuchen, z. B. die Elektronen-Dichteverteilung, verwendet man die Extended X-ray Absorption Fine Structure = EXAFS. Hiermit gelang es, zeitaufgelöst die Wechselwirkung von H-ZSM-5 mit CuCl zu verfolgen [30]. Zur Untersuchung von Sub-Monoschichten wird erfolgreich die röntgen-induzierte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) eingesetzt.

Sehr vielfältig sind die Erkenntnisse über Zeolithe und Adsorbate, die mit den Mitteln der Kernresonanz gewonnen werden. Aus ^{29}Si - sowie ^{27}Al -Resonanz lässt sich mit der hochauflösenden NMR (Nuclear Magnetic Resonance) die Umgebung dieser T-Atome untersuchen und z. B. die Frage beantworten, wieviel Al-Atome sich in der Nachbarschaft eines SiO_4 -Tetraeders befinden oder inwieweit ein solcher Tetraeder überhaupt mit weiteren T-Atomen verbrückt ist. So kann man zwischen Ortho-, Ketten-, Schicht- und Gerüst-Silicaten unterscheiden, ferner konnte nachgewiesen werden, dass beim Dealuminieren von Faujasit eine Umbesetzung von Si- und Al-Atomen erfolgt: Ausgehend vom Zentrum des Doppel-Sechs-Ringes mit den angrenzenden Sodalith-Einheiten lagern sich die T-Atome bei abnehmendem Al-Gehalt immer so um, dass eine zentrosymmetrische Verteilung von Si und Al vorliegt [31].

Über das aus dem Gitter entfernte Al, das sich in den Kanälen oder Mesoporen befindet, können Aussagen darüber gemacht werden, wieviele der vorher tetraedrisch koordinierten Atome jetzt oktaedrisch koordiniert sind.

Für das Verständnis der Synthese von Zeolithen ist der NMR-spektroskopische Nachweis der Formation von silicatischen Doppelringen als embryonale Vorstufe der späteren Kristalle von großer Bedeutung [32]. Mit Hilfe der Protonen-Resonanz ist es möglich, an reinen Zeolithen zwischen terminalen SiOH-Gruppen und Brücken vom Typ Si-O(H)-Al zu unterscheiden und quantitative Aussagen über deren Anzahl an Hand der beobachteten Intensitäten zu treffen.

Wechselwirkungen organischer Adsorbate mit dem Molekularsieb äußern sich deutlich in den ^{13}C -NMR-Spektren. Damit lassen sich u. a. Fragen zur Stärke azider Zentren und zum Ablauf katalytischer Prozesse beantworten. Diffusionsgeschwindigkeiten von Molekülen in den Zeolithkanälen können mit der in Leipzig entwickelten Methode gepulster Feld-Gradienten-Messungen bestimmt werden [33]. Dabei fand Hong, dass Methan in den gestreckten

Kanälen des synthetischen Zeoliths ZSM-5 etwa 4,5 mal schneller transportiert wird als in den gewinkelten [34].

Eine zusammenfassende Darstellung der NMR-spektroskopischen Möglichkeiten (u. a. Verwendung der Kerne ^7Li , ^{11}B , ^{17}O , ^{31}P und ^{129}Xe) zur Charakterisierung von Zeolithen findet man in der Monographie von Engelhardt und Michel [35].

Ebenso wie bei der NMR wird bei der Electron Spin Resonance (ESR) ein atomares Magnetfeld für analytische Zwecke genutzt, hier allerdings der Spin eines ungepaarten Elektrons, seine Kopplung mit dem Magnetfeld der Elektronenbahn und seine Wechselwirkung mit den magnetischen Momenten der benachbarten Atomkerne. Ungepaarte Elektronen treten auf bei Gitterdefekten, chemischen Radikalen oder paramagnetischen Metallionen. Für Zeolithe sind daher Aussagen über Defekte der kristallinen Struktur, zur Charakterisierung von Koks-Spezies, die nach dem katalytischen Einsatz die Poren blockieren, und zu deren räumlicher Verteilung im Formling möglich. Azide Lewis-Zentren können durch Adsorption von NO nachgewiesen werden [36].

Thermische Analysemethoden werden vor allem benötigt, um die temperaturabhängige Stabilität von Zeolithen zu erfassen. So zeigt die Differential-Thermoanalyse (DTA) als Vergleich zu einer Referenzprobe die endo- und exothermen Bilanzen bei der Desorption und Phasenübergängen durch Umkristallisation. Besonders wichtig ist dabei die Temperatur, bei der das Zeolithgitter zusammenbricht, weil alle Untersuchungen der Sorptionseigenschaften nur unterhalb dieser Schwelle sinnvoll sind. Mit der Thermogravimetrie (TG) werden die Masseverluste als Funktion der Temperatur erfasst, und über die temperatur-programmierte Desorption (TPD), gekoppelt mit einem Massenspektrometer, erkennt man, bei welchen Temperaturen welche Adsorbate freigesetzt werden. Die Aufnahme von Adsorptions-Isothermen sowohl polarer als auch nichtpolarer Moleküle liefert Daten über die strukturabhängige Wechselwirkung der aktiven Zentren des Molekularsiebes mit dem Adsorbat.

Mit der Quecksilber- porosimetrie bestimmt man die Porengröße und deren Verteilung; dies ist besonders wichtig bei verformten Katalysatoren, um sicherzustellen, dass das Bindemittel nicht die Zeolithporen blockiert. Auch Stickstoff und Edelgase werden eingesetzt, um das Sorptionsvermögen zu kontrollieren.

Die Mößbauer-Spektroskopie hat sich bisher vorrangig auf eisenhaltige Zeolithe konzentriert. Es konnte damit nachgewiesen werden, dass sich die Stabilität von LiNaA-Zeolithen, bei denen partiell Fe^{3+} als Kation eingetauscht worden war, bei hydrothermaler Belastung nicht ändert, obwohl das Eisen dabei sowohl neue Gitterpositionen einnimmt als auch magnetisch geordnete Cluster bildet [37].

Um die katalytischen Einsatzmöglichkeiten von Zeolithen zu testen, werden häufig Modellreaktionen in kleinen Autoklaven durchgeführt, z. B. wurde das Cracken von n-Butan als Maß für die Aktivität von Brønsted-Zentren gewertet [38]. Allerdings zeigt die Erfahrung, dass die Übertragung von Labormodellen auf industrielle Maßstäbe wegen der geänderten Verhältnisse betreffs Durchmischung und Wärmeübergang durchaus problematisch ist.

Die Elektronen-Mikroskopie wird erfolgreich eingesetzt, um den Habitus und die Agglomeration sehr kleiner Zeolith-

kristalle sichtbar zu machen, weil hier der optischen Mikroskopie durch die Wellenlänge des Lichtes Grenzen gesetzt sind.

Mit der Elektronensonde, einem fein gebündelten Strahl unter 1 µm Durchmesser, kann man bei äußerst geringem Materialbedarf die elementare Zusammensetzung eines Molekularsiebes ermitteln (Kopplung mit einem Massenspektrometer).

Aus Leitfähigkeitsmessungen lassen sich Rückschlüsse auf die Beweglichkeit der Kationen ziehen [39].

Optische Remissionsmessungen im ultravioletten Spektralbereich dienen zum Nachweis von TiO₂ in Ti-Silicalith; Transmissionsmessungen werden für Konzentrationsbestimmungen chromophorer Substanzen, die in Zeolithen eingebettet sind, eingesetzt sowie für den Beleg der thermischen Zersetzung von [Pt₃(CO)₆]²⁻-Komplexen, um feindisperses Platin zu erhalten.

Kenntnisse über molekulare oder kristalline Schwingungs- und Rotationsfrequenzen der Atomkerne erhält man mittels der Neutronenstreuung und den optischen Methoden der Infrarot- und Ramanspektroskopie. Bei der Neutronenstreuung werden thermische Neutronen aus einem Kernreaktor mit Hilfe von Monochromatorkristallen aus einem Kontinuum im Energiebereich von 0 bis etwa 0,5 eV herausgesiebt und auf die Probe gelenkt. Die winkel- und elementabhängige Streuung der Neutronen erlaubt es, das Si/Al-Verhältnis, die Lokalisierung von Protonen und geordnete Wasserstrukturen in hydratisierten Zeolithen nachzuweisen und aus den Linienbreiten auf die Beweglichkeit zu schließen [40]. Da man hierbei die Dichte der Schwingungszustände ermittelt, existieren im Gegensatz zur IR- und Ramanspektroskopie keine symmetriebedingten Auswahlregeln.

2 Schwingungsspektren von Zeolithen

2.1 Infrarot-Spektren

Die Methode der IR-Spektroskopie basiert auf der selektiven Absorption elektromagnetischer Strahlung von 0,8 µm bis 1 mm Wellenlänge. Hierbei hat sich erwiesen, dass auf Grund von Schwingungen und Rotationen, die ein Molekül ausführt, ein zeitlich veränderliches Dipolmoment bei solchen Bewegungen auftritt, wo die Schwerpunkte von positiver und negativer Ladung nicht zusammenfallen. Die Frequenz des Dipolmoments hängt dabei von den molekularen Energiezuständen E_n ab:

- $$E_m - E_n = h \cdot \nu$$
- E_m, E_n = molekülspezifische Energiezustände,
 - h = Planck'sches Wirkungsquantum,
 - ν = die dem Übergang entsprechende Frequenz.

Diese Frequenz wird in folgender Weise beobachtet: Eine Quelle mit einem breiten kontinuierlichen Spektrum von Frequenzen strahlt auf die zu untersuchende Probe. Aus diesem Spektrum filtert die Substanz durch resonante Absorption alle Frequenzen heraus, die für ihre Energieniveaus charakteristisch sind, so dass nach der Durchstrahlung eine Reihe spektraler Intervalle mit deutlich verringerter Intensität auftritt analog zu den Fraunhoferschen Linien im Sonnenspektrum, nur dass diese auf elektronische Übergänge zurückzuführen sind. Die Filterung hängt von der speziellen Struktur des Moleküls ab, auch Isomere mit gleicher Summenformel unterscheiden sich. So kann man unbekannte Substanzen und in begrenztem Maße auch Stoffgemische identifizieren, sofern man über einen Spektrenatlas verfügt.

In der Praxis ist es auch mit heutigen Mitteln noch nicht möglich, die Frequenzen direkt zu messen, sie liegen im Bereich von 300 GHz bis 360 000 GHz, daher beschreitet man einen anderen Weg: Die Strahlung breitet sich mit Lichtgeschwindigkeit aus, und diese ist das Produkt von Wellenlänge λ und Frequenz ν:

$$c = \lambda \cdot \nu$$

Jede Frequenz lässt sich also ebensogut durch ihre Wellenlänge beschreiben, und Wellenlängen zu messen ist über Dispersionselemente (Prismen, Beugungsgitter) oder durch Überlagerung und Interferenzen sehr genau möglich. In der Molekülspektroskopie hat es sich eingebürgert, statt der Wellenlänge selbst die Anzahl der Wellenlängen anzugeben, die eine Strecke von 1 cm ergeben würde. Diese Einheit Wellenzahl hat die Dimension [cm⁻¹], ihr Symbol ist $\tilde{\nu}$. Das für die IR-Spektroskopie relevante Wellenzahl-Intervall erstreckt sich von 10 bis 12 000 cm⁻¹. Bedingt durch spezielle Bauelemente der IR-Spektrometer, die ein optimales Signal/Rausch-Verhältnis ermöglichen, wird dieser weite Bereich unterteilt in das Ferne Infrarot von 10 bis 400 cm⁻¹, das Mittlere Infrarot von 400 bis 4000 cm⁻¹ und das an den sichtbaren Teil des Spektrums anschließende Nahe Infrarot von 4000 bis 12000 cm⁻¹.

Als Lichtquellen werden Wolfram-Glühlampen für das NIR, Global-Brenner aus SiC für das MIR und Hg-Lampen im FIR eingesetzt. Die verwendeten Detektoren sind ebenfalls von dem interessierenden Wellenzahlbereich abhängig. Für das NIR haben sich Dioden aus Ge und InSb bewährt, im MIR und FIR werden gekühlte DTGS-Empfänger (deuteriertes Triglycinsulfat), auch gekühlte MCT-Detektoren (Quecksilber-Cadmium-Tellurid) eingesetzt. Das Umschalten von Quellen und Detektoren wird in kommerziellen IR-Spektralphotometern meist über drehbare Spiegel ermöglicht.

Interessant ist die Entwicklung der dispersiven Bauelemente zur Selektion der Wellenzahlen verlaufen. Nachdem jahrelang Abtastspektrometer mit Prismen aus NaCl, KBr oder CsJ und Beugungsgittern verwendet wurden, beherrschen seit etwa 1970 die Fourier-Transform-Spektrometer (FTS) den Markt. Hierbei nutzt man die in einem Michelson-Interferometer entstehenden Interferenzen zur Wellenzahl-Selektion aus, indem einer der beiden Planspiegel translatorisch bewegt wird. Die erforderliche Fourier-Analyse zur Gewinnung des Spektrums aus dem Interferogramm bedarf zwar schneller Rechner, hat aber gegenüber den Abtastspektrometern den Vorteil einer wesentlich höheren Licht-

stärke. In letzter Zeit bekommt dieses Verfahren im NIR Konkurrenz durch die Entwicklung von Photodioden-Arrays aus InGaAs, die über einen Polychromator mit Beugungsgitter den Bereich von 5900 bis 12000 cm^{-1} in einer Zeit von nur 1 ms erfassen können und auf diese Weise der IR-Spektroskopie den Weg zur Prozessdynamik eröffnen.

Zur systematischen Untersuchung von Zeolithen wird die IR-Spektroskopie seit 1963 eingesetzt [41]. Ihr wesentlicher Vorteil liegt darin begründet, dass sie zur Klärung sehr vieler interessierender Fragen eingesetzt werden kann. Bei der Synthese von Zeolithen lässt sich die Kristallisation *ex situ* verfolgen, natürliche Zeolithe zeigen die für sie charakteristischen Spektren, allerdings müssen die Kristalle dazu bis zu einer Größe $< 2 \mu\text{m}$ gemahlen und mit KBr, Polyethylen (für den FIR-Bereich) oder anderen optischen Verdünnern zu Tabletten verpresst werden. Das Entfernen von strukturdirigierenden Templats aus dem Syntheseprodukt kann in temperierbaren Küvetten *in situ* verfolgt werden, ebenso die erneute Adsorption mit anderen Substanzen und deren Wechselwirkung mit dem Zeolithgitter. Als Beispiel hierfür sei die katalytische Isomerisation von 1-Buten in NaA-Zeolith angeführt: An Hand der IR-Spektren konnte *cis*-, *trans*- und 1-Buten im Zeolith nachgewiesen werden, wogegen *iso*-Buten fehlt, weil es für die Poren zu groß ist. Wegen der fehlenden Molekülrotation sind alle Linien schmal, und die im freien *trans*-Buten IR-inaktive C = C-Schwingung tritt plötzlich auf [42].

Die Unterscheidung von Lewis- und Brønsted-Zentren sowie deren Quantifizierung ist über die Adsorption von Pyridin möglich. Die Säurestärke azider OH-Gruppen zeigt sich im IR-Spektrum und lässt sich mit der chemischen Verschiebung von $^1\text{H-NMR}$ -Messungen korrelieren [43]. Um die OH-Gruppen im IR-Spektrum zu erkennen, muss das adsorbierte Wasser wegen der Überlagerung der Banden aus dem Gerüst entfernt werden, deshalb ist auch ein Verpressen mit dem hygroskopischen KBr nicht möglich. Daher verwendet man statt der Durchstrahlung die Diffuse Reflexion (DRIFT), auch Remission genannt [44]. Bei diesem Verfahren wird die pulverisierte Probe bestrahlt und das diffus zurückgestreute Licht analysiert. Es lassen sich problemlos evakuierbare und temperierbare Probenhalterungen einsetzen [45]. Ohne Probenpräparation kann man verformte Molekularsiebe messen, vor ihrem industriellen Einsatz, nach dem Verkothen und nach jeder erneuten Regeneration.

Problematisch sind allerdings quantitative Aussagen, da die remittierte Leistung eine überlagerte Funktion von Absorption, Reflexion und Beugung ist und wegen des komplizierten Lichtweges in der Probe u. a. von der Korngrößenverteilung, der Packungsdichte und der Beschaffenheit der Oberfläche abhängt und sich daher kaum reproduzieren lässt.

Häufig diskutiert wurde die Nachweisbarkeit von Kationen-Schwingungen, die man im Bereich unter 300cm^{-1} erwartet, weil sich beim Austausch von Kationen auch die Gitterschwingungen ändern. Beim Isotopenaustausch von ^{16}O gegen ^{18}O im Gitter wäre dann eine alleinige Änderung der Gerüstbanden zu erwarten, was bei ZSM-5 auch beobachtet wurde [46]. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass es auch Gerüstschwingungen der T-Atome ohne Beteiligung des Sauerstoffs gibt, wo die Frequenz konstant bleibt [47], so dass die Problematik der Kationen-Schwingungen bis heute ungeklärt ist.

Mit Hilfe eines IR-Mikroskops kann man mit $10 \mu\text{m}$ Auflösung in größeren Einkristallen Diffusionsvorgänge verfolgen [48].

2.2 Ramanspektren

Der von dem indischen Nobelpreisträger C. V. Raman im Jahre 1928 entdeckte und nach ihm benannte Effekt beruht ebenfalls auf der Wechselwirkung von Licht mit Materie, jedoch wird hier nicht die Absorption, sondern die Emission elektromagnetischer Strahlung für analytische Zwecke ausgenutzt.

Eine monochromatische Lichtquelle der Frequenz ν_0 strahlt auf eine Substanz und beeinflusst deren Elektronenhülle dergestalt, dass ein induziertes Dipolmoment \vec{M} entsteht, dessen Größe von der Intensität des Lichtes \vec{E} (elektrische Feldstärke) und von der probenspezifischen Polarisierbarkeit α abhängt. Die Polarisierbarkeit ist ein Maß dafür, inwieweit sich die Elektronenhülle durch das äußere elektromagnetische Feld beeinflussen lässt:

$$\vec{M} = \alpha \cdot \vec{E},$$

\vec{M} und \vec{E} sind Vektoren.

In der Größe \vec{E} ist die Periodizität der Lichtwelle enthalten: $\vec{E} = |\vec{E}_0| \cdot \cos \nu_0 \cdot t$. Die Polarisierbarkeit α ist von der Geometrie und den Bindungskräften des Moleküls abhängig, ändert sich also wegen der schwingenden und rotierenden Atomkerne ebenfalls periodisch:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{d_\alpha}{d_q} \Delta q (\cos \nu_K \cdot t).$$

- α_0 = Polarisierbarkeit in der Ruhelage,
- ν_K = Frequenz der sich bewegenden Kerne,
- q = Kernkoordinate,
- Δq = Auslenkung aus der Ruhelage.

Führt man damit die obige Multiplikation aus, so ergeben sich Frequenzen ν_0 und $\nu_0 \pm \nu_K$, die auf Grund des zeitlich veränderlichen Dipolmomentes \vec{M} abgestrahlt und beobachtet werden können. Dies wurde schon fünf Jahre vor der Entdeckung des Ramaneffekts von Smekal [49] vorausgesagt.

Nach der spektralen Zerlegung des Streulichtes sieht man die in der Frequenz unveränderte Linie mit ν_0 (Rayleigh-Linie) und zusätzliche symmetrisch dazu auftretende Linien mit $\nu_0 + \nu_K$ (anti-Stokes'sches Ramanspektrum) und $\nu_0 - \nu_K$ (Stokes'sches Ramanspektrum). Für praktische Messungen nutzt man fast ausschließlich das Stokes'sche Spektrum wegen seiner höheren Intensität, lediglich zur Bestimmung der Proben temperatur werden auch Linien des anti-Stokes'schen Teils benötigt.

Aus den obigen Betrachtungen erkennt man, dass die spektrale Lage des Ramanspektrums von der Wahl der anregenden Frequenz abhängt. Da man zur Anregung Laser verwendet, kann man je nach absorbierenden oder fluoreszierenden Spektralbereichen der Probe Laser mit ultravioletter, sichtbarer oder infraroter Emission einsetzen. Die molekularen Frequenzen ergeben sich aus den Abständen der Ramanlinien zur Erregerlinie, und ebenso wie in der IR-Spektroskopie kommt man über die Messung der Wellenlängen

zur Bestimmung der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ die als Maßeinheit verwendet wird.

Der mit leistungsfähigen kommerziellen Ramanspektrometern erfassbare Wellenzahlbereich erstreckt sich von ca. 50 bis 4500 cm^{-1} , für die Messung sehr niederfrequenter Schwingungen bis unter 10 cm^{-1} werden spezielle Aufbauten eingesetzt, wie sie auch für die Brillouin-Spektroskopie notwendig sind.

Ein moderner Raman-Messplatz verfügt meist über mehrere Laser. Am weitesten verbreitet sind Argon-Laser mit Emissionswellenlängen von 457,9 nm, 476,5 nm, 488,0 nm und 514,5 nm, Krypton-Laser (647,1 und 676,4 nm) sowie He-Ne-Laser (632,8 nm). Die verfügbaren Leistungen reichen von ca. 10 mW bis zu einigen W bei leistungsstarken Argon-Lasern. Hier sind alle Leistungen im Gleichlicht-Betrieb gemeint; bei Laser-Impulsen von Stickstoff- oder Farbstoff-Lasern erreicht man kurzzeitig Werte von einigen MW.

Die physikalischen Eigenschaften eines Laserstrahls sind für den Einsatz in der Ramanspektroskopie sehr geeignet. Wegen seiner linearen Polarisation und geringen Strahldivergenz sind Ausbreitungsrichtung und Orientierung des E-Vektors relativ zur Probe klar definiert, die Größe des Laserfokus bei Bündelung mit einem Mikroskop-Objektiv lässt sich bis auf $1\text{ }\mu\text{m}$ herabsetzen und erlaubt die Messung sehr kleiner Kristalle bzw. eine gute laterale Auflösung bei inhomogenen Proben. Da seine spektrale Bandbreite mit Ausnahme von Laserdioden sehr gering ist, wird das Auflösungsvermögen allein durch die Apparatur bestimmt.

Beim Betrieb eines Gaslasers sind außer der gewünschten Anregungswellenlänge noch viele deutlich schwächere Emissionen zu beobachten, die sogenannte Plasmalinien. Sie müssen mit Filtern oder einem zwischen Laser und Probe angebrachten Monochromator beseitigt werden, weil sie sonst als unerwünschter Beitrag in jedem Ramanspektrum auftauchen würden.

Die meisten experimentellen Schwierigkeiten ergeben sich durch den sehr großen Intensitäts-Unterschied zwischen anregender Strahlung und dem erzeugten Ramanspektrum. Für kleinkristalline Proben von Alumosilicaten liegt diese Differenz bei 14 Größenordnungen. Um diesen Wert muß man die zu ν_0 gehörende Intensität schwächen, ohne dass man in unmittelbarer spektraler Nähe liegende Ramanlinien ebenfalls beeinflusst. Das wird durch den Einsatz von Doppel- oder sogar Tripelmonochromatoren erreicht. Es gibt auch spezielle Filter (Notch-Filter), die sehr schmalbandig eine Schwächung um 6 Größenordnungen bewirken, doch ist deren Nachteil, dass man für jede Erregerlinie zwei Exemplare benötigt, während ein Doppelmonochromator durchgestimmt werden kann.

Die Aufzeichnung des Ramanspektrums geschieht meist in der Weise, dass die Streustrahlung in einem Gittermonochromator spektral zerlegt und auf einen CCD-Detektor (Charge Coupled Device) abgebildet wird, der aus mindestens 100 000 lichtempfindlichen Elementen (Pixeln) besteht. Bei Lichteinfall bilden sich in jedem Pixel elektrische Ladungen aus, deren Größe dem Produkt von Intensität und Zeit proportional ist und nach erfolgter Messung sequentiell abgefragt werden kann. Die früher verwendeten Abtast-Spektrometer, bei denen das Spektrum über einen Austrittsspalt mit einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher als Emp-

fänger bewegt wird, werden nur noch für spezielle Untersuchungen eingesetzt, z. B. für Messungen nahe der Erregerlinie.

Mit der Möglichkeit, die dominante Primärstrahlung durch Filter weitgehend zu eliminieren, war auch der Weg frei für die Entwicklung von Fourier-Transform-Ramanspektrometern. Als Raman-Zusatz zu vielen IR-Spektrometern, aber auch als selbständige Geräte mit der NIR-Anregung durch einen Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierte Yttrium-Aluminium-Granatkristalle) mit einer Wellenlänge von $1,0648\text{ }\mu\text{m}$ sind sie heute weit verbreitet.

Vergleicht man die Messmöglichkeiten von IR- und Ramanspektroskopie hinsichtlich der hier betrachteten Molekularsiebe, so ergibt sich folgende Bilanz:

- Der Wellenzahlbereich von 50 bis 4500 cm^{-1} wird in einem Ramanspektrum erfaßt, das IR-Spektrum muss aus MIR und FIR zusammengesetzt werden.
- Für ein Ramanspektrum benötigt man weniger als 0,1 ng Substanz, eine Präparation ist nicht notwendig, die Messung erfolgt zerstörungsfrei. Zur Gewinnung der beiden IR-Spektren muss mindestens 1 mg der Probe gemahlen und verpresst werden. Bei Verwendung eines IR-Mikroskops und Reinsubstanzen lässt sich die erforderliche Probenmenge allerdings bis unter 1 ng reduzieren.
- Von einem orientierten Einkristall lassen sich bis zu 6 unabhängige Ramanspektren gewinnen, wenn man den E-Vektor von einfallendem und gestreutem Licht entsprechend zu den Kristallachsen orientiert.
- Protonierte Molekularsiebe (H-Form) sind nur im IR messbar, ihre Ramanspektren sind selbst bei NIR-Anregung mit einem breiten intensiven Untergrund behaftet.

Die ersten ramanspektroskopischen Publikationen zu Molekularsieben stammen aus dem Jahre 1972 und befassen sich mit dem Einfluss unterschiedlicher Kationen auf die Frequenz der Gerüstschwingungen von A-Zeolithen [50] sowie dem Vergleich der Spektren verschiedener Zeolithstrukturen und organischer Adsorbate [51]. In der umfassenden Arbeit von Angell [51] werden bereits viele noch heute anerkannte Aspekte ramanspektroskopischer Besonderheiten beschrieben, u.a. das Auftreten einer besonders intensiven Bande im Bereich von $450\text{ bis }510\text{ cm}^{-1}$, ähnlich wie bei α -Quarz, die einer T-O-Deformationsschwingung zugeordnet wird [52].

Ebenso wie in der IR-Spektroskopie können auch in den Ramanspektren alle Entwicklungsphasen eines synthetischen Zeoliths vom Beginn der Kristallisation bis zum Verkoken und Regenerieren ex situ verfolgt werden. Der Versuch, in einer Druck-Küvette die Zeolithsynthese in situ zu verfolgen, scheiterte an dem sich ausbildenden Raman-Untergrund [53]. Bei ex situ-Untersuchungen von Zeolithsynthesen ist es ramanspektroskopisch bereits möglich, in röntgen-amorphen Proben eine beginnende Strukturierung zu erkennen. So fand Dutta [54], dass nach 38-stündiger Synthese von Ferrierit die stärkste Ramanbande auftrat, während XRD-Reflexe erst nach 62 Stunden zu erkennen waren. An orientierten Einkristallen des Carbo-Cancrinitis konnte gezeigt werden, dass die Ebene des CO_3^{2-} -Anions senkrecht zur Kristallachse angeordnet ist [55]. Aus der Beladung von Alkali-Faujasiten

mit Benzen schlossen *Freeman* et al. [56] auf die Wirkung elektrostatischer Felder in den großen Hohlräumen. Bei der für die Katalyse wichtigen Untersuchungen verkokter Zeolithe muss die Laserleistung drastisch reduziert werden, um die vorliegenden Kohlenwasserstoffe beim Bestrahlen nicht zu verändern. Nach unseren Erfahrungen ist eine Leistung von 1 mW ausreichend für aussagefähige Spektren, ohne die Probe zu beeinflussen. Zur Interpretation der vielfältigen Koks-Spezies bzw. Kohlenstoff-Phasen gibt es eine aktuelle Betrachtung von *Mapelli* et al. [57]. Die lange diskutierte Frage, ob in einem Titan-Silicalith das Ti vierfach koordiniert im Gitter vorliegt oder nur als TiO_2 in den Poren, konnte erst raman-spektroskopisch zweifelsfrei beantwortet werden [58].

2.3 Schwingungszuordnungen

Raman- und IR-Spektren entstehen, wie bereits erwähnt, durch Bewegungen der Atomkerne aus ihrer Ruhelage heraus. Die Anordnung in der Ruhelage ist durch Symmetrieelemente gekennzeichnet, die das Molekül oder die kristallographische Elementarzelle in sich selbst überführen. So wird z. B. das pyramidale NH_3 -Molekül bei einer Drehung von 120° und 240° um eine Achse senkrecht zur H_3 -Ebene wieder auf sich selbst abgebildet und besitzt somit als eines seiner Symmetrieelemente eine 3-zählige Drehachse. Neben Drehachsen gibt es noch Spiegelebenen, Drehspiegelachsen und das Inversionszentrum. Jedes ruhende Molekül besitzt eine gewisse Auswahl solcher Symmetrieelemente und gehört damit zu einer sogenannten Punktgruppe.

Bewegen sich nun die Atomkerne, so haben ihre Auslenkungen aus der Ruhelage klar definierte Beziehungen zu den Symmetrieelementen, und man unterscheidet verschiedene Schwingungsgrassen, von denen man Voraussagen treffen kann, ob sie im IR- oder Ramanspektrum zu beobachten sein werden. Daraus ergibt sich das Problem der Zuordnung: Wenn man ein Spektrum gemessen hat, möchte man auch wissen, zu welcher molekularen bzw. kristallinen Bewegung die einzelnen Banden gehören. Für kleine Moleküle bis zu 8 Atomen ist dies kaum ein Problem [59], bei Kristallen kommt oft erschwerend eine Änderung der Symmetrie durch richtungsabhängige Kristallfelder hinzu.

In der Einleitung wurde bereits die Größe der Elementarzelle von Zeolithen erwähnt. So ist es verständlich, dass man sich bei den ersten Versuchen, kristalline Bewegungen mit beobachteten IR-Banden zu korrelieren, auf eine grobe Einteilung nach Frequenzbereichen beschränkte [60]: Der Bereich von 300 bis 420 cm^{-1} wurde Porenöffnungsschwingungen zugeordnet, im Intervall von 420 bis 500 cm^{-1} vermutete man T-O-Deformationsschwingungen, von 500 bis 650 cm^{-1} Doppelringschwingungen; die höherfrequenten Bereiche von 650 bis 820 cm^{-1} und von 950 bis 1200 cm^{-1} sollten zu den symmetrischen bzw. antisymmetrischen T-O-Streckschwingungen gehören.

Angell [51] konnte dagegen in den Ramanspektren keine Relation zu Porenöffnungsschwingungen finden, weiterhin zeigen viele Zeolithe, die keine Doppelringe besitzen, deutliche IR-Banden im Bereich 500 - 650 cm^{-1} (z. B. Stilbit, Natrolith, ZSM-5). Der Zeolith mit der kleinsten Elementarzelle ist der Sodalith. Für ihn wurde eine gruppentheoretische

Berechnung durchgeführt, und 28 der insgesamt 32 raman-aktiven Schwingungen wurden auch gefunden [61]. Weniger erfolgreich war die Berechnung der Doppel-Vier- und Doppel-Sechsringe als sekundäre Baueinheiten für A-Zeolith und Faujasit [62]. Die IR-Spektren wurden zwar richtig wiedergegeben, da sie zum Fitten der Kraftkonstanten verwendet wurden, der Frequenzgang der Ramanspektren verläuft jedoch entgegengesetzt zum experimentellen Befund.

Als gesichert kann die Schwingungsform angesehen werden, die zum Auftreten einer oder mehrerer intensiver Ramanbanden im Intervall von 384 bis 539 cm^{-1} führt. Hier schwingt das Sauerstoff-Atom längs der Winkelhalbierenden einer T-O-T-Brücke. Dies wurde durch den Isotopen-Austausch von ^{18}O für ^{16}O in ZSM-5 bewiesen [47] und scheint darüberhinaus für alle Gerüstsilicate gültig zu sein. Lazarev [63] wies diesen Sachverhalt für α -Quarz nach, Scott [64] sogar für das Alumophosphat Berilit, und selbst Quarzglas hat eine breite, aber stark polarisierte Ramanbande in diesem Gebiet. Die spektrale Lage dieser intensivsten Ramanbande hängt von der Größe des T-O-T-Winkels ab und kann mit ihr korreliert werden [65]. *Dutta* [66] fand darüberhinaus interessante Beziehungen zwischen der Frequenz der Bande und den im Zeolith vorhandenen Ringsystemen. Fälschlich werden auch häufig die IR-Banden in dem Bereich 400 - 550 cm^{-1} Deformationsschwingungen zugeordnet, obwohl schon 1982 gezeigt wurde, dass dies nicht korrekt ist [67].

Als charakteristische Ramanspektren von sekundären Baueinheiten können die der Faserzeolithe (Natrolith, Edingtonit, Thomsonit) angesehen werden. Die aus 6 T- und 8 O-Atomen bestehende Baueinheit 4-1 zeigt nahezu unabhängig von der Art ihrer Verknüpfung über weitere O-Brücken eine auffallend hochfrequente intensive Bande bei $\sim 534\text{ cm}^{-1}$ [68].

Für silicatische Zeolithe findet man im Spektralbereich oberhalb 600 cm^{-1} nur noch relativ schwache Ramanbanden, d. h. die Polarisierbarkeit der T-O-Streckschwingungen ist gering. Die IR-Spektren dagegen zeigen hier maximale Intensität. Dieser Sachverhalt ist keineswegs auf Zeolithe beschränkt, er gilt ebenso für nichtporöse dreidimensional vernetzte Alumosilicate (z. B. Feldspäte). Generell hat sich gezeigt, dass die relative Raman-Intensität der T-O-Streckschwingungen von Silicaten mit steigendem Kondensationsgrad der TO_4 -Tetraeder abnimmt [69]. Anders ist das Intensitätsverhalten bei Alumophosphaten. Hier wird die intensivste Ramanbande von der symmetrischen P-O-Streckschwingung bei ca. 1150 cm^{-1} hervorgerufen, dazu tritt die antisymmetrische Streckschwingung als schwächere höherfrequente Schulter oder wie im Fall des AlPO_4 -5 als isolierte Bande auf [70]. Basierend auf Untersuchungen von *Kleinman* und *Spitzer* [71], *Scott* [64] und *Lazarev* [72] wird der Bereich 630 - 750 cm^{-1} den Al-O-Streckschwingungen und das Intervall 400 - 565 cm^{-1} Deformationsschwingungen des Al-O-P-Winkels zugeordnet [73]. Eine intensive Bande der AlPO-Zeolithe tritt im Bereich 260 - 310 cm^{-1} auf. Da ihre Frequenz mit dem Ringdurchmesser der Molekularsiebe korreliert, wird sie einer Porenöffnungsschwingung zugeordnet [70]. Für die Zuordnung der Ramanspektren von Molekularsieben haben *Bremard* und *Bougeard* [74] sowie *Knops-Gerrits* et al. [75] kritische Zusammenfassungen publiziert.

3 Der Katalog

3.1 Umfang und Vollständigkeit

Von der Fülle der für uns verfügbaren Molekularsieve schlossen wir zunächst alle aus, die sich nur durch isomorphen Einbau fremder T-Atome unterscheiden, weil die dadurch erzielten Änderungen der Gitterschwingungen nicht gravierend sind und zu einer unübersehbaren Flut allein in der Struktur MFI geführt hätten (B, Fe, Ga, Ge, V,...). Dies sollte der speziellen Literatur vorbehalten bleiben. Ebenso fehlen gemischt-kationische synthetische Zeolithe mit allen denkbaren Austauschgraden. Zwei Ausnahmen machten wir auf Anraten von Fachleuten aus der Industrie wegen der großen technischen Bedeutung bei Ti-Silicalith und NaCaA.

Zudem wurde uns empfohlen, in Form eines Anhanges auch nicht-zeolithische Verbindungen aufzunehmen, die ungewollt als Fremdphasen bei der Synthese oder einer post-synthetischen Nachbehandlung auftreten können. So ist z. B. Anatas (TiO_2) in Ti-Silicalith raman-spektroskopisch in Gehalten von ca. 1 % mühelos nachweisbar. Die im Anhang enthaltenen Spektren sind mit SUP (supplement) gekennzeichnet.

Zeolithe, deren Identität nicht zweifelsfrei erwiesen war, fehlen ebenfalls in dieser Sammlung. Synthetische Proben sind durch das Pulverdiffraktogramm abgesichert, bei natürlichen Zeolithen mussten die Ramanspektren von Exemplaren verschiedener Fundorte übereinstimmen. So fehlt z. B. Goosecreekit, weil die Spektren von zwei als Goosecreekit deklarierten Proben aus Nasik (Indien) und vom Goosecreek (Virginia, USA) deutlich differierten. Zwei Beispiele für nicht-zeolithische mesoporöse Phasen sind MCM-41 und MCM-48. Sie zeigen erwartungsgemäß nur das Spektrum von amorphem SiO_2 .

Vollständig wird diese Sammlung angesichts der Fülle immer neu synthetisierter Molekularsieve nie sein können. Allein auf der 9. Zeolithkonferenz in Montreal 1992 wurden 46 neue Spezies vorgestellt [7]. Von den im Strukturkatalog von 1996 erfassten Typen [8] haben wir hier etwa die Hälfte aufnehmen können (ca. 100 Blatt) und wollen versuchen, ähnlich wie die Autoren der Standardwerke über Struktur, Pulverdiffraktogramme und Extragitterplätze in Zeolithen [8, 9, 76], durch ständige Ergänzungen zu dem vorhandenen Grundbestand ein Maximum an Aktualität zu erreichen.

3.2 Aufnahme der Spektren

Zur Gewinnung der Ramanspektren wurde die Probe in der Schärfeebene eines Mikroskops (Olympus) positioniert und über eine Teilerplatte mit ca. 50 % Reflexionsvermögen von einem Ar^+ -Laser bestrahlt. Das Streulicht gelangte durch dieselbe Teilerplatte zum Monochromator. Bei Verwendung eines 50-fach vergrößernden Objektivs hat der Fokusbereich etwa 2 μm Durchmesser. Da alle natürlichen und viele synthetische Zeolithe Kristallgrößen von mehr als 10 μm besaßen, sind Orientierungseffekte nicht auszuschließen. Die Orientierung eines Kristalls relativ zur Richtung des anregenden elektrischen Vektors wirkt sich in deutlichen Änderungen der relativen Intensitäten der Banden im Ramanspektrum aus. Daher hat man folgende Festlegung getroffen: Die kristallographische Hauptachse (c-Achse) zeigt in z-Rich-

tung, die b-Achse entsprechend in Richtung y und die a-Achse in x-Richtung [77]. Filtert man nun noch das Streulicht mit einem Polarisator parallel zu einer der Kristallachsen, so besagt z. B. das Symbol (z, x) an einem Ramanspektrum, dass der anregende Laserstrahl in z-Richtung polarisiert war und die Streustrahlung in x-Richtung. Auf diese Weise erhält man durch Umorientierung eines Einkristalls bis zu sechs unabhängige Ramanspektren (sog. Streutensor), die eine Schwingungszuordnung sehr erleichtern [78], andererseits stellt sich die Frage, welches dieser sechs Spektren als charakteristisch für die Probe angesehen werden soll. Durch Zerkleinern des Kristalls und Verwendung eines Objektivs mit größerem Fokus könnte man erreichen, dass in dem beleuchteten Bereich eine statistische Mittelung aller Orientierungen vorliegt und das so gewonnene Spektrum als repräsentativ angesehen werden kann. Nachteilig dabei ist, dass die Lichtstärke der Anordnung wegen der geringeren numerischen Apertur nachlässt und gleichzeitig ein durch das Zerkleinern bewirkter hoher Untergrund auftritt, der das Ramanspektrum qualitativ verschlechtert. Als dritter Gesichtspunkt kommt hinzu, dass viele Proben aus mineralogischen Sammlungen nicht zerstört werden durften.

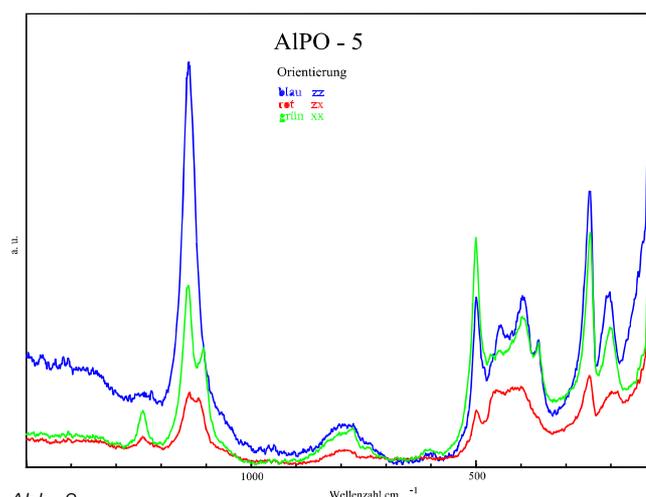


Abb. 3
Ramanspektren ausgewählter Streutensorkomponenten

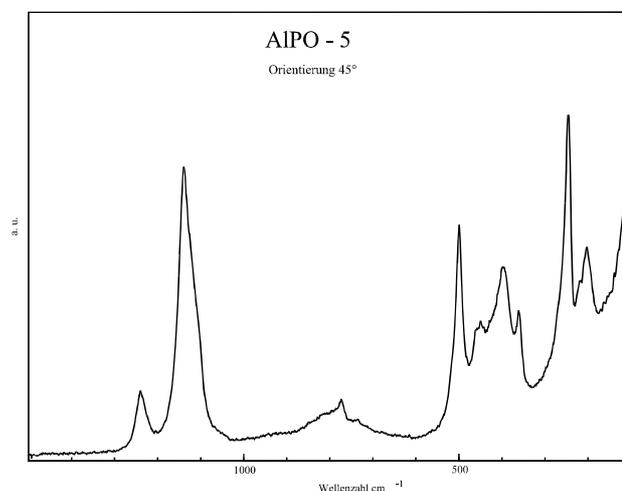


Abb. 4
Mittelwertbildung der Tensorkomponenten

Daher entschlossen wir uns für eine andere Lösung. Der E-Vektor des anregenden Lasers wurde in 45°-Stellung zur Hauptachse gelegt und der Polarisator zwischen Probe und Monochromator entfernt. So erfasst man gleichberechtigt x- und z-Komponenten des Streutensors. Am Beispiel des hexagonalen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ mit der Struktur AFI und ausgeprägten Röhren in [0,0,1]-Richtung konnte die Zweckmäßigkeit dieses Verfahrens gezeigt werden. *Abbildung 3* zeigt die deutlich differierenden Spektren der Tensorkomponenten (z, z), (z, x) und (x, x). In *Abb. 4* ist das Spektrum in 45°-Positionierung dargestellt, das sehr gut mit dem von *Holmes et al.* [70] publizierten übereinstimmt.

Die IR-Spektren sind aus zwei Spektrenteilen zusammengesetzt: Für den Bereich von 80 bis 500 cm^{-1} (FIR) wurden die Proben mit Vestolen (Handelsname für ein dafür geeignetes HD-Polyethylen-Pulver) zu Presslingen verarbeitet, das Intervall von 400 bis 4000 cm^{-1} (MIR) wurde mit KBr-Presslingen in Transmission registriert. Die Einwaage ergab sich aus der Forderung, dass die stärksten Banden eine Absorbanz von ca. 0,7 besitzen sollten, das entspricht 20 % Transmission. Die Korngröße des Materials wurde durch Mahlen auf < 1 μm gebracht, dazu waren etwa 15 sec Mahldauer in einer Schwingmühle (Ardenne-Vibrator) erforderlich. Eine übertriebene Zerkleinerung führt zur Amorphisierung und zur Ausbildung von Oberflächen-Hydroxylgruppen, so dass das ursprüngliche charakteristische Spektrum stark verfälscht wird [79].

Bei IR-Spektralphotometern muss darauf geachtet werden, dass der Strahlengang möglichst frei von Wasserdampf und CO_2 gehalten wird. Dies erreicht man durch Spülen mit gereinigter Trockenluft oder Stickstoff, wobei im Probenraum Normaldruck herrscht. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Druck im Inneren des abgedichteten Gerätes durch Evakuieren auf etwa 2 bis 3 Millibar zu reduzieren. Es zeigte sich bei unseren Messungen an einem solchen Gerät (IFS 66v von BRUKER), dass unter diesen Bedingungen auch das im Zeolith enthaltene Wasser partiell entweichen konnte, so dass eine Frequenzerhöhung einzelner Banden, die auf den Wassergehalt reagieren, auftrat (*Abb. 5*).

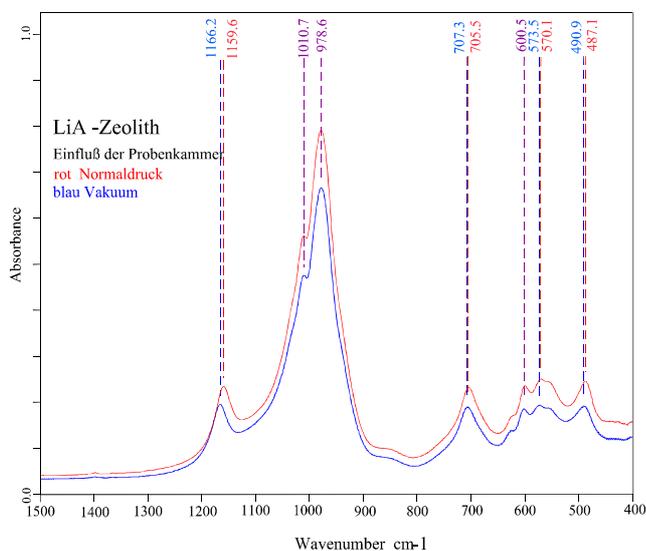


Abb. 5
Linienverschiebungen im MIR durch Entwässern

3.3 Aufbau des Katalogs und Leistung des Programms

3.3.1 Datenfiles

Die einzelnen Files bestehen aus bis zu drei Spektrenteilen und einem Textteil. Jeder Spektrenteil besteht jeweils aus einem Kopf mit Informationen über die Spektrengreße, über X- und Y-Stauchung und einem Bereich mit Integerwertepaaren. Die Abszissenwerte sind auf ganze Wellenzahlen gerastert.

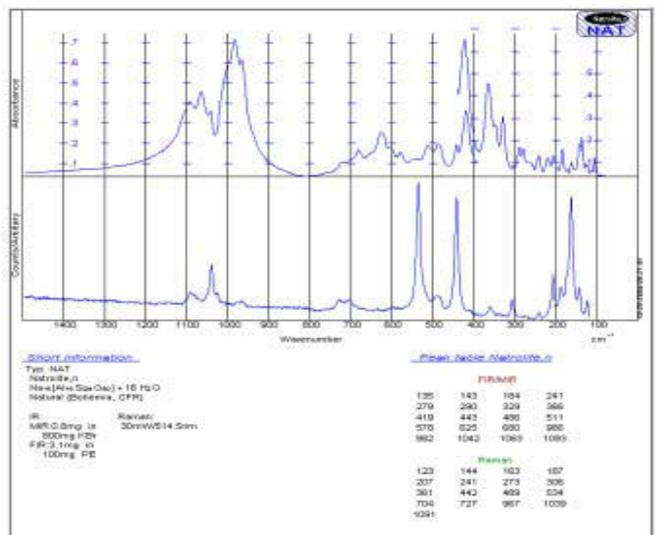
Der Textteil setzt sich aus einer Peaktafel, getrennt nach Infrarot- und Raman-Maxima, und der sogenannten Kurzinformation (Bezeichnung der Substanz, ihre Summenformel, natürliches Vorkommen oder bei synthetischen Substanzen die an der Synthese beteiligten Personen und Messdaten) zusammen.

Die Größe eines Datenfiles ist < 14 KByte, so dass der bis jetzt vorliegende Umfang von Datenfiles auf eine 1,44 MB Diskette gespeichert werden kann.

3.3.2 Beschreibung der Blätter

Der gedruckte Katalog besteht aus einer Sammlung von Blättern. Eines dieser Blätter zeigt die nachfolgende Abbildung. Die Infrarotspektren und das Ramanspektrum sind über einer gemeinsamen Wellenzahlachse aufgetragen. An der linken Ordinate des oberen Spektrums ist die Extinktion des MIR-Bereiches aufgetragen, die rechte Seite gilt entsprechend für das FIR. Die untere Hälfte enthält das Ramanspektrum. Hier ist die Intensität in willkürlichen Einheiten (counts) angegeben, da eine Kalibrierung einen ungleich höheren und nicht vertretbaren Aufwand erfordern würde. Der Textteil wurde darunter dargestellt. In der rechten oberen Ecke der Abbildung sind der Substanzname und der Zeolithtyp noch einmal in einem kleinen Fenster wiederholt. Dieses Fenster dient zur schnelleren Auffindung der gesuchten Substanz, wenn der Katalog in gedruckter Form vorliegt.

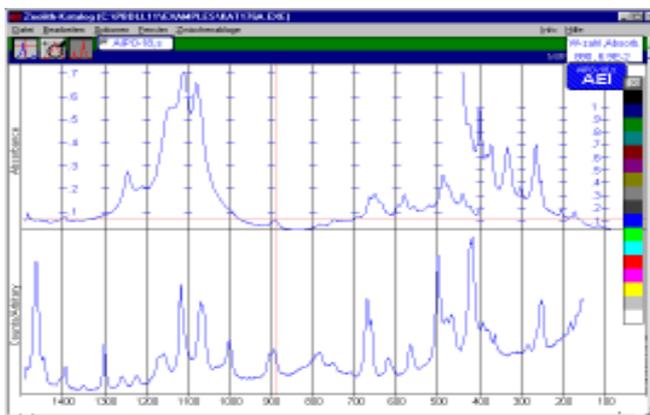
Die hinter dem Namen folgenden Symbole n, s oder c bezeichnen eine natürliche, nach der Synthese unbehandelte bzw. calcinierte Probe.



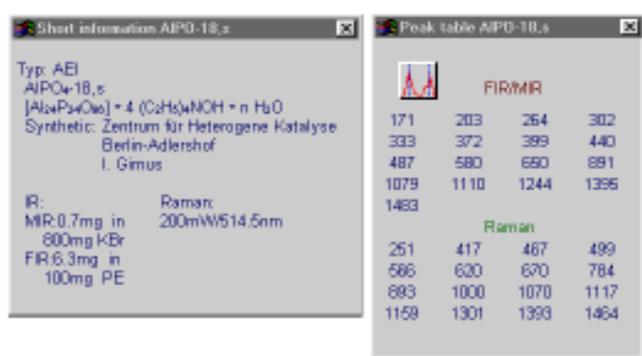
3.3.3 Programm „Zeolith-Katalog“

3.3.3.1 Allgemeines

Das Programm liegt in einer 16 Bitversion vor, die unter folgenden Plattformen WIN3.11, WIN9X, WINNT4, LINUX (mit WINE), WINOS2 gestartet werden kann. Der Programmcode hat die Größe von 500 KByte.



Die Abbildung zeigt ein Screenshot eines Arbeitsblattes des Programms. Zu sehen sind: das Hauptmenü, die Funktionsbutton „Kreuzcursor“, „X-Zoom“ und „Absorbance“, das Palettenfenster und die Spektren einer Substanz, aufgetragen über einer gemeinsamen Wellenzahlachse mit angezeichneten Absorbance-Werten der Infrarotspektren. Die nächste Abbildung gibt die beiden dazugehörigen Textfenster wieder. Der Button (ein Schalter) in der Peaktable setzt mit linkem Mausklick die angegebenen Peaks als Strichcusoren. Durch Anklicken einer Farbe im Palettenfenster können die dargestellten Spektren einer Substanz eingefärbt werden. Diese Möglichkeit verbessert die Übersichtlichkeit bei mehreren geladenen Blättern (maximal 4).



3.3.3.2 Hauptmenü mit den wesentlichen Funktionen:

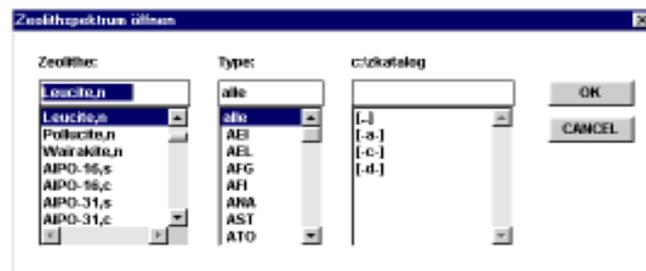


Die linke Abbildung zeigt das Hauptmenü mit den „Popups“ 1. Ordnung. Einzelne Menü-items sind „grayed“, das bedeutet, sie stehen nur in einem bestimmten Programmzustand zur Verfügung oder es kennzeichnet nicht fertige Menüpunkte.

Neu

löscht alle geladenen Spektren, das geladene Metafile sowie die eingefügte Zwischenablage vom Arbeitsblatt. Dieser Menüpunkt versetzt das Programm in den Anfangszustand.

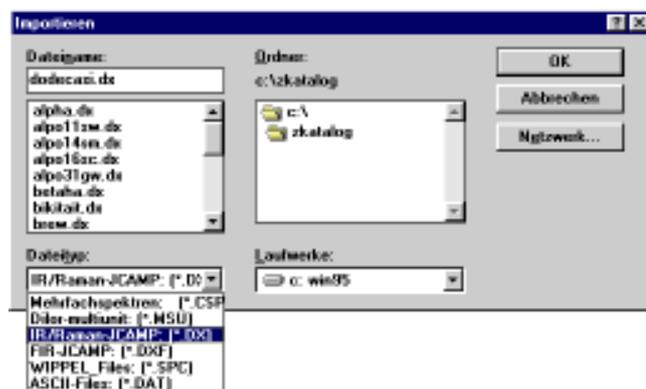
Laden



Der oben abgebildete Dialog erlaubt in drei Comboboxen nach Zeolithen zu suchen, bzw. die Suche auf einen bestimmten Typ einzuschränken. Es können bis zu vier Substanzblätter geladen werden, danach wird der Menüpunkt disabled.

Importieren

Dieser Menüpunkt erlaubt es, Anwenderspektren auf das Arbeitsblatt zu laden. Die unterstützten Dateiformate sind im „Dropdown“ der Dateitypcombobox des unteren Dialoges zu sehen. Das JCAMP-Format muss vom Typ 4.24 sein.



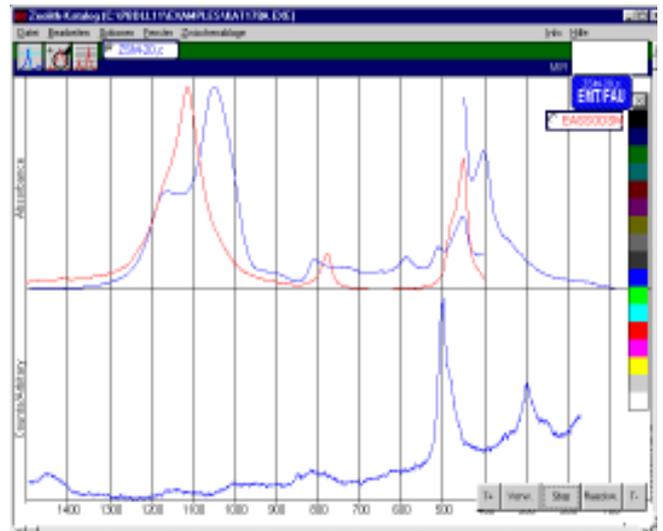
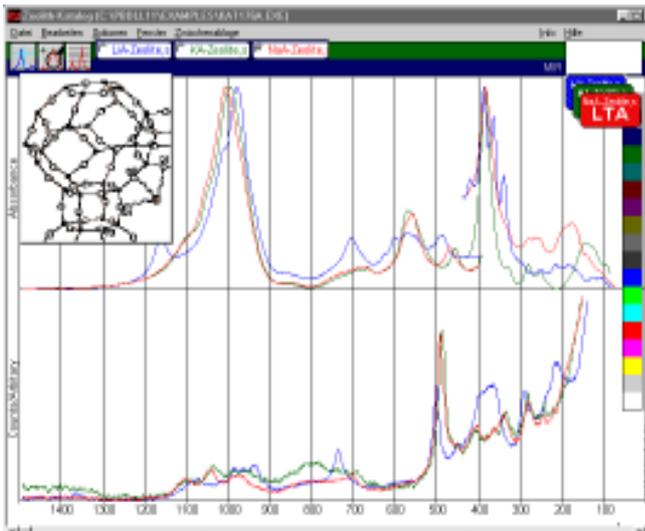
Metafileformat

Im- und Export von Windowsmetafiles wird unterstützt. Es ist möglich, wie auch über die Zwischenablage, Grafiken, Texte und komplexe Kompositionen in das Layout einzufügen und mit ihm zusammen auszudrucken.

Andererseits können Spektrendarstellungen an andere Programme weitergegeben werden (z. B. an „WORD“, „CorelDraw“ usw.).

Metafile importieren

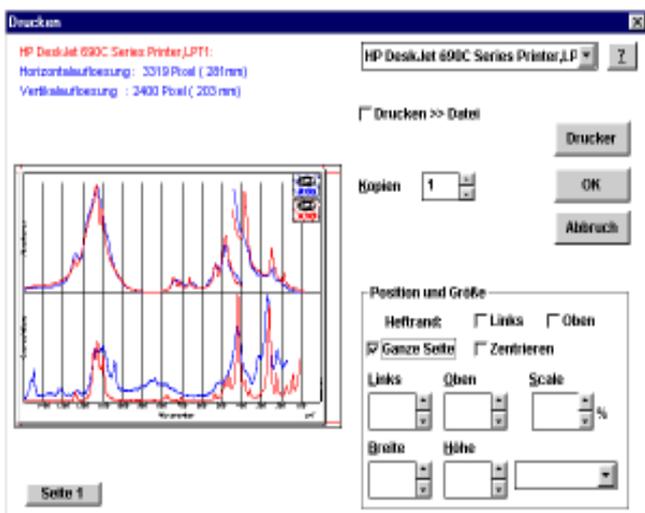
zeigt das Auswahlfenster für Metafiles. Es kann immer nur ein Metafile importiert werden. Metafiles können in ein eigenes Fenster (kann gedehnt werden) oder direkt auf das Arbeitsblatt geladen werden. Das untere Bild zeigt die Spektren dreier Substanzen vom Typ LTA mit einer LTA-Strukturzeichnung als Metafile, die in ein Fenster importiert wurde.



Metafile speichern unter

Arbeitsblätter können als Metafile abgelegt werden. Sie sollten möglichst mit Kennung gespeichert werden („WORD“ importiert Metafiles nur mit Header).

Drucken



Im obigen Fenster ist der Dialog der Druckaufbereitung zu sehen. Dieser Dialog lässt eine Druckerauswahl, sowie eine Druckorientierungsänderung und ein Ausgabe auf einen File zu. Das Vorausschaufenster stellt ein Blatt Papier dar, auf dem die Darstellung noch positioniert und skaliert werden kann.

Seriendruck

Mit dem Seriendruck ist es möglich, mit einmal eingestellten Druckparametern eine ausgewählte Anzahl von Blättern (oder alle) auf einen Drucker auszugeben.

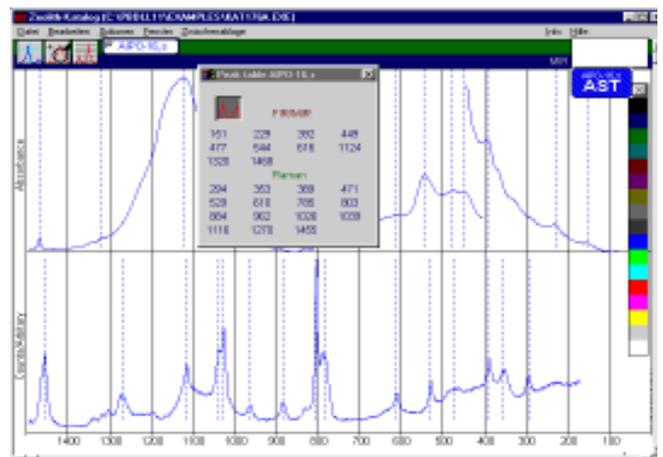
Blättern

Dieser Menüpunkt ist im wesentlichen eine Kommandofolge von „Laden“ und „Löschen“. Dieser Vorgang wird durch ein kleines Paneel in der rechten Abbildung (rot umrandet) gesteuert. Die Reihenfolge des Aufrufs der Spektrenblätter und der zeitliche Ablauf kann damit festgelegt werden.

Importierte Spektren sind von dem Löschvorgang nicht berührt, so dass ein visueller Vergleich möglich ist.

Peak und Daten

Es wird der im Datenfile gespeicherte Text in dem „Short information“-Fenster und die Peakinformationen in dem „Peaktable“-Fenster wiedergegeben. Die untere Abbildung zeigt die Spektren einer Substanz und die „Peaktable“ mit betätigten Button. Solange kein Spektrenblatt geladen ist, sind diese Punkte disabled

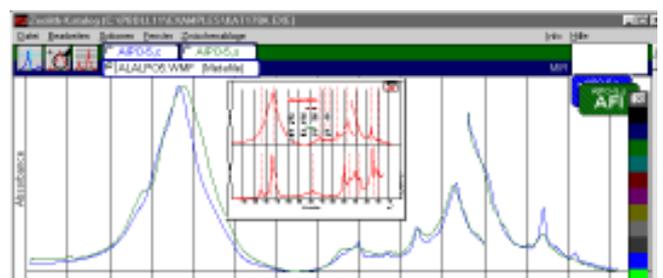


Wellenzahlgitter

ist ein Schalter, der das Wellenzahllinienraster auf kleine Andeutungen reduziert.

Löschen

erlaubt einzelne markierte Spektrenblätter oder Importspektren zu löschen. Mit diesem Punkt kann auch ein Metafile vom Arbeitsblatt gelöscht werden. Die unten gezeigte Abb. zeigt einen Ausschnitt des Arbeitsblattes, auf dem das importierte Metafile markiert ist. „Löschen“ entfernt das Metafilefenster vom Arbeitsblatt sowie das Markierungsfenster mit



dem Filenamen. Die Auswahl springt auf ein anderes Markierungsfenster. Durch Antippen eines Fensters mit der Maus (linke Taste) kann die Auswahl geändert werden.

X-Zoomeinstellung

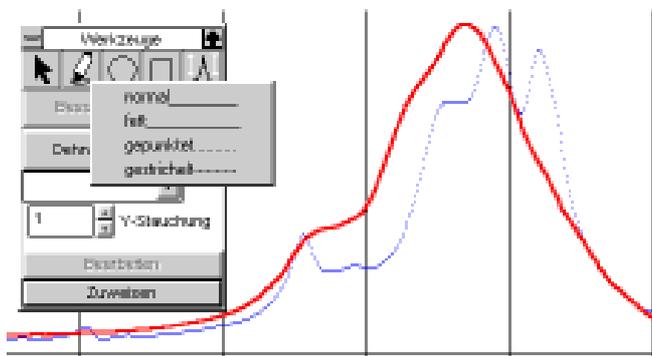
stellt die Dehnung der Abszisse für den Button „Lupe“ ein.

Darstellung

lässt auswählen, ob nur die Infrarotspektren, die Raman-spektren oder alle Spektren gezeigt werden.

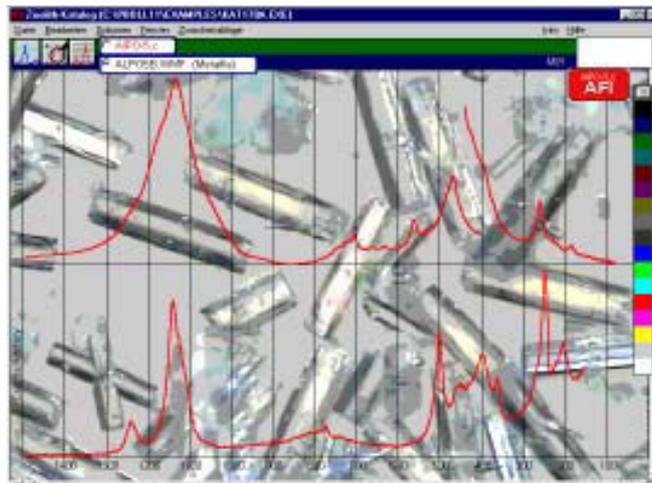
Werkzeuge

Ein kleines Rollupfenster bietet einige Manipulationsmöglichkeiten. Es kann ein Teil des Arbeitsblattes für Druck oder Zwischenspeicherung ausgewählt werden. Die Stiftform lässt sich, wie in der unteren Abbildung wiedergegeben, ändern. Der letzte Button in der oberen Reihe erlaubt es, importierte Einzelspektren zu verschieben und zu skalieren.



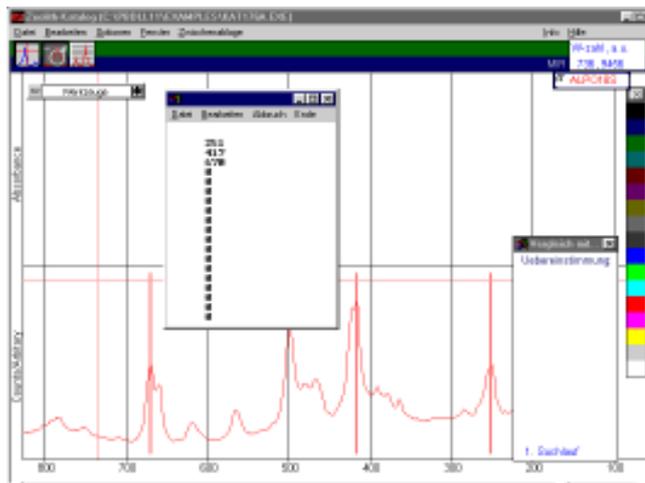
Metafile transparent

Dieser Menüpunkt gilt nur für Metafiles, die direkt auf das Arbeitsblatt geladen wurden. Dadurch ist es möglich, transparente Überlagerungen mit dem Arbeitsblatt herzustellen. Ein Beispiel dafür ist ein Mikroskopbild von AIPO-5 Kristallen als Hintergrundbild für das Substanzblatt von AIPO-5,c (Abbildung unten). Die Kristalle sind ca. 0,1 mm lang.



Suchpeaks festlegen

Für importierte Spektren gibt es die Möglichkeit, mit einem Strichcursor einige Peaks zu markieren und den Spektrenpool nach Spektren, die bei den entsprechenden Wellenzahlen Peaks besitzen, zu suchen. Die Abb. rechts zeigt die Startphase des Menüpunktes. Ein Ramanspektrum wurde importiert (rot). Das Arbeitsblatt ist in der Wellenzahlachse

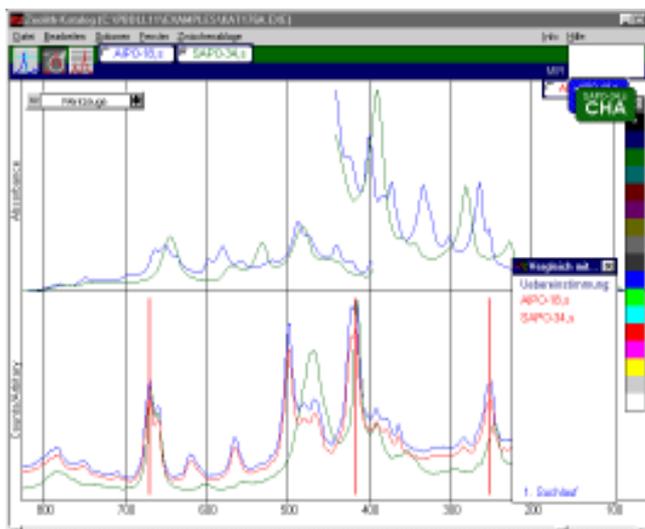


gezoomt (1 cm^{-1} entspricht einem Pixel) und zeigt den unteren Wellenzahlbereich. Mit dem Fadencursor wurden drei Peaks ausgewählt.

In der nachfolgenden Abbildung sieht man das Screenshot der Ergebnisphase. Es wurden im ersten Suchlauf zwei Spektrenblätter gefunden, die die angegebene Bedingung erfüllten. Man sieht sehr gute Übereinstimmung mit einem Spektrum, dagegen ist mit dem zweiten Spektrum keine Ähnlichkeit vorhanden.

Je mehr Peaks in der Startphase markiert werden, um so weniger „Übereinstimmungskandidaten“ erscheinen als Ergebnis. Konnte kein Spektrenblatt, das alle markierten Peaks aufweist, gefunden werden, so wird der Suchlauf wiederholt, wobei die Anzahl der vorhandenen Peaks um 1 reduziert wird. Es sind bis zu 3 Suchläufe möglich.

Gibt man dagegen zu wenige Peaks an, dann kann der Speicher für die in Frage kommenden Spektren überlaufen.



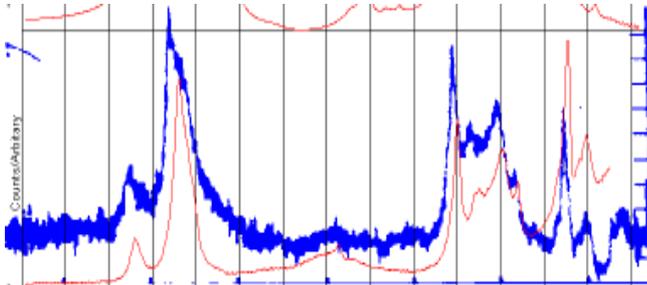
Zwischenablage

Das Untermenü dieses Punktes bietet das Kopieren in die Zwischenablage (in verschiedenen Formaten), Einfügen aus der Zwischenablage in ein separates Fenster auf dem Arbeitsblatt oder direkt auf das Arbeitsblatt (durch Doppelklick auf das Zwischenablagefenster) an.

Der Inhalt der Zwischenablage kann „transparent“ oder „opaque“ dargestellt werden.

Der Inhalt der Zwischenablage kann als Metafile gespeichert werden.

Die untere Abbildung ist ein Beispiel für das Einfügen eines Zwischenablagebildes (blau) in ein transparentes Fenster. Dieses Zwischenablagebild stammt aus Corel PHOTO-PAINT und ist eine eingescannte Abbildung aus einer Publikation (Originalgröße ca. 5 cm · 5 cm).



Die Tabelle zeigt die Liste der fertiggestellten Spektrenblätter.

Zeolithliste					
Typ	Zeolithname	Modifikation	Typ	Zeolithname	Modifikation
AEL	AIPO18,s	(synth.)	LTA	Alpha,s	(synth.)
AEL	AIPO11,s	(synth.)	LTA	Gallophosphate,s	(synth.)
AEL	AIPO11,c	(calc.)	LTA	LiAZeolite,s	(synth.)
AFG	Afghanite,n	(nat.)	LTA	KAZeolite,s	(synth.)
AFI	AIPO5,s	(synth.)	LTA	NaAZeolite,s	(synth.)
AFI	AIPO5,c	(calc.)	LTA	NaCaA,s	(synth.)
ANA	Analcime,n	(nat.)	LTL	KLZeolite,s	(synth.)
ANA	Leucite,n	(nat.)	MAZ	Omega,s	(synth.)
ANA	Pollucite,n	(nat.)	MEP	Melanophlogite,n	(nat.)
ANA	Wairakite,n	(nat.)	MER	Linde W,s	(synth.)
AST	AIPO16,s	(synth.)	MER	Merlinoite,n	(nat.)
AST	AIPO16,c	(calc.)	MFI	Silicalite,s	(synth.)
ATO	AIPO31,s	(synth.)	MFI	Silicalite,c	(calc.)
ATO	AIPO31,c	(calc.)	MFI	TS1,c	(calc.)
BEA	Beta,s	(synth.)	MFI	ZSM5,s	(synth.)
BEA	Beta,c	(calc.)	MFI	ZSM5,c	(calc.)
BIK	Bikitaite,n	(nat.)	MOR	Mordenite,s	(synth.)
BRE	Brewsterite,n	(nat.)	MTN	D3CTHF,s	(synth.)
CAN	Cancrinite,s	(synth.)	MTN	D3CTMA,s	(synth.)
CHA	SAP034,s	(synth.)	MTW	GaZSM12,s	(synth.)
CHA	Chabazite,n	(nat.)	NAT	Mesolite,n	(nat.)
CHI	Chiavennite,n	(nat.)	NAT	Natrolite,n	(nat.)
CLO	Cloverite,s	(synth.)	NAT	Scolecite,n	(nat.)
DDR	DecaDodec.3R,s	(synth.)	OFF	Offretite,s	(synth.)
DDR	DecaDodec.3R,c	(calc.)	PAU	Paulingite,n	(nat.)
EDI	Edingtonite,n	(nat.)	PHI	Harmotome,n	(nat.)
EMT	Hex. Faujasite,s	(synth.)	PHI	Phillipsite,n	(nat.)
EMT	Hex. Faujasite,c	(calc.)	RHO	Rho,s	(synth.)
EMT/FAU	ZSM20,s	(synth.)	SOD	AIPO20,s	(synth.)
EMT/FAU	ZSM20,c	(calc.)	SOD	EASSodalite,s	(synth.)
ERI	Erionite,s	(synth.)	SOD	EGSSodalite,s	(synth.)
ERI	SAP017,s	(synth.)	SOD	SiO2 Sodalite,c	(calc.)
EPI	Epistilbite,n	(nat.)	SOD	Sod820,s	(synth.)
FAU	KYZeolite,s	(synth.)	SOD	Sod822,s	(synth.)
FAU	KYZeolite,s	(synth.)	SOD	Sodalite,n	(nat.)
FAU	LaXZeolite,s	(synth.)	SOD	Sodalite,s	(synth.)
FAU	LiXZeolite,s	(synth.)	SOD	ZnPOSodalite,s	(synth.)
FAU	LiYZeolite,s	(synth.)	STI	Stilbite,n	(nat.)
FAU	NaXZeolite,s	(synth.)	SUP	AlphaCristobalite,s	(synth.)
FAU	NaYZeolite,s	(synth.)	SUP	AlphaQuartz,n	(nat.)
FAU	SAP037,s	(synth.)	SUP	AIPOCristobalite,s	(synth.)
FAU	USEx,s	(synth.)	SUP	Anatase,s	(synth.)
FER	Ferrierite,n	(nat.)	SUP	Berlinite,s	(synth.)
FER	Ferrierite,s	(synth.)	SUP	Carnegieite,s	(synth.)
GIS	Gismondine,n	(nat.)	SUP	Magadiite,s	(synth.)
GIS	NaPl,s	(synth.)	SUP	Quartzglass,s	(synth.)
GME	Gmelinite,n	(nat.)	THO	Thomsonite,n	(nat.)
HEU	Heulandite,n	(nat.)	TON	ZSM22,s	(synth.)
LAU	Leonhardite,n	(nat.)	TON	Thet1,c	(calc.)
LEV	Levyne,n	(nat.)	VFI	VPI5,s	(synth.)
LEV	SAP035,s	(synth.)	YUG	Yugawaralite,n	(nat.)
LIO	Liothite,n	(nat.)		MCM41,c	(calc.)
LOS	Al. Germanate,s	(synth.)		MCM48,c	(calc.)

4 Abschließende Bemerkungen

Nach Vorlage des Spektrenmaterials ergibt sich die Notwendigkeit, einzelne Spektren, aber auch den unmittelbaren Nutzen der Sammlung unabhängig von ihrer Vollständigkeit zu kommentieren.

Von einigen Zeolithen konnten nur Ramanspektren aufgenommen werden, weil die verfügbare Probenmenge für IR-Presslinge zu gering war. Es handelt sich dabei um die natürlichen Zeolithe Afghanit, Wairakit, Chiavennit, Ferrierit, Gismondin, Merlinoit, Paulingit und Yugawaralith. Bei Levyn (LEV) und Melanophlogit (MEP) reichte es noch zu einem MIR-Spektrum, auf das FIR musste verzichtet werden. Andererseits fehlt das Ramanspektrum des calcinierten Sodaliths $\text{Si}_{12}\text{O}_{24}$ (SOD), da organische Reste (vermutlich Arene) zu einer starken Fluoreszenz führten, die das Ramanspektrum überstrahlte.

Bei Chiavennit (CHI) und Merlinoit (MER) ist als Verunreinigung in Spuren Carbonat enthalten. Dies äußert sich im Auftreten der Banden bei 1080 bzw. 1088 cm^{-1} , die durch die symmetrische Streckerschwingung des CO_3^{2-} – Anions hervorgerufen werden. Dagegen müssen in den Spektren von Losod (LOS) und Cancrinit (CAN) auf Grund der Summenformel Carbonat-Banden zu beobachten sein.

Im Melanophlogit (MEP) ist, bedingt durch seine Entstehung in unmittelbarer Nähe von Vulkanen, immer Schwefel als Verunreinigung enthalten. Wegen des großen Streuquerschnitts von Schwefel, verglichen mit dem des Silicatgerüsts, treten im Ramanspektrum nur die Banden von S_8 auf.

Der eingangs erwähnte Vorteil der Molekülspektroskopie, in röntgen-amorphen Substanzen mikrokristalline Nahordnungen zu erkennen, macht sich nachteilig hinsichtlich der Fernordnung bemerkbar. So ist hexagonaler Faujasit (EMT) von kubischem (FAU) und der Hybridphase EMT/FAU (ZSM-20) in den IR- und Ramanspektren nicht zu unterscheiden. Ähnliches gilt für die MCM-Molekularsiebe, deren Spektren von dem des Quarzglas es kaum differieren.

Der Einfluss unterschiedlicher Kationen auf die Gerüstschwingungen ist in den LTA- und FAU-Spektren deutlich zu erkennen und dürfte eine Fundgrube für alle sein, die sich mit Moleküldynamik und Normalkoordinatenanalyse beschäftigen. Daraus ergibt sich andererseits die Frage, ob bei natürlichen Zeolithen, deren Zusammensetzung vom Fundort abhängig sein dürfte, repräsentative Spektren zu erhalten sind. Drei Stilbit-Proben ($\text{Na}_4\text{Ca}_8[\text{Al}_{20}\text{Si}_{52}\text{O}_{144}] \cdot 56\text{H}_2\text{O}$) aus Island, Indien und Norwegen ergaben nahezu identische Spektren. Man kann daher annehmen, dass deutliche Abweichungen der chemischen Zusammensetzung auch zu anderen Strukturen bei natürlichen Zeolithen führen und dass die im Katalog gesammelten Spektren zur Identifizierung geeignet sind.

Die im Kapitel „Zuordnungen“ erwähnten unterschiedlichen Schwingungsformen für die Entstehung der IR- und Ramanbanden im Bereich 400-550 cm^{-1} können unmittelbar an den Spektren von NaX, NaY und US-Ex (Struktur FAU) abgelesen werden. Während sich die intensivste Ramanbande bei ca. 500 cm^{-1} mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis zu niederen Frequenzen verschiebt, bleibt die Lage der IR-Banden bei 460 cm^{-1} unverändert, und die Banden oberhalb 550 cm^{-1} driften sogar zu höheren Wellenzahlen.

Die seit langem bekannte Tatsache, dass die IR-Spektren vorwiegend die Gerüstschwingungen widerspiegeln, wogegen die Raman-Spektren deutlich die Schwingungen organischer Adsorbate zeigen, wird aus den Vergleichen von frisch synthetisierten und calcinierten Proben deutlich (z. B. AFI, ATO, MFI...). Daher ist es nicht nur wegen der symmetriebedingten Auswahlregeln zweckmäßig, beide Methoden einzusetzen, sondern auch wegen der unterschiedlichen Empfindlichkeit, mit der chemische Bindungen hinsichtlich ihres Dipolmomentes oder ihrer Polarisierbarkeit in den Spektren erfasst werden.

5 Literaturverzeichnis

- [1] G. Bergerhoff, W. H. Baur and W. Nowacki;
N. Jb. Miner.Mh. 1958, 193 (1958)
- [2] R. Seeliger;
Physik. Z. 22 (1921) 563
- [3] J. W. McBain;
Colloid Symp. Monogr. 4 (1926) 7
- [4] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen;
J. Amer. Chem. Soc. 104 (1982) 1146
- [5] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen;
J. Amer. Chem. Soc. 106 (1984) 6092
- [6] C. A. Messina, B. M. Lok, and E. M. Flanigen;
U.S. Patent 4,544,143 (1985)
- [7] H. Kessler;
Proc. 9th Intern. Zeolite Conf., Montreal 1992 (ed. R. von Ballmoos et al.) p. 73-91
- [8] W. M. Meier, D. H. Olsen and Ch. Baerlocher:
Atlas of Zeolite Structure Types;
Butterworth-Heinemann, London and Boston, 1996
- [9] W. J. Mortier:
Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites;
Butterworth-Heinemann, London and Boston, 1982
- [10] M. Fritz, S. Ernst and J. Weitkamp;
Proc. 4. German Workshop on Zeolites,
Mainz, 8.-10. März 1992, p. 161
- [11] U. Klemke, J. Weitkamp;
Proc. 5. German Workshop on Zeolites,
Leipzig, 14.-16. März 1993, PAd 6
- [12] W. Schmidt, F. Schüth, H. Reichert, K. Unger;
Proc. 5. German Workshop,
Leipzig, 14.-16. März 1993
- [13] J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, F. Marlow, L. Werner;
Proc. 4. German Workshop on Zeolites,
Mainz, 8.-10. März 1992, p. 159
- [14] G. Binder, L. Scardella, J. Gobrecht, J. H. Koegler, J. C. Jansen, R. Prins;
8. Deutsche Zeolith-Tagung,
Berlin, 4.-6. März 1996, Book of Abstracts, OR 25
- [15] G. D. Stucky;
Proc. Inorg. Chem. 40 (1992) 99
- [16] G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein;
Advanced Zeolite Materials Science;
Angew. Chemie 101 (1989) 373
- [17] G. A. Ozin in „Materials for Nonlinear Optics“,
ACS Symposium Series 455 (1991) 554
- [18] F. Marlow, K. Hoffmann, W. Hill, J. Kornatowski and J. Caro;
Stud. Surf. Sci. Catal. 84 (1994) 2277
- [19] N. Herron, Y. Wang, M. M. Eddy, G. D. Stucky, K. Möller, T. Bein;
J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 530
- [20] S. Natarayan, P. A. Wright, J. M. Thomas;
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993, 1861
- [21] J. A. Cusumano;
Chemtech 22 (1992) 482
- [22] T. B. Reed and D. W. Breck;
J. Am. Chem. Soc 78 (1956) 5972
- [23] E. M. Flanigen;
Pure Appl. Chem. 52 (1980) 2191
- [24] I. I. Ivanova, R. Aiello, J. B. Nagy, F. Crea, E. G. Derouane, N. Dumont, A. Nastro, B. Subotic, F. Testa;
Microporous Materials 3 (1994) 245
- [25] M. Weber;
persönl. Mitteilung
- [26] J. Kornatowski, A. Gutsze, J. Allgeier;
Adsorption in Microporous Adsorbents,
Eberswalde 12.-15. Oktober 1987, Vol. 1, p. 58
- [27] R. Althoff, K. Unger, F. Schüth;
6. Deutsche Zeolith-Tagung,
Bochum, 7.-8. März 1994, P II, 4
- [28] J. V. Smith and J. M. Bennet;
Am. Mineral. 66 (1981) 77
- [29] C. Pophal, R. Schnell, H. Fuess;
Proc. 7. Deutsche Zeolithkonferenz,
Konstanz, 20.- 22. März 1995,
Book of Abstracts PO 52
- [30] H. Esemann and H. Förster;
8. Deutsche Zeolith-Tagung,
Berlin, 4.-6. März 1996, Book of Abstracts, PO 35
- [31] G. Engelhardt, U. Lohse, E. Lippmaa, M. Tarmak und M. Mägi;
Z. anorg. allg. Chem. 482 (1981) 49
- [32] D. Hoebbel, A. Vargha, G. Engelhardt and K. Ujszaszy;
Z. anorg. allg. Chem. 509 (1984) 85
- [33] J. Kärger and H. Pfeifer;
ZEOLITES 7 (1987) 90
- [34] U. Hong;
Proc. 4. German Workshop on Zeolites,
Mainz, 8.-10. März 1992, p.135
- [35] G. Engelhardt, D. Michel;
High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites; John Wiley & Sons; Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1987
- [36] F. Witzel, H. Karge, A. Gutsze, U. Härtel;
Proc. 3. German Workshop on Zeolites,
Berlin, 18.-19. März 1991, O9
- [37] B. Brandt, H. Mehner und I. Ebert;
Z. anorg. allg. Chem. 486 (1982) 229

- [38] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton and S. T. Wilson;
Pure & Appl. Chem. 58 (1986) 1351
- [39] G. Kelemen, G. Schön;
J. Mater. Sci. 27 (1992) 6036
- [40] H. Fuess;
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86 (1982) 1049
- [41] S. P. Zhdanov, A. W. Kiselev, W. I. Lygin, T. I. Titova;
Dokl. Akad. Nauk SSSR 150 (1963) 584
- [42] M. Schumann, H. Förster;
Mikrochim. Acta 1988, II, 89
- [43] M. Müller, G. Harvey and R. Prins;
8. Deutsche Zeolith-Tagung,
Berlin, 4.-6. März 1996, Book of Abstracts, OR 19
- [44] V. B. Kazansky, L. M. Kustov, V. Yu. Borovkov;
ZEOLITES 3 (1983) 77
- [45] E. Löffler, Ch. Peuker, G. Finger, I. Girnus,
H.-L. Zubowa;
Z. Chem. 30 (1990) 255
- [46] H. Esemann, K. Krause, E. Geidel and H. Förster;
8. Deutsche Zeolith-Tagung,
Berlin, 4.-6. März 1996, Book of Abstracts, PO 8
- [47] F. Bauer, E. Geidel, Ch. Peuker, W. Pilz;
ZEOLITES 17 (1996) 278
- [48] W. Niessen;
PhD Thesis, TU Berlin 1991
- [49] A. Smekal;
Naturwiss. 11 (1923) 873
- [50] J. J. P. M. de Kanter, I. E. Maxwell and P. J. Trotter;
J. Chem. Soc. Commun. 1972, 733
- [51] C. L. Angell;
J. Phys. Chem. 77 (1973) 222
- [52] J. B. Bates;
J. Chem. Phys. 56 (1972) 1910
- [53] H.-G. Buge, Ch. Peuker, W. Pilz, E. Jahn und
O. Rademacher;
Z. phys. Chemie 271 (1990) 881
- [54] P. K. Dutta;
Proc. 9th Intern. Zeolite Conf., Montreal 1992
(ed. R. von Ballmoos et al.) p. 181-187
- [55] W. Pilz;
Z. phys. Chemie 271 (1990) 219
- [56] J. J. Freeman and M. L. Unland;
J. Catal. 54 (1978) 183
- [57] C. Mapelli, C. Castiglioni, E. Meroni, G. Zerbi;
J. Mol. Struct. 480 (1999) 615
- [58] W. Pilz, Ch. Peuker, V. A. Tuan, R. Fricke and
H. Kosslick;
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97 (1993) 1037
- [59] H. Siebert;
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in
der anorganischen Chemie,
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1966
- [60] E. M. Flanigen, H. Khatami, and H. A. Szymanski;
Adv. Chem. Ser. 101 (1971) 201
- [61] J. Arai and S. R. P. Smith;
J. Phys. C: Solid State Phys. 14 (1981) 1193
- [62] C. S. Blackwell;
J. Phys. Chem. 83 (1979) 3257
- [63] A. N. Lazarev, A. P. Mirgorodsky and I. S. Ignatjev
in Kolebatelnie spektri slozhnikh okislov,
Nauka, Leningrad, 1975, p. 82
- [64] J. F. Scott;
Phys. Rev. B4 (1971) 1360
- [65] P. K. Dutta and B. Del Barco;
J. Phys. Chem. 92 (1988) 354
- [66] P. K. Dutta, K. M. Rao and Jong Yul Park;
J. Phys. Chem 95 (1991) 6654
- [67] W. Pilz, K. Möller, E. Löffler;
Adsorption of Hydrocarbons in Microporous
Adsorbents,
Eberswalde, 22.-26. November 1982, Vol. 2, p. 82
- [68] B. Wopenka, J. J. Freeman, and T. Nikischer;
Appl. Spectr. 52 (1998) 54
- [69] W. Pilz;
Acta Phys. Hungarica 61 (1987) 27
- [70] A. J. Holmes, S. J. Kirkby, G. A. Ozin, and
D. Young;
J. Phys. Chem. 98 (1994) 4677
- [71] D. A. Kleinman and W. G. Spitzer;
Phys. Rev. 125 (1962) 16
- [72] A. N. Lazarev, A. P. Mirgorodsky and
N. A. Mazhenov; Kolebanija okisnikh reshotok,
Nauka Leningrad 1980 p. 123
- [73] W. Pilz, Ch. Peuker and E. Jahn;
Adsorption in Microporous Adsorbents,
Eberswalde, 12.-15. Oktober 1987, Vol. 1, p. 95
- [74] C. Bremard and D. Bougeard;
Adv. Mater. 7 (1995) 10
- [75] P. Knops-Gerrits, D. E. De Vos, E. J. P. Feijen,
P. A. Jacobs;
Microporous Mat. 8 (1997) 3
- [76] M. M. Treacy, J. B. Higgins and R. von Ballmoos:
Collection of Simulated XRD Powder Patterns for
Zeolites; Butterworth-Heinemann, London and
Boston, 1996
- [77] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and D. C. Damen;
Phys. Rev. 154 (1967) 522
- [78] P. Loudon;
Advances in Physics 13 (1964) 432
- [79] F. Bauer, Ch. Peuker, W. Pilz, I. Saul;
8. Deutsche Zeolith-Tagung,
Berlin, 4.-6. März 1996, Book of Abstracts, PO 24

6 Spektrenabbildungen