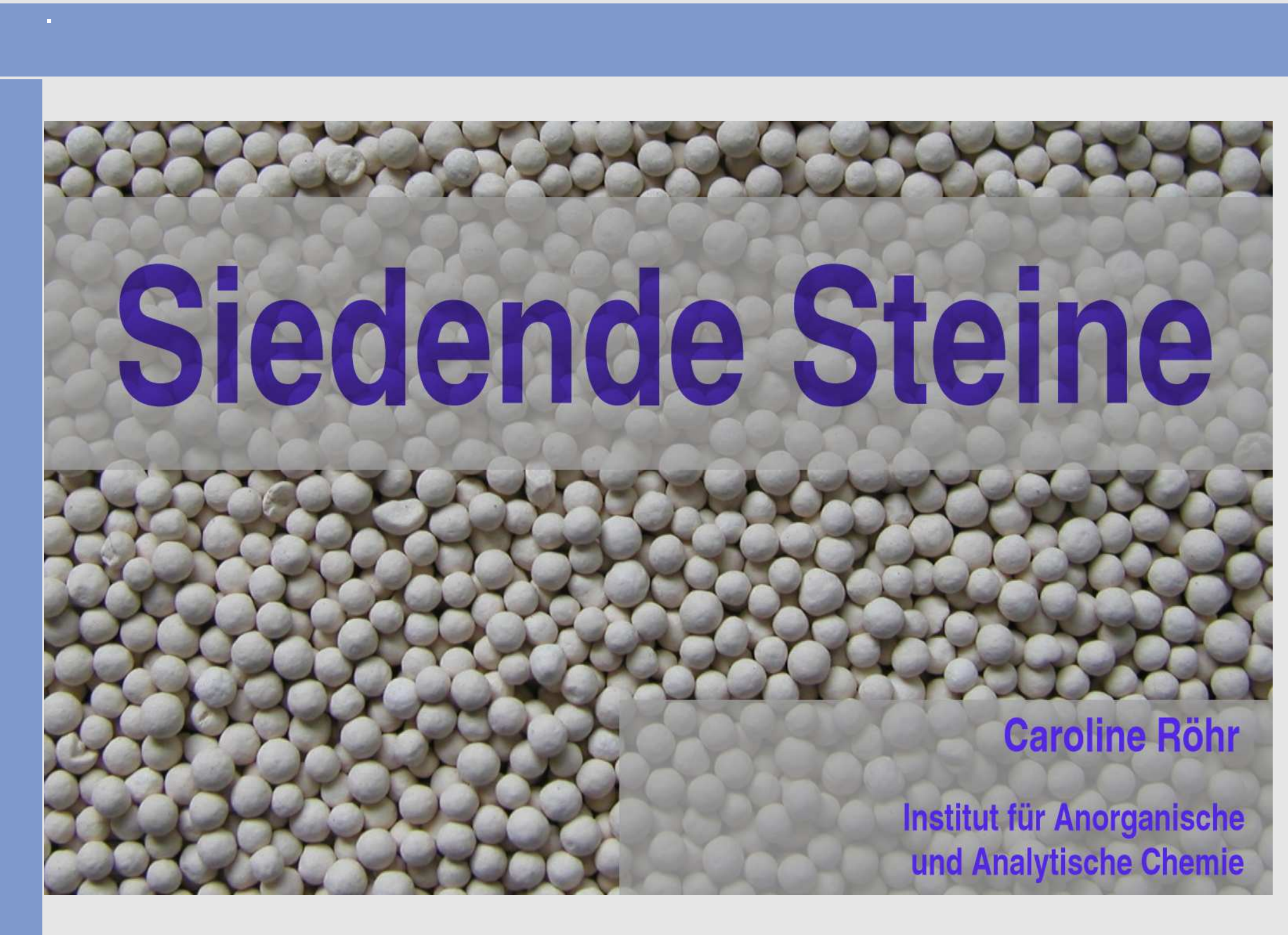




Siedende Steine

Caroline Röhr

**Institut für Anorganische
und Analytische Chemie**

Siedende Steine – Siedesteine

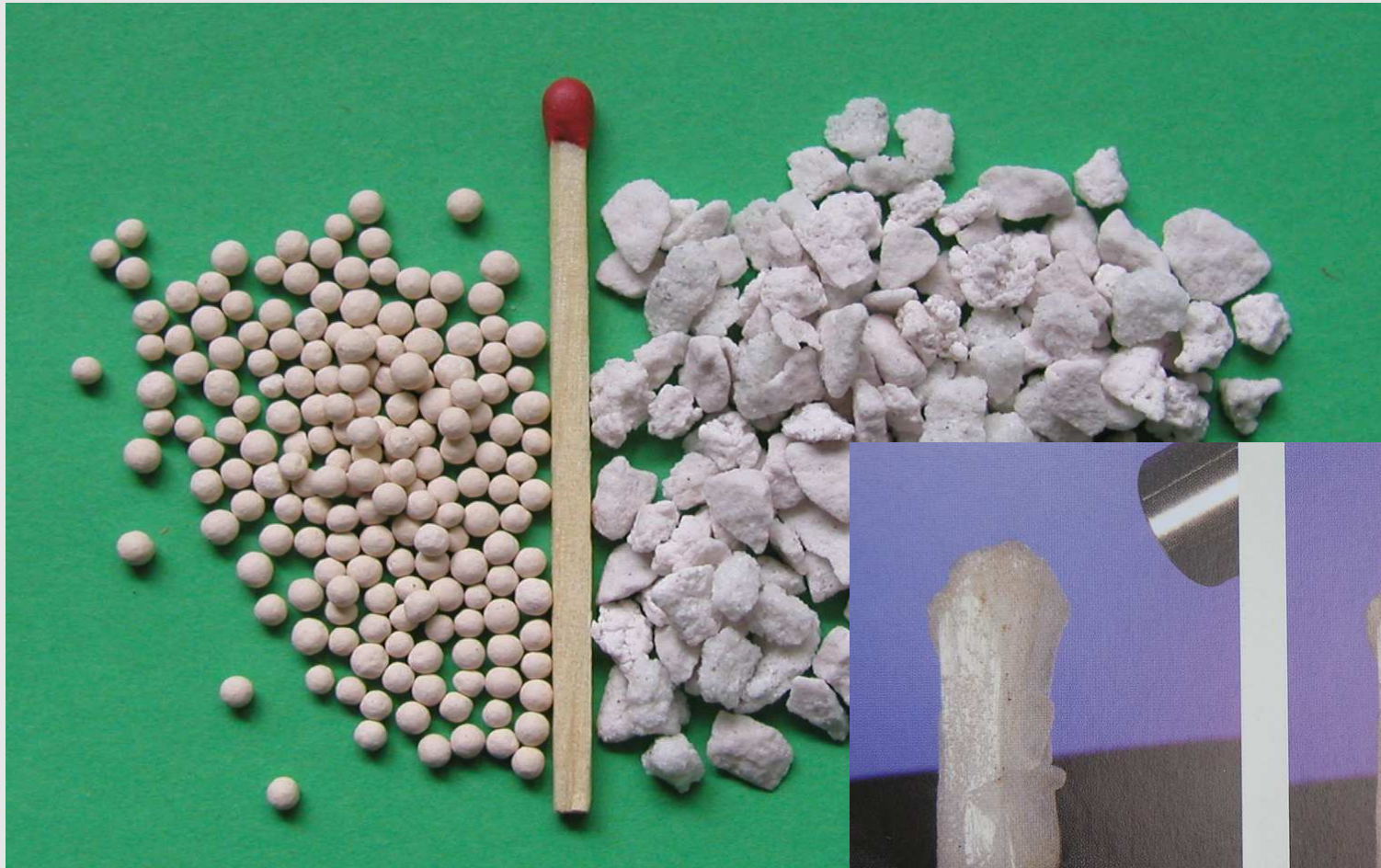


Siedende Steine – Siedesteine



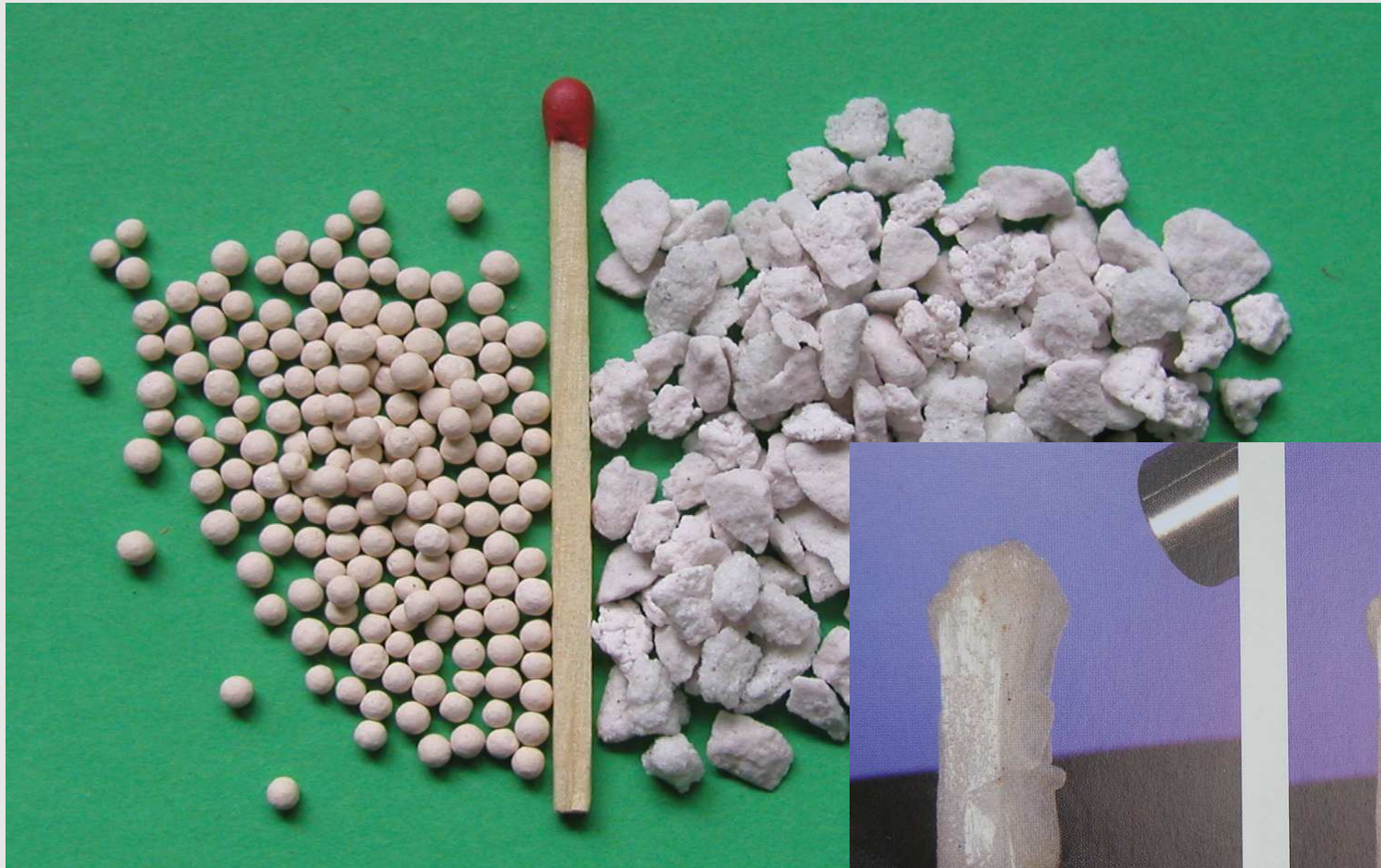
-
- Siedesteine: z.B. Ca-Feldspat (Anorthit) $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$

Siedende Steine – Siedesteine



-
- Siedesteine: z.B. Ca-Feldspat (Anorthit) $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
- Siedende Steine: Zeo Lithos (griech.: Zeo = ich siede, Lithos = Stein) ↑

Siedende Steine – Siedesteine



-
- Siedesteine: z.B. Ca-Feldspat (Anorthit) $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
- Siedende Steine: Zeo Lithos (griech.: Zeo = ich siede, Lithos = Stein) ↑
- z.B. Gismondin $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Periodensystem der Elemente

Metalle

Nichtmetalle

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			

Periodensystem der Elemente

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	H							He	Nichtmetalle
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Metalle	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				

Salze (ionische Bindung)	
Moleküle (kovalente Bindung)	

Periodensystem der Elemente

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			

Metalle

Nichtmetalle

einfaches Beispiel

Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	

Periodensystem der Elemente

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			

Metalle

Nichtmetalle

einfaches Beispiel

Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	CO₂ (Kohlenstoffdioxid) $\langle \text{O} = \text{C} = \text{O} \rangle$

Periodensystem der Elemente

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			

Metalle

Nichtmetalle

	einfaches Beispiel	SiO ₂ (Quarz)
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$	$\text{Si}^{4+} + 2 \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	CO ₂ (Kohlenstoffdioxid) $\langle \text{O} = \text{C} = \text{O} \rangle$	

Periodensystem der Elemente

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
H							He	Nicht- metalle
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				

Metalle

	einfaches Beispiel	SiO ₂ (Quarz)
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$	$\text{Si}^{4+} + 2 \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	CO ₂ (Kohlenstoffdioxid) $\langle \text{O} = \text{C} = \text{O} \rangle$	$\langle \text{O} = \text{Si} = \text{O} \rangle$

Periodensystem der Elemente

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			

Metalle

Nichtmetalle

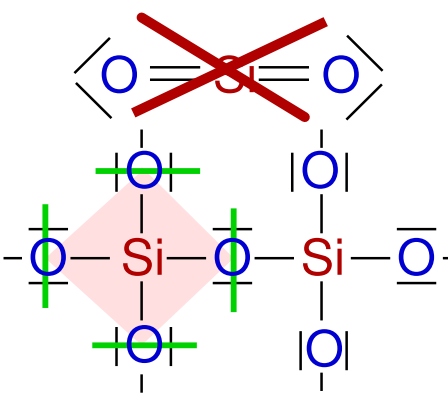
	einfaches Beispiel	SiO ₂ (Quarz)
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$	$\text{Si}^{4+} + 2 \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	CO ₂ (Kohlenstoffdioxid) $\langle \text{O} = \text{C} = \text{O} \rangle$	$\langle \text{O} = \text{Si} = \text{O} \rangle$

Periodensystem der Elemente

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			

Metalle

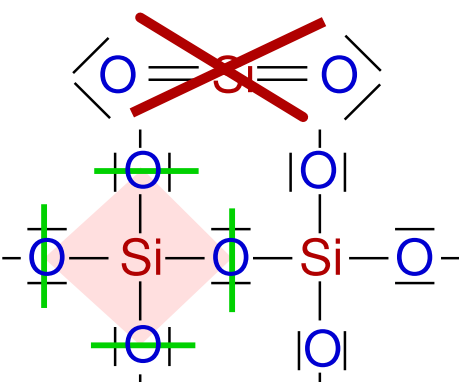
Nichtmetalle

	einfaches Beispiel	SiO ₂ (Quarz)
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$	$\text{Si}^{4+} + 2 \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	CO ₂ (Kohlenstoffdioxid) $\text{<O}=\text{C}=\text{O}>$	 SiO _{4/2}

Periodensystem der Elemente

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
H							He	Nicht- metalle
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				

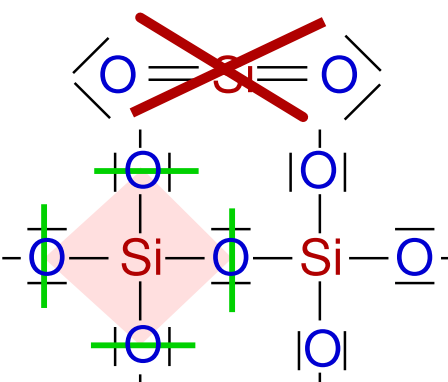
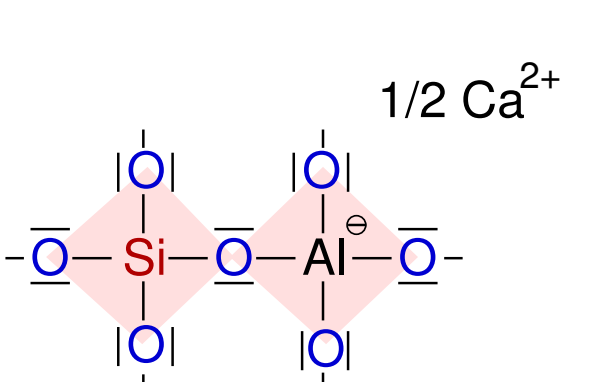
Metalle

einfaches Beispiel		SiO ₂ (Quarz)	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$	$\text{Si}^{4+} + 2 \text{O}^{2-}$	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{Si}^{4+} + 8 \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	CO ₂ (Kohlenstoffdioxid) $\text{<O}=\text{C}=\text{O}>$	 SiO _{4/2}	

Periodensystem der Elemente

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
H							He	Nicht- metalle
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				

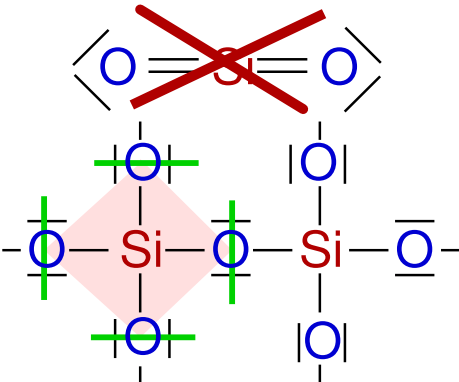
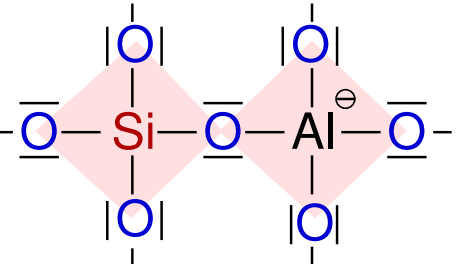
Metalle

einfaches Beispiel		SiO ₂ (Quarz)	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$	$\text{Si}^{4+} + 2 \text{O}^{2-}$	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{Si}^{4+} + 8 \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	CO ₂ (Kohlenstoffdioxid) $\text{<O}=\text{C}=\text{O>}$	 $\text{SiO}_{4/2}$	 $1/2 \text{Ca}^{2+}$

Periodensystem der Elemente

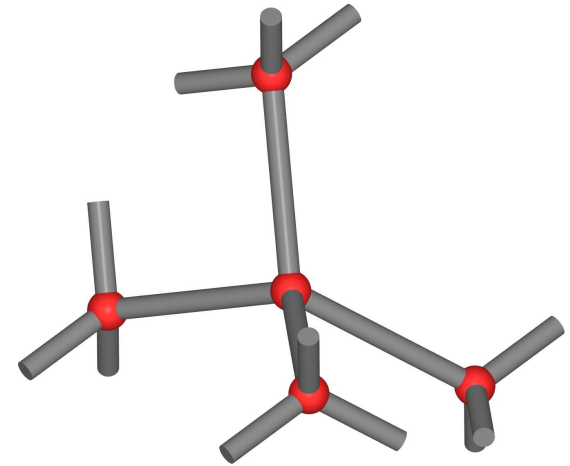
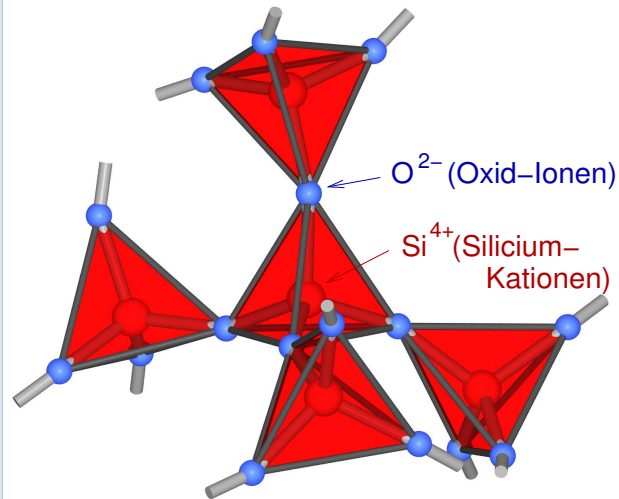
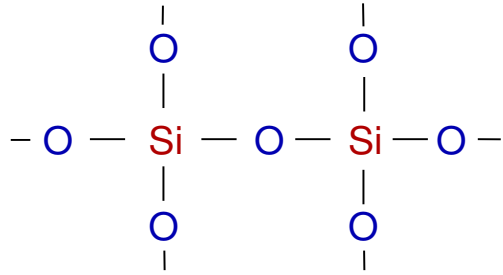
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
H							He	Nicht- metalle
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				

Metalle

einfaches Beispiel		SiO ₂ (Quarz)	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]
Salze (ionische Bindung)	CaO (gebr. Kalk) $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$	$\text{Si}^{4+} + 2 \text{O}^{2-}$	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{Si}^{4+} + 8 \text{O}^{2-}$
Moleküle (kovalente Bindung)	CO ₂ (Kohlenstoffdioxid) $\text{<O}=\text{C}=\text{O}>$	 SiO _{4/2}	$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$  Alumosilicate

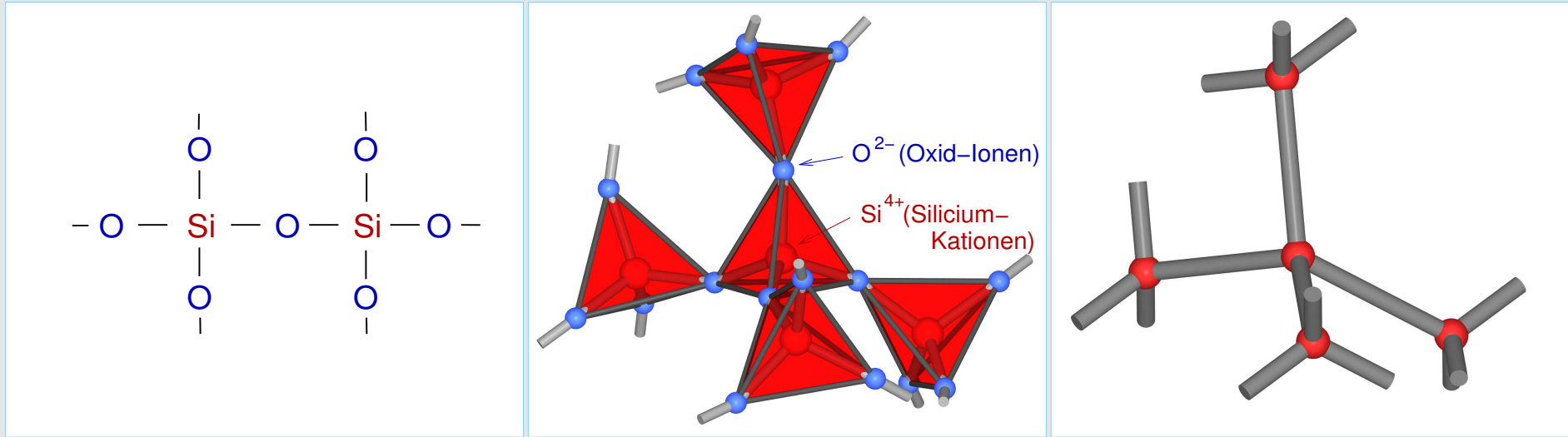
Strukturen I: Bauprinzipien

- $[\text{SiO}_{4/2}]$ - bzw. $[\text{AlO}_{4/2}]$ -Tetraeder (Primary Building Units)

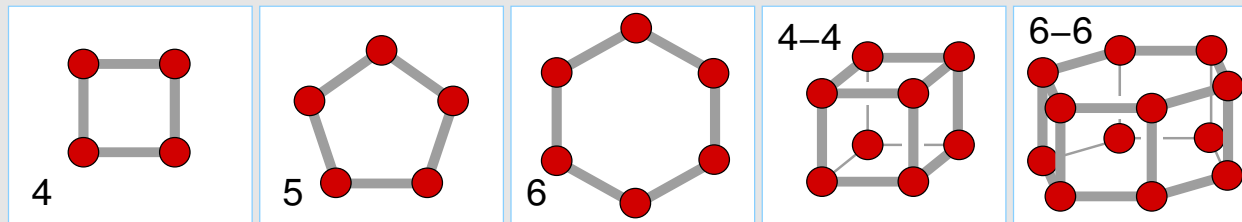


Strukturen I: Bauprinzipien

- $[\text{SiO}_{4/2}]$ - bzw. $[\text{AlO}_{4/2}]$ -Tetraeder (Primary Building Units)

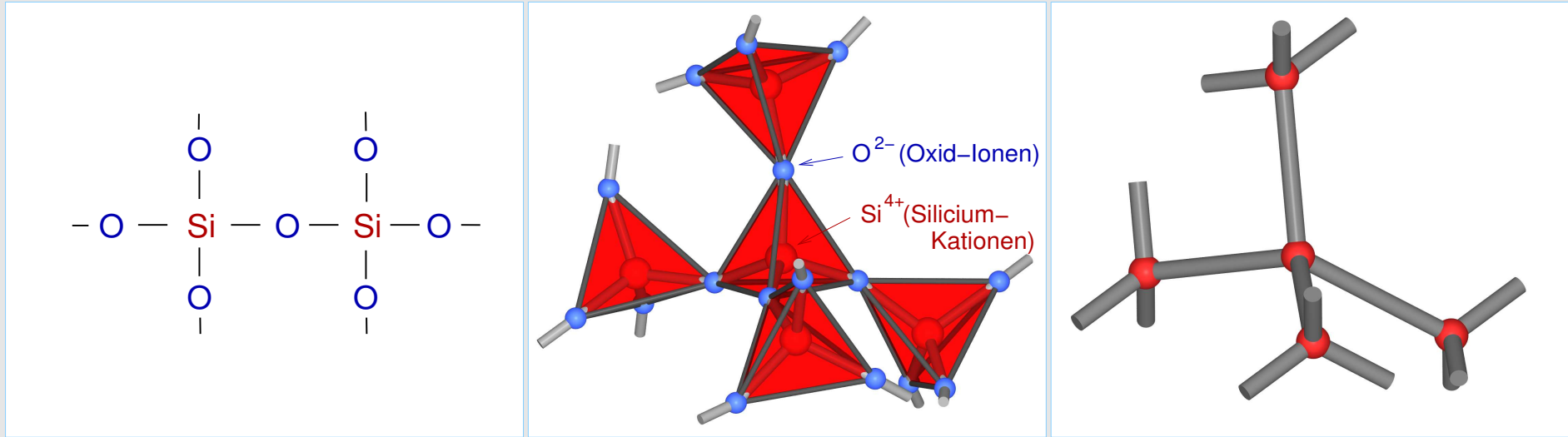


- Verknüpfung (über O-Ecken) zu kleineren Baugruppen (Secondary Building Units, SBU)

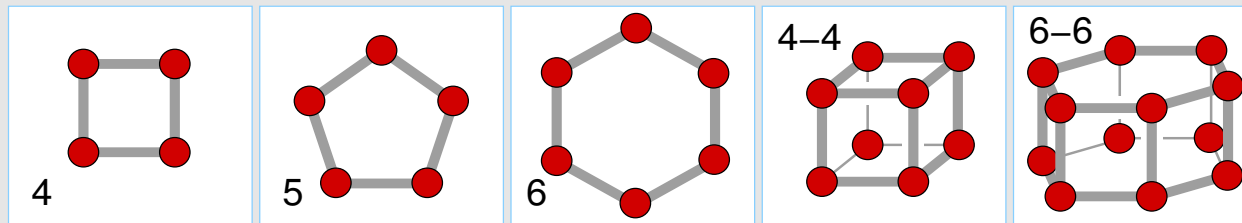


Strukturen I: Bauprinzipien

- $[\text{SiO}_{4/2}]$ - bzw. $[\text{AlO}_{4/2}]$ -Tetraeder (Primary Building Units)



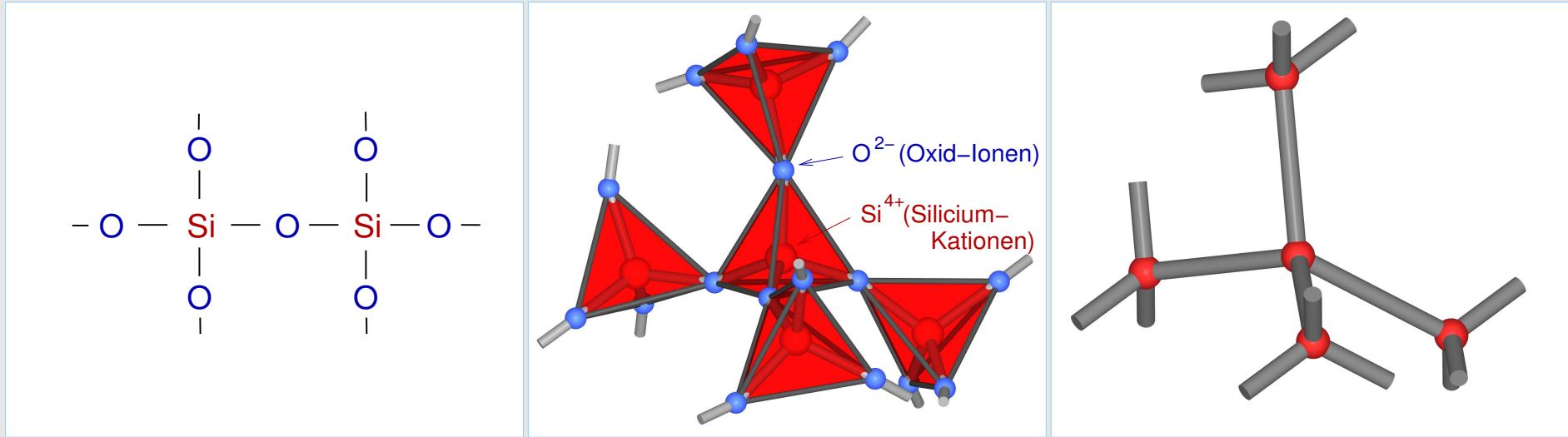
- Verknüpfung (über O-Ecken) zu kleineren Baugruppen (Secondary Building Units, SBU)



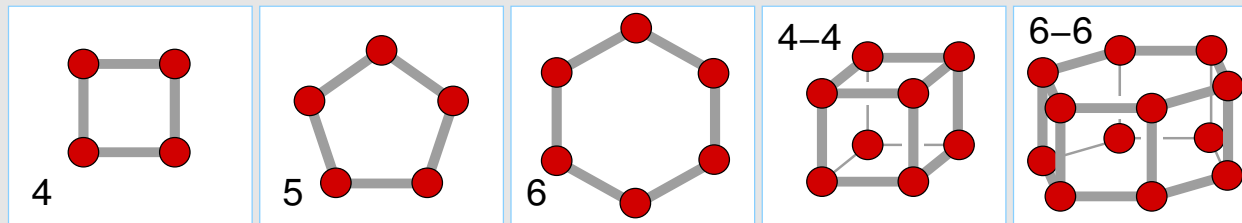
- Verknüpfung der SBUs zum 3D-Raumnetz $\mapsto$ Gerüst/Tecto-Silicate

Strukturen I: Bauprinzipien

- $[\text{SiO}_{4/2}]$ - bzw. $[\text{AlO}_{4/2}]$ -Tetraeder (Primary Building Units)



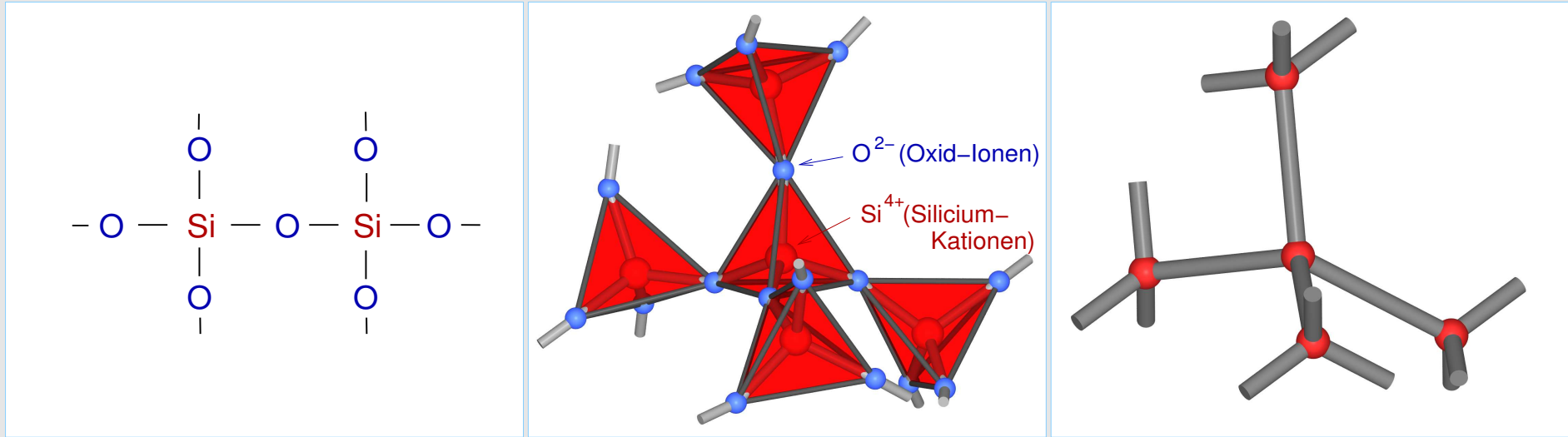
- Verknüpfung (über O-Ecken) zu kleineren Baugruppen (Secondary Building Units, SBU)



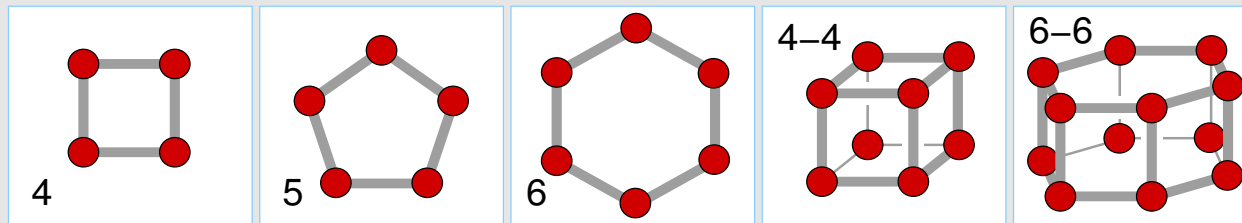
- Verknüpfung der SBUs zum 3D-Raumnetz $\mapsto$ Gerüst/Tecto-Silicate
- $\mapsto$ Polyanion: $[\text{Al}_n\text{Si}_m\text{O}_{2(n+m)}]^{n-}$ (vgl. $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$)

Strukturen I: Bauprinzipien

- $[\text{SiO}_{4/2}]$ - bzw. $[\text{AlO}_{4/2}]$ -Tetraeder (Primary Building Units)



- Verknüpfung (über O-Ecken) zu kleineren Baugruppen (Secondary Building Units, SBU)



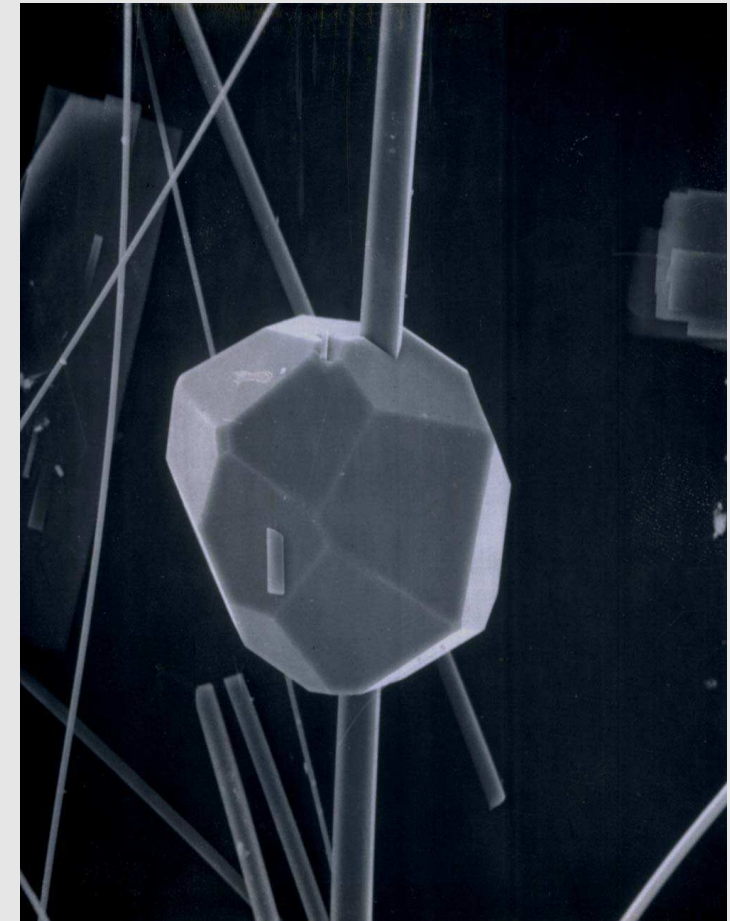
- Verknüpfung der SBUs zum 3D-Raumnetz $\mapsto$ Gerüst/Tecto-Silicate
- $\mapsto$ Polyanion: $[\text{Al}_n\text{Si}_m\text{O}_{2(n+m)}]^{n-}$ (vgl. $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$)
- Zeolithe: Tectosilicate mit großen Kanälen und Käfigen, die für Gäste (Kationen, Wasser, organische Moleküle) zugänglich sind

Natürliche und synthetische Zeolithe

- ca. 200 verschiedene Strukturtypen, davon 40 bei natürlichen Zeolithen



Chabazit



synthetischer Chabazit
(elektronenmikroskopische Aufnahme)

Klassifizierung nach Kanalsystemen

- Nomenklatur: Dreibuchstaben-Code
 - ◇ LTA (Linde Typ A)
 - ◇ FAU (Faujasit, Zeolith X, Y)
 - ◇ MFI (Mobil Five, ZSM-5, Zeolite Socony Mobile No. 5)
 - ◇ MOR (Mordenit)
- Klassifizierung: nach Dimensionalität der Kanalsysteme
 - ◇ eindimensionale Kanäle (Faser-Zeolithe)
 - ◇ zweidimensionale Kanalsysteme (lamellare Zeolithe)
 - ◇ dreidimensionale Kanalsysteme (Würfelzeolithe, Pentasil)



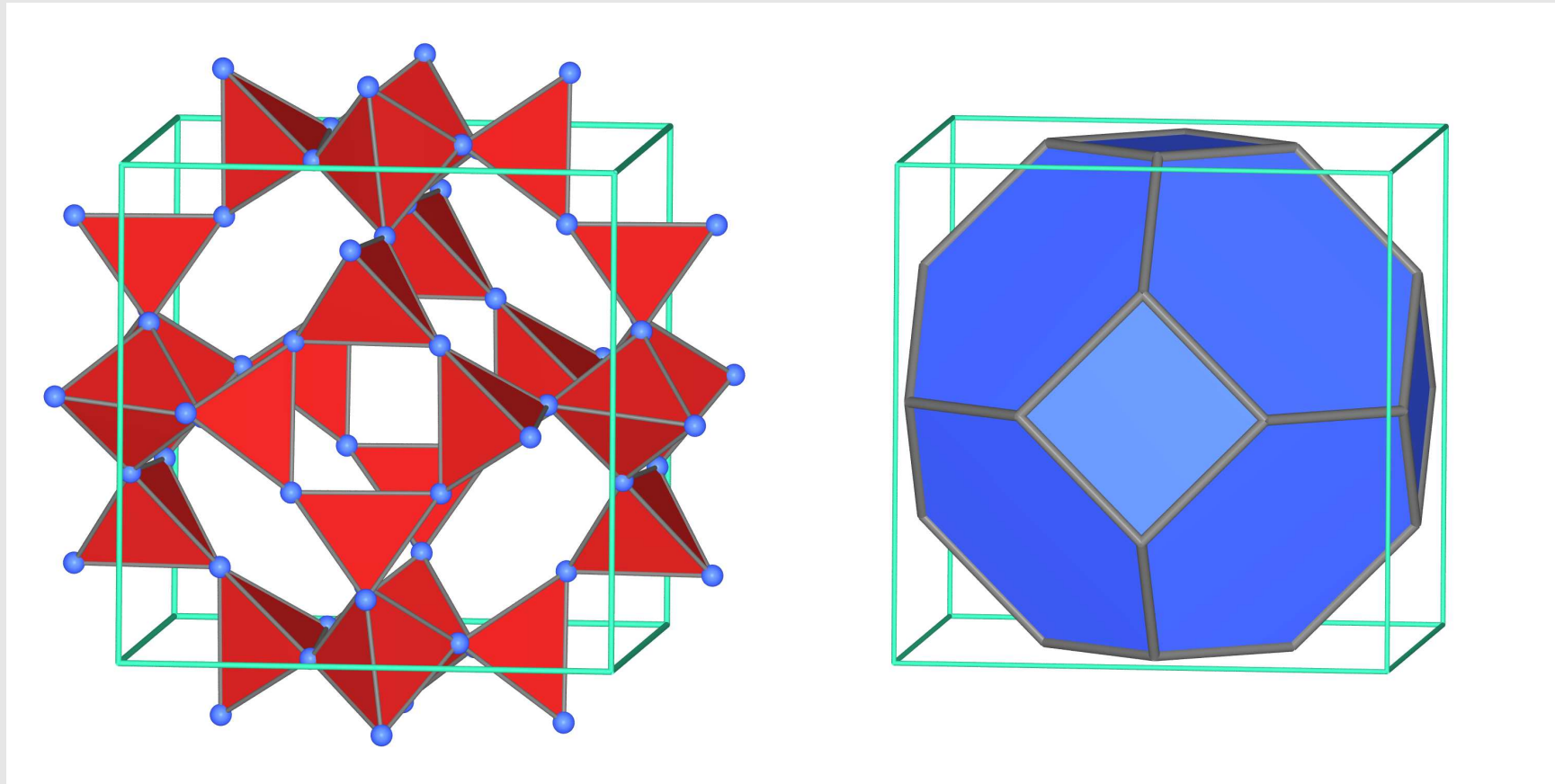
Natrolith: ein Faserzeolith



Heulandit: ein lamellarer Zeolith

Strukturen II: Würfelzeolithe

- Verknüpfung der SBUs zu β -Käfigen in Würfelzeolithen

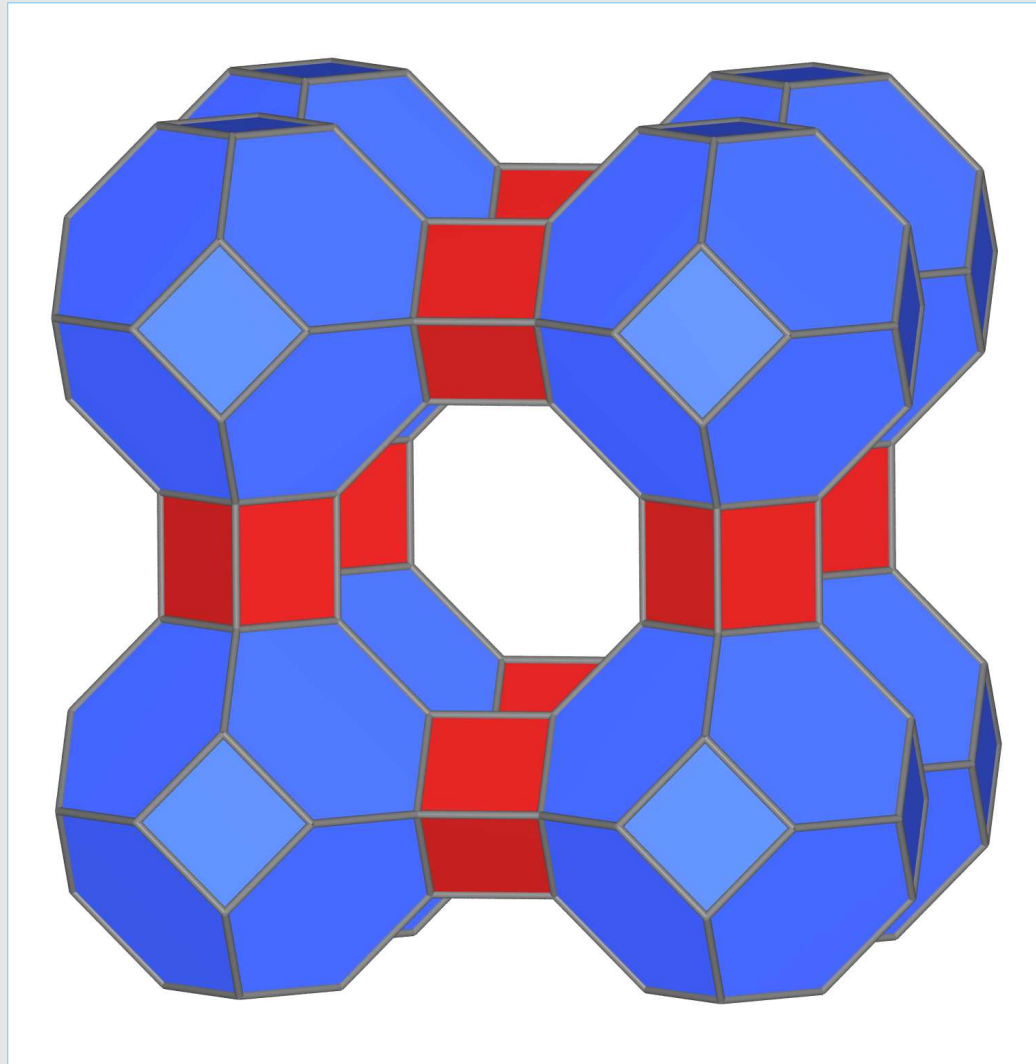


Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

- wichtiger synthetischer Zeolith ($2 \cdot 10^6$ t/a)

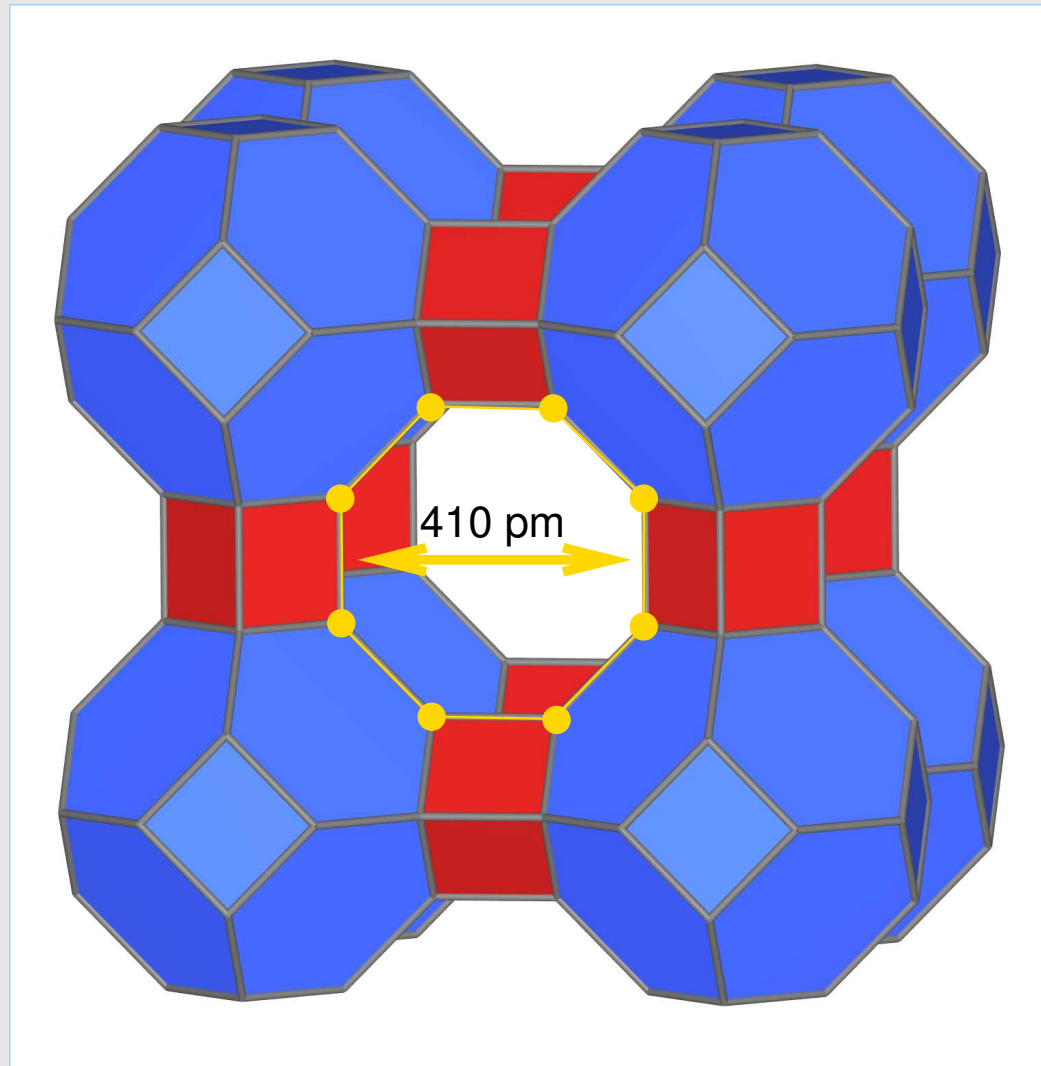
Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

- wichtiger synthetischer Zeolith ($2 \cdot 10^6$ t/a)
- Struktur: Verknüpfung von β -Käfigen über quadratische Prismen (4-4, D4R) •



Würfelzeolith LTA (Linde Typ A)

- wichtiger synthetischer Zeolith ($2 \cdot 10^6$ t/a)
- Struktur: Verknüpfung von β -Käfigen über quadratische Prismen (4-4, D4R) •
- Fenster: 8-Ringe, Durchmesser: 410 pm $\mapsto$ engporiger Zeolith



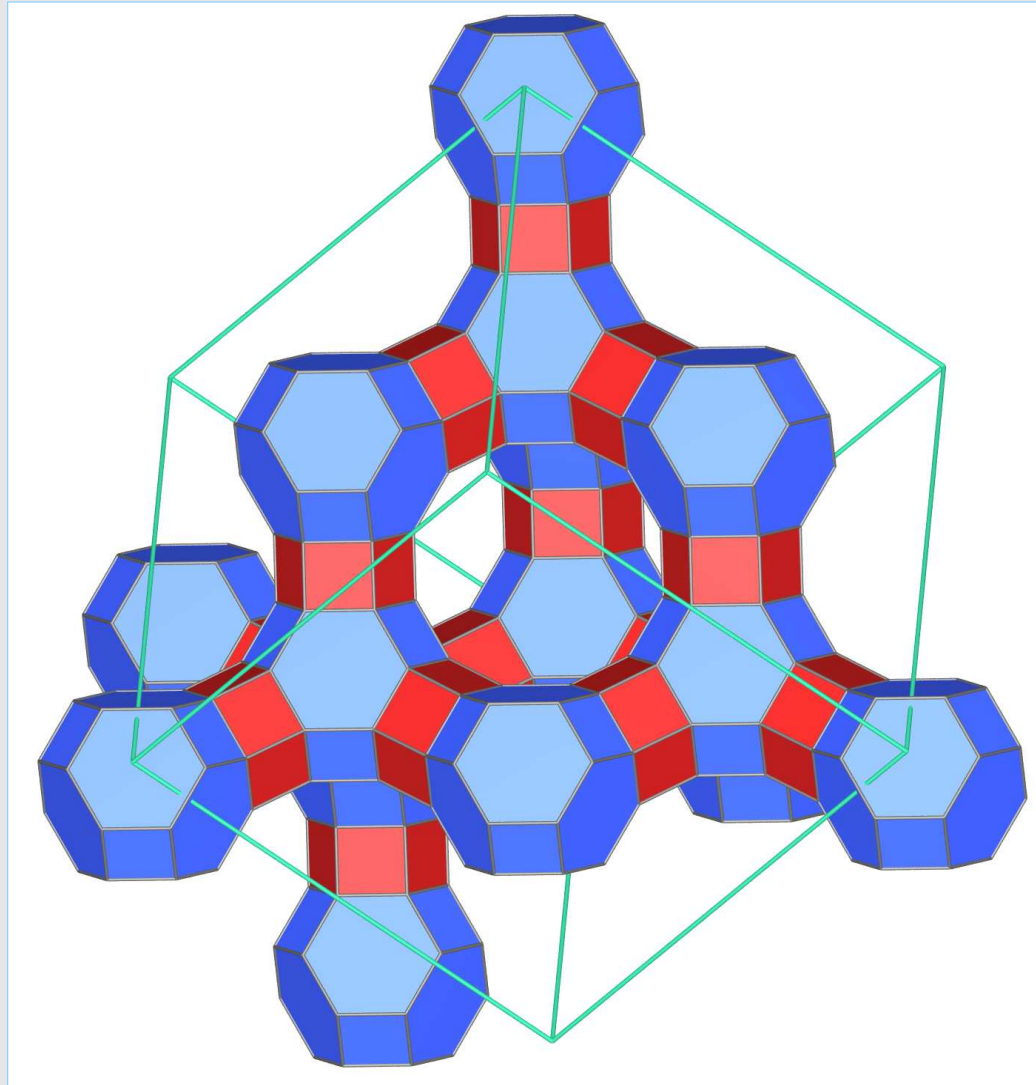
Würfelzeolith Faujasit (Zeolith-X und -Y)

- natürlich und synthetisch (100 000 t/a)



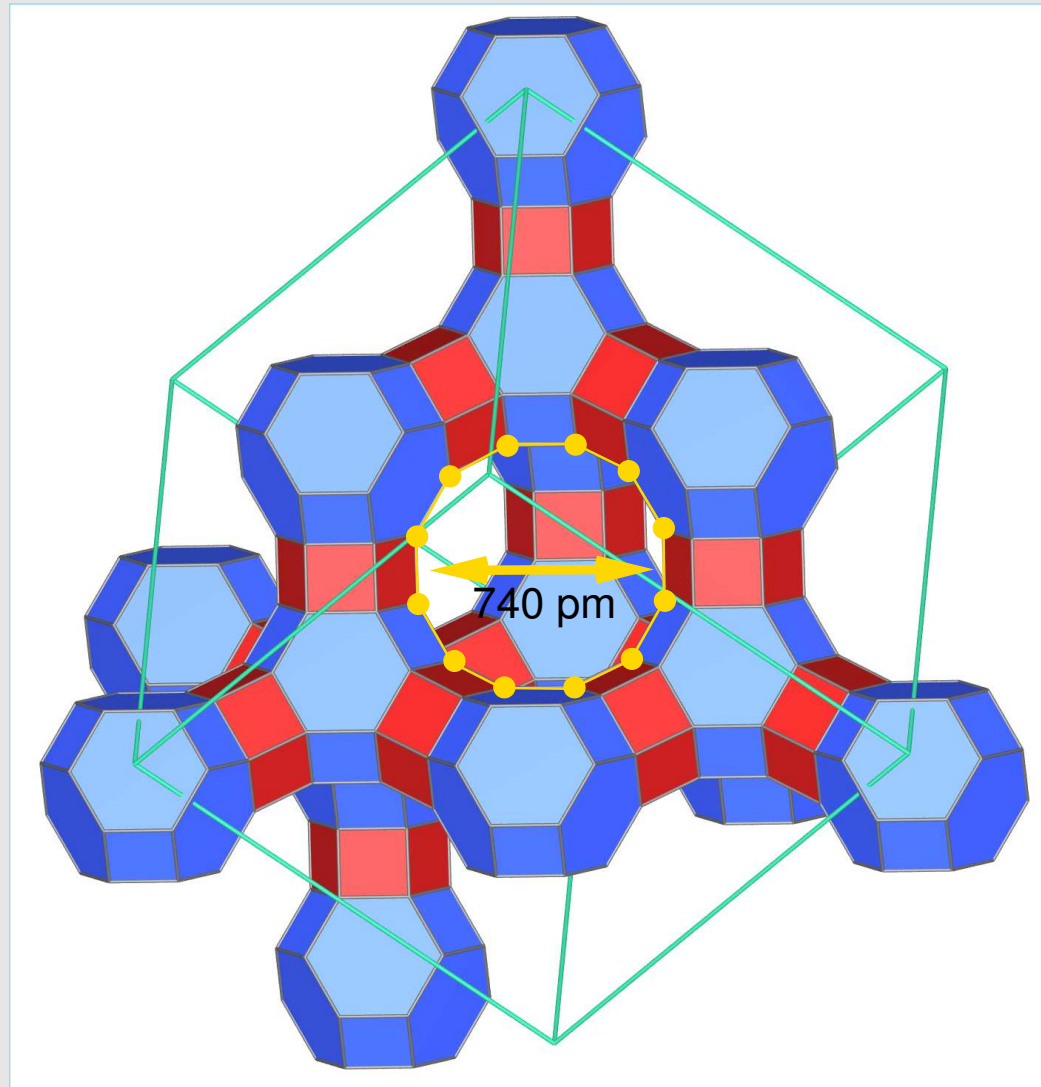
Würfelzeolith Faujasit (Zeolith-X und -Y)

- natürlich und synthetisch (100 000 t/a)
- Struktur: Verknüpfung von β -Käfigen über hexagonale Prismen (6-6, D6R) •



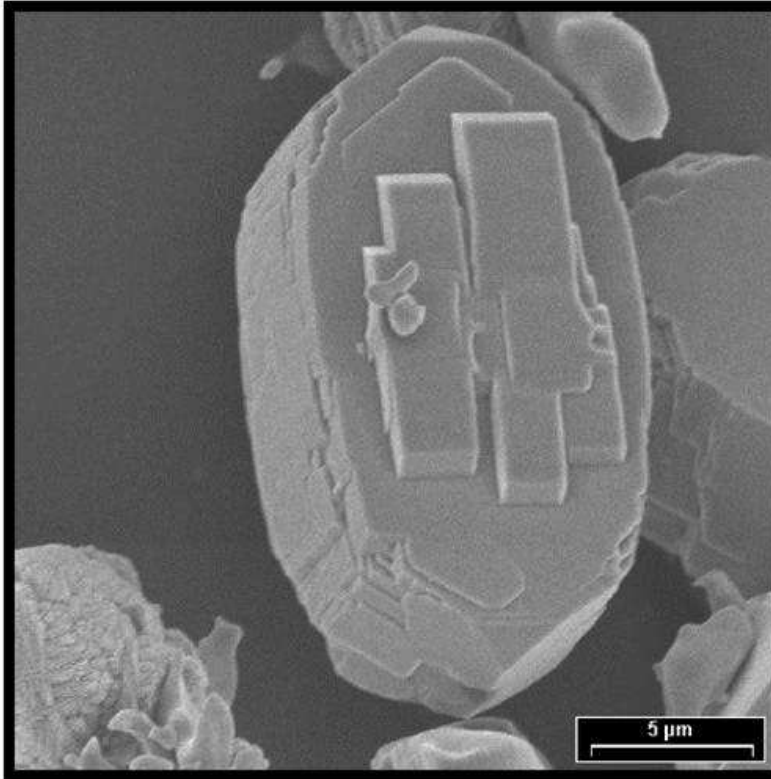
Würfelzeolith Faujasit (Zeolith-X und -Y)

- natürlich und synthetisch (100 000 t/a)
- Struktur: Verknüpfung von β -Käfigen über hexagonale Prismen (6-6, D6R) •
- Fenster: 12-Ringe, Durchmesser: 740 pm $\mapsto$ weitporiger Zeolith



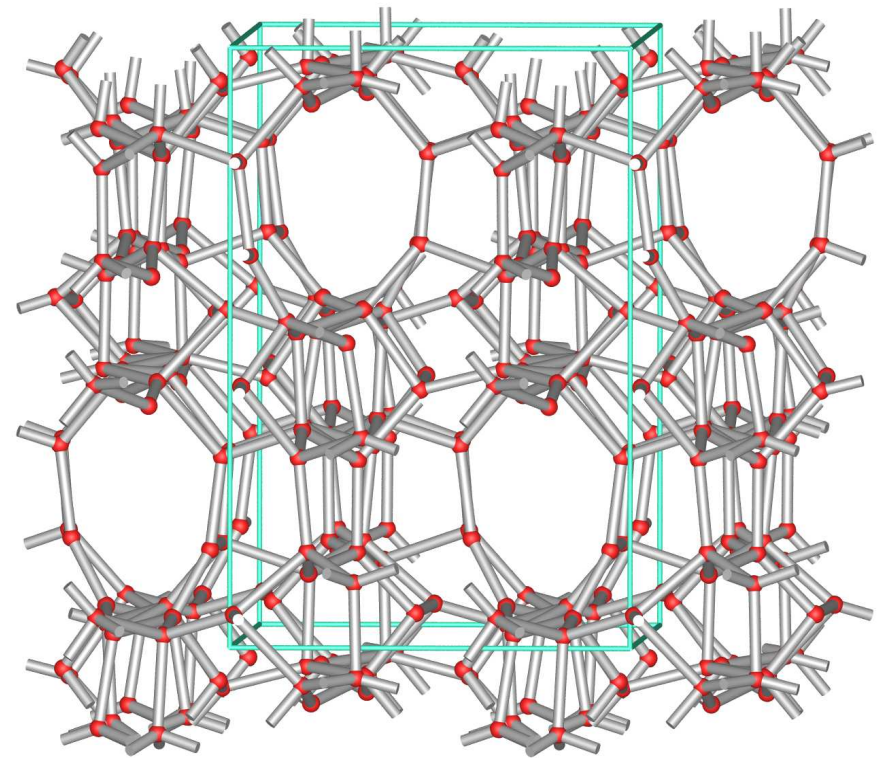
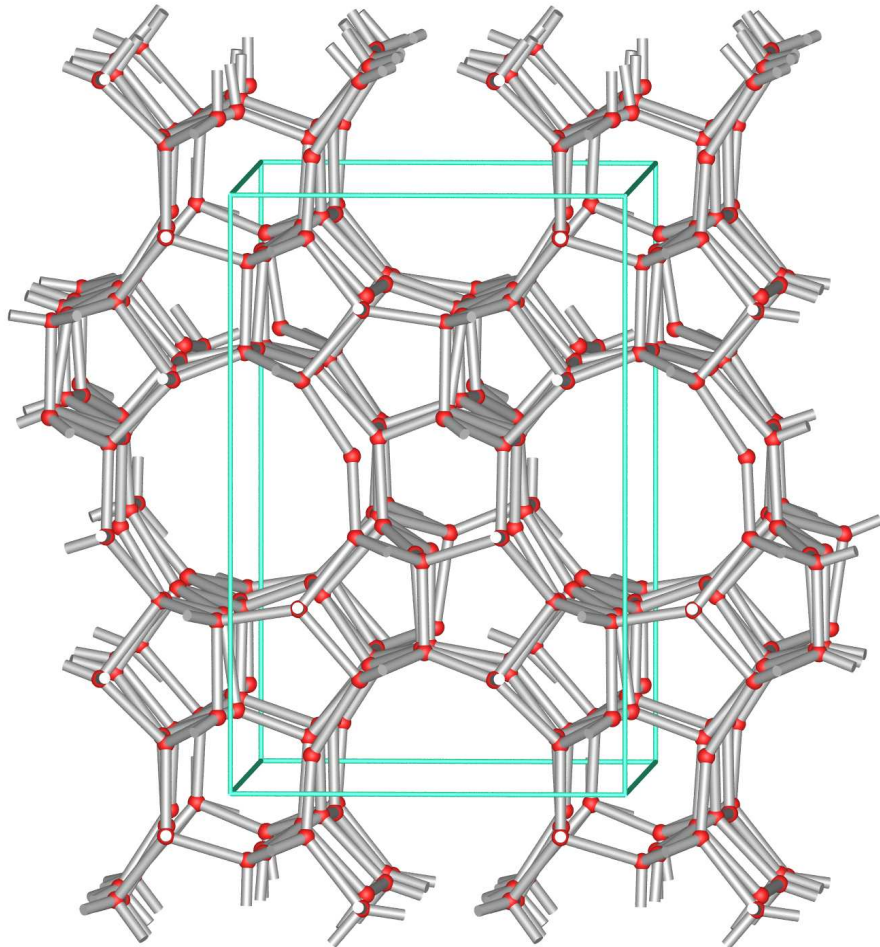
Strukturen III: Pentasile: Beispiel ZSM-5

- wichtiger synthetischer Zeolith (3000 t/a)



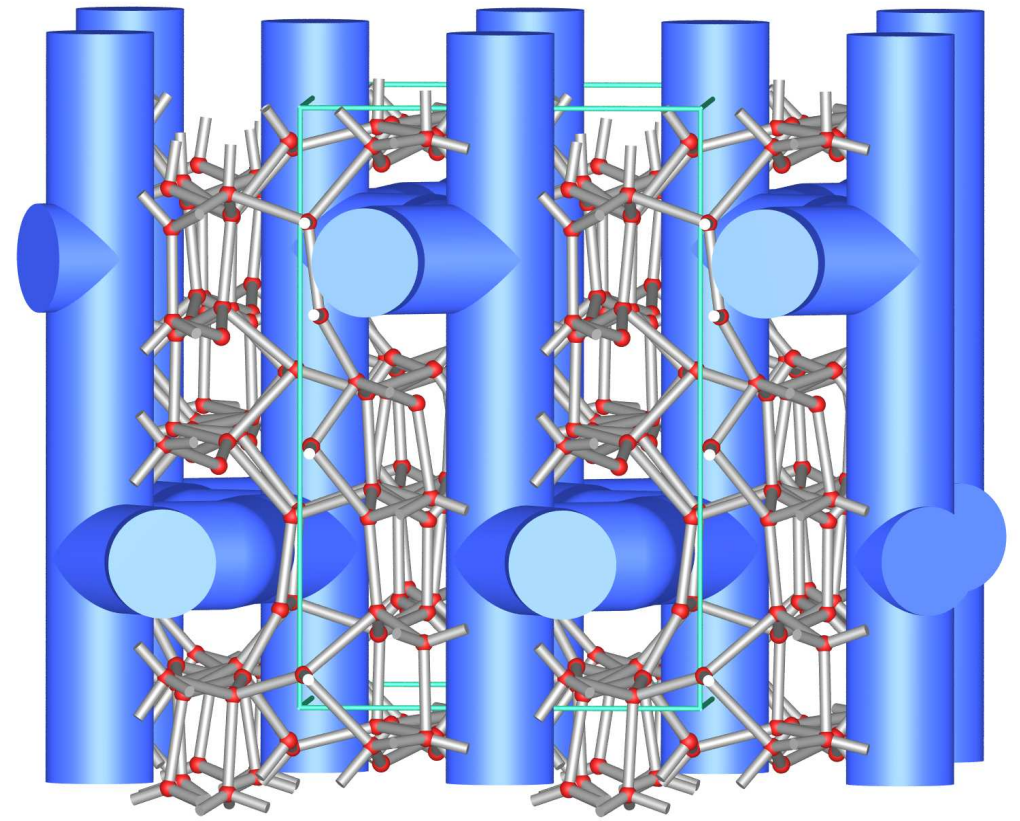
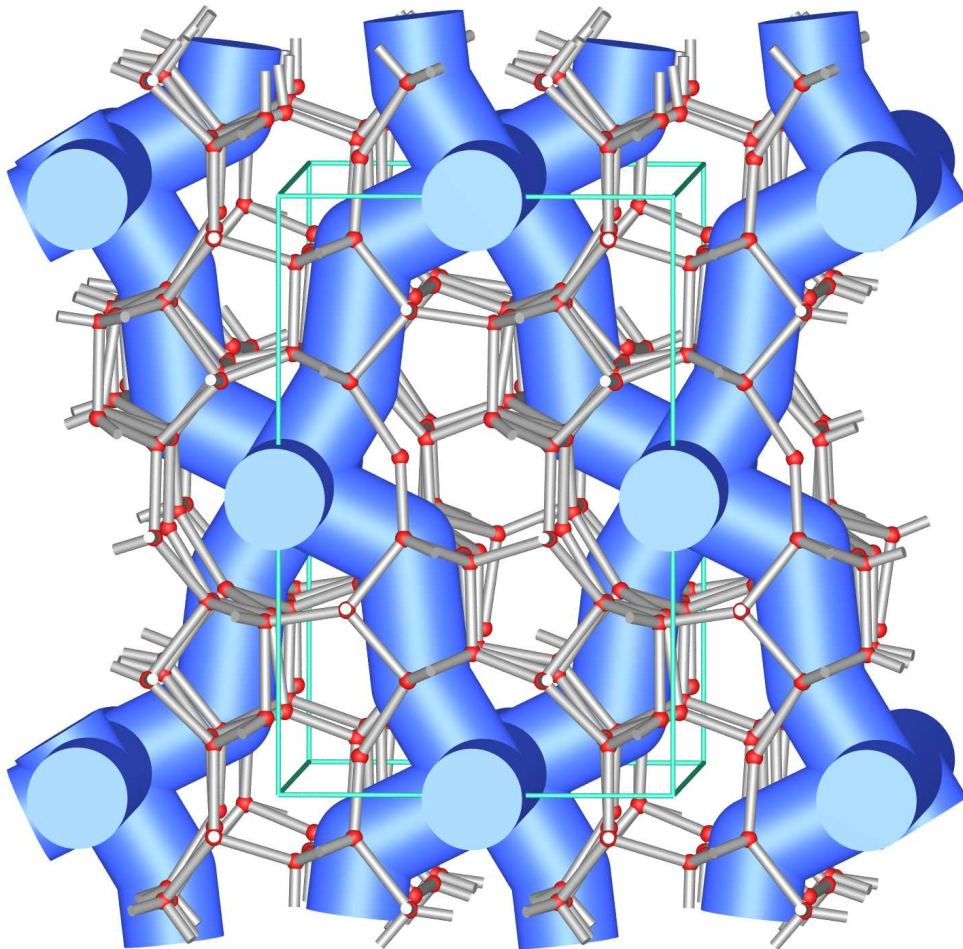
Strukturen III: Pentasile: Beispiel ZSM-5

- wichtiger synthetischer Zeolith (3000 t/a)
- Struktur: 5-Ringe als SBUs •



Strukturen III: Pentasile: Beispiel ZSM-5

- wichtiger synthetischer Zeolith (3000 t/a)
- Struktur: 5-Ringe als SBUs •
- lineare und Zick-Zack-Kanäle (10-Ringe, Durchmesser: 510 - 550 pm $\rightarrow$ mittelporiger Zeolith)



Synthese von Zeolithen

- hydrothermale Synthesen: 50 - 300 °C (unter Druck, in Autoklaven)



Labor-Autoklav



techn. Druck-Rührkessel
(Batch-Betrieb)

Synthese von Zeolithen

- hydrothermale Synthesen: 50 - 300 °C (unter Druck, in Autoklaven)
- Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst

Synthese von Zeolithen

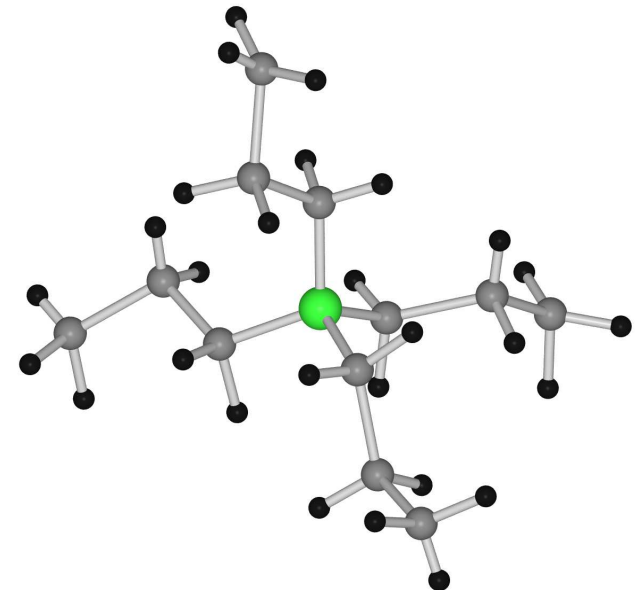
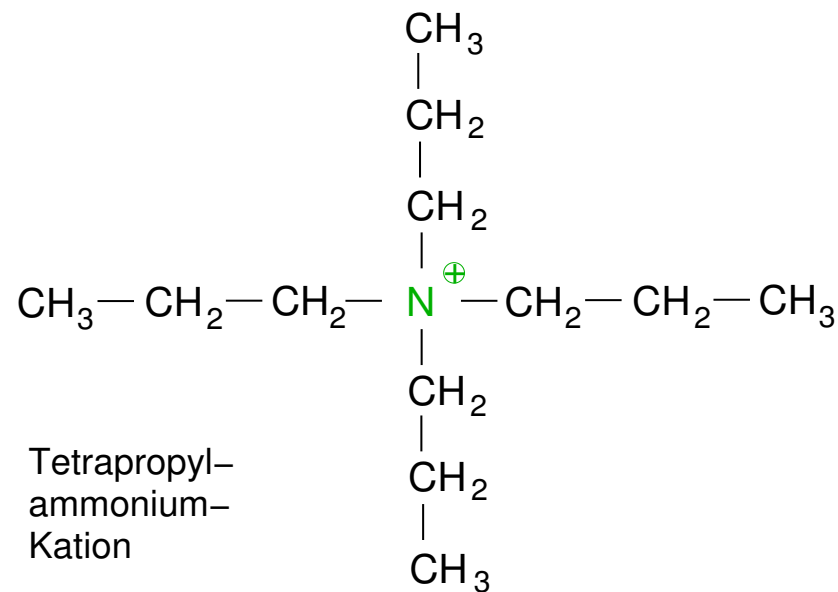
- hydrothermale Synthesen: 50 - 300 °C (unter Druck, in Autoklaven)
- Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ggf. anschließend: Kationen-Austausch durch H^+ , Na^+ , Pt , Pd usw.

Synthese von Zeolithen

- hydrothermale Synthesen: 50 - 300 °C (unter Druck, in Autoklaven)
- Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ggf. anschließend: Kationen-Austausch durch H^+ , Na^+ , Pt, Pd usw.
- ggf. Template für bestimmte Kanalsysteme (Entfernung durch Ausbrennen)

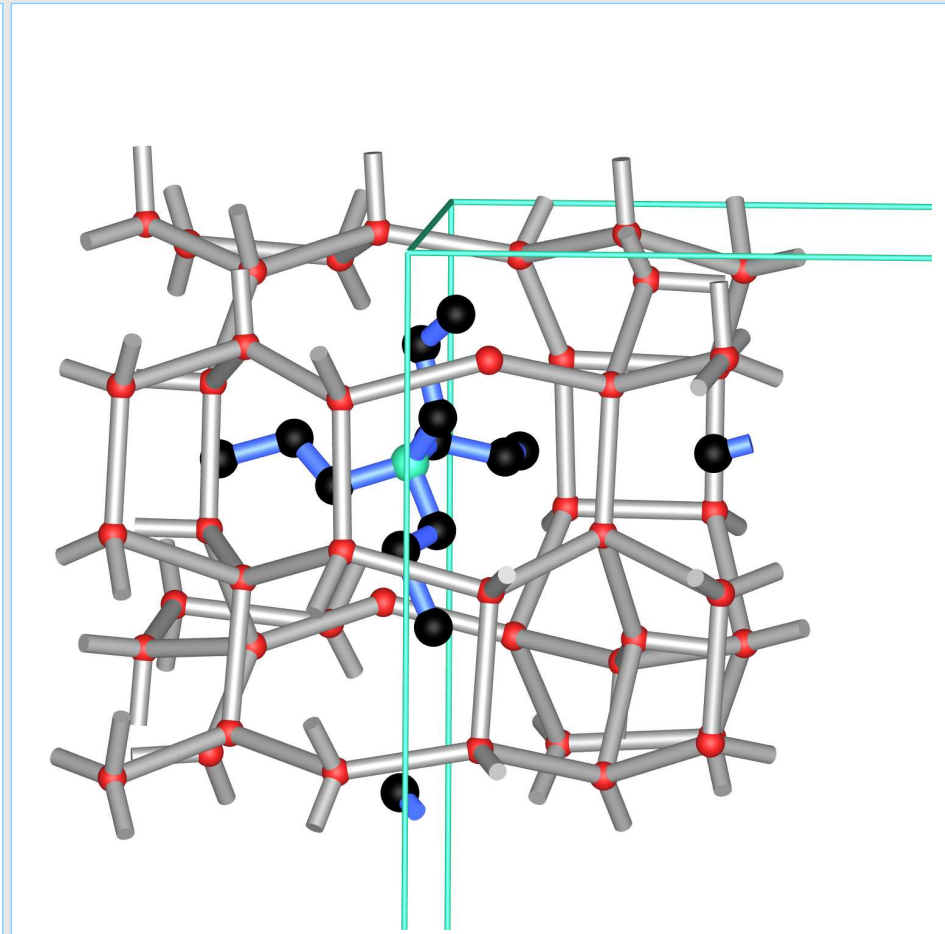
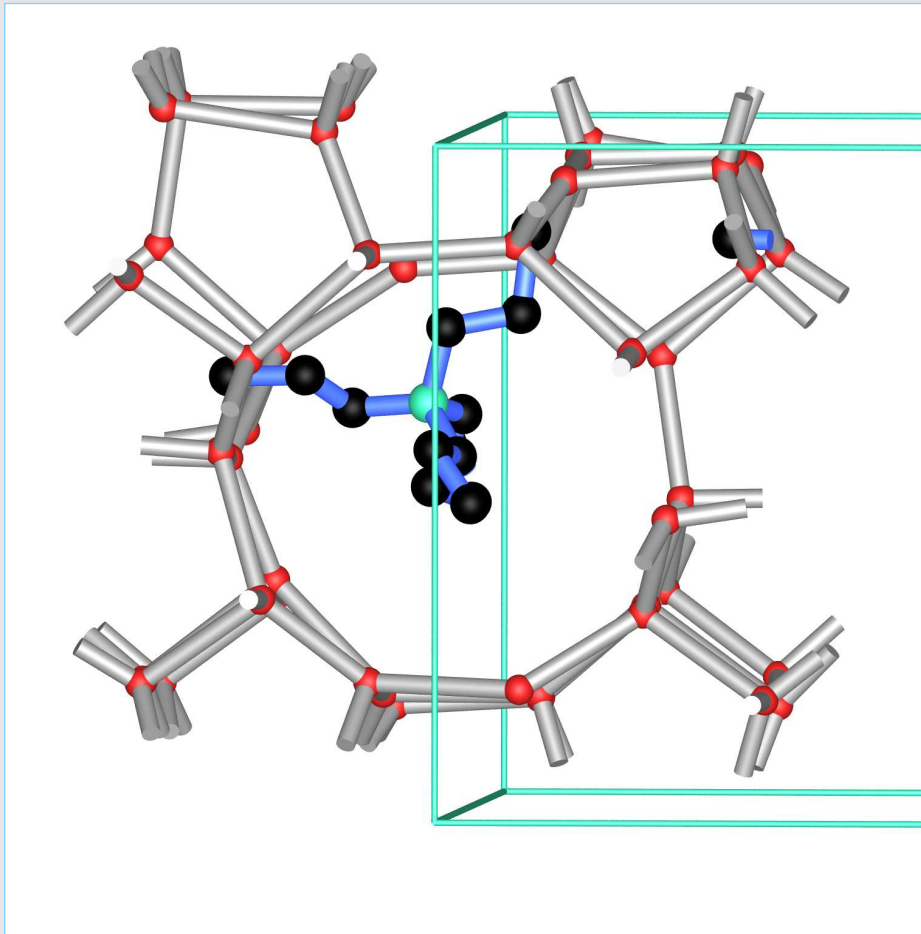
Synthese von Zeolithen

- hydrothermale Synthesen: 50 - 300 °C (unter Druck, in Autoklaven)
- Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ggf. anschließend: Kationen-Austausch durch H^+ , Na^+ , Pt, Pd usw.
- ggf. Template für bestimmte Kanalsysteme (Entfernung durch Ausbrennen)
- z.B. Einbau von Alkylaminen (Tetrapropylammonium-Kation) bei ZSM-5-Synthese:



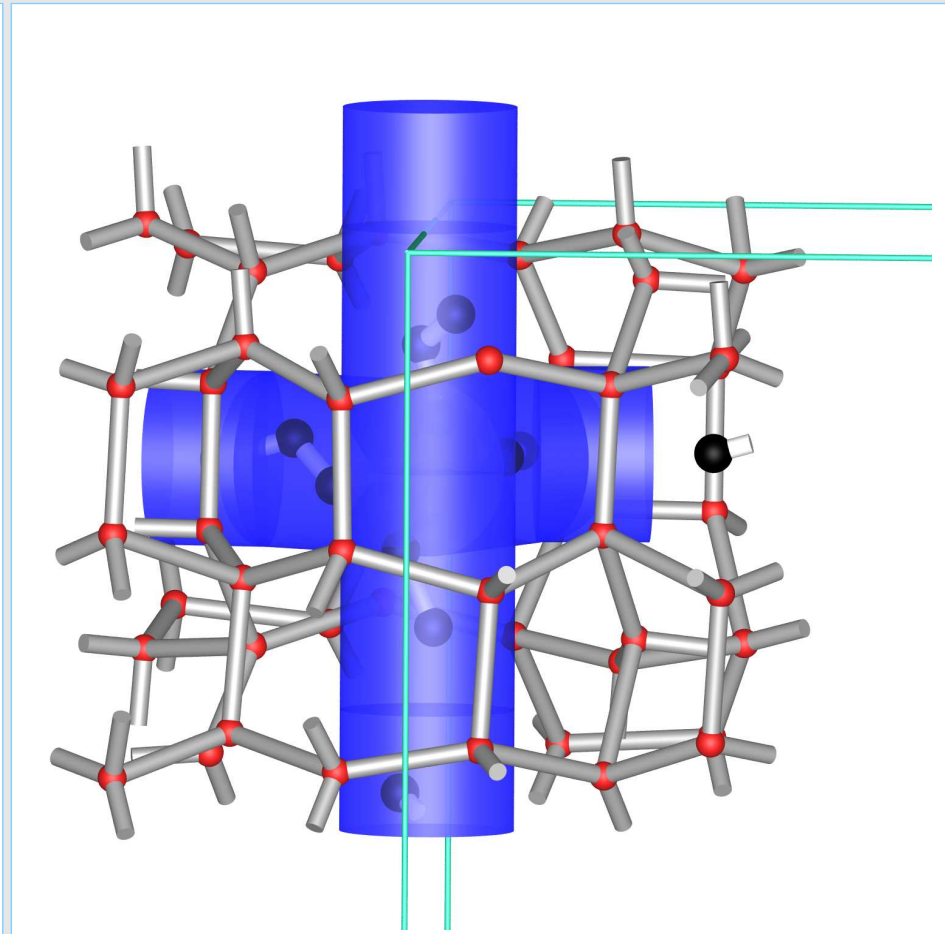
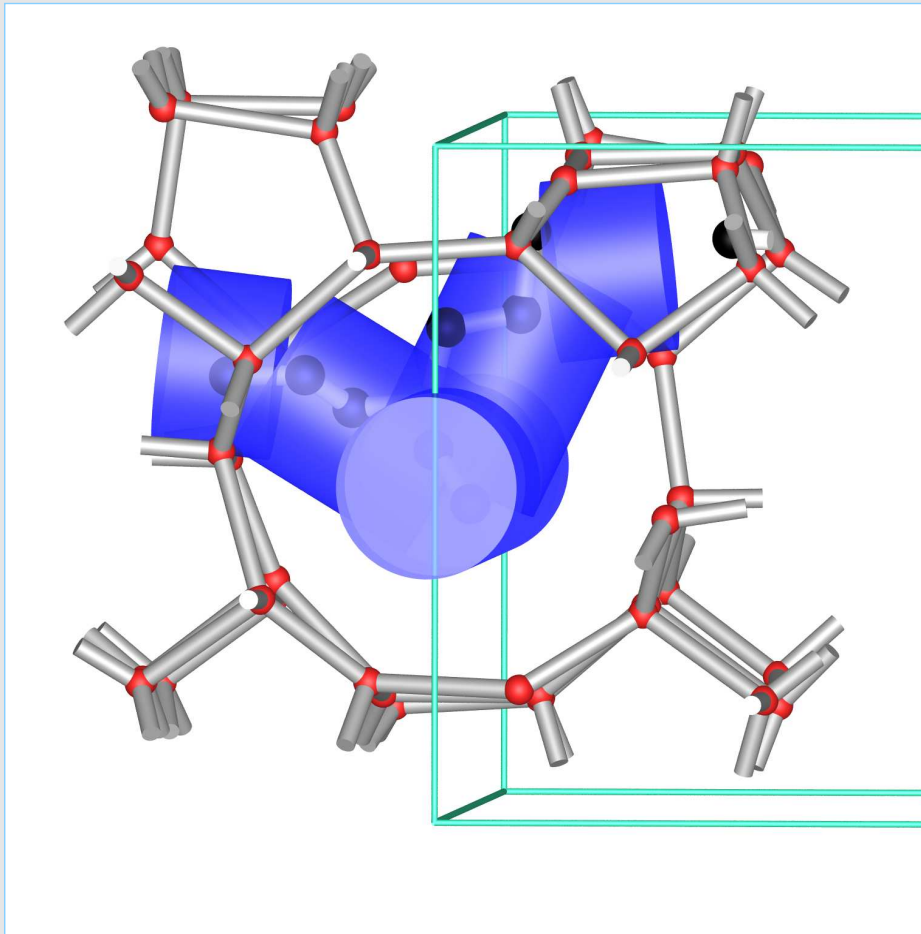
Synthese von Zeolithen

- hydrothermale Synthesen: 50 - 300 °C (unter Druck, in Autoklaven)
- Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ggf. anschließend: Kationen-Austausch durch H^+ , Na^+ , Pt, Pd usw.
- ggf. Template für bestimmte Kanalsysteme (Entfernung durch Ausbrennen)
- z.B. Einbau von Alkylaminen (Tetrapropylammonium-Kation) bei ZSM-5-Synthese:



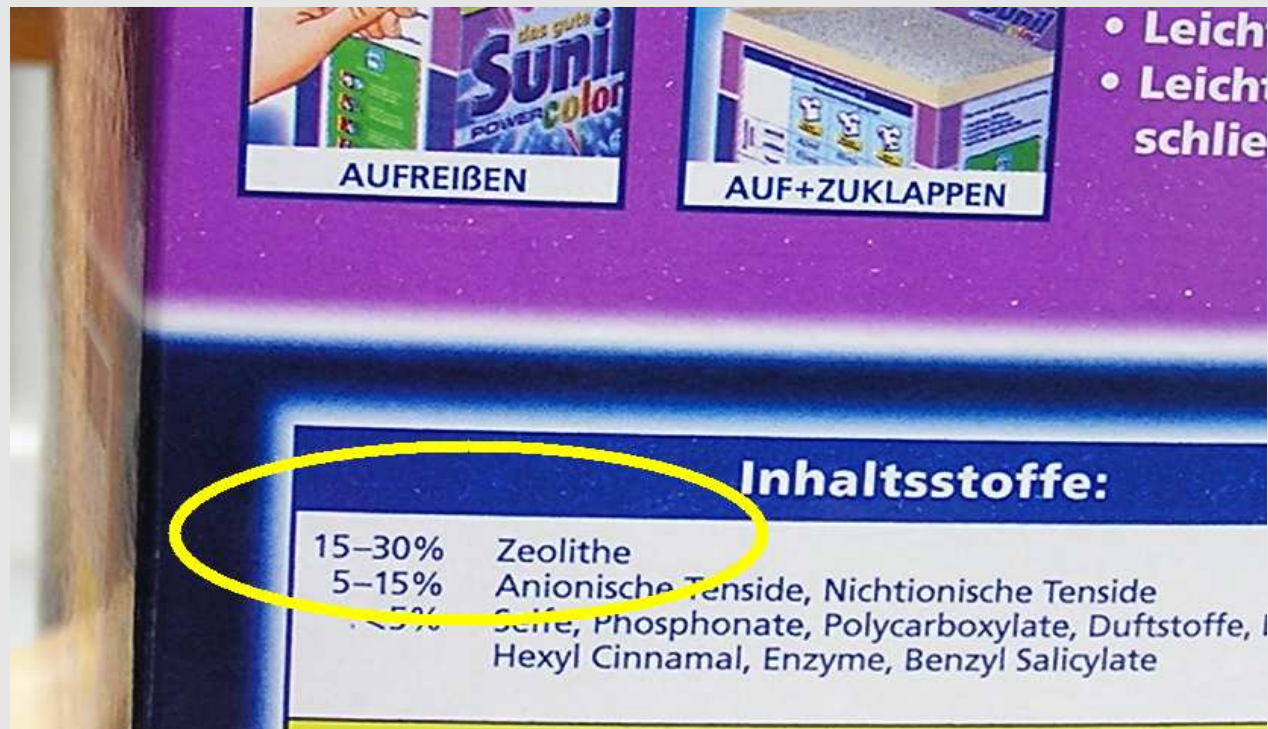
Synthese von Zeolithen

- hydrothermale Synthesen: 50 - 300 °C (unter Druck, in Autoklaven)
- Edukte: Silicate (Quarz, Silicagel) und Aluminate (Tonerde), in Natronlauge gelöst
- ggf. anschließend: Kationen-Austausch durch H^+ , Na^+ , Pt, Pd usw.
- ggf. Template für bestimmte Kanalsysteme (Entfernung durch Ausbrennen)
- z.B. Einbau von Alkylaminen (Tetrapropylammonium-Kation) bei ZSM-5-Synthese:



Verwendung I: Zeolithe als Ionenaustauscher

- Prinzip: Austausch von Na^+ -Ionen gegen andere Kationen
- Austauschkapazität steigt mit Al-Gehalt (Modul)
- ggf. Regeneration durch Behandeln mit Kochsalz-Lösung
- typische Beispiele:
 - ◇ Einsatz von Zeolith A in Wasch- und Reinigungsmitteln (LTA, Permutite, Sasil)



- Austausch von Na^+ gegen Ca^{2+} und/oder Mg^{2+} (Wasserenthärtung)
- Ersatz umweltschädlicher Phosphate
- ◇ Reinigung radioaktiver Abwässer
 - Immobilisierung radioaktiver Ionen z.B. Caesium ($^{137}_{55}\text{Cs}^+$) oder Strontium ($^{90}_{38}\text{Sr}^{2+}$)

Verwendung II: Zeolithe als Adsorptionsmittel/Trockenmittel

- entwässerter Zeolithe: Adsorption kleiner Moleküle (H_2O , CO_2) auch bei niedrigen Partialdrucken
- typische Beispiele:
 - ◇ Trocknung bzw. Entfernung von CO_2 und Schwefel-Verbindungen aus Erdgas/Synthesegas
 - ◇ Trocknung von Lösungsmitteln (Molsiebe 3 Å, 4 Å, 5 Å)
 - ◇ Trockenmitteln in Doppelfenstern
 - ◇ Verbesserung der Rieselfähigkeit div. Produkte
 - ◇ Abtrennung unerwünschter Gasbestandteile (Landwirtschaft, Großküchen)

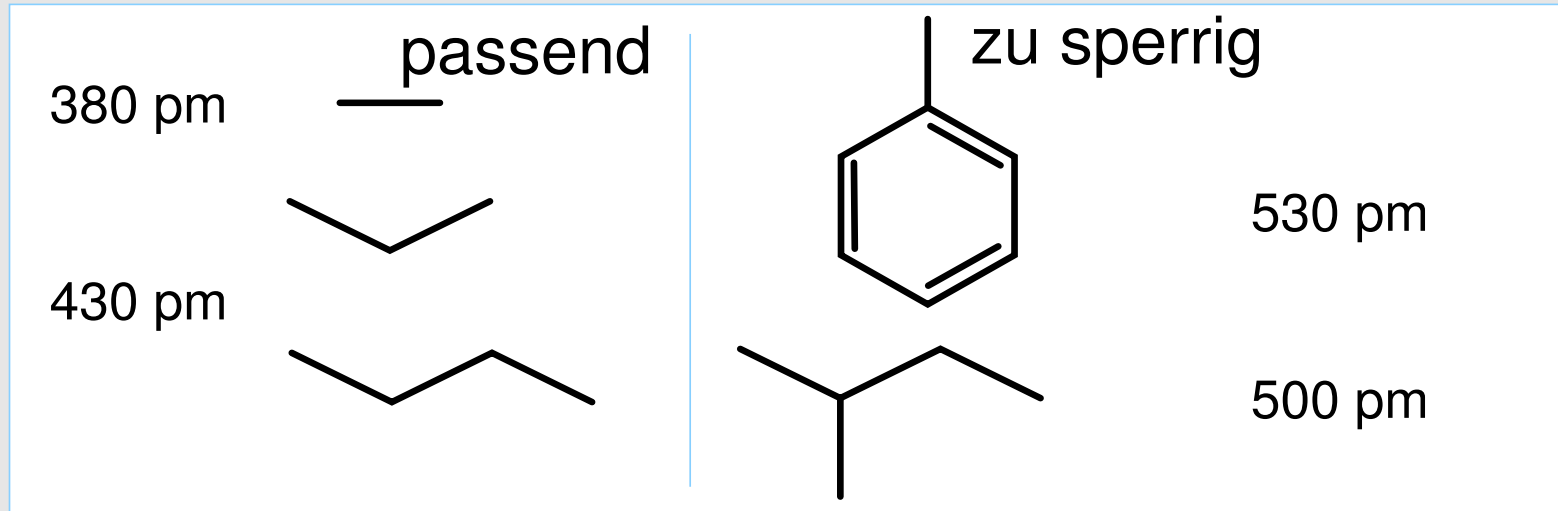
Verwendung II: Zeolithe als Adsorptionsmittel/Trockenmittel

- entwässerter Zeolithe: Adsorption kleiner Moleküle (H_2O , CO_2) auch bei niedrigen Partialdrucken
- typische Beispiele:
 - ◇ Trocknung bzw. Entfernung von CO_2 und Schwefel-Verbindungen aus Erdgas/Synthesegas
 - ◇ Trocknung von Lösungsmitteln (Molsiebe 3 Å, 4 Å, 5 Å)
 - ◇ Trockenmitteln in Doppelfenstern
 - ◇ Verbesserung der Rieselfähigkeit div. Produkte
 - ◇ Abtrennung unerwünschter Gasbestandteile (Landwirtschaft, Großküchen)



Verwendung III: Zeolithe als (Molekular-)Siebe

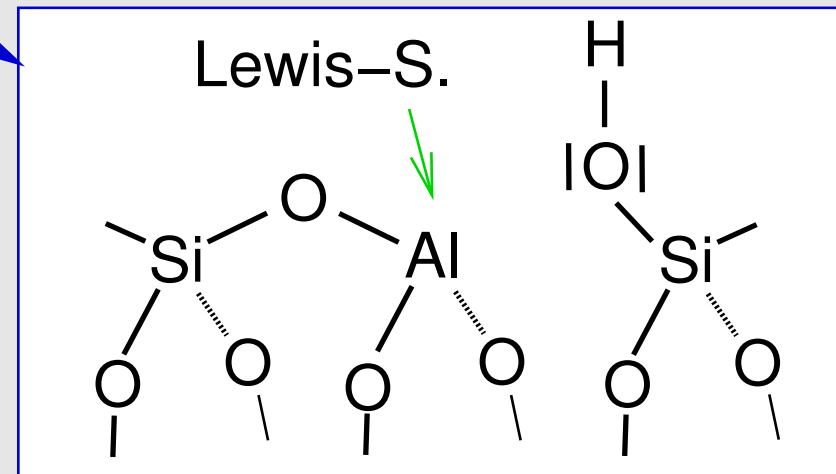
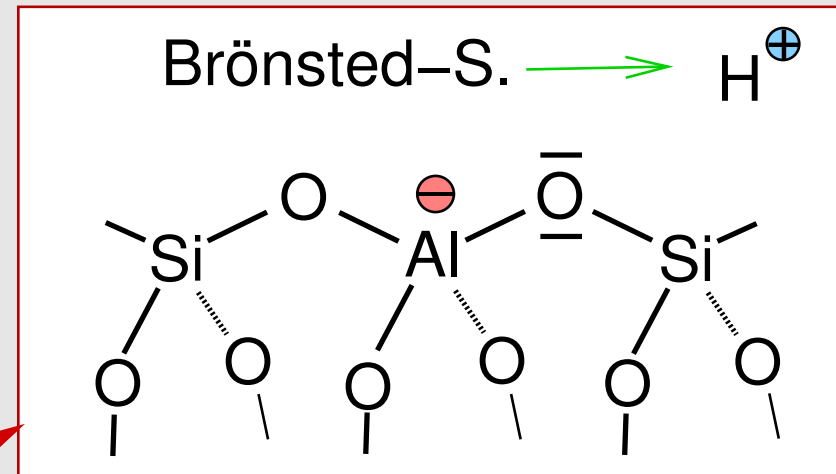
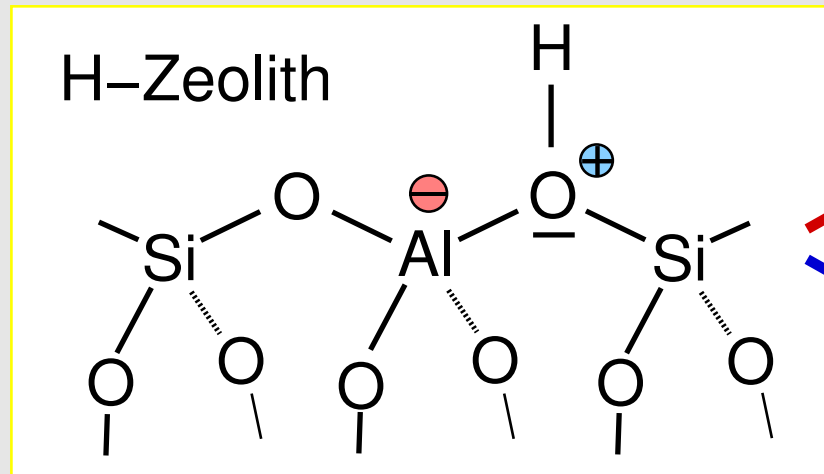
- Trennung von Molekülen nach Größe/Gestalt
- typische Beispiele:
 - ◇ Trennung unverzweigter von verzweigten Alkanen oder Aromaten (Ca-LTA)



- ◇ Sauerstoffanreicherung in Luft, Luftzerlegung (N_2 -Adsorption an Ca-LTA)

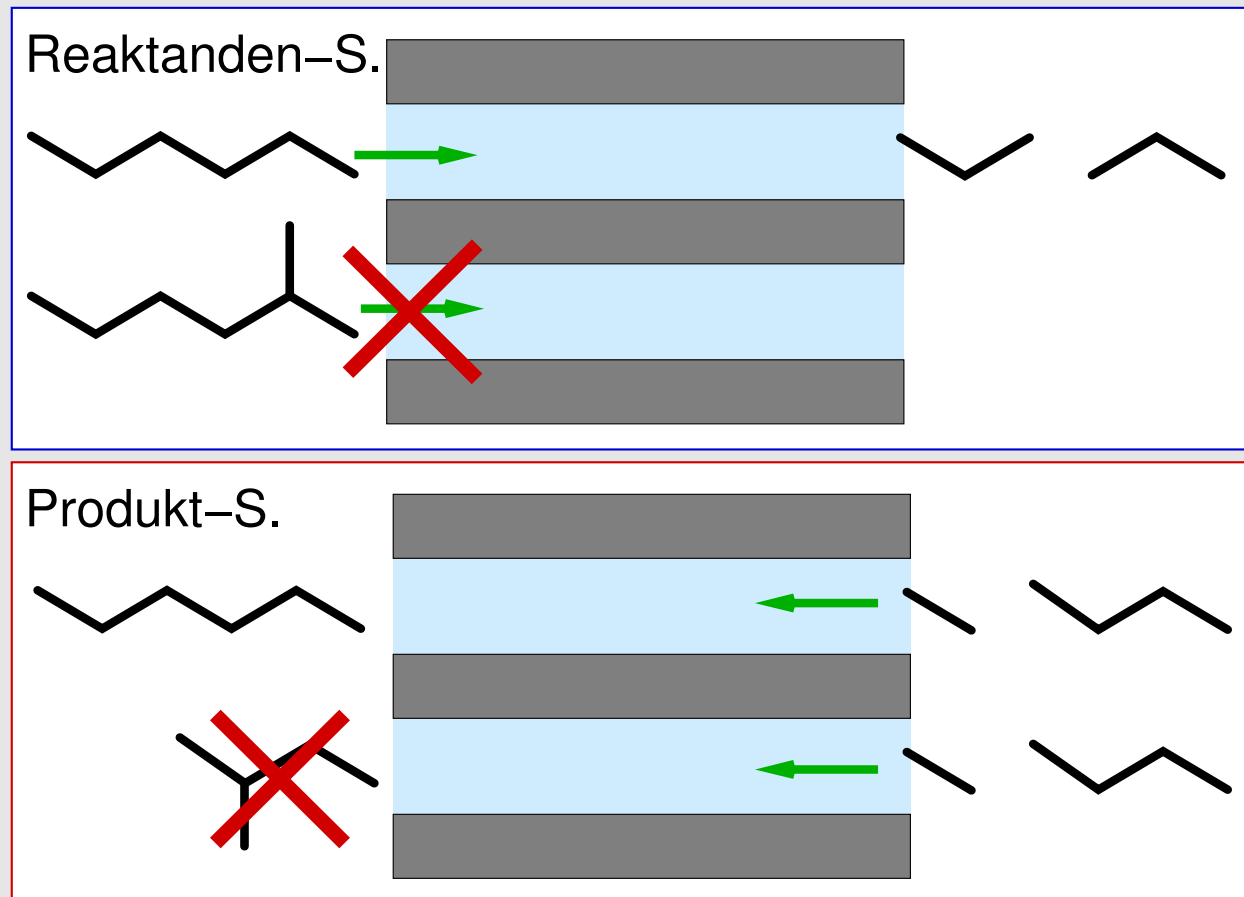
Verwendung IV: Zeolithe als saure Katalysatoren

- H-Formen als Lewis- bzw. Brönsted-Säuren:



Verwendung IV: Zeolithe als saure Katalysatoren

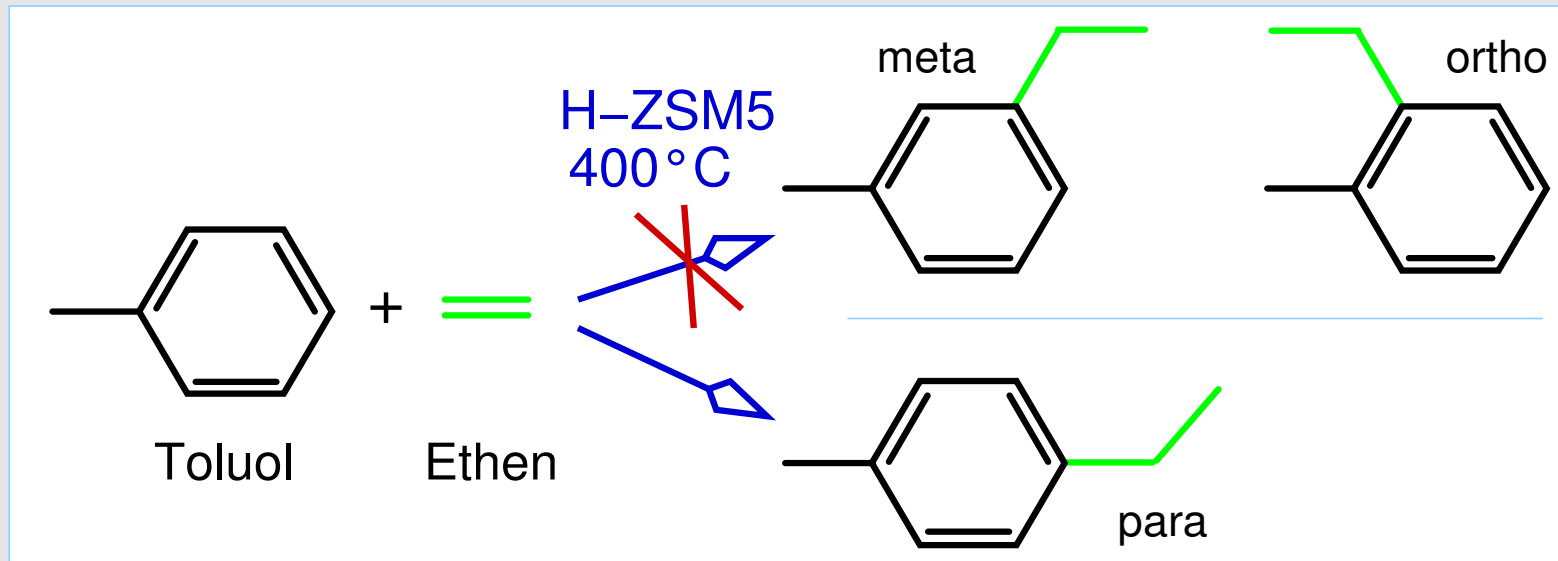
- Vorteile gegenüber Mineralsäuren (z.B. Schwefelsäure)
 - ◇ einfache Abtrennung (heterogene Katalysatoren)
 - ◇ Regeneration möglich
 - ◇ keine Korrosionsprobleme
 - ◇ Formselektivität:



Zeolithe als formselektive Heterogen-Katalysatoren

- saure Katalyse

- ◇ Friedl-Crafts-Acylierung und -Alkylierung (H-ZSM-5)



- ◇ Katalytisches Cracken (FCC) (Ultra Stable Y: USY)

- ◇ Dewaxing (Entfernung/Abbau langkettiger Paraffine aus Erdölfraktionen; ZSM-5)

- Übergangsmetallkatalyse

- ◇ Pd/Pt-Cluster in Zeolith-Käfigen $\mapsto$ sehr große Oberflächen

- ◇ z.B: Isomerisierung von Alkanen (Pt-Mordenit: Pt-MOR)

Zusammenfassung

- Siedende Steine = Zeo-lithe
- natürliche und synthetische Vertreter
- Chemische Zusammensetzung: Aluminosilicate
- Strukturen: Gerüststrukturen mit Kanalsystemen; für Gäste zugänglich
- Synthese: gezielte Steuerung der Porenabmessungen durch Template
- Verwendung:
 - ◇ Ionenaustauscher
 - ◇ Trockenmittel
 - ◇ Molsiebe
 - ◇ Heterogen-Katalysatoren

- M. Okrusch, S. Matthes, Mineralogie, Springer (2004).
- extraLapis Nr. 33: Zeolithe: Mineralien - zugleich nützlich und wunderschön, Weise-Verlag München (2007).
- F. Liebau: Structural Chemistry of Silicates, Springer (1985).
- L. Puppe, Chemie in unserer Zeit 4, 117 (1986).
- Web-Seite http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_0.html

The background of the slide is a dense, close-up photograph of numerous white, spherical pills. The pills are packed closely together, filling the entire frame. A semi-transparent horizontal band is overlaid across the middle of the image, serving as a background for the text.

DANKE !