

**Hochtemperatursynthese von Smectiten
und deren dreidimensional geordnete Einlagerungsver-
bindungen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Wolfgang Seidl
aus Furth im Wald

Bayreuth 2004

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Biologie / Chemie / Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Tag der Einreichung 1. Dezember 2004

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums 22. April 2005

Prüfungsausschuss

Vorsitzender Prof. Dr. R. Schobert

1. Gutachter Prof. Dr. J. Breu

2. Gutachter Prof. Dr. J. Senker

3. Prüfer Prof. Dr. G. Krausch

4. Prüfer Prof. Dr. R. Schobert

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 1999 bis November 2004
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie VII, der Universität Regensburg und
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, der Universität Bayreuth
unter der Anleitung von
Herrn Prof. Dr. Josef Breu.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. J. Breu für die Möglichkeit der Bearbeitung eines äußerst interessanten Forschungsthemas mit Zukunftspotential und Anwendungsnähe. In intensiven Diskussionen, für die Herr Prof. Dr. Breu immer zur Verfügung stand, wenn es erforderlich war, wurden die teilweise komplexen Sachverhalte und Zusammenhänge auf dem Gebiet der Schichtsilicate und deren Einlagerungschemie auch für mich transparent und verständlich.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. K.-J. Range und dessen Nachfolger Prof. Dr. A. Pfitzner am Lehrstuhl für Anorganische Chemie VII, der Universität Regensburg und nach dem Umzug an die Universität Bayreuth bei Prof. Dr. J. Breu für die Bereitstellung der technischen Geräte.

Des Weiteren bedanke ich mich bei den Mitarbeitern bzw. den Mitarbeiterinnen des Lehrstuhls für Anorganische Chemie, der Universität Regensburg und des Lehrstuhls für Anorganische Chemie I, der Universität Bayreuth für ihre Hilfe und ihr Engagement während des Entstehens dieser Arbeit. Der Dank geht auch an die Mitarbeiter der mechanischen Werkstätten und der Glasbläser der Universitäten Regensburg und Bayreuth, ohne deren fleißige und geschickte Hände vieles nicht möglich gewesen wäre.

Für finanzielle Unterstützung bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, mit deren Hilfe die Beschaffung von Geräten und Material für diese Forschungen möglich wurde.

Am Schluss bedanke ich mich bei meinen Eltern und meinem Bruder, die mich während der Studien- und Promotionszeit nach Kräften unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------------|
| INHALTSVERZEICHNIS..... | I |
| ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS..... | III |
| 1. EINLEITUNG | 1 |
| 2. STRUKTURELLER AUFBAU VON SCHICHTSILICATEN | 4 |
| 2.1. STRUKTUR EINER SILICATSCHICHT..... | 4 |
| 2.2. PERMANENTE NEGATIVE SCHICHTLADUNG ALS FOLGE VON ISOMORPHER SUBSTITUTION | 6 |
| 2.3. VERZERRUNGEN IN DEN SILICATSCHICHTEN DURCH ISOMORPHE SUBSTITUTION | 7 |
| 2.4. KLASSIFIZIERUNG DER 2:1 SCHICHTSILICATE [1] | 9 |
| 3. FEHLORDNUNG BEI 2:1 SCHICHTSILICATEN – THEORETISCHE BETRACHTUNG..... | 11 |
| 3.1. 2D PLANARE DEFEKTE | 11 |
| 3.2. AUSWIRKUNG VON 2D PLANAREN DEFEKTEN AUF DAS BEUGUNGSBILD | 15 |
| 3.3. STAPELFEHLORDNUNG | 18 |
| 3.4. AUSWIRKUNG VON STAPELFEHLORDNUNG AUF DAS BEUGUNGSBILD | 20 |
| 3.5. VARIATIONSKOEFFIZIENT ALS MAß FÜR STAPELFEHLORDNUNG | 22 |
| 4. SYNTHESE LADUNGSHOMOGENER 2:1-SCHICHTSILICATE..... | 23 |
| 4.1. MEHRPHASIGKEIT DER SCHMELZE ALS URSACHE FÜR LADUNGSINHOMOGENITÄT | 23 |
| 4.2. LADUNGSHOMOGENITÄT DER SCHICHTSILICATE VON STOLL | 26 |
| 4.3. ÜBERLEGUNGEN ZUR SYNTHESEPLANUNG | 28 |
| 4.4. DURCHGEFÜHRTE SYNTHESSEN | 31 |
| 4.5. TRIOKTAEDRISCHE 2:1-SCHICHTSILICATE MIT OKTAEDRISCHER SUBSTITUTION..... | 33 |
| 4.5.1. <i>Alkali-Hectorite: $M_{0,5}[Mg_{2,5}Li_{0,5}][Si_4]O_{10}F_2$, $M = K^+, Rb^+, Cs^+$</i> | 33 |
| 4.5.2. <i>Einkristallstrukturanalyse des Cs-Hectorits, $Cs_{0,5}[Mg_{2,5}Li_{0,5}][Si_4]O_{10}F_2$</i> | 36 |
| 4.5.3. <i>Erdalkali-Hectorite: $M_{0,25}[Mg_{2,5}Li_{0,5}][Si_4]O_{10}F_2$, $M = Sr^{2+}, Ba^{2+}$</i> | 39 |
| 4.6. TRIOKTAEDRISCHE 2:1 SCHICHTSILICATE MIT TETRAEDRISCHER SUBSTITUTION | 41 |
| 4.6.1. <i>Alkali-Saponite: $M_{0,5}[Mg_3][Si_{3,5}Al_{0,5}]O_{10}F_2$, $M = K^+, Rb^+$</i> | 41 |
| 4.6.2. <i>Erdalkali-Saponite: $M_{0,25}[Mg_3][Si_{3,5}Al_{0,5}]O_{10}F_2$, $M = Sr^{2+}, Ba^{2+}$</i> | 44 |
| 4.7. TRIOKTAEDRISCHE 2:1 SCHICHTSILICATE MIT GLEICHZEITIGER TETRAEDRISCHER UND OKTAEDRISCHER SUBSTITUTION | 46 |
| 4.7.1. <i>Alkali-Vermiculite: $M^+_{0,5}[Mg_{2,5}Al_{0,5}][Si_3Al]O_{10}F_2$, $M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$</i> | 46 |
| 4.7.2. <i>Erdalkali-Vermiculite: $M_{0,25}[Mg_{2,5}Al_{0,5}][Si_3Al]O_{10}F_2$, $M = Sr^{2+}, Ba^{2+}$</i> | 48 |
| 4.8. TRIOKTAEDRISCHE 2:1 SCHICHTSILICATE UNTERSCHIEDLICHER SUBSTITUTION MIT ZWEI VERSCHIEDENEN ZWISCHENSCHICHTKATIONEN | 51 |
| 4.8.1. <i>K/Sr-Hectorit, $K_{0,25}Sr_{0,125}[Mg_{2,5}Li_{0,5}][Si_4]O_{10}F_2$</i> | 51 |
| 4.8.2. <i>K/Sr-Saponit, $K_{0,25}Sr_{0,125}[Mg_3][Si_{3,5}Al_{0,5}]O_{10}F_2$</i> | 52 |
| 4.8.3. <i>Na/K-Vermiculit, $Na_{0,25}K_{0,25}[Mg_{2,5}Al_{0,5}][Si_3Al]O_{10}F_2$</i> | 53 |
| 4.9. DISKUSSION DER ERGEBNISSE | 55 |
| 4.9.1. <i>Abnahme der Fehlordnung mit steigender Größe des Zwischenschichtkations</i> | 55 |
| 4.9.2. <i>Auswirkung des Substitutionsortes auf die planare Fehlordnung</i> | 57 |
| 4.9.3. <i>Einfluss der Zahl der Zwischenschichtkationen auf die Fehlordnung</i> | 58 |
| 4.9.4. <i>Auswirkung von gemischtionischen Zwischenschichtkationen auf den Charakter eines 2:1 Schichtsilicates</i> | 58 |
| 4.10. LADUNGSHOMOGENITÄT UND SCHICHTLADUNG DER SYNTHETISIERTEN 2:1 SCHICHTSILICATE IN DIESER ARBEIT..... | 60 |
| 5. KATIONENAUSTAUSCH BEI 3D-GEORDNETEN 2:1 SCHICHTSILICATEN..... | 62 |
| 5.1. EINFLUSSGRÖßEN BEI EINER KATIONENAUSTAUSCHREAKTION | 62 |
| 5.2. VORVERSUCHE ZUR INTRAKRISTALLINEN REAKTIVITÄT VON CS-HECTORIT UND K-VERMICULIT..... | 65 |
| 5.2.1. <i>Einlagerungsversuche mit dem Cs-Hectorit, $Cs_{0,5}[Mg_{2,5}Li_{0,5}][Si_4]O_{10}F_2$</i> | 66 |
| 5.2.2. <i>Einlagerungsversuche mit dem K-Vermiculit, $K_{0,5}[Mg_{2,5}Al_{0,5}][Si_3Al]O_{10}F_2$</i> | 67 |
| 5.2.3. <i>Schlussfolgerungen aus den Vorversuchen</i> | 70 |
| 5.3. EINFLUSS DES ASPEKTVERHÄLTNISSSES AUF EINE KATIONENAUSTAUSCHREAKTION – THEORETISCHE BETRACHTUNG | 70 |
| 5.4. SCHMELZPUNKTBESTIMMUNG..... | 75 |
| 5.4.1. <i>Schmelzverhalten der Hectorite</i> | 76 |
| 5.4.2. <i>Schmelzverhalten der Vermiculite</i> | 77 |

| | |
|--|------------|
| 5.5. TEMPERN AUSGEWÄHLTER SCHICHTSILICATE | 78 |
| 5.5.1. <i>Cs-Hectorit</i> , $Cs_{0,5}[Mg_{2,5}Li_{0,5}][Si_4]O_{10}F_2$ | 79 |
| 5.5.2. <i>K-Vermiculit</i> , $K_{0,5}[Mg_{2,5}Al_{0,5}][Si_3Al]O_{10}F_2$ | 81 |
| 5.6. INTRAKRISTALLINE REAKTIVITÄT DER VERSCHIEDENEN K-VERMICULIT-TEMPERPROBEN | 85 |
| 6. EINLAGERUNG ORGANISCHER ZWISCHENSCHICHTKATIONEN IN DEN GETEMPERTEN CS-HECTORIT | 89 |
| 6.1. EINLAGERUNG DES GETEMPERTEN CS-HECTORITS MIT 1,4-DIMETHYL-1,4-DIAZABICYCLO[2.2.2]OCTAN (= DDABCO ²⁺) ZU DDABCO-HECTORIT | 89 |
| 6.1.1. <i>Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf den DDABCO-Hectorit</i> | 92 |
| 6.1.2. ¹³ C-MAS-NMR Untersuchungen am DDABCO-Hectorit | 98 |
| 6.1.3. <i>Einkristallstrukturverfeinerung von DDABCO-Hectorit</i> | 99 |
| 6.1.4. <i>TG-MS Untersuchung von DDABCO-Hectorit und DDABCO-2I</i> | 105 |
| 6.1.5. <i>Schlussfolgerungen:</i> | 109 |
| 6.2. EINLAGERUNG DES GETEMPERTEN CS-HECTORITS MIT 1-METHYL-1,4-DIAZABICYCLO[2.2.2]OCTAN (= MDABCO ⁺) UND MONOPROTONIERTEM 1-METHYL-1,4-DIAZABICYCLO[2.2.2]OCTAN (= H-MDABCO ²⁺) ZU H-MDABCO-HECTORIT | 114 |
| 6.3. EINLAGERUNG DES GETEMPERTEN CS-HECTORITS MIT TETRAMETHYLAMMONIUM (= TMA) ZU TMA-HECTORIT | 117 |
| 6.3.1. <i>Einlagerungsreaktion:</i> | 120 |
| 6.3.2. <i>Datensammlung und Einkristallstrukturverfeinerung des TMA-Hectorits</i> | 123 |
| 6.4. EINLAGERUNG DES GETEMPERTEN CS-HECTORITS MIT 1,4-DIAZABICYCLO[2.2.2]OCTANDIHYDROCHLORID (= DABCO-2HCl) ZU 2H-DABCO-HECTORIT | 132 |
| 6.5. EINLAGERUNG DES GETEMPERTEN CS-HECTORITS MIT H-DABCO ⁺ UND ANSCHLIEBENDER UMWANDLUNG MIT 2H-DABCO ²⁺ ZU 2H-DABCO-HECTORIT | 135 |
| 6.6. 2D ÜBERSTRUKTUREN VON ZWISCHENSCHICHTKATIONEN IM ZWISCHENSCHICHTRAUM | 139 |
| 7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 142 |
| 8. SUMMARY AND OUTLOOK | 145 |
| 9. ANHANG | 148 |
| 9.1. HOCHTEMPERATURSYNTHESE VON 2:1 SCHICHTSILICATEN NACH STOLL [10] | 148 |
| 9.1.1. <i>Edukte</i> | 148 |
| 9.1.2. <i>Einwaagen der synthetisierten 2:1 Schichtsilicate</i> | 149 |
| 9.1.2.1. <i>Oktaedrisch substituierte 2:1 Schichtsilicate, Hectorite</i> | 149 |
| 9.1.2.2. <i>Tetraedrisch substituierte Schichtsilicate, Saponite</i> | 150 |
| 9.1.2.3. <i>Oktaedrisch und tetraedrisch substituierte Schichtsilicate, Vermiculite</i> | 151 |
| 9.1.3. <i>Hochtemperatursynthese von 2:1 Schichtsilicaten</i> | 152 |
| 9.2. SCHMELZPUNKTBESTIMMUNG DER SCHICHTSILICATE | 155 |
| 9.3. ICP-AES-ANALYTIK DER SYNTHETISIERTEN 2:1 SCHICHTSILICATE | 156 |
| 9.4. SYNTHESE DER IN DER ARBEIT VERWENDETEN ORGANISCHEN ZWISCHENSCHICHTKATIONEN | 159 |
| 9.4.1. <i>Synthese von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octandihydrochlorid (DABCO-2HCl) und 1-Methyl-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octaniodidhydrochlorid (MDABCO-I*HCl)</i> | 159 |
| 9.4.2. <i>Synthese von 1-Methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-iodid (MDABCO-I) und 1,4-Dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-diiodid (DDABCO-2I)</i> | 160 |
| 9.5. ¹³ C-MAS-NMR UNTERSUCHUNGEN | 161 |
| 9.6. TG-MS UNTERSUCHUNGEN | 162 |
| 9.7. LISTE DER IN DER ARBEIT VERWENDETEN MESSGERÄTE | 163 |
| 10. LITERATURVERZEICHNIS | 164 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------------------------------|--|
| 2D | zweidimensional |
| 3D | dreidimensional |
| amu | atomic mass unit = Atommasseneinheit |
| EDX | Energiedispersive Röntgenmikroanalyse |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| DTA | Differentielle Thermoanalyse |
| MR | Markröhrchen |
| FT | Flachträger |
| WDX | Wellennängendispersive Röntgenmikroanalyse |
| KAK | Kationenaustauschkapazität |
| MW | Mittelwert |
| ICP-AES | Inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy |
| AAS | Atomabsorptionsspektroskopie |
| TG-MS | Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektroskopie |
| ¹³ C-MAS-NMR | ¹³ C-Magic angle spinning-Nuklearmagnetresonanz |
| DABCO-2HCl | 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octandihydrochlorid |
| DABCO-HCl | 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octanhydrochlorid |
| DDABCO ²⁺ | 1,4-Dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan |
| DDABCO-2I ⁻ | 1,4-Dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octandiiodid |
| H-DABCO ⁺ | monoprotoniertes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan |
| 2H-DABCO ²⁺ | diprotoniertes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan |
| H-MDABCO ²⁺ | monoprotoniertes 1-Methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan |
| MDABCO-I ⁻ *HCl | 1-Methyl-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octaniodidhydrochlorid |
| MDABCO ⁺ | 1-Methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan |
| MDABCO-I ⁻ | 1-Methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octaniodid |
| TMA ⁺ | Tetramethylammonium |
| TMACl | Tetramethylammoniumchlorid |
| NaTPB | Natriumtetraphenylborat |
| Ba(TPB) ₂ | Bariumditetraphenylborat |
| [Ru(bpy) ₃] ²⁺ | Rutheniumtris(2,2'-bipyridin) ²⁺ |

1. Einleitung

Bei Tonen handelt es sich um natürliche, unverfestigte Sedimentgesteine, deren Hauptbestandteil plättchenförmige Tonminerale mit einem Durchmesser von weniger als 2 μm sind. Diese sind meist durch Verwitterung aus silicatischen Gesteinen entstanden und existieren daher fast überall auf der Erde in vielen verschiedenen Varietäten, in unterschiedlichster Zusammensetzung und Farbe. Ihre Bedeutung für die Natur und die industrielle Nutzung erlangen die Tone und Tonminerale durch ihre besonderen Eigenschaften, die in ihrem gut strukturierten Schichtaufbau begründet liegen. Wegen ihres schichtartigen Aufbaus bezeichnet man sie auch als Schichtsilicate.

Schon in der Antike nutzte der Mensch Tone und stellte durch Zugabe eines Magerungsmittels, wie zum Beispiel Sand, und anschließendes Brennen im Ofen nicht nur Ziegel, sondern auch Töpferwaren her. Als edelste Form dieser Gebrauchskeramik ist heute jedem das Porzellan bekannt, bei dessen Herstellung das Tonmineral Kaolinit verwendet wird. Viele dieser silicatischen Tonminerale sind in der Lage geladene oder ungeladene Spezies in den Raum zwischen den Silicatschichten aufzunehmen (= Zwischenschichtraum) und diese in einer Austauschreaktion gegen eine andere Spezies auszutauschen (Abb. 1). In der Natur fungieren solche Schichtsilicate als Kalium und Wasserspeicher für Pflanzen, wodurch der Salzhaushalt des Bodens und damit ein wichtiger Teil der Bodenfruchtbarkeit reguliert wird [1]. Eine ganz andere Verwendung finden diese „Ionenaustauscher“ bei der Klärung von radioaktiven Cs-Ionen aus Abwässern in Atomkraftwerken, wodurch ein Austrag von Radioaktivität in die Umwelt äußerst effektiv minimiert wird [1]. Mit dem Austauschvermögen von Schichtsilicaten eng verknüpft ist außerdem die Fähigkeit, mit Wasser und anderen Lösungsmitteln unter geeigneten Bedingungen zu quellen. Bei richtiger Wahl von dispergiertem Ton und Lösungsmittel, können zudem thixotrope Medien erhalten werden. Unter mechanischer Einwirkung sind diese zähflüssig, während sie im Ruhezustand von gallertartiger Konsistenz sind. Solche thixotrope Medien haben sich in der Bautechnik als Bohrspülflüssigkeit oder in der Schlitzwandtechnik vielfach bewährt. Eine moderne, leistungsfähige Ölbohrung wäre ohne sie in vielen Fällen nicht durchführbar. Trotz ihres Quellverhaltens sind sie aber für Wasser und Schadstoffe nur wenig durchlässig, weshalb sie außerdem als Bodenabdichtung gegen Sickerwässer in Deponien zum Einsatz kommen. Daneben werden sie auch als Verdickungsmittel in Dispersionsfarben und Klebstoffen eingesetzt. Ihre guten Adsorptionseigenschaften werden außerdem in der Lebensmittelindustrie zur Reinigung/Schönung von Säften, Wein und Bier eingesetzt. Adsorbierende Schichtsilicate werden auch aus medizinischen Zwecken

als Ton- bzw. Heilerde eingenommen. Die chemische Industrie verwendet eine modifizierte Form dieser Schichtsilicate für katalytische Zwecke und zur Qualitätsverbesserung von petrochemischen Produkten. Ein synthetisch hergestelltes Schichtsilicat zur Wasserenthärtung befindet sich auch in jedem gängigen, phosphatfreien Waschmittel. Und schließlich ist wohl jeder Katzenbesitzer über die geruchs- und feuchtigkeitsabsorbierenden Eigenschaften von Katzenstreu froh, die ebenfalls von einem Schichtsilicat herrührt. Die Vielfältigkeit dieser Anwendungen, die hier noch weiter fortgesetzt werden könnte, macht deutlich, wie weit verbreitet technische Anwendungen von Schichtsilicaten heutzutage sind [1]. Zusätzlich eröffneten sich in den letzten Jahren weitere interessante und viel versprechende Anwendungen der Schichtsilicate auf den Gebieten der Katalyse, Nanotechnologie, Adsorbentien, Sensoren und photofunktionellen Materialien [2-9].

Aus Schichtsilicaten können durch Kationenaustausch (Abb. 1) mit geeigneten organischen bzw. anorganischen Kationen so genannte „pillared clays“ (engl.: pillar = Säule, Abstandhalter, Platzhalter) hergestellt werden. Es handelt sich dabei um mikroporöse Materialien, ähnlich den Zeolithen. Diese haben den Vorteil, dass die Porengröße über die Eduktstöchiometrie des Schichtsilicates und die Wahl des Abstandhalters über einen relativ weiten Bereich variabel eingestellt werden kann. Bei Einlagerung enantiomerenreiner, katalytisch aktiver Kationen können vielleicht auch chirale Mikroreaktionsräume erzeugen werden, mit deren Hilfe eine heterogene, enantioselektive Katalyse möglich wird. Dies kann aber nur dann gelingen, wenn die Verteilung der Zwischenschichtkationen und damit die Schichtladung in den Silicatschichten auf allen Längenskalen (in einem Zwischenschichtraum, in einzelnen Domänen und in einzelnen Kristallen) homogen verteilt ist, wie in Abb. 1a und b im unteren Zwischenschichtraum dargestellt. Ansonsten lägen unterschiedliche Porengrößen vor (oberer Zwi-

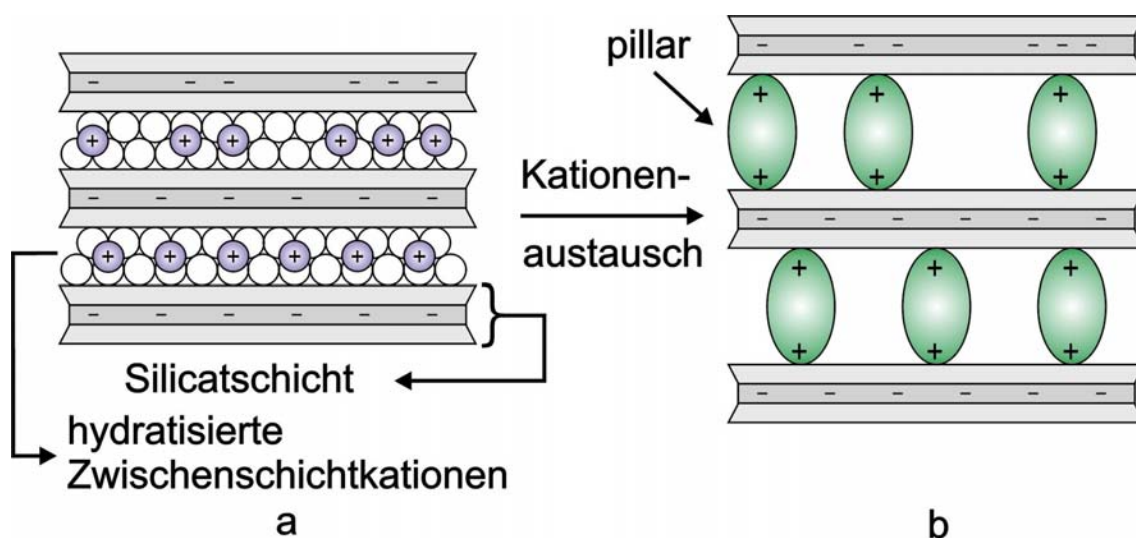


Abb. 1: Schematische Darstellung einer Einlagerungsreaktion von einem Schichtsilicat mit hydratisierten Zwischenschichtkationen (a) zu einer Einlagerungsverbindung (b).

schenschichtraum Abb. 1a und b), was bei einer Katalyse vermutlich zu verschiedenen Produkten führen würde. Für die Weiterentwicklung solcher „pillared clays“ wäre es zudem sehr hilfreich, wenn über Strukturanalyse die Struktur der Zwischenschicht aufgeklärt werden könnte. Denn dann könnten auf Basis der experimentell gewonnenen Daten über die Wirt-Gast-Wechselwirkungen beispielsweise mit Hilfe von Computersimulationen viele interessante Denkanstöße für weitere Verbesserungen an solchen Systemen erhalten werden. Grundlage dafür können aber nur dreidimensional (= 3D) periodisch, geordnete Schichtsilicate mit einer homogenen Verteilung von isomorphen Substitutionen und Schichtladung sein, weshalb streng genommen alle Schichtsilicate natürlichen Ursprungs als Ausgangsverbindung für „pillared clays“ ausscheiden. Der Zugang muss daher zwingend über eine geeignete Synthese im Labor erfolgen, die zum einen eine Kontrolle der Zusammensetzung erlaubt und eine homogene Verteilung der isomorphen Substitutionen bzw. der Schichtladung auf allen Längenskalen gewährleistet. Die Entwicklung einer Schmelzsynthese im geschlossenen System, bei der, je nach Zusammensetzung, ca. 40 g ladungshomogenes Produkt hergestellt werden können, war daher Inhalt einer Dissertation von Stoll [10], die im Hinblick auf die Synthesemethode als der direkte Vorläufer dieser Arbeit anzusehen ist.

Mit Hilfe dieser Schmelzsynthese sollen in dieser Arbeit nun gezielt ladungshomogene, smectitische Schichtsilicate mit einer Schichtladung von $x = 0,5$, aber unterschiedlicher isomorpher Substitution zur Erzeugung der Schichtladung und verschiedenen Zwischenschichtkationen hergestellt werden, um die Auswirkungen auf die Eigenschaften der synthetisierten Schichtsilicate genauer studieren zu können. An diesen synthetischen Smectiten soll dann in Einlagerungsversuchen die intrakristalline Reaktivität in Abhängigkeit vom Ort der Substitution und der Kristallinität untersucht werden. Auf den daraus gewonnenen Ergebnissen basierend soll schließlich versucht werden, aus 3D geordneten Schichtsilicaten, unter Phasenerhalt aufeinander folgender Silicatschichten, 3D geordnete Einlagerungsverbindungen zu erzeugen, die durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden können.

2. Struktureller Aufbau von Schichtsilicaten

2.1. Struktur einer Silicatschicht

Die grundlegenden Baueinheiten eines silicatischen Tonminerales sind $[\text{MO}_4]$ -Tetraeder und $[\text{M}'(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaeder, welche jeweils zu Schichten angeordnet sind. Die Tetraeder sind eckenverknüpft, wobei alle Tetraeder mit einer Basisfläche auf einer Ebene liegen und die drei Ecken einer Basisfläche mit je einem weiteren Tetraeder verknüpft sind (Abb. 2 und Abb. 3a). Aus den Tetraederbasisflächen entsteht dadurch ein Netzwerk aus Sechsringen mit hexagonaler Symmetrie, ähnlich einem Bienenwabenmuster, welches auch als Kagomé Netz bezeichnet wird. Die Spitzen der Tetraeder zeigen alle auf eine Seite der aus den Basisflächen gebildeten Ebene.

Die Oktaeder sind dagegen kantenverknüpft und so angeordnet, dass die Dreiecksflächen beider Seiten der Oktaederschicht ebenfalls alle flach auf einer Ebene liegen (Abb. 3b), wobei die O^{2-} -Ionen dicht gepackt sind. Sind alle Oktaederlücken besetzt, spricht man von trioktaedrischen oder brucitischen Oktaederschichten (abgeleitet vom Brucit = $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$). Werden dagegen nur $2/3$ der Oktaeder besetzt, dann spricht man von dioktaedrischen bzw. gibbsitischen Oktaederschichten (abgeleitet vom Gibbsit = $[\text{Al}(\text{OH})_3]$).

Die Verknüpfung der Tetraeder- mit der Oktaederschicht erfolgt über die Tetraederspitzen einer Tetraederschicht. Je nachdem, ob nur eine Tetraederschicht oder aber zwei Tetraederschichten an eine Oktaederschicht ankondensiert sind, entsteht dann ein Zweischnitttonmine-

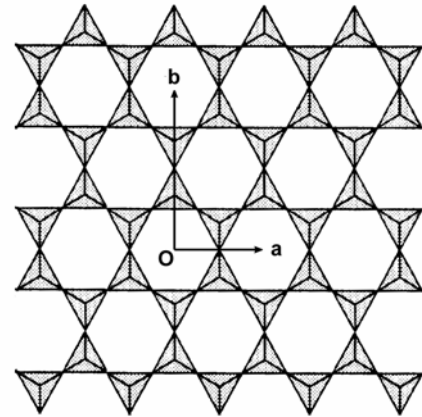


Abb. 2: Verknüpfung der Tetraedereinheiten im Kagomé-Netz.

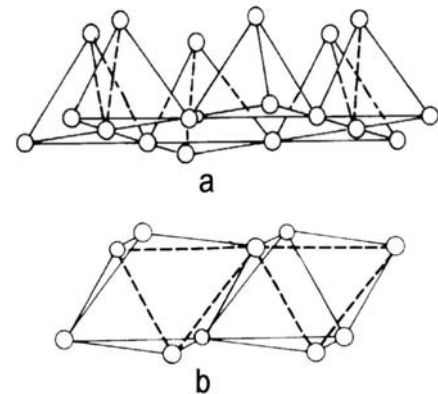


Abb. 3: Verknüpfung der Polyeder in der Tetraeder- (a) und Oktaederschicht (b).

Tab. 1: Summenformeln der vier Grundtypen der Schichtsilicate ohne Substitutionen, M = Oktaederkation, M' = Tetraederkation.

| | 1:1 Schichtsilicat Serpentinminerale | 2:1 Schichtsilicat Talk |
|----------------|---|--|
| trioktaedrisch | $[\text{M}_3^{2+}]^{\text{okt.}} [\text{M}'_2^{4+}]^{\text{tetr.}} \text{O}_5(\text{OH})_4$ | $[\text{M}_3^{2+}]^{\text{okt.}} [\text{M}'_4^{4+}]^{\text{tetr.}} \text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ |
| | Kaolinminerale | Pyrophyllit |
| dioktaedrisch | $[\text{M}_2^{3+}]^{\text{okt.}} [\text{M}'_2^{4+}]^{\text{tetr.}} \text{O}_5(\text{OH})_4$ | $[\text{M}_2^{3+}]^{\text{okt.}} [\text{M}'_4^{4+}]^{\text{tetr.}} \text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ |

ral (1:1 Schichtsilicat, Abb. 4a) bzw. ein Dreischichttonmineral (2:1 Schichtsilicat, Abb. 4b). Durch Verknüpfung der zwei möglichen Oktaederschichttypen mit der Anzahl der ankondensierten Tetraederschichten ergeben sich damit vier verschiedene Grundtypen von Schichtsilicaten (Tab. 1).

Da Tetraeder- und Oktaederschichten aus einem O^{2-} -Anionengerüst bestehen, muss die verbleibende negative Ladung jedes O^{2-} -Ions, welches nicht sowohl zur Tetraeder- wie auch Oktaederschicht gehört, durch Anlagerung eines Kations neutralisiert werden, um Ladungsneutralität der 2:1 Schichten zu erreichen. Bei natürlichen Schichtsilicaten geschieht dies in der Regel durch Protonen, so dass sich OH-Gruppen bilden. Die OH-Gruppen liegen zentral in einer hexagonalen Kavität des Kagomé Netzes und können bei geeigneten Synthesebedingungen vollständig durch F^- -Ionen ersetzt werden. Bei 2:1 Schichtsilicaten liegen die ankondensierten Tetraederschichten auf beiden Seiten der Oktaederschicht nicht genau übereinander, sondern sind gegeneinander verschoben, wodurch eine monokline Einheitszelle entsteht (Abb. 4b).

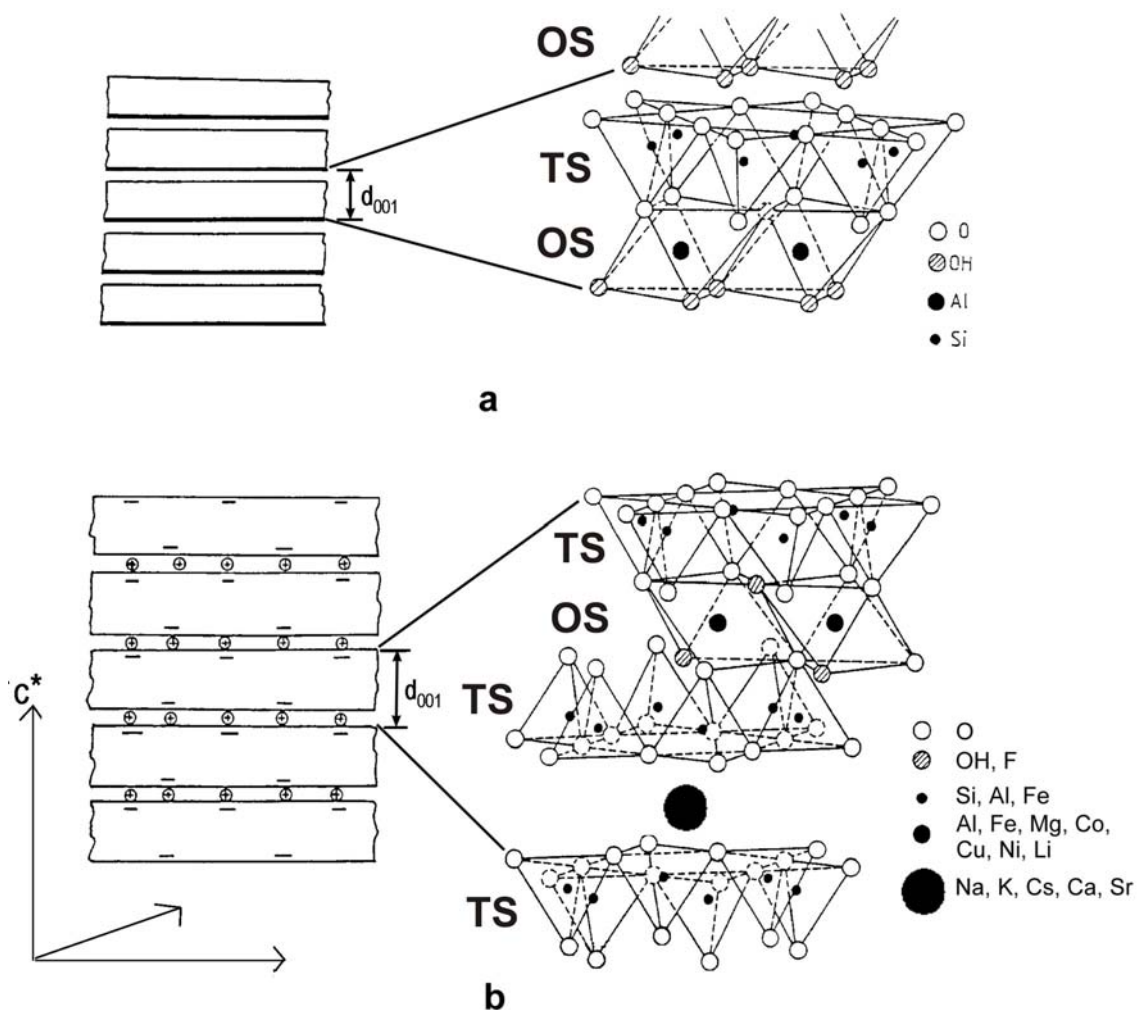


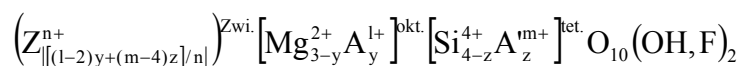
Abb. 4: Verknüpfung der Tetraeder- (TS) mit der Oktaederschicht (OS) bei einem 1:1 (a) und 2:1 (b) Schichtsilicat [1].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich trioktaedrische 2:1 Schichtsilicate mit struktureller Verwandtschaft zum Talk $[\text{Mg}_3][\text{Si}_4]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ untersucht, weshalb auf die drei anderen erwähnten Grundtypen der Schichtsilicate nicht weiter eingegangen wird.

2.2. Permanente negative Schichtladung als Folge von isomorpher Substitution

2:1 Schichtsilicate sind aufgrund ihrer in breiten Grenzen variierbaren Kationenzusammensetzung von großem Interesse für die Forschung. Ausgehend von der Grundstruktur des Talks $[\text{Mg}_3][\text{Si}_4]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ kann eine isomorphe Substitution sowohl in der Tetraeder-, als auch in der Oktaederschicht, oder aber in beiden Schichten gleichzeitig erfolgen. Wird dabei ein in der Grundstruktur anfänglich vorhandenes vier- oder zweiwertiges Kation durch ein Kation mit niedrigerer Valenz ersetzt, so kann die negative Ladung des Anionengerüsts in einer Schicht nicht mehr vollständig kompensiert werden. Als Folge davon trägt jede Silicatschicht eine permanente negative Ladung, die dann von einem Kation im Zwischenschichtraum kompensiert wird, damit die Ladungsneutralität erhalten bleibt (Abb. 4b). Da einige dieser Zwischenschichtkationen bei geeigneten Bedingungen in Lösung durch andere Kationen ausgetauscht werden können, eröffnet sich zudem das weite Feld der Einlagerungschemie.

Der Betrag der negativen Ladung pro Formeleinheit wird als Schichtladung x bezeichnet und ergibt sich, wenn alle positiven Ladungen der Tetraeder- und der Oktaeder einer Formeleinheit mit den Anionen einer Formeleinheit verrechnet werden. In der unten angegebene Formel entspricht $x = (1-2)y + (m-4)z$. Je nach Art und Grad der Kationensubstitution entsteht so eine Schichtladung zwischen $x = 0$ und 2.



Die angegebene Formel gilt sowohl für Zwischenschichtkationen mit unterschiedlicher Wertigkeit, als auch für alle möglichen isomorphen Substitutionen in den Oktaeder- bzw. Tetraederschichten. In natürlichen Schichtsilicaten ist meist $\text{A} = \text{Li}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ und $\text{A}' = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ anzutreffen. Durch Hydrothermalsynthese konnte Hazen et al. [11;12] neben den bereits erwähnten Substitutionen auch noch viele andere Übergangsmetallionen und Hauptgruppenelemente, wie z.B. $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ für A und $\text{B}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$ für A', in die Schichtsilicate einbauen. Durch Kombination verschiedener Substitutionen ergibt sich damit eine Vielzahl von denkbaren 2:1 Schichtsilicaten.

2.3. Verzerrungen in den Silicatschichten durch isomorphe Substitution

Aufgrund des hohen Verknüpfungsgrades zwischen Tetraeder- und Oktaederschicht wirkt sich eine isomorphe Substitution immer auf die ganze Silicatschicht aus, woraus sich eine schwerwiegende Einschränkung ergibt. Eine Schichtsilicatphase wird nur dann thermodynamisch stabil sein, wenn die laterale Ausdehnung von Tetraeder- und Oktaederschicht in der ab -Ebene in gewissen Grenzen übereinstimmt. Die relative Größe einer Tetraeder- bzw. Oktaederschicht kann auf mittlere Bindungsabstände der Sauerstoffanionen zu den Tetraeder- bzw. Oktaederkationen (d_T , d_O , siehe Abb. 5 und Abb. 6) zurückgeführt werden.

Schon beim Talk stimmen die Größenverhältnisse nicht ganz überein. Die b -Achse einer idealen aus $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Einheiten aufgebauten Tetraederschicht ist $9,15 \text{ \AA}$ groß, während sie bei einer brucitischen Oktaederschicht $9,43 \text{ \AA}$ groß ist (siehe Abb. 2). Eine Anpassung der Größenverhältnisse erfolgt durch Oktaederabflachung und/oder ditrigonale Verzerrung der Tetraeder, wobei jedoch das Achsenverhältnis $b \cong a\sqrt{3}$ und die Symmetrie der Elementarzelle erhalten bleiben.

Bei der Oktaederabflachung vergrößert sich die b -Achse und zugleich schrumpft die Höhe des Oktaeders, so als würde man ein auf einer Seite liegendes Oktaeder von oben zusammendrücken. Aus dem idealen Oktaeder wird dann ein trigonales Antiprisma. Der Grad der Verzerrung kann mit dem Abflachungswinkel ψ beschrieben werden, der durch die zur c^* -Achse parallelen Flächennormale und der Raumdiagonale des Oktaeders aufgespannt wird.

$$\psi = \arcsin \frac{\sqrt{b}}{3\sqrt{3} \cdot d_O}$$

Durch die Abflachung des Oktaeders vergrößert sich mit der b -Achse auch ψ , wie in Abb. 5 gut zu erkennen ist. Während die Oktaederabflachung zu einer Verlängerung der b -Achse führt, kommt es bei der ditrigonalen Verzerrung der Tetraeder zu einer Kontraktion der b -Achse, wenn zwei benachbarte Tetraeder in entgegengesetzter Richtung um den Winkel α verdreht werden (Abb. 6). Aus der geometrischen Anordnung wird dann

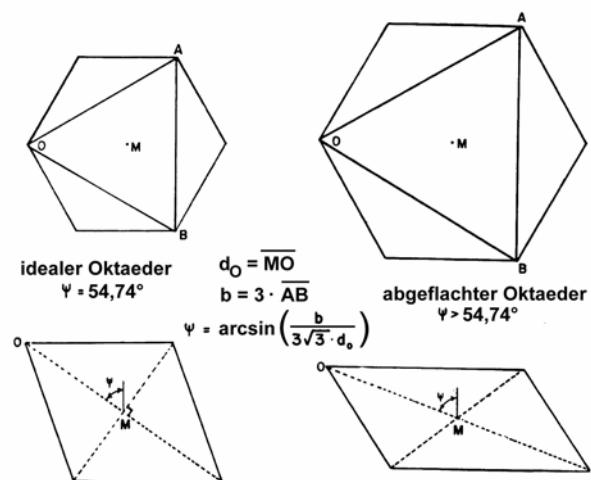


Abb. 5: Blick von oben ((001)-Ebene) und von der Seite auf einen idealen und einen abgeflachten Oktaeder [11].

folgender mathematischer Zusammenhang erhalten:

$$\alpha = \arccos \frac{\sqrt{b}}{4\sqrt{2} \cdot d_T}$$

Die maximale Verzerrung würde sich bei $\alpha = 30^\circ$ ergeben. Dann wäre aus der ursprünglichen hexagonalen Symmetrie ($\alpha = 0^\circ$) eine ditrigonale geworden (Abb. 6 rechts unten) und die b -Achse wäre auf 86,6 % ihres ursprünglichen Wertes geschrumpft. Bei allen bisher bestimmten Einkristallstrukturen von 2:1 Schichtsilicaten wurden aber bisher nur Verzerrungswinkel von maximal $\alpha = 12^\circ$

gefunden. Aufgrund dieser geometrischen Restriktionen sind zwar viele, aber längst nicht alle möglichen isomorphen Substitutionen miteinander kombinierbar. Bei der Substitution von Kationen in der Tetraeder- bzw. Oktaederschicht muss vor allem auf die unterschiedlichen Größen der Kationen geachtet werden. Man kann sich leicht vorstellen, dass eine Substitution, bei der nur eine Schicht erheblich in der Größe zunimmt am Ende nicht mehr zu einer phasenreinen Verbindung führt, wenn die Grenzen der maximal möglichen Verzerrungen überschritten wurden. Genau der gleiche Fall kann auftreten, wenn es zu übermäßiger Schrumpfung einer Oktaeder-, bzw. Tetraederschicht kommt. Natürlich üben auch Druck und Temperatur einen Einfluss auf die Größe der Koordinationspolyeder aus, weshalb unter Umständen die Synthese eines Schichtsilicates unter Druck gelingt, während die Synthese aus der Schmelze bei hohen Temperaturen nicht erfolgreich ist. In wie weit sich anhand von Ionenradien theoretisch abschätzen lässt, welche isomorphen Substitutionen aufgrund der Größe zueinander passen, und ob sich diese Vorhersagen im Experiment auch bestätigen lassen, soll in Zukunft noch näher untersucht werden. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse sollten für die Hochtemperatursynthese von Übergangsmetallsubstituierten Schichtsilicaten von großer Hilfe sein.

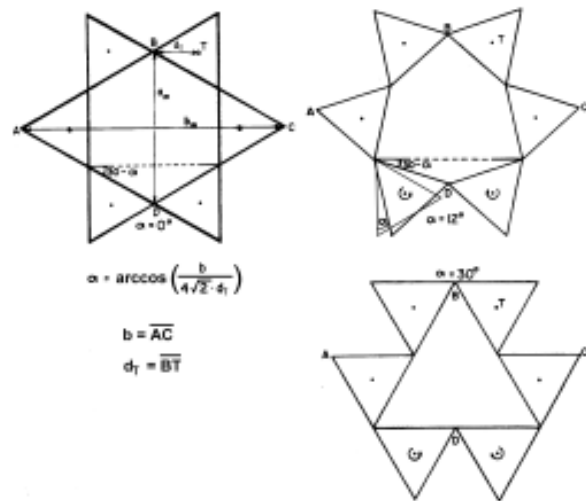


Abb. 6: Blick von oben ((001)-Ebene) auf eine hexagonale Kavität der Tetraederschicht mit einer ditrigonalen Verzerrung von 0° , 12° und 30° [11].

2.4. Klassifizierung der 2:1 Schichtsilicate [1]

Die 2:1 Schichtsilicate werden anhand ihrer Schichtladung in sechs Hauptgruppen unterteilt, von denen jede in eine zusätzliche di- und trioktaedrische Untergruppe aufgeteilt ist (Tab. 2). Die Einteilung der Schichtsilicate in die Hauptgruppen erfolgt in der Regel nach der Schichtladung. Das Einlagerungsverhalten vieler Schichtsilicate passt zwar zu diesem Schema, aber die intrakristalline Reaktivität kann auch bei gleicher Schichtladung stark voneinander abweichen, wie beispielsweise die Vermiculite und Illite zeigen. Während bei den Vermiculiten die Zwischenschichtkationen noch ausgetauscht werden können, ist bei den Illiten praktisch keine intrakristalline Reaktivität mehr zu beobachten, obwohl sie eine ähnliche Schichtladung besitzen. Die Illite wären von ihrer intrakristallinen Reaktivität her eher den Glimmern mit einer höheren Schichtladung zuzuordnen. Die Schichtladung ist außerdem nur ein schlechtes Kriterium, um den Hydratationsgrad und damit die Quellfähigkeit eines Schichtsilicates anzugeben.

Deshalb ist es besser, sich am intrakristallinen Reaktionsverhalten zu orientieren. Bei der Einlagerung von Alkylammoniumionen in quellfähige Smectite mit unterschiedlicher isomorpher Substitution, aber identischer Schichtladung von $x = 0,5$, hat Stoll [10] bei einem rein oktaedrisch substituierten Smectit eine mono-, bi- und pseudo-trimolekulare (siehe Abb. 3.36 in Ref. [1]) bzw. bei einem oktaedrisch und tetraedrisch substituierten Vermiculit eine paraffinartige Anordnung (siehe Abb. 3.36 in Ref. [1]) beobachtet. Dies macht deutlich, dass neben der Schichtladung auch die Ladungsverteilung im Schichtsilicat das Reaktionsverhalten entscheidend beeinflusst. Da alle in dieser Arbeit synthetisierten Schichtsilicate eine Schichtladung von $x = 0,5$ besitzen, sind sie nach Tab. 2 formal den quellfähigen Smectiten zuzuordnen. Wie sich im Verlauf dieser Arbeit herausgestellt hat, werden bei der Synthese von Smectiten aber auch glimmerartige, also nicht spontan quellfähige, Schichtsilicate erhalten. Da wir in unserer Arbeitsgruppe die intrakristalline Reaktivität als Unterscheidungskriterium verwenden sprechen wir deshalb von quellfähigen oder glimmerartigen Schichtsilicaten, und bezeichnen mit Hectorit (oktaedrisch), Saponit (tetraedrisch) und Vermiculit (oktaedrisch und tetraedrisch) die jeweilige isomorphe Substitution.

Tab. 2: Klassifizierung der 2:1 Schichtsilicate [1].

| Hauptgruppe | Untergruppe | Oktaederschichttyp | Beispiele |
|--|--------------------|---------------------------|-----------------------|
| Talk/Pyrophyllit ($x \approx 0$) | Talk | trioktaedrisch | Talk |
| | Pyrophyllit | dioktaedrisch | Pyrophyllit |
| Smectite ($x \approx 0,2 - 0,6$) | Smectite | trioktaedrisch | Saponit (tet.) |
| | | dioktaedrisch | Hectorit (okt.) |
| | | dioktaedrisch | Montmorillonit (okt.) |
| Vermiculite ($x \approx 0,6 - 0,9$) | Vermiculite | trioktaedrisch | |
| | | dioktaedrisch | |
| Illite ($x \approx 0,6 - 0,9$) | Illite | trioktaedrisch | |
| | | dioktaedrisch | |
| Glimmer ($x \approx 1$) | Glimmer | trioktaedrisch | Biotit |
| | | dioktaedrisch | Phlogopit |
| Sprödglimmer ($x \approx 2$) | Sprödglimmer | dioktaedrisch | Lepidolith |
| | | | Muscovit (okt.) |
| | | | Paragonit (tet.) |
| | | | Margarit |

3. Fehlordnung bei 2:1 Schichtsilicaten – theoretische Betrachtung

Mit dem Begriff Fehlordnung werden im Allgemeinen wiederkehrende unsystematische, veränderliche Störungen im sonst periodischen Aufbau eines Kristalls bezeichnet. Von diesem Phänomen besonders häufig betroffen sind Schichtverbindungen und damit auch die in dieser Arbeit untersuchten Schichtsilicate. Bei den Schichtsilicaten können zwei voneinander völlig unabhängige Arten der Fehlordnung auftreten:

- Zweidimensionale (= 2D), planare Fehlordnung, deren Ursprung in der Struktur und der Anordnung der Schichten relativ zueinander begründet liegt,
- und Stapelfehlordnung, die aus einer nicht periodischen Anordnung von verschiedenen Schichtabständen resultiert.

Für die spätere Beurteilung und Interpretation von experimentellen Ergebnissen ist ein umfassendes und grundsätzliches Verständnis des durch Fehlordnung gestörten Beugungsbildes von größter Bedeutung, weshalb sich hier eine ausführliche theoretische Betrachtung anschließt.

3.1. 2D planare Defekte

2D planare Fehlordnung entsteht durch die relativ schwachen Wechselwirkungen entlang der Stapelachse im Vergleich zu den starken Bindungen in der Ebene einer Silicatlamelle, die dort eine ideale 2D Periodizität gewährleisten. Es existieren daher in der Regel mehrere verschiedene Anordnungen mit identischem Schichtabstand und nahezu gleicher Gitterenergie.

Prinzipiell können zwei verschiedene Fälle auftreten. Die durch Rotationen und/oder Translationen festgelegten Anordnungen der Schichten zueinander sind entweder systematisch oder zufällig. Folgt die Anordnung einem bestimmten systematischen Muster und ändert sich der Betrag von Rotation und/oder Translation um spezielle Werte in Abhängigkeit von der Sym-

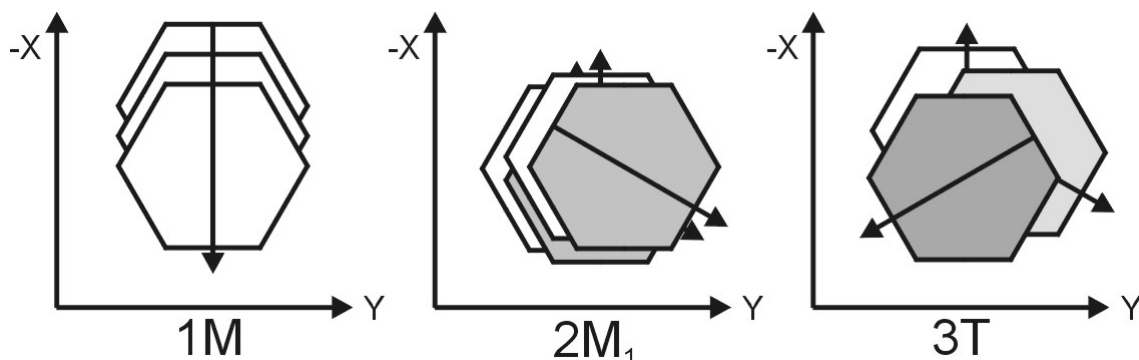


Abb. 7: Schematische Darstellung der Translationen und/oder Rotationen dreier häufig beobachteter Polytypen senkrecht zur (001)-Ebene. Translationen sind unskaliert.

metrie der Schichten, dann ergeben sich verschiedene 3D geordnete polytype Modifikationen, wie z.B. 1M, 2M₁ oder 3T (Abb. 7). Ist die Stapelung der Schichten jedoch völlig zufällig, so dass es keine Periodizität entlang der Stapelrichtung gibt, dann ergeben sich 2D planare Defekte, mit deutlichen Auswirkungen auf das Beugungsbild. Man bezeichnet solche Materialien in Bezug auf ihre Fehlordnung dann auch als „turbostratisch“ fehlgeordnet. Bei den in dieser Arbeit behandelten 2:1-Schichtsilicaten gibt es dafür drei strukturimmanente Ursachen:

1. Die Metrik der Elementarzelle ($a = 5,231(1) \text{ \AA}$, $b = 9,065(2) \text{ \AA}$, $c = 10,140(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 99,86(2)^\circ$) für einen typischen Vertreter dieser Schichtsilicatklasse, den 3D geordneten Glimmer K-Fluorotainiolith $\text{K}[\text{Mg}_2\text{Li}][\text{Si}_4]\text{O}_{10}\text{F}_2$, $C2/m$, 1M-Polytyp [13], ist fast perfekt orthohexagonal. Streng erfüllt wäre dies, wenn $b = a\sqrt{3}$ (real: 9,065 Å, theor.: 9,060 Å) und $c \cdot \cos\beta = -a/3$ (real: -1,736 Å, theor.: -1,744 Å) ist. Da aber die obere Tetraederschicht einer 2:1-Silicatlamelle gegenüber der unteren in $-a$ verschoben ist (Abb. 4b), kippt die Stapelachse c aus ihrer Orthogonalität. Trotz der Verschiebung besitzen die durch die Tetraederbasisflächen gebildeten Lücken nach wie vor fast perfekte hexagonale Symmetrie, soweit sie nicht durch die von Substitutionen verursachten Verzerrungen, wie unter 2.3 beschrieben, beeinflusst sind. Durch diese hohe Pseudosymmetrie ist nicht nur eine Rotationsfehlordnung um $n120^\circ$ (Abb. 9), sondern auch um $n60^\circ$ energetisch sinnvoll (mit $n = 1, 3, 5$).

2. Bei 3D geordneten Glimmern wird eine feste Phasenbeziehung zwischen aufeinander folgenden Silicatschichten dadurch gewährleistet, dass große Kationen auf beiden Seiten des Zwischenschichttraums zu jeweils 6 basalen O-Atomen einer hexagonalen Kavität der Silicatschicht „koordinieren“, wodurch diese genau gegenüber angeordnet werden (Abb. 4b). Die Kationen besitzen dann eine 6+6 Koordination. Weil die Tetraederschichten einer Silicatlamelle (wie unter 2.1 angeführt) nicht exakt übereinander liegen, müssen aufeinander folgende Silicatschichten um $-a/3$ gegeneinander verschoben sein, damit die hexagonalen Kavitäten exakt gegenüber angeordnet werden (Abb. 4b). Die Größe des Kations im Zwischenschicht-

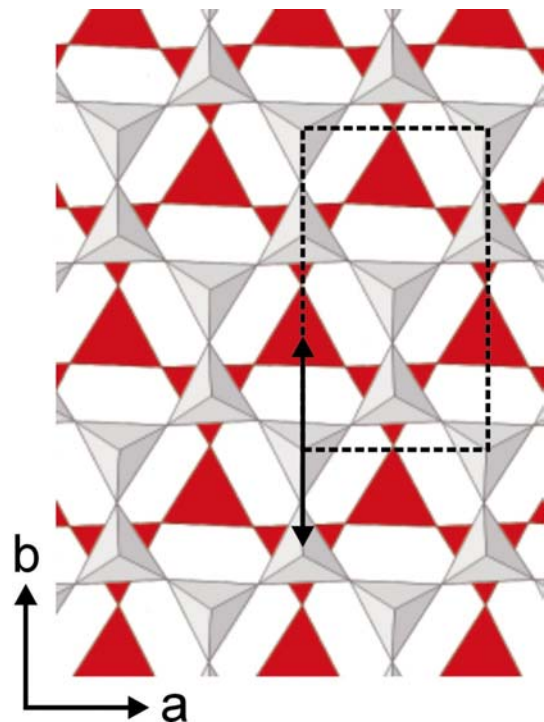


Abb. 8: Relative Position zweier den Zwischenschichtraum eingrenzenden Tetraederschichten bei einer $\pm b/3$ Translationsfehlordnung.

raum spielt hier eine wichtige Rolle. Nehmen die Kationen in der Größe ab, dann kommen die direkt gegenüberliegenden basalen O^{2-} -Ionen von benachbarten Schichten mehr und mehr in Kontakt, so dass deren Wechselwirkungen für die energetisch günstigste Stapelung stark an Bedeutung gewinnen. Außerdem sind kleine Kationen nicht in der Lage die 6+6 Koordination aufrecht zu erhalten. Die Abstände der Zwischenschichtkationen zu den basalen Sauerstoffatomen werden zu gering. Eine energetisch günstigere Stapelung ergibt sich dann, wenn die Silicatlamellen relativ zueinander verschoben werden. Das minimiert zum einen die Abstoßung zwischen den basalen O-Atomen, sie kommen eher auf Lücke zu liegen, und verringert zum anderen die reale Größe der Kavitäten im Zwischenschichtraum. Für K^+ [14] und Cs^+ [15] belegte Smectite und Vermiculite [16] wurde häufig eine Translationsfehlordnung um $\pm b/3$ beschrieben. Bei Verschiebung der Schichten um diesen speziellen Betrag liegen die hexagonalen Kavitäten nicht mehr genau gegenüber, vielmehr kommt die Tetraederbasisfläche einer Silicatschicht über der Kavität der benachbarten Schicht zu liegen (Abb. 8). Damit verringert sich auch die Koordination des Zwischenschichtkations von vorher 6+6 auf nunmehr 6+3. Die Verschiebungen in + und – b -Richtung sind energetisch entartet und daher gleich wahrscheinlich.

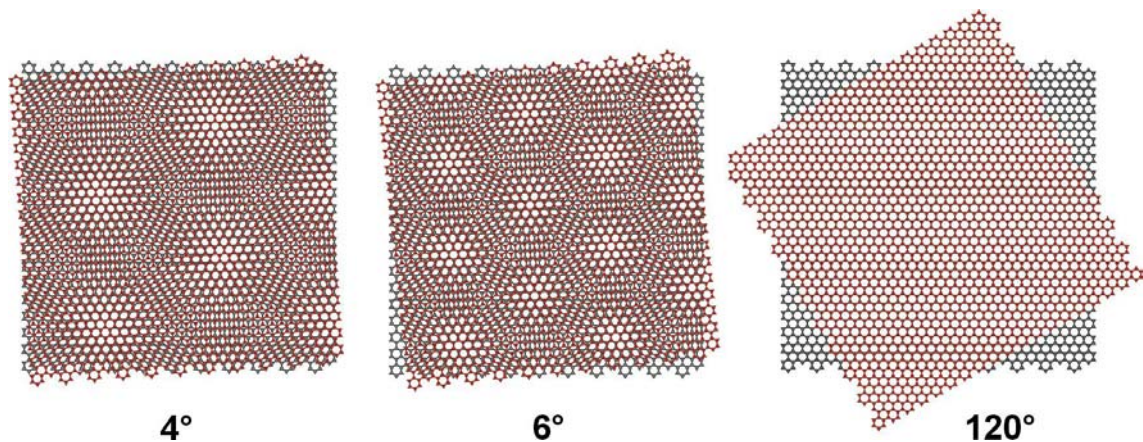


Abb. 9: Anteil der gegenüberliegenden hexagonalen Kavitäten bei verschiedenen Rotationswinkeln.

- Schließlich ist die Zahl der Kationen im Zwischenschichtraum von großer Bedeutung für die Fehlordnung. Wenn die negative Schichtladung deutlich unter 0,5 absinkt, also weit weniger als die Hälfte der Zwischengitterplätze besetzt sind, dann können nicht nur die unter 1. diskutierten $n60^\circ$ und $n120^\circ$ Rotationsfehlordnungen auftreten, die immer noch die Besetzung aller Zwischenschichtpositionen erlauben würden. Es werden auch Rotationsfehlordnungen mit kleinen Winkeln realisiert, bei denen nur mehr ein Teil der Zwischenschichtpositionen für eine Besetzung verfügbar ist. Bei kleinen Rotationen um wenige Grad können in die nächsten benachbarten Kavitäten um ein angenommenes Rotationszentrum immer noch recht große Zwischenschichtkationen mit gutem Wirt-Gast-Fit

eingebaut werden, jedoch nicht mehr in etwas weiter entfernte Bereiche. Es bilden sich kleine, für den Röntgenstrahl aber unsichtbare „Domänen“, die abwechselnd besetzt und unbesetzt sind, und sich mit jeder Rotation spezifisch in ihrer Ausdehnung verändern. Bei einer Rotation beispielsweise um 6° können immer noch über 30% aller Zwischenschichtplätze mit gutem Fit auch von großen Zwischenschichtkationen besetzt werden.

Neben diesen strukturimmanenten Ursachen wird die Fehlordnung auch durch Hydratisierung der Zwischenschichtkationen stark begünstigt. Die Hydratisierung verringert die Wechselwirkungen zwischen Kationen und Silicatlamellen noch weiter, und führt dazu, dass einzelne Schichten leicht um beliebige Beträge gegeneinander verschoben oder verdreht werden können. Das Wasser wirkt hier wie ein Gleitmittel. Bereits geringe Scherkräfte, wie sie auch während der Interkalation durch leichte Verbiegungen der Schichten auftreten können, können bereits ausreichend sein, um die vorhandene Schichtanordnung relativ zueinander ernsthaft und unwiederbringlich zu stören. Aus vielen früheren Experimenten ist bekannt, dass einmal vorhandene 2D planare Defekte nicht wieder ausheilen können [17]. Auf dem Reaktionsweg zu 3D geordneten Interkalationsverbindungen sollten deswegen hydratisierte Phasen soweit wie möglich vermieden werden.

3.2. Auswirkung von 2D planaren Defekten auf das Beugungsbild

Bei Kristallen von wenigen hundert Å Ausdehnung in der ab -Ebene sind bereits zufällige Rotationen von weniger als einem halben Grad ausreichend, um die Kohärenz und die Periodizität senkrecht zur Schicht vollkommen zu verlieren. Die turbostratische Fehlordnung der einzelnen Silicatschichten führt im Beugungsbild zwar noch zu relativ scharfen, symmetrischen Basisreflexen, aber aus der zweidimensionalen Beugung an den einzelnen Schichten werden nur mehr breite, asymmetrische Banden erhalten. Diese Banden treten bei Beugungswinkeln auf, die den $h00$ -, $0k0$ - und $hk0$ -Reflexen entsprechen. Dreidimensionale Beugungsreflexe mit $h, k, l \neq 0$ fehlen und deren Position liegt im langsam abfallenden Ast der hk -Banden. Dabei ist zu beachten, dass die Maxima der hk -Banden nicht mit dem d -Wert eines spezifischen Reflexes, beispielsweise des 110 -Reflexes, übereinstimmen (Abb. 12). Als Konsequenz kann damit auch die Länge der b -Achse nicht exakt aus der 06 -Bande bestimmt werden. Zwischen den beiden Extremen der geordneten Polytypen und der turbostratischen Strukturen gibt es das ganze Übergangsspektrum „halb-geordneter“ Strukturen. Durch zufällige Rotationen um $n120^\circ$ und $n60^\circ$ oder Verschiebungen um spezifische Beträge sind immer nur bestimmte Gruppen der hkl -Reflexe von der Fehlordnung betroffen. Der Strukturfaktor führt zu sehr unterschiedlichen Formen der verschiedenen Banden. Besonders aufschlussreich ist hier die relativ intensive und breite $20/13$ -Bande, die sich am besten für die Diagnose und Quantifizierung einer planaren Fehlordnung eignet. So führen $\pm b/3$ Translationen je nach Häufigkeit zur Verbreiterung oder zum „Verschwinden“ der Reflexe mit $k \neq 3n$, z.B. $11l$ und $02l$, während die Reflexgruppen mit $k = 3n$ ($20l$ und $13l$) praktisch unverändert bleiben (Abb. 10).

Diese „halb geordneten“ Schichtstapel können im reziproken Raum nicht mehr durch einen ganzzahligen Satz von hkl -Interferenzen beschrieben werden. Man muss zwangsweise zu hk -Stäben mit einer mehr oder weniger durch Streufaktor und Fehlordnungsmodell modulierten kontinuierlichen Intensitätsverteilung entlang c^* übergehen (Abb. 11). Die Maxima müssen nicht mehr bei ganzzahligen l auftreten, und das Pulverdiffraktogramm wird durch inkrementelle Integration gewonnen. Dadurch verbietet sich auch automatisch die Verwendung eines Rietveld-Programms zur Verfeinerung des Struktur-/Fehlordnungsmodells, da solche Programme nur echte Bragg-Reflexe mit ganzzahligen h -, k -, l -Indizes berücksichtigen.

naren Defekten. Für die Berechnungen stand die Struktur der Silicatschicht aus Einkristallbestimmungen des verwandten 3D geordneten Glimmers K-Fluorotainiolit $K[Mg_2Li][Si_4]O_{10}F_2$ zur Verfügung [13]. Da der Schichtabstand sehr stark mit den verschiedenen Zwischenschichtkationen variiert, wurde dieser aus der $00l$ -Serie des Pulverdiffraktogramms bestimmt.

Für die Untersuchung der planaren Defekte eignet sich am besten der Bereich zwischen 15° und $40^\circ 2\theta$, denn dort befinden sich die stärksten, nicht basalen Reflexe der 2:1 Schichtsilicate. Ein günstiger Nebeneffekt ist, dass sich im Bereich dieser Beugungswinkel weder der Lorentzfaktor, noch der Polarisationsfaktor deutlich verändern, so dass der Einfluss der Grundlinie vernachlässigt werden kann. Um einen Überblick zu erhalten, wurden die Diffraktogramme für rein rotationsfehlgeordnete ($n120^\circ$) und rein $\pm b/3$ translationsfehlgeordnete Schichtstapel berechnet (Abb. 10) [19]. Im Vergleich dazu ist auch eine vollständig turbostratisch fehlgeordnete Verbindung dargestellt. Durch die Simulationen wird deutlich, wie viele Informationen selbst aus den Diffraktogrammen von Verbindungen mit 2D planaren Defekten noch gewonnen werden können.

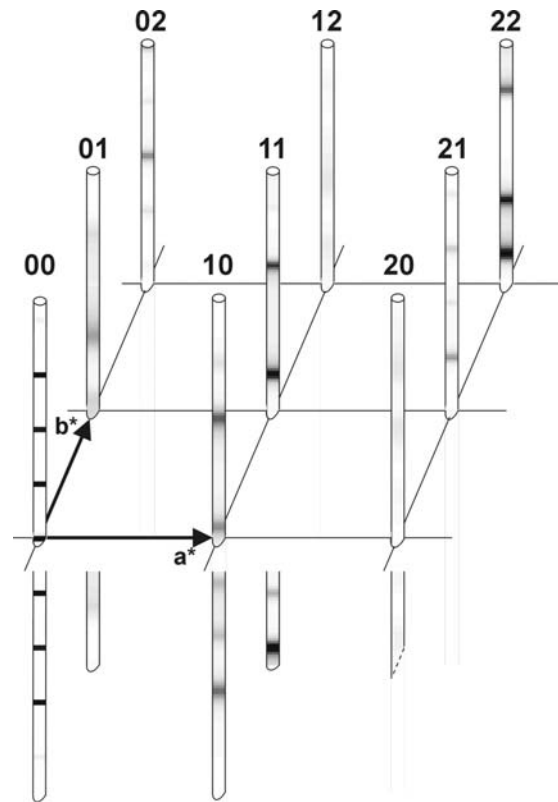


Abb. 11: Schematische Darstellung des reziproken Raumes eines „halbgeordneten“ Schichtsilicates.

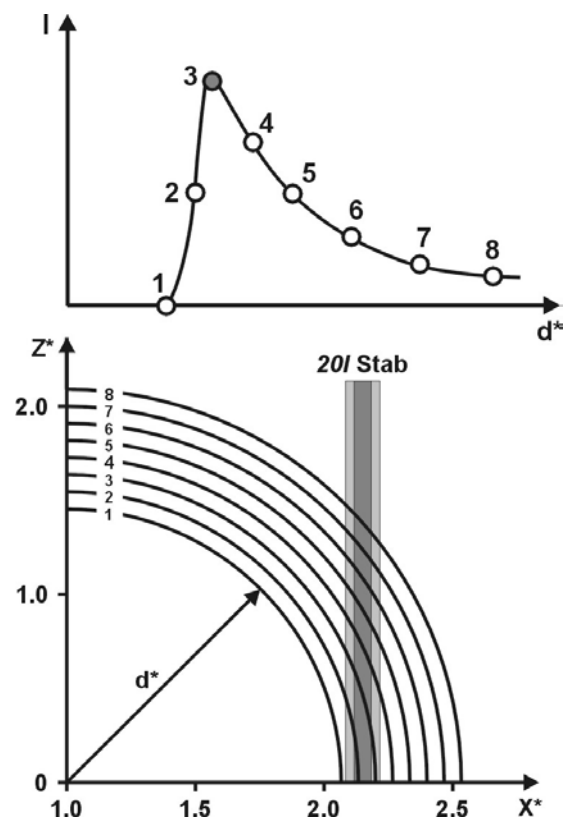


Abb. 12: Schnitte der Ewaldkugeln mit dem diffusen $20l$ -Stab und die aus der Summation entstehende hk -Bande.

3.3. Stapelfehlordnung

Während die 2D planaren Defekte aus der relativen Anordnung der Schichten zueinander resultieren, entsteht die Stapelfehlordnung durch die Anordnung der Schichten mit verschiedenen Zwischenschichtabständen entlang der Stapelachse c . Je nachdem wie dabei die verschiedenen Schichtabstände relativ zueinander angeordnet sind und wie oft jeder Schichtabstand vorhanden ist, erhält man eine streng periodische oder rein zufällige Anordnung.

Da bei einer Einlagerung nicht alle Zwischenschichträume gleichzeitig reagieren, gibt es während einer Einlagerungsreaktion eine Phase, wo es meist zu einer wahllosen Anordnung der zwei verschiedenen Schichtabstände kommt. Erst wenn die Einlagerung vollständig zu werden beginnt und sich für den Röntgenstrahl „sichtbare“ Domänen gebildet haben, nimmt die Stapelfehlordnung wieder ab. Bei nur teilweiser Einlagerung und den richtigen Reaktionsbedingungen können nach der Reaktion zwei verschiedene Schichtabstände existieren, die ohne Stapelfehlordnung als geordnete bzw. bei noch vorhandener Stapelfehlordnung als statistische Wechsellagerung bezeichnet werden. Um die Stapelordnung von Wechsellagerungen besser beschreiben zu können, hat Jagodzinski [20] den Begriff der Reichweite, R eingeführt. Die Reichweite gibt an, wie viele benachbarte Schichtabstände B bei einer geordneten Wechsellagerung auf einen Schichtabstand A folgen oder umgekehrt. Bei einer Reichweite von R_0 ist die Anordnung der Schichten völlig zufällig, was in jedem Fall zu einer statistischen Wechsellagerung führt, egal in welchem Zahlenverhältnis die Schichtabstände A und B vorliegen. Dagegen ist bei R_1 der nächste Schichtabstand jeweils in der Folge auf A und B genau festgelegt, bei R_2 entsprechend die nächsten zwei und bei R_3 die nächsten drei (Abb. 13). Das bedeutet für R_1 , dass auf jeden Abstand A streng ein Abstand B folgen muss, und umgekehrt! Eine geordnete Wechsellagerung wird damit für R_1 , R_2 usw. nur dann erhalten, wenn auch das Zahlenverhältnis der Schichtabstände A und B zur vorhandenen Reichweite passt. Im Falle von R_1 und zwei verschiedenen Schichtabständen, die in gleicher Zahl, also 50 % A und 50 % B , vorhanden sind, ist eine geordnete Wechsellagerung von $ABABAB$ möglich. Beispiele für Tonminerale mit geordneten Wechsellagerungen

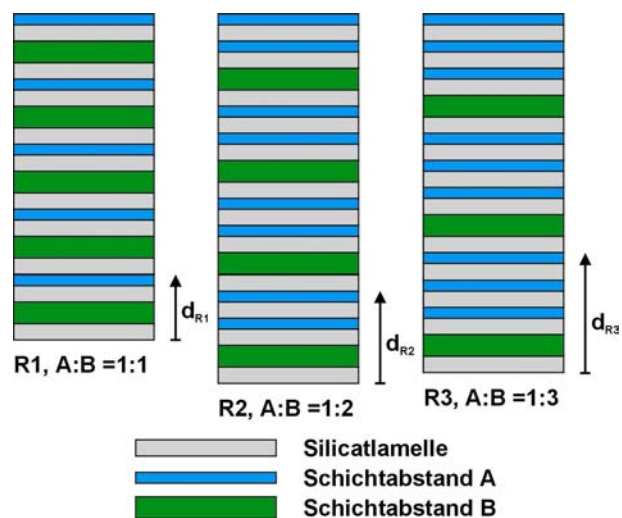


Abb. 13: Schematische Darstellung geordneter Wechsellagerungen mit R_1 , R_2 und R_3 .

natürlichen Ursprungs sind in [1;21] zu finden. Für andere Reichweiten muss sich natürlich auch das Verhältnis der Zahl der Abstände dementsprechend ändern, damit noch eine geordnete Wechsellagerung entstehen kann. Bei R3 müsste beispielsweise das Verhältnis der verschiedenen Schichtabstände zueinander 1:3 betragen. Von der Stapelung her könnten geordnete Wechsellagerungen theoretisch auch aus mehr als zwei unterschiedlichen Schichtabständen bestehen. Jedoch wurden solche Wechsellagerungen bei natürlichen Schichtsilicaten nie beobachtet, weshalb darauf nicht näher eingegangen wird.

Nun kann es trotz einer Reichweite von R1 Stapelfehlordnung geben, nämlich dann, wenn beide Schichtabstände A und B nicht in gleicher Zahl vorkommen. Tritt einer der beiden Abstände z.B. B häufiger auf als Abstand A, so muss zwangsläufig irgendwann einmal auf einen Abstand B wieder ein Abstand B folgen, denn es gibt ja nicht genügend Abstände A, damit jeder Abstand B auf beiden Seiten von Abstand A umgeben ist. Trotz einer Reichweite von R1 für den Schichtabstand A ergibt sich dann eine statistische Wechsellagerung (Abb. 14).

Eine geordnete Wechsellagerung ist also

grundsätzlich nur dann möglich, wenn die Reichweite nicht R0 ist und zugleich das richtige Zahlenverhältnis vorliegt! Moore und Reynolds [22] führten für diese wechselgelagerten Systeme eine Nomenklatur ein, welche die Beschreibung sehr erleichtert. Zunächst wird die Reichweite angeführt, bevor die Spezies mit dem kleinsten Schichtabstand folgt, welche wiederum durch Schrägstrich von der zweiten beteiligten Spezies getrennt wird. In Klammern wird nach der ersten Spezies die relative Häufigkeit als Dezimalzahl eingefügt. Eine geordnete Wechsellagerung aus Schichten von Illit und Smectit, mit je 50 % relativer Häufigkeit und Reichweite R1, würde demnach mit R1 Illit(0,5)/Smectit bezeichnet werden.

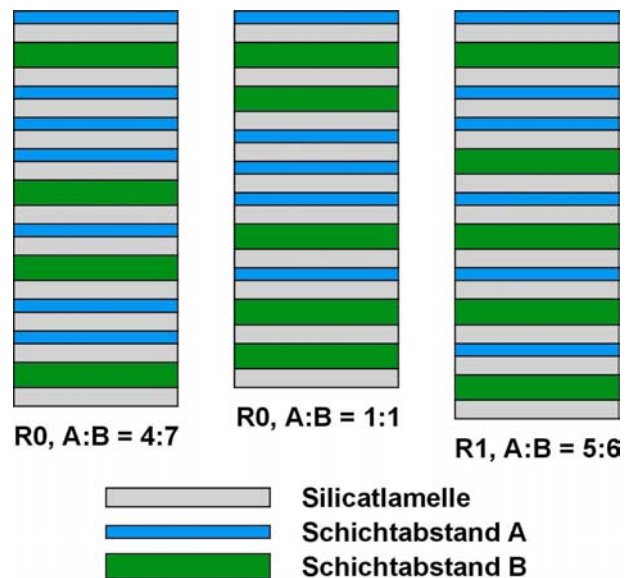


Abb. 14: Schematische Darstellung von statistischen Wechsellagerungen mit Reichweite R0 und R1.

3.4. Auswirkung von Stapelfehlordnung auf das Beugungsbild

Das Beugungsbild hängt damit also ganz entscheidend von der Art der Stapelanordnung (Reichweite) und der relativen Häufigkeit der verschiedenen vorkommenden Schichtabstände ab. Immer wenn sich eine geordnete Wechsellagerung gebildet hat, wird dies im Beugungsbild durch eine Überstruktur mit neuer, eigener $00l$ -Serie sichtbar, wobei sich der Betrag der neuen Stapelachse aus der kleinsten sich wiederholenden Einheit der verschiedenen Schichtabstände ergibt. Folgen die d -Werte der $00l$ -Serie einer Überstruktur dem Bragg'schen Gesetz, $d = d(001)/l$, wobei l die integrale Ordnung ist, dann spricht man von einer rationalen $00l$ -Serie. Das Beugungsbild besteht, je nachdem wie streng die Schichtabstände alternierend geordnet sind, aus scharfen Reflexen mit geringer Halbwertsbreite. Wie unter Punkt 3.3 bereits dargestellt, muss für eine geordnete Wechsellagerung nicht nur $R \neq 0$ sein, sondern auch das Zahlenverhältnis der verschiedenen Schichtabstände zur Reichweite passen. Als Beispiel ist hier der mit Ethylenglykol (= EG) eingelagerte K-Rectorit aufgeführt, der nach der Nomenklatur von Reynolds und Moore als R1 Illit(0,5)/EG-Smectit bezeichnet werden würde (Abb. 15, rote Kurve). Folgt die $00l$ -Serie dagegen nicht dem Bragg'schen Gesetz, dann wird sie als irrational bezeichnet, was nichts anderes bedeutet, als dass die strenge Abfolge der verschiedenen Abstände in irgendeiner Form gestört ist. Dafür gibt es zwei mögliche Ursachen:

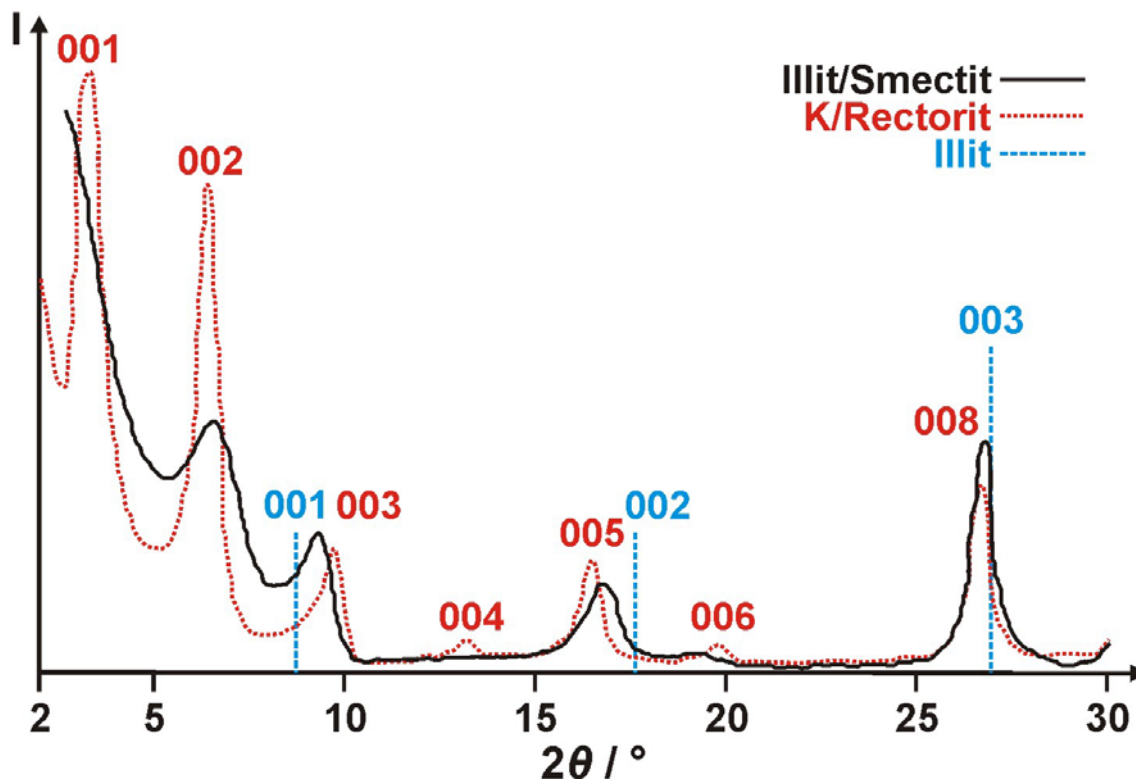


Abb. 15: R1 Illit(0,7)/EG-Smectit und EG-K-Rectorit(R1 Illit(0,5)/EG-Smectit) und die Peakpositionen für den reinen Illit.

1. Die relative Häufigkeit der verschiedenen Schichtabstände passt nicht zur gegebenen Reichweite. Die überschüssigen Abstände werden dann statistisch verteilt, wodurch das Bragg'sche Gesetz nicht mehr streng erfüllt werden kann. Im Beugungsbild sind die $00l$ -Reflexe der Überstruktur nach wie vor gut zu erkennen, aber die beobachteten Reflexe sind in Richtung zu den benachbarten $00l$ -Reflexen des im Überschuss vorhandenen Endgliedes hin verschoben. Weil die überzähligen Abstände statistisch verteilt sind, mittelt der Röntgenstrahl. Dabei sind die $00l$ -Reflexe der Überstruktur umso mehr verschoben, je größer der Überschuss einer der beiden verschiedenen Schichtabstände ist. Aufgrund dieses Zusammenhangs, kann aus einem gemessenen Pulverdiffraktogramm einer streng wechselgelagerten Schichtverbindung mit R1 anhand der Verschiebungen der $00l$ -Reflexe der vorhandene Überschuss eines Schichtabstandes ermittelt werden (Abb. 15).
2. Die $00l$ -Serie wird immer irrational, wenn es keine streng geltende Reichweite mehr gibt, also R0 vorliegt. Damit ist die Anordnung der Schichtabstände völlig statistisch. Es gibt keine bestimmende Wechselwirkung mehr auf die nächsten benachbarten Schichten, welche die Abfolge verschiedener Schichtabstände beeinflusst. Im Beugungsbild solch einer Schichtverbindung ist nicht einmal mehr eine Überstruktur zu finden. Die d -Werte der beobachteten Reflexe entsprechen dem aus der relativen Häufigkeit der einzelnen Schichten gewichteten Mittel der benachbarten $00l$ -Reflexe der Endglieder aus denen sich die statistische Wechsellagerung zusammensetzt. Außerdem ist die Halbwertsbreite der Reflexe

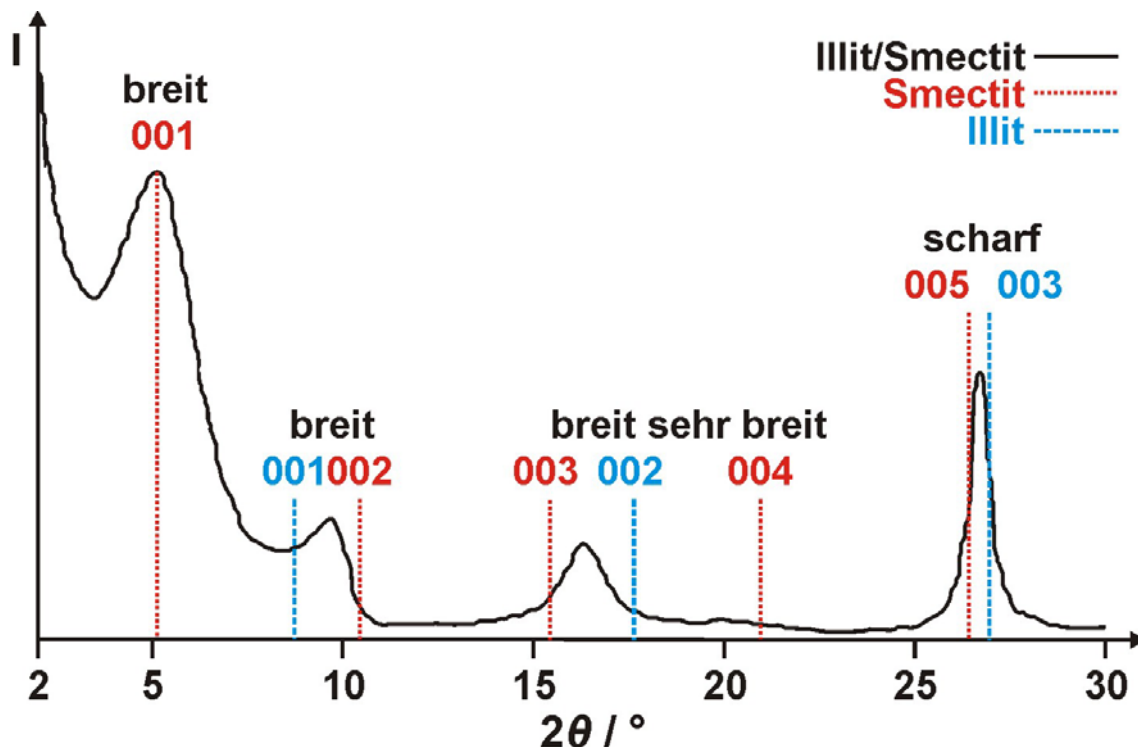


Abb. 16: R0-Illit(0,5)/EG-Smectit und die Peakpositionen für die $00l$ -Reflexe für Illit und EG-Smectit.

völlig abnorm. Je nachdem, ob die benachbarten $00l$ -Reflexe aus den einzelnen Schichtabständen nahe oder weit auseinander liegen, ist die Halbwertsbreite klein oder manchmal so groß, dass bei zugleich schwacher Intensität der Beugungsreflex fast nicht mehr zu erkennen ist (Abb. 16).

Um die Reflexe in einem solchen Beugungsbild exakt beschreiben zu können, hat Méring 1949 ein Modell entwickelt [23]. Er weist den verschobenen Reflexen einer statistischen Wechsellagerung eine Benennung wie zum Beispiel Illit/EG-Smectit $002/003$ zu. Das bedeutet, der d -Wert des bezeichneten Reflexes liegt zwischen den d -Werten von 002 des Illits und 003 des EG-Smectits. Er bringt damit den bezeichneten Reflex in Bezug zu dessen beiden benachbarten Endgliedern, aus denen er sich ableitet.

3.5. Variationskoeffizient als Maß für Stapelfehlordnung

Die Rationalität/Irrationalität einer $00l$ -Serie kann auch zahlenmäßig erfasst werden, indem man den so genannten Variationskoeffizienten einer $00l$ -Serie berechnet. Dieser entspricht der prozentualen Standardabweichung des Mittelwerts, errechnet für eine Reihe von $d(00l)$ -Werten von verschiedenen Reflexen einer $00l$ -Serie [22]. Per Definition hat Bailey 1982 vorgeschlagen [24], dass ein Variationskoeffizient $< 0,75$ % qualitativ ausreichend ist, um von einem neuen Mineral zu sprechen. Unterhalb dieses Wertes, der keine klare Grenze, sondern eher einen Übergangsbereich darstellt, zeigt ein Pulverdiffraktogramm eine auf den ersten Blick unauffällige, rationale $00l$ -Serie. Obwohl dieses Kriterium mit vielen experimentellen Daten belegt werden kann, ist es doch nur eine Beurteilungshilfe. Messfehler sind nicht eingeschlossen, und es ist häufig recht schwierig, die genaue Lage eines schwachen, breiten und vielleicht auch noch asymmetrischen Reflexes zu ermitteln.

Mit Bestimmtheit lässt sich aber feststellen, dass, je kleiner der Variationskoeffizient einer $00l$ -Serie ist, desto gleichmäßiger auch die Schichtabfolge ist. Dies trifft sowohl auf eine geordnete Wechsellagerung als auch eine Einlagerungsverbindung nach vollständigem Kationenaustausch zu. Deshalb kann der Variationskoeffizient auch zur Beurteilung der Vollständigkeit einer Kationenaustauschreaktion herangezogen werden. Nach Erfahrungen in dieser Arbeit ist ein vollständiger Kationenaustausch in der Regel dann erreicht, wenn der Variationskoeffizient kleiner als 0,1 % ist!

4. Synthese ladungshomogener 2:1-Schichtsilicate

4.1. Mehrphasigkeit der Schmelze als Ursache für Ladungsinhomogenität

Die weiten Grenzen, in denen 2:1-Schichtsilicate substituiert werden können [11], eröffnen ein großes Entwicklungspotential für neue Materialien mit gezielt veränderbaren Eigenschaften. Ein anregendes Beispiel dafür gibt Solin et al. [25]. Jedoch stellt sich die Frage, ob diese Substitutionen wirklich homogen im Schichtsilicat verteilt sind. In allen natürlichen 2:1 Schichtsilicaten wurden mehr oder weniger starke Inhomogenitäten bei der Substitution und damit auch bei der Schichtladung gefunden. Gerade diese Ladungsinhomogenitäten sind aber der Grund für die begrenzten Nutzungsmöglichkeiten der natürlichen Schichtsilicate. Grundsätzlich können diese Inhomogenitäten auf allen Längenskalen, also von Kristall zu Kristall, von Schicht zu Schicht [26] und innerhalb einer Silicatschicht von Domäne zu Domäne [27] auftreten. Die Folgen sind ein ungleichmäßiger, nicht 2D periodisch besetzter Zwischenschichttraum [28], und trotz gleicher mittlerer Schichtladung im Bulk wird häufig eine unterschiedliche Reaktivität gefunden. Es bleibt deshalb keine andere Möglichkeit, als nach einem Syntheseweg für 2:1-Schichtsilicate zu suchen, der eine homogene Ladungsverteilung ermöglicht. Die Synthese der Schichtsilicate kann in weiten Temperatur- und Druckbereichen erfolgen. Am geeignetsten erscheint jedoch die Synthese von fluorhaltigen Verbindungen aus der Schmelze bei hohen Temperaturen, mit anschließendem Abschrecken, zur Vermeidung von Fremdphasen.

Beginnend mit Johnson et al. [29] und etwas später Barrer et al. [30] wurde die Synthese von Fluoroglimmern und Fluorosmectiten mit verschiedensten Zusammensetzungen aus der Schmelze von vielen Gruppen während der letzten 40 Jahre verfolgt [13;25;31-37]. Kaum beachtet hat sich auch die Glasindustrie mit diesem Thema beschäftigt, denn Gläser, die Glimmer enthalten, wie zum Beispiel Macor[®], Dacor[®], zeichnen sich durch exzellente Bearbeitbarkeit und mechanische Belastbarkeit aus [38-41]. Es stehen sogar einige kommerziell erhältliche Produkte zu Verfügung ($\text{Li}_{0,56}(\text{Mg}_{2,44}\text{Li}_{0,56})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ [42;43], $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ [43] und $\text{Na}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ [44] von Topy Industries). In verschiedenen Arbeiten wurde jedoch, völlig zu Recht, die Ladungshomogenität dieser synthetischen Verbindungen aufgrund von nicht eindeutigen Ergebnissen aus Einlagerungsversuchen angezweifelt [31;45].

Um ein ladungshomogenes Schichtsilicat zu erhalten muss deswegen, erstens die Zusammensetzung des Bulks der gewünschten Einwaage entsprechen, zweitens das Syntheseprodukt homogen sein und drittens darf keine Fremdphase auftreten. Für die Einwaage müssen deshalb möglichst reine, und wasserfreie Reagenzien verwendet werden. Um die Absorption von

Wasser, und Gasen (beispielsweise Aufnahme von CO₂ durch MgO) zu verhindern, wurden möglichst granuliert Edukte mit geringer Oberfläche verwendet und diese in einer Glove-Box unter Argonatmosphäre gelagert und eingewogen. Aufgrund der hohen Temperaturen von > 1500 °C während der Synthese muss außerdem in gasdicht verschlossenen Reaktionsgefäßen gearbeitet werden, da sonst große Verluste der bei hohen Temperaturen flüchtigen Fluoride auftreten, wodurch die Eduktstöchiometrie verändert wird. Daniels und Moore [46] geben an, dass bei Synthese einer LiF-haltigen Glaskeramik die Verluste während der Synthese bis zu 50 % betragen! Bei allen im offenen System durchgeführten Synthesen sind damit die Zusammensetzung und die Schichtladung nicht ohne weiteres kontrollierbar. Die Synthesen wurden daher in dicht verschweißten Molybdäntiegeln mit einem Fassungsvermögen von ca. 40 g (= 0,1 mol) Syntheseprodukt durchgeführt. Die exakten Synthesebedingungen und die einzelnen Syntheseschritte sind im Anhang unter 9.1 genauer aufgeführt.

Die hohen Temperaturen während der Synthese sollten nach Aufschmelzen eine gute, gleichmäßige Durchmischung der Probe gewährleisten. Nach ICP-AES-Analytik verschiedener Horizonte eines synthetisch hergestellten Na-Hectorits der Zusammensetzung Na_{0,5}[Mg_{2,5}Li_{0,5}][Si₄]O₁₀F₂ mit x = 0,5, musste Stoll [10] jedoch feststellen, dass die Zusammensetzung nicht homogen war, obwohl der Tiegel durch mehrfaches Umdrehen und erneutes Aufschmelzen weiter homogenisiert wurde. Dass bei solch großen Volumina die Durchmischung der Edukte eine Rolle spielt ist verständlich, aber für die Veränderung der Zusammensetzung musste es noch eine weitere Ursache geben. Die ICP-AES-Analytik zeigte eine signifikante Abnahme der Mg-Konzentration je höher der Horizont im Tiegel lag. Zudem wurde ein variierender Gehalt an Proto-Amphibol, einem Konkurrenzprodukt des Na-Hectorits, gefunden. Die größte Menge an Proto-Amphibol lag etwa in der Mitte des Produkthorizonts vor. Der Gehalt an Proto-Amphibol folgte aber insofern der Drift in der Zusammensetzung, als dass dieser in den obersten Horizonten ebenfalls mit dem Rückgang des Mg-Gehalts stark abnahm. Jedoch nahm die Menge des Proto-Amphibols auch zum Boden hin ab. Anscheinend wurde die Fremdphasenbildung nicht nur von einer veränderten Zusammensetzung beeinflusst, sondern auch von der Abkühlgeschwindigkeit, die an den Außenseiten am höchsten war. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind diese Inhomogenitäten systemimmanent, jedoch wurden sie in allen bisherigen Untersuchungen nicht entdeckt, weil keine orts aufgelöste Elementanalytik durchgeführt wurde.

Es drängt sich die Vermutung auf, dass in der Schmelze eine Phasentrennung aufgetreten sein könnte. Viele glasartige Schmelzen zeigen eine Mischungslücke, die erst über einer bestimmten kritischen Temperatur T_k verschwindet [47]. Für solch komplexe Systeme wie die 2:1-Schichtsilicate wurden bis heute jedoch noch keine Phasendiagramme bestimmt, weshalb für die Diskussion solcher Systeme binäre Phasendiagramme herangezogen werden. Binäre Mischungen wurden in der Vergangenheit immer wieder intensiv und in großer Zahl untersucht und sind deshalb in der Literatur leicht zu finden. Um die Phasenproblematik zu verstehen, ist das Phasendiagramm von zwei Hauptbestandteilen der 2:1 Schichtsilicate: SiO_2 und MgO bereits ausreichend (Abb. 17, Abb. 18). In diesem System tritt eine Mischungslücke auf. Unterhalb einer kritischen Temperatur T_k liegen in der Schmelze zwei Phasen nebeneinander vor, während die Schmelze darüber einphasig ist. Für SiO_2 und MgO liegt T_k mit Sicherheit über $2000\text{ }^\circ\text{C}$ [48], und steigt bei Anwesenheit von Fluoriden nochmals an [49]. Es ist daher nahe liegend anzunehmen, dass während der ganzen Synthese im geschmolzenen Zustand zwei verschiedene flüssige Phasen vorliegen. Nimmt man des Weiteren an, dass der Dichteunterschied der zwei flüssigen Phasen dem Dichteunterschied in der kristallinen Phase entspricht, dann könnten die Inhomogenitäten sehr wohl auch durch Dichtesegregation entstanden sein. Da es sich bei einer Phasentrennung um einen spontanen (spinoidalen) Prozess handeln kann, ist nicht sichergestellt, dass Synthesetemperaturen über der kritischen Temperatur und schnelle Abkühlungsraten eine Phasentrennung in zwei flüssige, sich penetrierende Phasen verhindern. Technisch sind Temperaturen von über $2000\text{ }^\circ\text{C}$

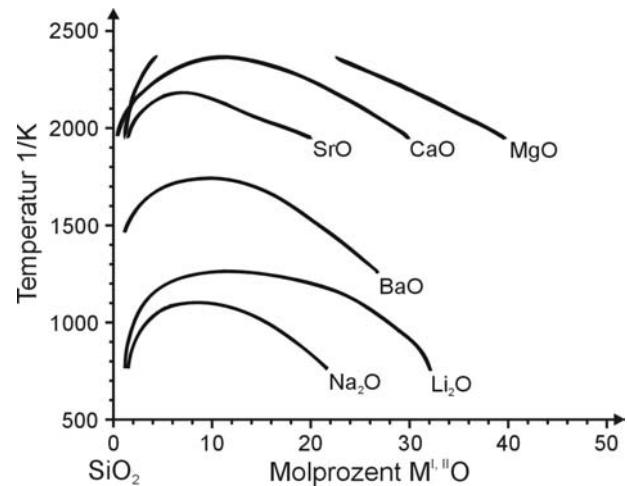


Abb. 17: Grenzen der Mischungslücken für das Alkali- und Erdalkalisilicatsystem.

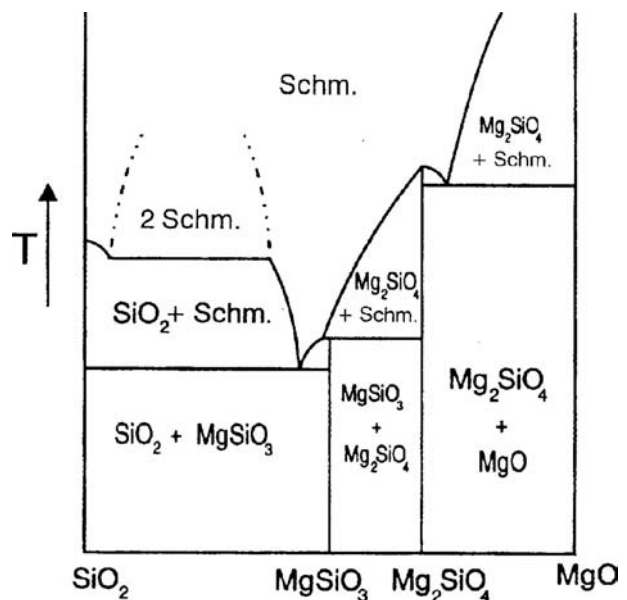


Abb. 18: Phasendiagramm des SiO_2 - MgO -Systems.

zwar erreichbar, aber es muss dann schon ein sehr großer und teilweise komplizierter apparativer Aufwand betrieben werden.

Deswegen versuchte Stoll [10] bei nachfolgenden Synthesen durch horizontales Drehen des Tiegels bei hohen Temperaturen von etwa 1700 °C eine möglichst feine Dispersion der beiden flüssigen Phasen ineinander zu erreichen. Aus dieser horizontalen Synthese erhielt Stoll ein Produkt, das fast frei von Proto-Amphibol war. Eine Elementanalyse zeigte, dass die Zusammensetzung im ganzen Produkt innerhalb der Fehlergrenzen homogen war, was auf ein ladungshomogenes Schichtsilicat hinwies. Bevor dies aber durch Ergebnisse aus verschiedenen Einlagerungsreaktionen bestätigt werden konnte, musste auf kleiner Längenskala immer noch mit Inhomogenitäten gerechnet werden. Durch Mittelung bei der Elementanalytik hätten ja in einzelnen Kristallen durchaus noch verschiedene Ladungsverteilungen vorliegen können.

4.2. Ladungshomogenität der Schichtsilicate von Stoll

In Breu et al. [50] ist der von Stoll synthetisierte Na-Hectorit mit einer Schichtladung von $x = 0,5$ auf seine intrakristalline Reaktivität hin untersucht. Er soll an dieser Stelle exemplarisch für alle anderen von Stoll synthetisierten Schichtsilicate stehen. Gegenüber Wasser zeigt dieser Na-Hectorit ein einheitliches Reaktionsverhalten. Bei einem bestimmten Wasserdampfpartialdruck existiert nach der Gleichgewichtseinstellung immer nur genau eine Hydratationsstufe, was auf eine homogene Ladungsverteilung schließen ließ. Bei einer inhomogenen Ladungsverteilung zwischen den Silicatschichten wäre es zu einer statistischen Wechsellagerung gekommen, bei der die im Pulverdiffraktogramm beobachteten Reflexe der *00l*-Serie zwischen den Werten der verschiedenen Hydratationsstufen liegen würden (siehe auch 3.4). Bei einem von Kitajima [31] synthetisierten Schichtsilicat existierten bei gleichem Partialdruck zwei verschiedene Hydratationsstufen nebeneinander. Völlig richtig folgerte Kitajima, dass dieses Ergebnis nur mit Ladungsinhomogenitäten im Schichtsilicat zu erklären ist.

Wird der „ladungshomogene“ Na-Hectorit mit einem Überschuss an K^+ versetzt, so kollabieren alle Schichten, und es wird eine integrale *00l*-Serie mit einem Schichtabstand von 10,1 Å erhalten. Der weiter oben erwähnte Na-Fluorotainiolith von Topy Ind. kann dagegen nur zu etwa 60 % ausgetauscht werden [43], was ein deutliches Zeichen dafür ist, dass die Ladungsverteilung nicht homogen sein kann. Im Vergleich dazu besonders interessant ist das Ergebnis der Einlagerung, wenn beim Na-Hectorit von Stoll nur ein partieller Austausch von Na^+ gegen K^+ erfolgt. Es bildet sich dann ansatzweise eine geordnete Wechsellagerung aus hydratisierten, Na^+ -haltigen ($d = 12,3$ Å) und kollabierten, K^+ -haltigen Zwischenschichten ($d = 10,1$ Å) mit einem Schichtabstand von ca. 22,8 Å. Bei natürlichen Smectiten mit einer heterogenen

Ladungsverteilung kollabieren die Zwischenschichtträume bei Eintausch von K^+ zufällig. Der spontane Aufbau einer geordneten Wechsellagerung ist damit ein weiteres Indiz für die Ladungshomogenität des synthetisierten Schichtsilicates. Eine detaillierte Diskussion warum es zur Bildung einer geordneten Wechsellagerung bei partiellem Kaliumeintausch kommt, findet sich bei Breu et al. [50].

Um abschätzen zu können, ob die tatsächliche Schichtladung auch der aus der Einwaage entspricht, führte Stoll [10] eine Schichtladungsbestimmung nach Lagaly und Weiss mit Alkylammoniumformiaten durch [26]. Dabei wird jede vorhandene negative Ladung in einer Silicatschicht unabhängig von der Länge der Alkylkette ($n = \text{Länge der Alkylkette}$) von einem positiv geladenen Kopf eines Alkylammoniumions kompensiert. Je nach Schichtladung und Länge der Alkylkette werden die Alkylammoniumionen dabei in spezifischen Strukturen angeordnet. Bei kurzen Alkylketten und niedriger Schichtladung von $x < 0,5$ sind die Alkylketten in einer Monoschicht im Zwischenschichtraum angeordnet. Steigt die Kettenlänge, wird jedoch abhängig von der Schichtladung ein Punkt erreicht, an dem die Ketten mehr Platz benötigen als auf der Silicatschicht in einer Monolage verfügbar ist. Um weiterhin Ladungsneutralität erreichen zu können, weitet sich der Zwischenschichtraum zu einer Bilage auf, und stagniert dort, bis auch die Bilage dicht gepackt ist, bevor mit noch längeren Alkylketten eine Trilage entsteht (siehe Abb. 3.35 in Ref. [1]). Aus der Kenntnis der Fläche, die ein Alkylammoniumion auf einer Silicatschicht beansprucht, wenn es flach aufliegt, kann aus dem Übergang der Mono- zur Bilage die Schichtladung bestimmt werden. Jedoch sind nur bestimmte diskrete Werte für die Schichtladung zu erhalten, denn die Länge der Alkylketten kann nur um ganzzahlige n verändert werden.

Beim synthetischen Na-Hectorit von Stoll wurde bis zu $n = 5$ nur eine Monolage realisiert. Nach Lagaly entspricht das einer negativen Schichtladung von maximal 0,53, was gut mit der Einwaage korrespondiert. Bei einer Kettenlänge von $n = 6-8$ wurde im Pulverdiffraktogramm schon ein Ansatz von Überstruktur gefunden, die auf eine geordnete Wechsellagerung zwischen Mono- und Bilagen der Alkylketten hindeutet. Damit bei $n = 6$ noch eine Monolage vorliegen könnte, müsste die Schichtladung $< -0,47$ sein. Die negative Schichtladung des von Stoll synthetisierten Na-Hectorits liegt also zwischen 0,47 und 0,53. Bei genauer Analyse der Pulverdiffraktogramme finden sich jedoch bei verschiedenen Probenhorizonten leicht veränderte Wechsellagerungen, was auf geringfügige Unterschiede in Schichtladung und Ladungsverteilung schließen lässt. Damit ist die intrakristalline Reaktivität in verschiedenen Schichten zwar sehr ähnlich, aber leider doch nicht völlig gleich. Aufgrund der drei verschiedenen Untersuchungen zur intrakristallinen Reaktivität kann der Na-Hectorit auf allen Längenskalen, von

Kristall zu Kristall, von Schicht zu Schicht und von Domäne zu Domäne, als nahezu ladungshomogenes Schichtsilicat mit einer maximalen Schichtladung von $x = 0,53$ angesehen werden. Auch für die von Stoll synthetisierten Schichtsilicate Na-Saponit, $\text{Na}_{0,5}[\text{Mg}_3][\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}]\text{O}_{10}\text{F}_2$ und Na-Vermiculit, $\text{Na}_{0,5}[\text{Mg}_{2,5}\text{Al}_{0,5}][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}\text{F}_2$ konnten die aus der Einwaage erwarteten Schichtladung und eine gute Ladungshomogenität bestätigt werden. Damit stand mit der von Stoll im Experiment erprobten Schmelzsynthese eine Methode für ladungshomogene Schichtsilicate zur Verfügung.

4.3. Überlegungen zur Syntheseplanung

Auf der Grundlage von Literaturbefunden kann man den Eindruck gewinnen, dass in 2:1 Schichtsilicaten eine gute, langreichweitige 3D Ordnung immer mit schlechter intrakristalliner Reaktivität einhergeht und umgekehrt. Bei Glimmern mit einer hohen Schichtladung von $x \geq 1,0$, findet man leicht qualitativ gute und große Einkristalle für eine Einkristallstrukturanalyse. An dieser Stelle sei als Beispiel nochmals auf den K-Fluorotainiolit $\text{K}[\text{Mg}_2\text{Li}][\text{Si}_4]\text{O}_{10}\text{F}_2$ von Toraya [13] verwiesen. Jedoch geht bei dieser Schichtladung auch die intrakristalline Reaktivität in der Regel völlig verloren, außer im Zwischenschichtraum befinden sich Kationen mit großer Hydratationsenthalpie, die dann noch zu einer spontanen Quellung führen können. So sind beispielsweise Glimmer [51] und Sprödglimmer [52-54] mit Na^+ als Zwischenschichtkation noch spontan mit Wasser quellfähig.

Im umgekehrten Fall zeichnen sich stark fehlgeordnete, turbostratische Schichtsilicate mit geringer Schichtladung in der Regel durch gute intrakristalline Reaktivität aus. Die gute intrakristalline Reaktivität wird aber nicht durch die turbostratische Fehlordnung bedingt, sondern durch die schwachen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Silicatschichten und den in der Regel hydratisierten Zwischenschichtkationen. Jedoch wird auch bei homogener Schichtladung durch die Turbostratik bis auf wenige Ausnahmen [17] nicht einmal mehr eine 2D Fernordnung der Zwischenschichtkationen beobachtet. Auch ein Ausheilen von Rotations- und/ oder Translationsfehlordnung beim Kationenaustausch ist nicht möglich [50]. Einmal fehlgeordnete Schichten können ihre relative Lage zueinander nicht mehr ändern, da immer nur die Reaktionsfront in einer Schicht von der gerade ablaufenden Einlagerung betroffen ist, der Rest der Schicht behält seine ursprüngliche Anordnung relativ zur nächsten Schicht bei. Für eine völlige Neuordnung müssten die Schichten zunächst vollständig voneinander getrennt werden (= Delaminierung), was zu einer energetisch sehr anspruchsvollen Ladungstrennung führen würde. Nur bei besonderer Zusammensetzung des Schichtsilicates (geringe Schichtladung, Li^+ oder Na^+ als Zwischenschichtkation und geringe

oder keine Kationenkonzentration in der umgebenden Lösung) können Silicatschichten wirklich voneinander getrennt werden. Die Delaminierung der Silicatlamellen ist eine der Grundvoraussetzungen für die thixotropen Eigenschaften der Smectite. Wenn die Schichten durch Zugabe geeigneter Zwischenschichtkationen nach Delaminierung wieder miteinander verknüpft werden, gibt es aber keinen Grund, warum sich eine langreichweitige 3D Ordnung ausbilden sollte, weil es, wie unter 3.1 diskutiert, mehrere energetisch fast entartete Anordnungen der Silicatschichten relativ zueinander gibt. Jedoch kann der Kationenaustausch unter bestimmten Voraussetzungen selbst mit großen Zwischenschichtkationen unter Erhalt einer definierten Phasenbeziehung zwischen den Silicatschichten gelingen [55]. Ist man auf der Suche nach 3D geordneten Interkalationsverbindungen, dann muss also zwingend von 3D geordneten 2:1 Schichtsilicaten ausgegangen werden, und bei späterer Einlagerungsreaktion jeder Zustand, der zu 2D planaren Defekten führen könnte, soweit wie möglich vermieden werden. Um ein geeignetes 3D geordnetes Ausgangsmaterial für 3D geordnete Einlagerungsverbindungen zu erhalten, wurde sowohl das Zwischenschichtkation, als auch der Ort der isomorphen Substitution systematisch variiert. Als Zwischenschichtkationen wurden, da die Na-Smectite schon von Stoll synthetisiert worden waren, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} verwendet. Dabei wurden drei verschiedene isomorphe Substitutionen mit einer konstanten negativen Schichtladung von $x = 0,5$ realisiert: Hectorite, bei denen $0,5 Mg^{2+}$ in der Oktaederschicht durch Li^+ ersetzt wurde, Saponite, bei denen $0,5 Si^{4+}$ in beiden Tetraederschichten durch Al^{3+} ersetzt wurde und Vermiculite bei denen gleichzeitig $0,5 Mg^{2+}$ in der Oktaederschicht durch Al^{3+} und $1,0 Si^{4+}$ in den Tetraederschichten durch Al^{3+} ersetzt wurde. Abgesehen vom Ursprung der negativen Schichtladung durch Al^{3+} in der Tetraederschicht handelt es sich bei der gleichzeitigen isomorphen Substitution im Vermiculit um eine typische Tschermak-Substitution. Für alle Synthesen in dieser Arbeit wurde die Schichtladung auf $x = 0,5$ festgesetzt, um:

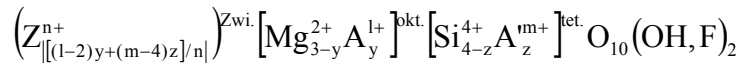
1. bei einer nachfolgenden Einlagerungsreaktion nicht alle hexagonalen Kavitäten besetzen zu müssen.
2. durch die Besetzung von theoretisch genau der Hälfte oder einem Viertel der Kavitäten die Möglichkeit für eine 2D periodische Anordnung der Zwischenschichtkationen, und damit vielleicht einer Überstruktur zu erhalten, die wiederum die homogene Verteilung der Zwischenschichtkationen belegen würde.
3. noch eine ausreichende intrakristalline Reaktivität zu erzielen. Wie bereits erwähnt, lassen sich bei den Glimmern mit einer Schichtladung von ungefähr $x = 1,0$ auch beim K^+ schon

einkristalline Verbindungen erhalten, aber eine vielfältige Einlagerungschemie, wie bei den spontan mit Wasser quellfähigen Smectiten, ist mit diesen nicht möglich.

4. eine der frei veränderbaren Variablen auf einen konstanten Wert zu setzen. Natürlich ist auch die Variation der Schichtladung und die damit verknüpfte Auswirkung auf die Kristallinität, das intrakristalline Reaktionsvermögen und die 3D Ordnung eines Schichtsilicates von Interesse. Dies hätte aber wiederum einen erheblichen Mehraufwand an Zeit und Material bedeutet.

4.4. Durchgeführte Synthesen

In der nachfolgenden Tabelle (Tab. 3) sind die verschiedenen synthetisierten Schichtsilicate aufgeführt. Zur besseren Übersicht sind nur die Zwischenschichtkationen und die isomorphen Substitutionen in der Tetraeder- und Oktaederschicht angegeben. Diese leiten sich aus der für fluoridhaltige 2:1 Schichtsilicate allgemein gültigen Summenformel auf Basis des Talks $[\text{Mg}_3][\text{Si}_4]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ab:



Bei den im weiteren Verlauf der Arbeit aufgeführten Pulverdiffraktogrammen handelt es sich immer um Transmissionsmessungen im Debye-Scherrer Modus, die entweder in Markröhrchen (= MR) oder im Flachträger (= FT) durchgeführt wurden. Für die Schichtverbindungen am günstigsten ist die Messung im Markröhrchen, da Effekte durch bevorzugte Orientierungen der Kristalle minimiert werden. Jedoch kann es recht zeitraubend sein, ein dünnes Markröhrchen, z.B. mit einem \varnothing von 0,3 mm, ausreichend mit Probe zu füllen, ohne dass die plättchenförmigen Kristalle schon vorher in der Kapillare stecken bleiben. Hierbei ist eine scharfe Klinge zum Zerkleinern der Probe vor dem Füllen recht hilfreich. Flachpräparate sind ungleich einfacher zu präparieren und schneller zu messen, haben aber den Nachteil, dass die $00l$ -Serie unter Umständen nur mit geringer Intensität aufgenommen wird, weil der einfallende Röntgenstrahl senkrecht auf die flache Seite der von Textur betroffenen Kristallplättchen trifft. Das kann zu Problemen bei der Bestimmung der c -Achse einer Einheitszelle führen. Außerdem kann die bei der Präparation verursachte bevorzugte Orientierung der Kristalle zu Veränderungen in den Intensitäten der Reflexe führen. Soweit möglich wurden deshalb die Proben in Markröhrchen vermessen. Da es sich aber um das einzige Pulverdiffraktometer am Institut mit vielen Nutzern handelte, konnten leider nicht alle Proben in Markröhrchen vermessen werden. Bei spontan quellfähigen Schichtsilicaten, die sehr hygroskopisch sind, können die Proben nur im Markröhrchen gemessen werden, um eine Hydratisierung zu vermeiden. In den nun folgenden Röntgenpulverdiffraktogrammen sind identifizierbare Fremdphasen mit Buchstaben bzw. nicht identifizierbare Fremdphasen mit einem ? gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Beugungsreflexe der entstandenen Schichtsilicatphasen nicht gesondert gekennzeichnet.

Tab. 3: In dieser Arbeit synthetisierte 2:1 Schichtsilicate. [Z]^{Zwi.} = Zwischenschichtkation, [A]^{okt.} = Oktaedersubstitution, [A']^{tet.} = Tetraedersubstitution.

| Bezeichnung | [Z]^{Zwi.} | [A]^{okt.} | [A']^{tet.} |
|--------------------|---|---------------------------|----------------------------|
| K-Hectorit | 0,5 K ⁺ | 0,5 Li ⁺ | - |
| Rb-Hectorit | 0,5 Rb ⁺ | 0,5 Li ⁺ | - |
| Cs-Hectorit | 0,5 Cs ⁺ | 0,5 Li ⁺ | - |
| Sr-Hectorit | 0,25 Sr ²⁺ | 0,5 Li ⁺ | - |
| Ba-Hectorit | 0,25 Ba ²⁺ | 0,5 Li ⁺ | - |
| K/Sr-Hectorit | 0,25 K ⁺ /0,125 Sr ²⁺ | 0,5 Li ⁺ | - |
| K-Saponit | 0,5 K ⁺ | - | 0,5 Al ³⁺ |
| Rb-Saponit | 0,5 Rb ⁺ | - | 0,5 Al ³⁺ |
| Sr-Saponit | 0,25 Sr ²⁺ | - | 0,5 Al ³⁺ |
| Ba-Saponit | 0,25 Ba ²⁺ | - | 0,5 Al ³⁺ |
| K/Sr-Saponit | 0,25 K ⁺ /0,125 Sr ²⁺ | - | 0,5 Al ³⁺ |
| K-Vermiculit | 0,5 K ⁺ | 0,5 Al ³⁺ | 1,0 Al ³⁺ |
| Rb-Vermiculit | 0,5 Rb ⁺ | 0,5 Al ³⁺ | 1,0 Al ³⁺ |
| Cs-Vermiculit | 0,5 Cs ⁺ | 0,5 Al ³⁺ | 1,0 Al ³⁺ |
| Sr-Vermiculit | 0,25 Sr ²⁺ | 0,5 Al ³⁺ | 1,0 Al ³⁺ |
| Ba-Vermiculit | 0,25 Ba ²⁺ | 0,5 Al ³⁺ | 1,0 Al ³⁺ |
| Na/K-Vermiculit | 0,25 Na ⁺ /0,25 K ⁺ | 0,5 Al ³⁺ | 1,0 Al ³⁺ |

4.5. Trioktaedrische 2:1-Schichtsilicate mit oktaedrischer Substitution

4.5.1. Alkali-Hectorite: $M_{0,5}[Mg_{2,5}Li_{0,5}][Si_4]O_{10}F_2$, $M = K^+, Rb^+, Cs^+$

Die aus der Hochtemperatursynthese erstarrten Schmelzen der Alkali-Hectorite setzten sich aus sternförmig verwachsenen, kristallinen Bereichen zusammen, die sich im Achatmörser leicht zu einem Pulver mit schuppiger Konsistenz zerkleinern ließen. Im ungemahlten Zustand hatten die Kristalle eine laterale Ausdehnung von mehr als 1 mm. Aufgrund der plötzlichen Kristallisation durch rasches Abkühlen der jeweiligen Schmelze waren die Kristalle aber sehr stark miteinander verwachsen. Während K- und Rb-Hectorit farblos waren, wies der Cs-Hectorit eine leicht grünliche bis goldene Farbe auf, deren Ursprung aber nicht bekannt ist. Nach den Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abb. 19) zu urteilen, sind der K- und Cs-Hectorit phasenrein, während der Rb-Hectorit gerade erkennbare Spuren von Proto-Amphibol enthält. Für die Alkali-Hectorite konnte aus den Pulverdiffraktogrammen jeweils eine monokline Einheitszelle in der Raumgruppe $C 2/m$ bestimmt und verfeinert werden (Tab. 4). Wie erwartet nimmt mit zunehmender Größe des Zwischenschichtkations die c -Achse am stärksten zu. Aber auch die Gitterparameter a und b nehmen mit größer werdendem Zwischenschichtkation in geringem Umfang zu, wohingegen β etwas kleiner wird.

Bei genauer Betrachtung des Pulverdiffraktogramms des K-Hectorits sind planare Defekte erkennbar (Abb. 19a). Während die $20/13$ -Bande bei ca. $35^\circ 2\theta$ im Vergleich zum Na-Hectorit von Stoll [10] bereits eine recht gut strukturierte Form besitzt, weist die $02/11$ -Bande bei ca. $20^\circ 2\theta$ eine λ -Form auf. Ein Vergleich mit den simulierten Diffraktogrammen der verschiedenen möglichen Fehlordnungen (vgl. Punkt 3.2, Abb. 10) lässt auf eine $\pm b/3$ Translationsfehlordnung schließen. Kleinere Anteile von $n120^\circ$ Rotationen können aber nicht ausgeschlossen werden. In den Pulverdiffraktogrammen des Rb- und Cs-Hectorits ist dagegen keine Fehlordnung zu beobachten. Die Beugungsreflexe im Bereich der $20/13$ und $02/11$ -Bande sind scharf und gut strukturiert, weshalb bei beiden Verbindungen nach Einkristallen gesucht wurde. Trotz intensiver Suche konnten aber beim Rb-Hectorit keine Einkristalle gefunden werden. Bei Untersuchung der ausgewählten Kristalle mit Filmmethoden auf Weissenberg-Kameras wurde, neben starken Verwachsungen, bei allen gemessenen Kristallen ein gewisses

Tab. 4: Verfeinerte Gitterkonstanten für die Alkali-Hectorite.

| | $a / \text{Å}$ | $b / \text{Å}$ | $c / \text{Å}$ | $\beta / ^\circ$ |
|-------------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| K-Hectorit | 5,246(1) | 9,069(1) | 10,137(2) | 99,93(2) |
| Rb-Hectorit | 5,250(2) | 9,087(2) | 10,346(2) | 99,66(3) |
| Cs-Hectorit | 5,253(2) | 9,098(3) | 10,813(1) | 99,32(3) |

Maß an diffuser Streuung beobachtet, was auf planare Defekte innerhalb der Kohärenzlänge des Röntgenstrahls hindeutet. In einem Röntgenpulverdiffraktogramm sind solche planaren Defekte, wenn sie nur in geringem Maße auftreten, unter Umständen nicht zu erkennen, weil die aus den planaren Defekten resultierende diffuse Streuung in der Intensität erheblich schwächer ist als die Bragg-Beugung, die aufgrund der guten Kristallinität der Probe sehr intensiv ist. Deshalb sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass ein geringes Maß an Fehlordnung bei ausreichend gut kristallinen Verbindungen im Pulverdiffraktogramm nicht mehr zu erkennen ist! Die von den planaren Defekten verursachte diffuse Streuung ist dann nur mehr bei Einkristallen feststellbar. Im Gegensatz zum Rb-Hectorit konnten aber beim Cs-Hectorit aus der kristallisierten Schmelze geeignete Individuen für eine Einkristallstrukturanalyse gefunden werden, die auch bei längerer Belichtungszeit keine diffuse Streuung erkennen ließen.

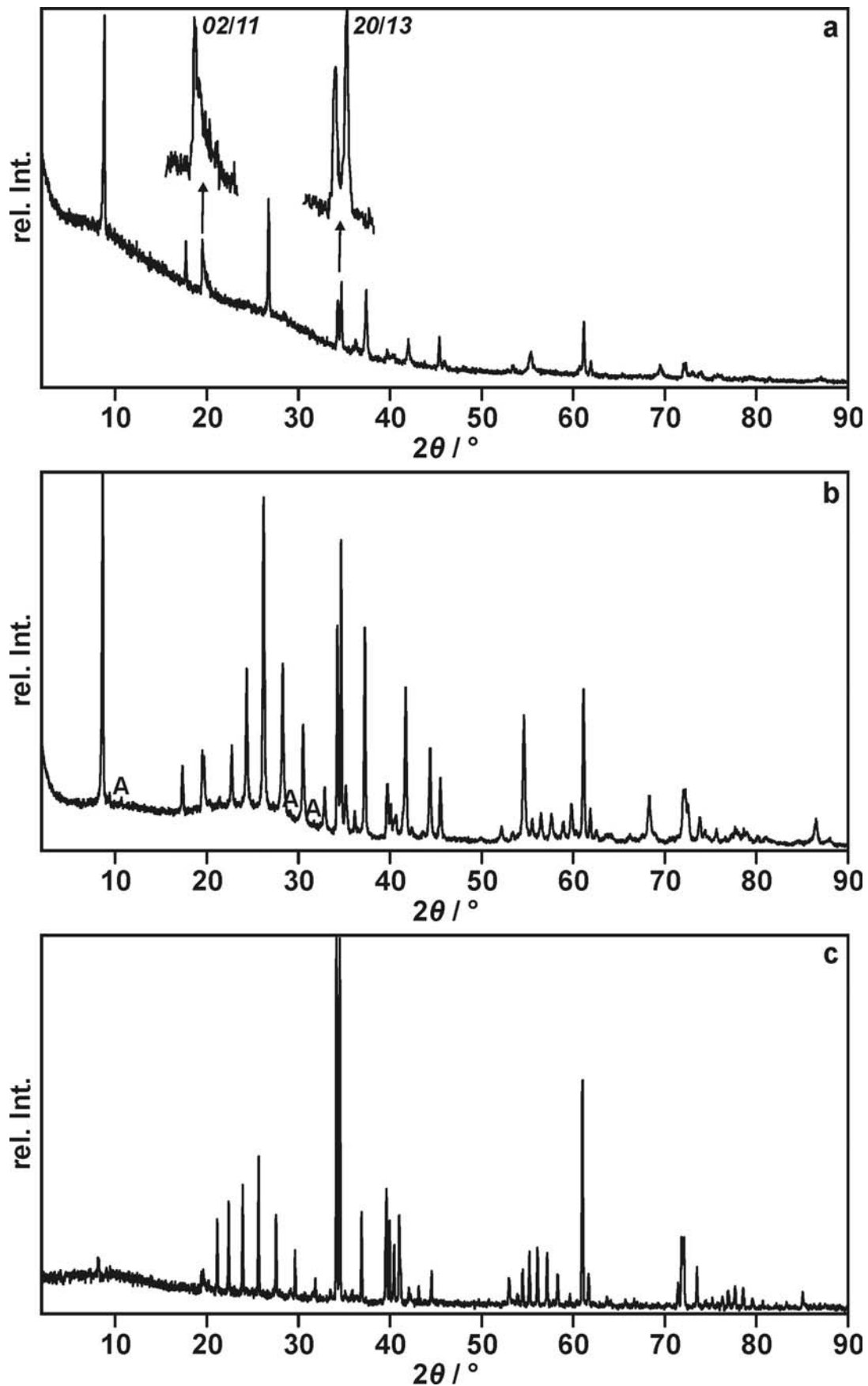


Abb. 19: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus den Alkali-Hectorit-Synthesen: $M_{0,5}[Mg_{2,5}Li_{0,5}][Si_4]O_{10}F_2$, $M = K^+$ (a), Rb^+ (b), Cs^+ (c). A = Proto-Amphibol. MR: (a) und (b), FT: (c).

4.5.2. Einkristallstrukturanalyse des Cs-Hectorits, $\text{Cs}_{0,5}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}][\text{Si}_4]\text{O}_{10}\text{F}_2$

Detaillierte Informationen zum vermessenen Cs-Hectorit Kristall, der Datensammlung und der Strukturlösung bzw. -verfeinerung sind in der nachfolgenden Tabelle (Tab. 5) aufgeführt. In Tab. 6 und Tab. 7 sind außerdem Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter bzw. ausgewählte interatomare Abstände im Cs-Hectorit zusammenge-

Tab. 5: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von Cs-Hectorit.

Kristalldaten:

| | | |
|--|---------|---|
| Formeleinheit | | $\text{Cs}_{0,5}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}][\text{Si}_4]\text{O}_{10}\text{F}_2$ |
| Molgewicht der Formeleinheit / g mol^{-1} | | $M = 441,2$ |
| Kristallsystem | | monoklin |
| Raumgruppe | | $C2/m$ (Nr. 12) |
| Gitterkonstanten / Å , ° | a | 5,240 (1) |
| | b | 9,094 (1) |
| | c | 10,797 (1) |
| | β | 99,21 (2) |
| Volumen der EZ / Å^3 | | 507,9 (1) |
| Z | | 2 |
| D_x / g cm^{-3} | | 2,960 |
| Messstrahlung | | Mo K_α |
| Monochromator | | Graphit |
| Absorptionskoeffizient / mm^{-1} | | 2,58 |
| Messtemperatur /K | | 293 (2) |
| Kristallfarbe und -habitus | | farbloses, hexagonales Plättchen |
| Kristallgröße /mm | | $0,18 \times 0,16 \times 0,08$ |

Datensammlung:

| | | |
|--|--|---|
| Diffraktometer | | Stoe IPDS I |
| gemessene Reflexe | | 1069 |
| symmetrieunabhängige Reflexe | | 570 |
| R_{int} | | 0,0286 |
| beobachtete Reflexe ($I_o > 2\sigma(I_o)$) | | 403 |
| θ_{max} /° | | 28,2 |
| Index-Bereich | | $h = -6 \rightarrow 3$ |
| | | $k = -11 \rightarrow 8$ |
| | | $l = -13 \rightarrow 14$ |
| Absorptionskorrektur | | numerisch ($T_{\text{min}} = 0,8750$, $T_{\text{max}} = 0,9666$) |

Verfeinerung:

| | | |
|--|---------------------------|---------|
| $wR(F^2)$ (alle Daten) | | 0,0487 |
| $R(F)$ (beobachtet) | | 0,0253 |
| $S(F^2)$ (alle Daten) | | 1,39 |
| Zahl der freien Parameter | | 55 |
| $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ | | < 0,002 |
| Restelektronendichten / $e\text{Å}^{-3}$ | $\Delta\rho_{\text{max}}$ | 0,58 |
| | $\Delta\rho_{\text{min}}$ | -0,45 |

Tab. 6: Atomkoordinaten, Besetzung und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter im Cs-Hectorit.

| Atom | Lage | Besetzung | x | y | z | $U_{\text{äquiv.}} / \text{Å}^2$ |
|------|------|-----------|------------|------------|------------|----------------------------------|
| Cs | 2a | 0,6015 | 0 | 0 | 0 | 0,0200(3) |
| Si | 8j | 1 | 0,0811(2) | 0,3332(12) | 0,2444(1) | 0,0084(3) |
| Mg1 | 4h | 0,805(12) | 0 | 0,1665(3) | ½ | 0,0096(7) |
| Li1 | 4h | 0,195 | 0 | 0,1665 | ½ | 0,0096 |
| Mg2 | 2d | 0,788(16) | ½ | 0 | ½ | 0,0083(10) |
| Li2 | 2d | 0,212 | ½ | 0 | ½ | 0,0083 |
| F | 4i | 1 | 0,1373(6) | 0 | 0,4064(2) | 0,0126(9) |
| O1 | 8j | 1 | 0,1312(5) | 0,3329(3) | 0,3947(2) | 0,0098(7) |
| O2 | 4i | 1 | -0,4413(8) | 0 | 0,1887(3) | 0,0137(12) |
| O3 | 8j | 1 | 0,1856(6) | 0,2484(3) | -0,1885(2) | 0,0140(8) |

Tab. 7: Ausgewählte interatomare Abstände im Cs-Hectorit.

| Atome | | Abstand / Å | Atome | | Abstand / Å |
|-------|------|---------------------|-------|-------|---------------------|
| Si–O | 4(x) | 1,602(2) – 1,629(2) | Cs–O | 12(x) | 3,289(4) – 3,319(3) |
| Mg1–F | 2(x) | 2,016(3) | Mg2–F | 2(x) | 2,005(3) |
| Mg1–O | 4(x) | 2,075(3) – 2,079(2) | Mg2–O | 4(x) | 2,080(3) |

fasst. Bei der Verfeinerung der Daten wurde die Besetzung der 4h und 2d Lage jeweils auf eine Vollbesetzung durch Mg^{2+} und Li^+ fixiert und die Besetzung der Zwischenschichtposition wiederum an die Summe der Li-Positionen gekoppelt, um insgesamt Ladungsneutralität zu erreichen. Daraus ergibt sich für Cs^+ eine Besetzung, die über dem aus der Einwaage erwarteten Wert von 0,5 und der Elementanalytik (siehe Punkt 9.3) liegt. Für einen zweiten vermessenen Kristall ergab sich ein ähnlicher Wert.

Da auch der isotrope Auslenkungsparameter signifikant größer ist als bei den anderen Schweratomen, könnte es sich um ein Artefakt aus der Verfeinerung handeln. Wird die Besetzung der Mg-, Li- und Cs-Lagen der Einwaage entsprechend vorgegeben, so ergibt sich für Cs^+ ein völlig normaler Auslenkungsparameter von $0,0136(4) \text{ Å}^2$, der in der gleichen Größenordnung wie bei den anderen Schweratomen liegt. Jedoch steigt dann $wR(F^2)$ auf 0,0897 an. Ein Ausschnitt der Kristallstruktur in zwei verschiedenen Blickrichtungen ist in a und b dargestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen ist die gefundene Struktur identisch mit dem schon mehrfach angeführten Fluorotainiolith $\text{K}[\text{Mg}_2\text{Li}][\text{Si}_4]\text{O}_{10}\text{F}_2$ [13] mit einer Schichtladung von $x = 1,0$. Nur die Cs-O Abstände sind aufgrund des im Vergleich zum K^+ merklich größeren Cs^+ mit $d(\text{Cs-O}) = 3,289 - 3,319 \text{ Å}$ länger als beim Fluorotainiolith mit $d(\text{K-O}) = 3,068 - 3,117 \text{ Å}$.

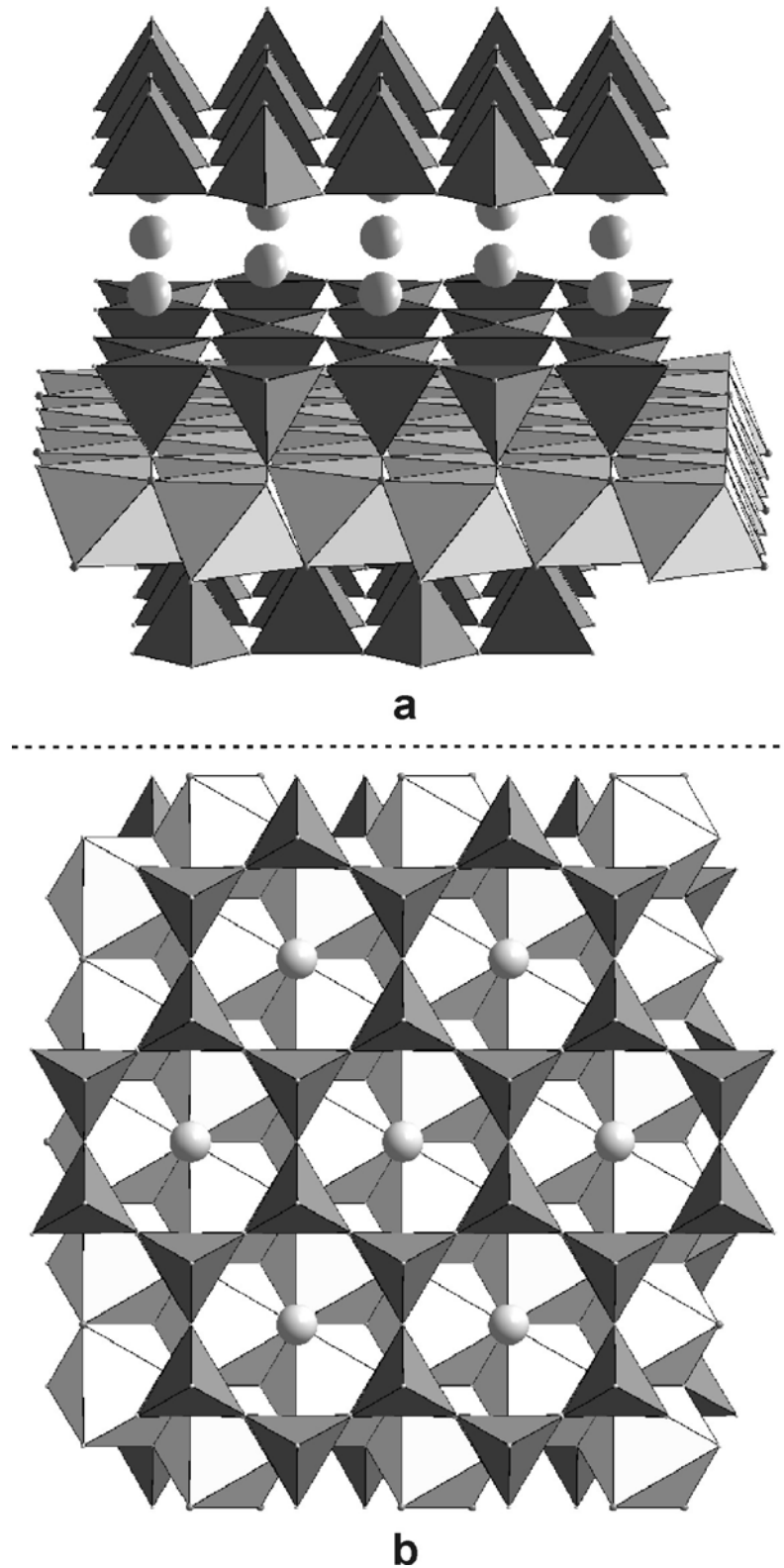


Abb. 20: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Cs-Hectorits. Fast in Blickrichtung von *b*, aber leicht geneigt (a) und entlang *001* (b). SiO₄-Tetraeder dunkelgrau; (Mg,Li)-(O,F)₆-Oktaeder, hellgrau in (a) bzw. hellgrau/weiß in (b). Die hellgrauen Kugeln stellen Cs⁺-Atome auf den Zwischenschichtplätzen dar.

4.5.3. Erdalkali-Hectorite: $M_{0,25}[Mg_{2,5}Li_{0,5}][Si_4]O_{10}F_2$, $M = Sr^{2+}, Ba^{2+}$

Um die Ladungsneutralität bei gegebener Schichtladung von $x = 0,5$ aufrecht zu erhalten, können bei diesen beiden Verbindungen nominell nur 0,25 zweiwertige Kationen in die Zwischenschicht eingebaut werden. Nach der Hochtemperatursynthese der Erdalkali-Hectorite wurden farblose, kristallisierte Schmelzen erhalten. Nach Messung der Pulverdiffraktogramme beider Syntheseprodukte stellte sich heraus, dass diese nicht phasenrein waren (Abb. 21a und b). So wurde im Produkt der Sr-Hectorit-Synthese SrF_2 (= S) und Proto-Amphibol (= A) und im Produkt der Ba-Hectorit-Synthese Norbergit = $Mg_3SiO_4F_2$ (= N) als Fremdphase identifiziert. Die wenigen verbliebenen, nicht gekennzeichneten Beugungsreflexe in Abb. 21a und

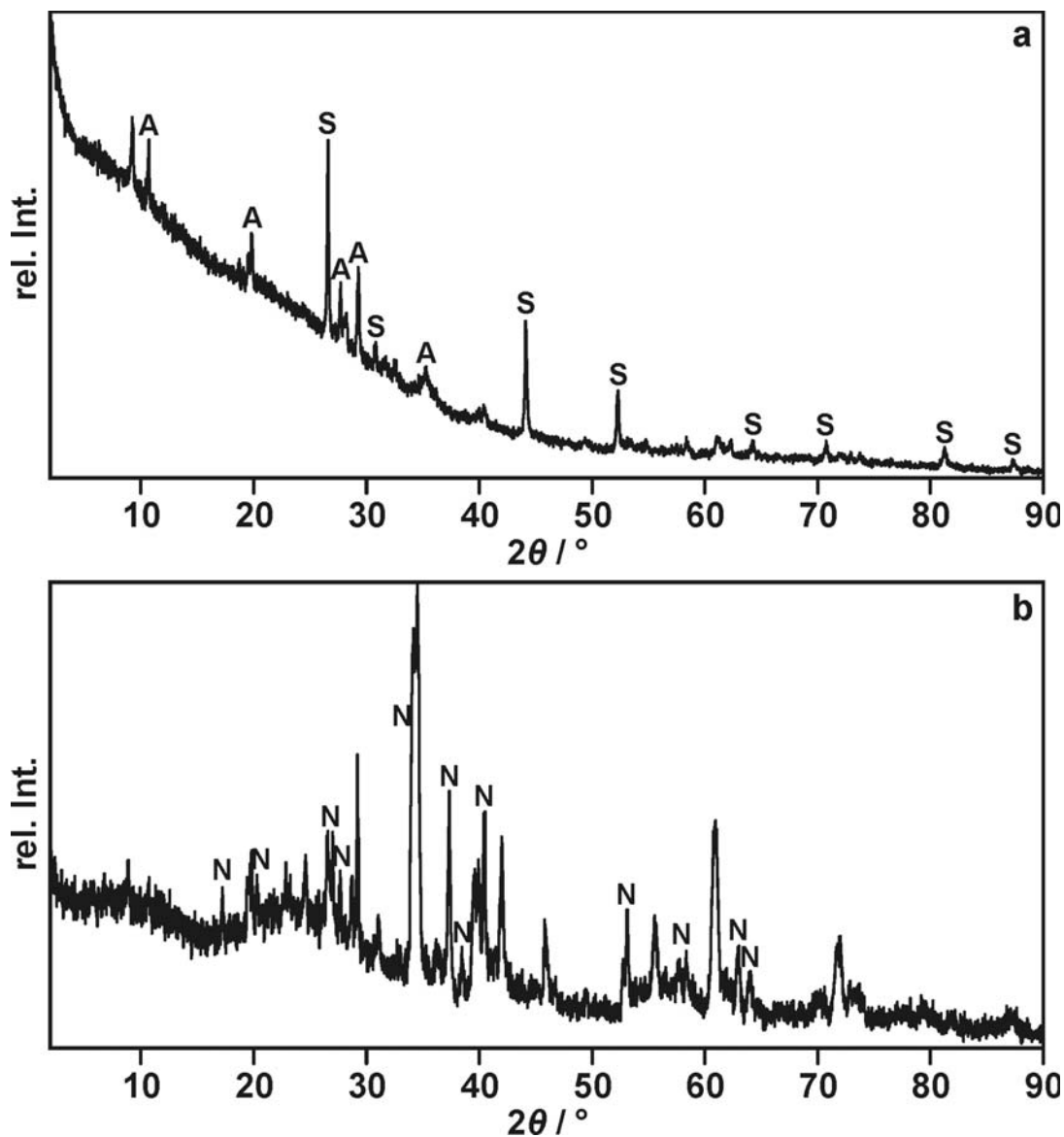


Abb. 21: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus den Erdalkali-Hectorit-Synthesen: $M^{2+}_{0,25}[Mg_{2,5}Li_{0,5}][Si_4]O_{10}F_2$, $M^+ = Sr^{2+}$ (a) und Ba^{2+} (b). S = SrF_2 , A = Proto-Amphibol, N = Norbergit = $Mg_3SiO_4F_2$. MR: (a), FT: (b).

b, konnten auch nach erschöpfender Suche in der PDF2-Datenbank keiner Fremdphase zugeordnet werden. Aus diesen Beugungsreflexen konnte aber auch keine Einheitszelle bestimmt werden, so dass eine Identifizierung der noch vorhandenen Phase nicht möglich war. Vermutlich liegt aber in beiden Syntheseprodukten zu einem gewissen Teil eine Schichtsilicatphase vor, deren Zusammensetzung und Schichtladung aber nicht bekannt ist. Sicher ist nur, dass die Stöchiometrie dieser Schichtsilicatphasen aufgrund der auftretenden Fremdphasen nicht mit der gewünschten Eduktstöchiometrie übereinstimmt. Deshalb wurden an den auskristallisierten Schmelzen keine weiteren Untersuchungen mehr durchgeführt. Trotz nahezu identischer Ionenradien von Sr^{2+} (1,44 Å (12)) und Na^+ (1,32 Å (9)), bzw. Ba^{2+} (1,60 Å (12)) und K^+ (1,60 Å (12)) wie bei den Erdalkali-Hectorit-Synthesen kein phasenreines Schichtsilicat erhalten. Die Ionenradien wurden aus einer Veröffentlichung von Shannon et al. [57] über oxidischen Verbindungen entnommen. In Klammern hinter den Ionenradien ist jeweils die Koordinationszahl des Kations angegeben. Offensichtlich ist die Zahl der Zwischenschichtkationen von 0,25 pro Formeleinheit nicht ausreichend, um mit Erdalkalitionen durch Hochtemperatursynthese eine Schichtsilicatphase mit einer Schichtladung von $x = 0,5$ zu synthetisieren. Durch Erhöhung der Schichtladung bei den Erdalkali-Hectorit-Synthesen auf $x = 1,0$ könnten zwar wohl phasenreine Erdalkali-Hectorite mit der gewünschten Eduktstöchiometrie hergestellt werden, sie würden aber wahrscheinlich ähnlich wie der Na-, und K-Hectorit planare Defekte aufweisen.

4.6. Trioktaedrische 2:1 Schichtsilicate mit tetraedrischer Substitution

4.6.1. Alkali-Saponite: $M_{0,5}[Mg_3][Si_{3,5}Al_{0,5}]O_{10}F_2$, $M = K^+, Rb^+$

Bei den Alkali-Saponit-Synthesen wurden farblose, grob kristalline erstarrte Schmelzen gewonnen, bei denen ähnlich wie bei den Alkali-Hectoriten, kleine sternförmig kristallisierte Inseln miteinander verwachsen waren. Beim Produkt aus der Rb-Saponit-Synthese fanden sich neben den kristallinen Inseln noch trübe, „glasartige“ Bereiche mit einem Durchmesser von bis zu 5 mm von harter, sehr spröder Konsistenz. Material aus diesem Bereich konnte nur mit Mühe zu Pulver vermahlen werden. Dem Pulverdiffraktogramm nach (Abb. 22c) enthalten diese Bereiche ausschließlich Norbergit (= N). Nach den recht scharfen Beugungsreflexen des Norbergits zu urteilen, ist dieser gut kristallin, aber in den „glasartigen“ Bereichen anscheinend fein verteilt, weshalb diese ein milchiges Aussehen haben.

In der erstarrten Schmelze aus der K-Saponit-Synthese wurde neben einer Schichtsilicatphase, für die eine monokline Einheitszelle mit der Raumgruppe $C 2/m$ und den Zellparametern $a = 5,314(4) \text{ \AA}$, $b = 9,166(3) \text{ \AA}$, $c = 10,143(4) \text{ \AA}$, $\beta = 99,88(4)^\circ$ bestimmt und verfeinert werden konnte, auch Norbergit und Proto-Enstatit = $MgSiO_3$ (= E) als Fremdphase gefunden (Abb. 22a). Aufgrund der Fremdphasenbildung stimmt die Zusammensetzung der Schichtsilicatphase sicherlich nicht mit der gewünschten Eduktstöchiometrie überein. Die kristallinen Bereiche des Produkts aus der Rb-Saponit-Synthese waren dagegen, abgesehen von einer geringen Menge einer nicht identifizierbaren Fremdphase, die in Abb. 22b mit einem Fragezeichen gekennzeichnet ist, phasenrein. Für die Schichtsilicatphase konnte eine monokline Einheitszelle mit der Raumgruppe $C 2/m$ und den Zellparametern $a = 5,296(3) \text{ \AA}$, $b = 9,168(6) \text{ \AA}$, $c = 10,326(4) \text{ \AA}$, $\beta = 99,75(3)^\circ$ bestimmt und verfeinert werden. Im Vergleich zur Schichtsilicatphase aus der K-Saponit-Synthese ändert sich beim „Rb-Saponit“ durch das größere Zwischenschichtkation Rb^+ nur die c -Achse merklich.

Das Auftreten von Fremdphasen bei dieser Substitution ist recht ungewöhnlich, da sowohl der Phlogopit = $K[Mg_3][Si_3Al]O_{10}(OH,F)_2$, ein K-Saponit mit einer Schichtladung von $x = 1,0$, als auch der Talk = $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ in phasenreiner Form existieren. Hazen et al. [11;12] untersuchten an zahlreichen Phlogopiten den Einfluss verschiedener isomorpher Substitutionen und konnten so die Grenzen ermitteln, bis zu denen die Schichtstruktur verzerrt werden kann, ehe es zur Bildung von Fremdphasen kommt. Jedoch verwendeten sie zur Darstellung der Phlogopite eine Hydrothermalsynthese. Die bei der Hydrothermalsynthese auftretenden Drücke und deutlich niedrigeren Temperaturen im Vergleich zur Hochtemperatursynthese können durchaus einen erheblichen Einfluss auf die Größe der Koordinationspolyeder haben,

was sich sowohl positiv wie auch negativ auf den Syntheserfolg auswirken kann. Der Grund für die Mehrphasigkeit der Saponite ist also entweder in der Hochtemperatursynthese zu suchen oder aber es wird beim Abkühlen nach dem Erstarren der phasenreinen K-Saponit Silicatschmelze ein Temperaturbereich durchwandert, indem die Alkali-Saponite thermodynamisch instabil sind, wodurch es zur Fremdphasenbildung kommt. Eine Fremdphasenbildung könnte also auch bei der Hochtemperatursynthese eines Phlogopits auftreten. Sollte ein thermodynamisch instabiler Temperaturbereich beim Abkühlen der erstarrten Silicatschmelze der Grund für die Fremdphasenbildung sein, so ließe sich diese nur durch schnelles Abschrecken vermeiden. Dies würde aber mit großer Wahrscheinlichkeit zu einem glasartigen Produkt führen, das in einem weiteren Schritt wieder rekristallisiert werden müsste. Ob dadurch die Fremdphasenbildung effektiv vermieden werden könnte, müsste letztlich durch ein Experiment geklärt werden. Solch ein Produkt wäre zwar wegen aller möglichen Orientierungen der Kristalle für die Pulverdiffraktometrie sehr gut geeignet, aber für Einkristallstrukturanalysen wegen der starken Verwachsungen leider völlig unbrauchbar. Die starken Verwachsungen hätten aber sicherlich auch gravierende Auswirkungen auf spätere Kationenaustauschreaktionen.

Das bei der K-Saponit-Synthese erhaltene Schichtsilicat ist im Vergleich zum phasenreinen K-Hectorit, der $\pm b/3$ translationsfehlgeordnet ist, deutlich weniger von planaren Defekten betroffen, wie der Bereich im Pulverdiffraktogramm bei $20^\circ 2\theta$ zeigt. Die für $\pm b/3$ Translationsfehlordnung typische λ -Form ist nicht mehr zu erkennen. Es liegen aber, wie die Ausschnittvergrößerung in Abb. 22a zeigt, auch keine voneinander getrennten, scharfen Beugungsreflexe (110 , 020) vor, so dass anscheinend noch ein geringes Maß an Translationsfehlordnung vorhanden ist. Eine Rotationsfehlordnung kann aufgrund der gut strukturierten $20/13$ -Bande bei $35^\circ 2\theta$ ausgeschlossen werden. Das Schichtsilicat aus der Rb-Saponit-Synthese ist, nach dem Pulverdiffraktogramm zu urteilen, völlig frei von planaren Defekten.

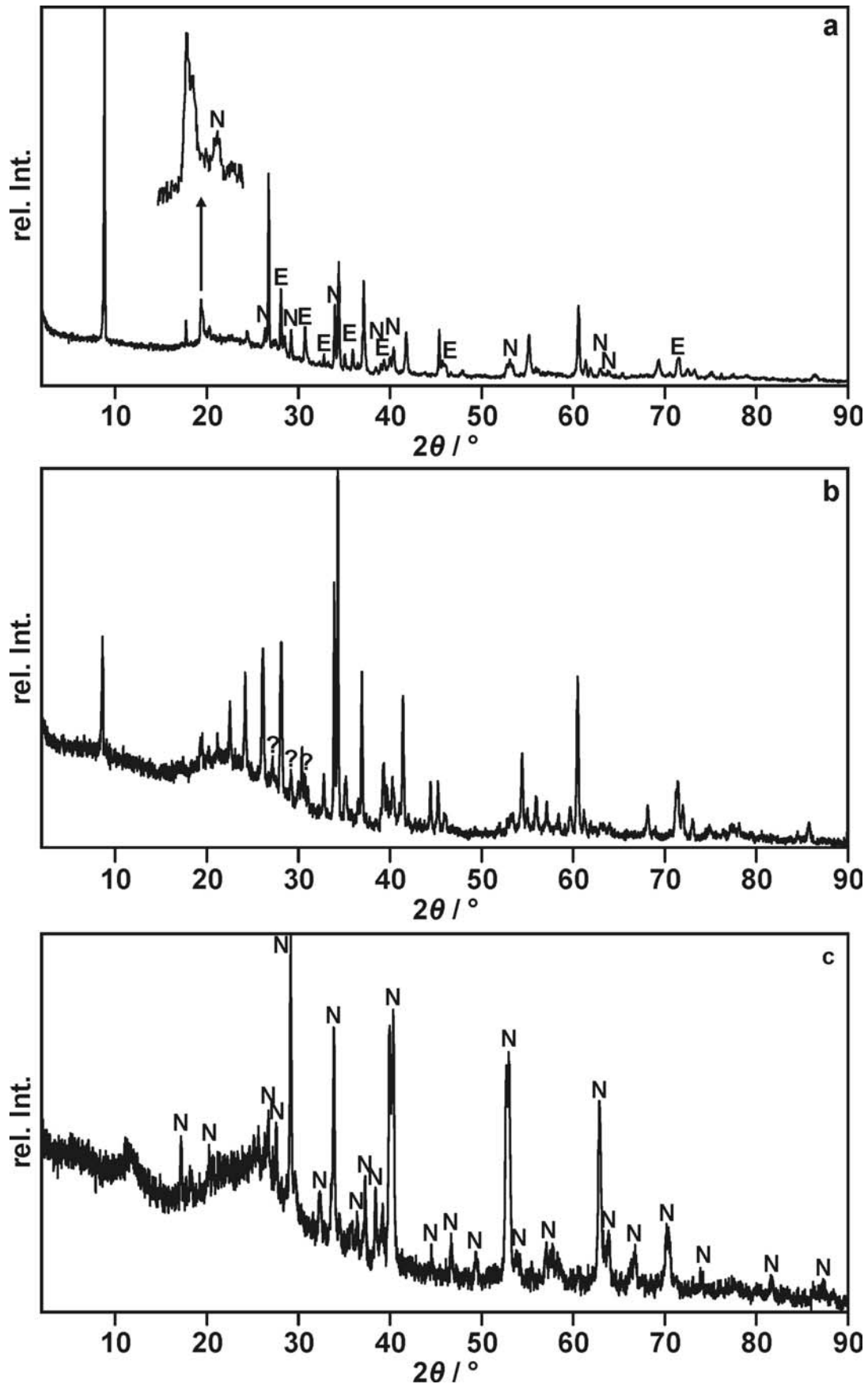


Abb. 22: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus den Alkali-Saponit-Synthesen: $M_{0,5}[Mg_3][Si_{3,5}Al_{0,5}]O_{10}F_2$, $M = K^+$ (a), Rb^+ (b) und der „glasartigen“ Bereiche im Rb-Saponit (c). N = Norbergit, $Mg_3SiO_4F_2$, E = Proto-Enstatit, $MgSiO_3$ und ? = unbekannte Fremdphase. MR: (a) und (b), FT: (c).

4.6.2. Erdalkali-Saponite: $M_{0,25}[Mg_3][Si_{3,5}Al_{0,5}]O_{10}F_2$, $M = Sr^{2+}, Ba^{2+}$

Die Produkte der Erdalkali-Saponit-Synthesen wurden als farblose, optisch mikrokristalline Feststoffe von recht harter Konsistenz erhalten. Wie die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen (Abb. 23a und b), enthalten beide Syntheseprodukte deutliche Mengen an Norbergit als Fremdphase. Bei Beaufschlagung mit Wasser quillt ein Teil des Produkts der Sr-Saponit-Synthese zu einem Zweischichthydrat mit einem typischen Schichtabstand von 15,3 Å, was gut an dem intensiven 001 -Reflex in Abb. 23c zu erkennen ist. In diesem Syntheseansatz muss also neben dem Norbergit noch eine quellfähige Schichtsilicatphase vorhanden gewesen sein. Über die Zusammensetzung kann hier aber aufgrund der Mehrphasigkeit des erhaltenen Produkts nur spekuliert werden. Sie entspricht aber definitiv nicht der gewünschten Eduktstöchiometrie. Erstaunlicherweise wird dagegen beim Produkt aus der Ba-Saponit-Synthese keine spontane Quellung beobachtet, obwohl die Hydratationsenthalpie des Ba^{2+} mit -1290 kJ/mol ähnlich negativ ist wie die des Sr^{2+} mit -1430 kJ/mol [58]. Es hat sich also entweder überhaupt keine Schichtsilicatphase gebildet oder die eigentlich quellfähige Schichtsilicatphase ist vom Norbergit umschlossen oder in diesem fein verteilt und deshalb nicht reaktionsfähig. Beim Schichtsilicat aus der Sr-Saponit-Synthese liegt sowohl Translations- als auch Rotationsfehlordnung vor, worauf die „Banden“ bei $20^\circ 2\theta$ und $35^\circ 2\theta$ hinweisen. Zur besseren Veranschaulichung sind in Abb. 23b Ausschnittsvergrößerungen eingefügt. Ob die Schichtsilicatphase turbostratisch fehlgeordnet oder zumindest noch halbgeordnet ist, kann aufgrund der schwachen Beugungsreflexe jedoch nicht genau angegeben werden. Die planaren Defekte sind bei einer Schichtsilicatphase mit Sr^{2+} im Zwischenschichtraum und einer smectitischen Schichtladung nicht weiter verwunderlich, da auch ein von Stoll [10] synthetisierter Na-Saponit mit $x = 0,5$ von Fehlordnung betroffen war und nach Shannon et al. Sr^{2+} (1,44 Å (12)) und Na^+ (1,32 Å (9)) ähnliche Ionenradien aufweisen. Wie schon zuvor wurde auch bei diesen Verbindungen wegen der Mehrphasigkeit auf weitere Untersuchungen verzichtet.

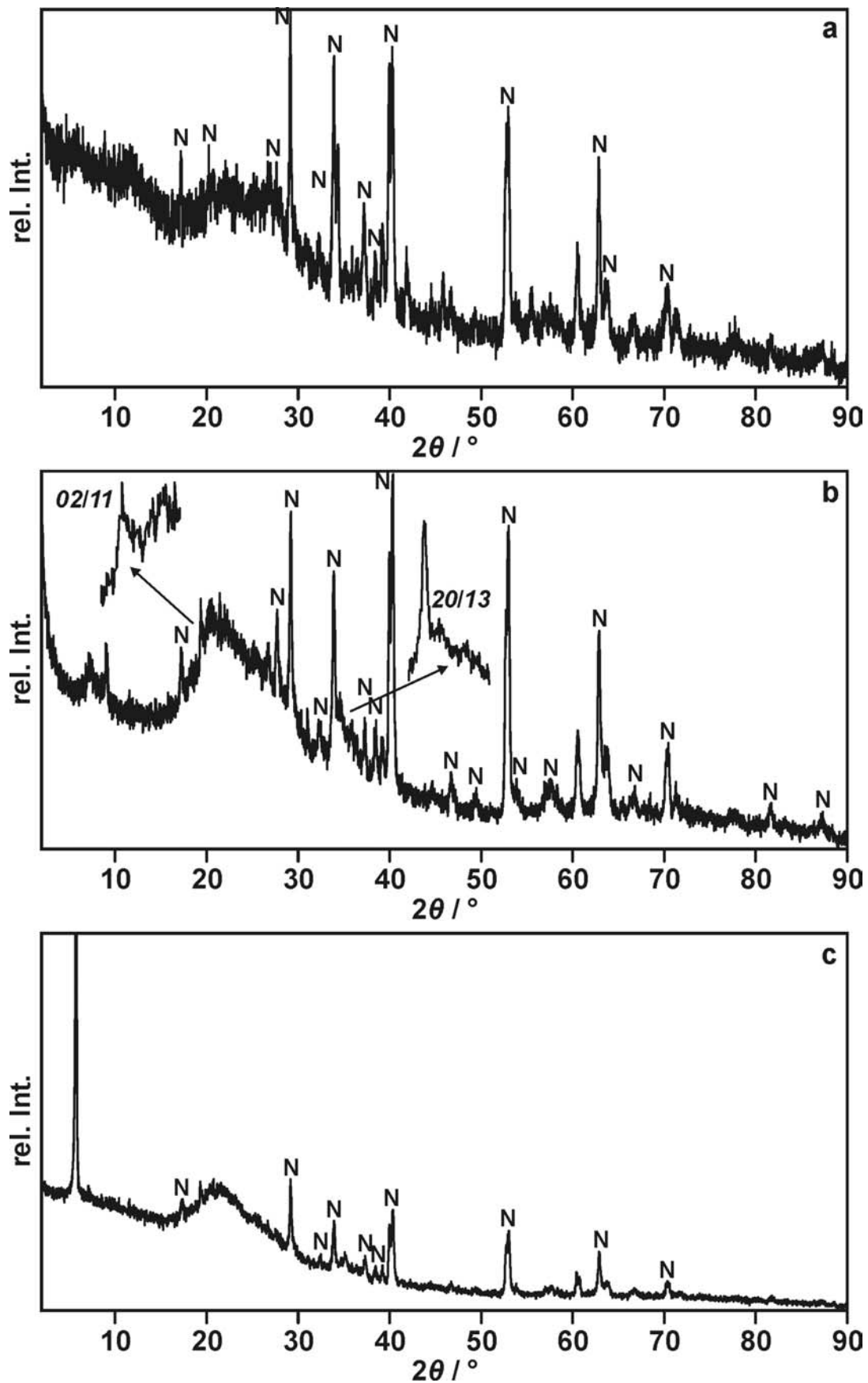


Abb. 23: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus den Erdalkali-Saponit-Synthesen: $M_{0,25}[Mg_3][Si_{3,5}Al_{0,5}]O_{10}F_2$, $M = Ba^{2+}$ (a), Sr^{2+} (b) und nach Quellung in Wasser (c). N = Norbergit $Mg_3SiO_4F_2$. MR: (b und c), FT: (a).

4.7. Trioktaedrische 2:1 Schichtsilicate mit gleichzeitiger tetraedrischer und oktaedrischer Substitution

4.7.1. Alkali-Vermiculite: $M^+_{0,5}[Mg_{2,5}Al_{0,5}][Si_3Al]O_{10}F_2$, $M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$

Die Alkali-Vermiculite wurden als gut kristallisierte, phasenreine Verbindungen erhalten. Im Unterschied zu den Alkali-Hectoriten setzen sich die auskristallisierten Schmelzen der Alkali-Vermiculite nicht aus sternförmig kristallisierten Inseln zusammen, sondern waren von einheitlich homogener Art. Das Ergebnis des Cs-Vermiculits ist aber nur unter Vorbehalt gültig, weil im letzten Syntheseschritt (siehe 9.1.2, Abb. 60g) ein dünner Riss in der Tiegelwand offenbar wurde, durch den während der Synthese ein Teil der Schmelze auslief. Der Riss war durch das Einspannen zur Nachbearbeitung des Tiegeldeckels (Entfernen von Graten und abstehenden Spitzen auf der Drehbank) entstanden. Wie nicht anders zu erwarten traten aus der ausgelaufenen Schmelze sofort flüchtige Fluoride als weißer Nebel aus. Durch Abbrechen der Reaktion konnte zumindest ein Großteil der Probe im Tiegel noch gerettet werden. Die für eine optimale Dispergierung der Probe notwendige Synthesetemperatur wurde aber nicht erreicht, weshalb die Homogenität des Cs-Vermiculits damit nicht vorbehaltlos gewährleistet ist. Daneben könnte durch Verlust von Probenmaterial auch die Zusammensetzung von der Eduktstöchiometrie abweichen. Für die Pulverdiffraktometrie wurde das Probenmaterial aus den gut kristallisierten Bereichen im Innern der erstarrten Schmelze entnommen.

Während K- und Rb-Vermiculit farblos sind, weist der Cs-Vermiculit, wie schon der Cs-Hectorit, eine leicht grünliche bis goldene Farbe auf. Die synthetisierten Alkali-Vermiculite können im Mörser ohne Probleme zu Pulver gemahlen werden. Unter dem Mikroskop betrachtet sind die Kristalle relativ klein und in hohem Maße miteinander verwachsen, weshalb bei keinem der synthetisierten Alkali-Vermiculite isolierte Einkristalle gefunden werden konnten. Bei Weissenbergaufnahmen wurden aber keine Diffusitäten beobachtet, was auf fehlordnungsfreie Proben schließen lässt. Auch die Pulverdiffraktogramme der Alkali-Vermiculite zeigen keinerlei Anzeichen für Fehlordnung (Abb. 24a, b und c). Aus ihnen wurde jeweils eine monokline Einheitszelle in der Raumgruppe $C 2/m$ bestimmt und verfeinert, die in Tab. 8 aufgeführt sind. Jeder der 3D geordneten Alkali-Vermiculite stünde damit als Ausgangsmaterial für 3D geordnete Einlagerungsverbindungen zur Verfügung.

Tab. 8: Verfeinerte Gitterkonstanten für die Alkali-Vermiculite:

| | $a / \text{Å}$ | $b / \text{Å}$ | $c / \text{Å}$ | $\beta / ^\circ$ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| K-Vermiculit | 5,310(1) | 9,196(2) | 10,143(2) | 100,12(2) |
| Rb- Vermiculit | 5,333(1) | 9,215(2) | 10,322(3) | 99,96(2) |
| Cs- Vermiculit | 5,332(1) | 9,238(3) | 10,726(2) | 99,59(1) |

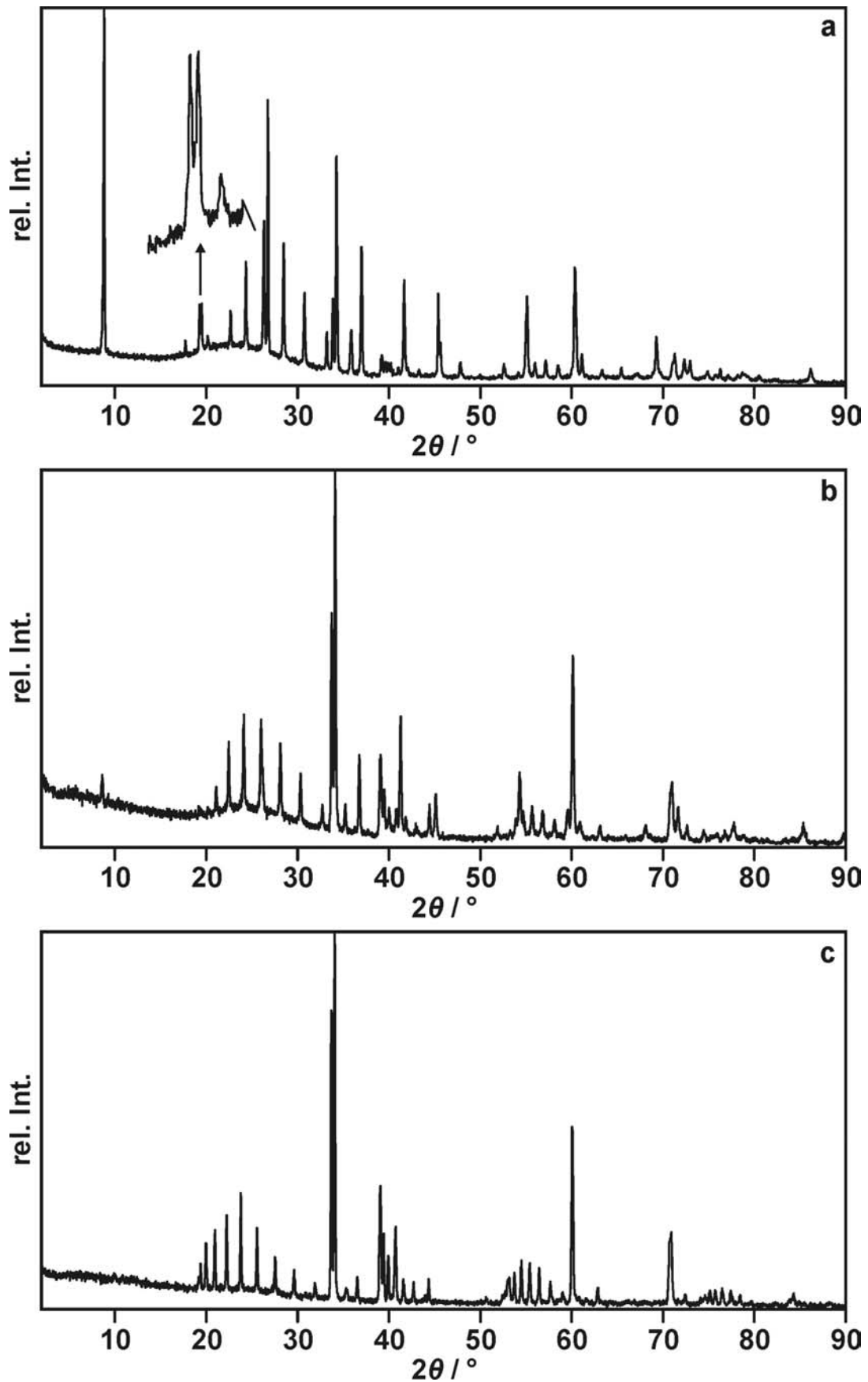


Abb. 24: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus den Alkali-Vermiculit-Synthesen: $M_{0,5}[Mg_{2,5}Al_{0,5}][Si_3Al]O_{10}F_2$, $M = K^+$ (a), Rb^+ (b), Cs^+ (c). MR: (a), FT: (b, c).

4.7.2. Erdalkali-Vermiculite: $M_{0,25}[Mg_{2,5}Al_{0,5}][Si_3Al]O_{10}F_2$, $M = Sr^{2+}, Ba^{2+}$

Aus der Hochtemperatursynthese der Erdalkali-Vermiculite wurden zwei farblose, optisch homogene kristalline Schmelzen erhalten. Beim Mahlen der Syntheseprodukte im Mörser zeigte sich, dass der Sr-Vermiculit eine merklich geringere Härte als der Ba-Vermiculit besitzt. In den Pulverdiffraktogrammen (Abb. 25) konnten keine Fremdphasen identifiziert werden, weshalb man indirekt davon ausgehen können sollte, dass Schichtsilicatphasen mit der gewünschten Eduktstöchiometrie entstanden sind. Aus den wenigen erkennbaren Beugungsreflexen konnte aber bei keinem Produkt aus den beiden Hochtemperatursynthesen eine Einheitszelle bestimmt werden. Werden die Syntheseprodukte an der Luft stehen gelassen, so quillt das Produkt der Sr-Vermiculit-Synthese von einem anfänglichen Schichtabstand von 9,7 Å (Abb. 25a) ausschließlich zu einem Monoschichthydrat mit einem typischen Schichtabstand von ca. 12,5 Å, was im Pulverdiffraktogramm (Abb. 25b) am nach links verschobenen 001 -Reflex gut zu erkennen ist. Der anfängliche Schichtabstand von 9,7 Å ist vergleichbar mit Schichtabständen im Talk, und nicht gequollenen Na-Smectiten, bei denen die basalen Sauerstoffatome benachbarter Silicatschichten zueinander Kontakt haben. Weil Sr^{2+} einen ähnlichen Ionenradius wie Na^+ besitzt [57], und daher zu klein ist, um die hexagonalen Kavitäten auf beiden Seiten des Zwischenschichttraums „auszufüllen“, wird beim „Sr-Vermiculit“ auch turbostratische Fehlordnung gefunden, was durch die hk -Bande bei ca. $20^\circ 2\theta$ und den nur wenig strukturierten Bereich bei ca. $35^\circ 2\theta$ bestätigt wird. Beim „Ba-Vermiculit“ hingegen kann eine Rotationsfehlordnung wegen der scharfen Beugungsreflexe bei ca. $35^\circ 2\theta$ ausgeschlossen werden. Über eine Translationsfehlordnung wird hier aufgrund des gerade erkennbaren Reflexes bei ca. $20^\circ 2\theta$ keine Aussage gemacht.

Bei Beaufschlagung des „Sr-Vermiculits“ mit Wasser bildet sich neben einem Einschicht- auch ein Zweischichthydrat mit einem typischen Schichtabstand von ca. 15,2 Å. Im Gegensatz dazu quillt der Ba-Vermiculit weder an Luft noch nach Suspension in Wasser. Der Untergrund zwischen Einschicht- und Zweischichthydrat ist deutlich erhöht (Abb. 25c), was auf eine statistische Wechsellagerung hindeutet. Die scharfen Beugungsreflexe des Einschicht- bzw. Zweischichthydrates rühren jeweils von großen Domänen her, in denen nur einer der beiden hydratisierten Zustände vorliegt. Das Quellverhalten des „Sr-Vermiculits“ an Luft (es liegt ausschließlich ein Einschichthydrat vor) und bei Beaufschlagung mit Wasser (Auftreten einer statistischen Wechsellagerung aus Einschicht- bzw. Zweischichthydrat) lassen auf eine recht homogene Verteilung der Schichtladung in der Schichtsilicatphase schließen. Der d -Wert des 001 -Reflexes des „Ba-Vermiculits“ ist mit 9,9 Å sehr ähnlich zum d -

Wert des 001 -Reflexes des analog substituierten K-Vermiculits mit $10,0 \text{ \AA}$, was aufgrund nahezu identischer Ionenradien von Ba^{2+} und K^+ [57] nicht unerwartet ist. Warum es aber trotz der recht hohen Hydratationsenthalpie von Ba^{2+} selbst bei Suspendierung in Wasser zu keiner Quellung mit einer Aufweitung des Schichtabstandes kommt, ist unklar.

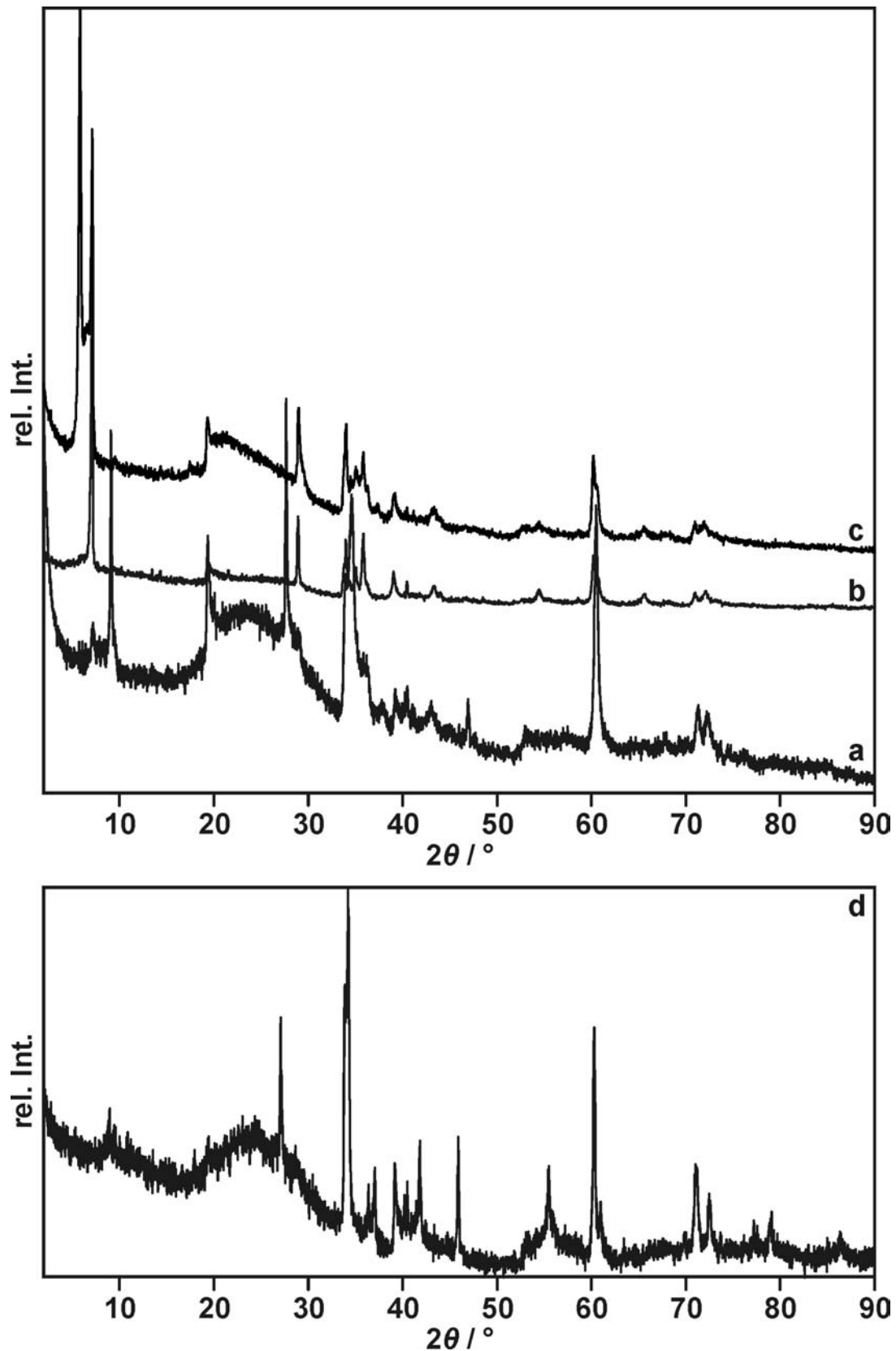


Abb. 25: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus den Erdalkali-Vermiculit-Synthesen: $M_{0,25}[Mg_{2,5}Al_{0,5}][Si_3Al]O_{10}F_2$, $M = Sr^{2+}$ (a), nach Quellung an Luft (b) und nach Beaufschlagung mit Wasser (c), Ba^{2+} (d). Alle Messungen im MR.

4.8. Trioktaedrische 2:1 Schichtsilicate unterschiedlicher Substitution mit zwei verschiedenen Zwischenschichtkationen

Durch die Hochtemperatursynthese eröffnete sich auch die Möglichkeit, verschieden substituierte 2:1 Schichtsilicate mit zwei unterschiedlichen Zwischenschichtkationen herzustellen. Es sollte im Ansatz untersucht werden, ob sich unterschiedliche Eigenschaften der Zwischenschichtkationen miteinander kombinieren lassen. Dazu wurden zunächst drei unterschiedlich substituierte Schichtsilicate mit gemischtionischen Zwischenschichtkationen hergestellt. Gelingt es auf diese Weise ein Schichtsilicat zu synthetisieren, bei dem ein Zwischenschichtkation die 3D-Ausordnung der Silicatschichten zueinander bewirkt, während das andere Zwischenschichtkation die für eine spontane Quellung notwendige hohe Hydratationsenthalpie beisteuert, dann würde dies eine Fülle von Kationenaustauschreaktionen ermöglichen und wegen der 3D Ordnung der Ausgangsverbindung bei geeignetem Zwischenschichtkation auch den Weg zu 3D geordneten Interkalationsverbindungen eröffnen.

4.8.1. K/Sr-Hectorit, $\text{K}_{0,25}\text{Sr}_{0,125}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}][\text{Si}_4]\text{O}_{10}\text{F}_2$

Der aus der Hochtemperatursynthese gewonnene Schmelzkuchen war farblos und bestand aus sternförmig verwachsenem, kristallinem Material. Im Pulverdiffraktogramm (Abb. 26) des Syntheseprodukts wurde neben einer Schichtsilicatphase auch Proto-Amphibol (= A) und Strontiumfluorid (= S) gefunden, weshalb die Zusammensetzung der Schichtsilicatphase nicht mit der geforderten Eduktstöchiometrie übereinstimmt. Für die Schichtsilicatphase konnte

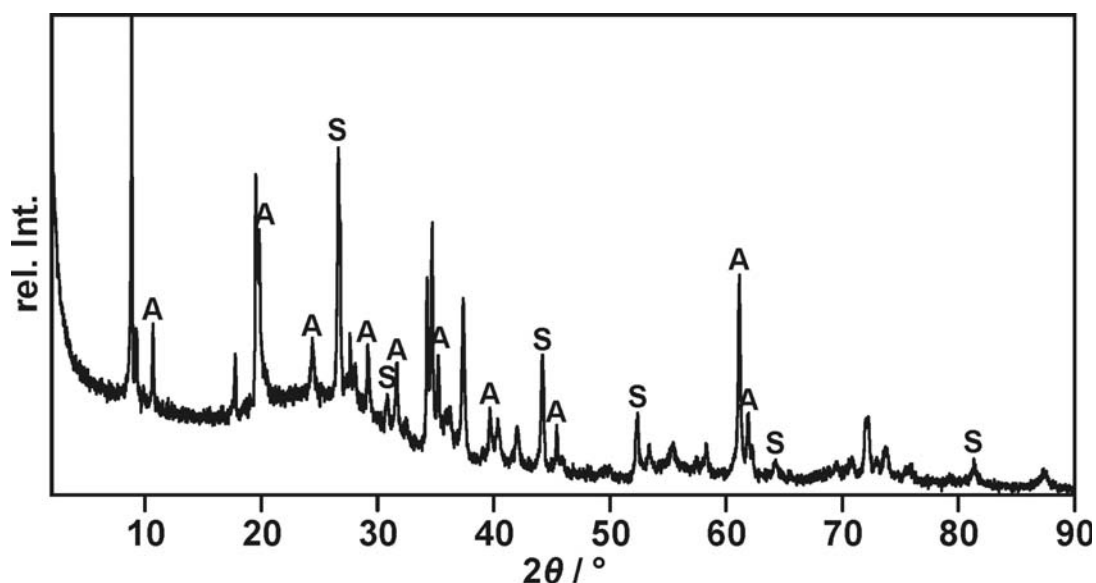


Abb. 26: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts aus der K/Sr-Hectorit-Synthese. A = Proto-Amphibol, $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$; S = SrF_2 . Messung im MR.

wegen zu weniger eindeutig zuordenbaren Reflexen, keine Einheitszelle bestimmt werden. Wird aber das Pulverdiffraktogramm des K-Hectorits aus 4.5.1 und des Syntheseprodukts direkt miteinander verglichen, dann wird schnell klar, dass im „K/Sr-Hectorit“ nicht nur alle Reflexe des K-Hectorits enthalten sind, sondern auch deren Lagen auf der 2θ -Skala exakt übereinstimmen. Deshalb sollte die gebildete Schichtsilicatphase ähnliche Zellkonstanten wie der K-Hectorit besitzen. Des Weiteren findet sich auch die schon beim K-Hectorit beobachtete $\pm b/3$ Translationsfehlordnung wieder, was anhand der Form des Reflexes bei ca. $20^\circ 2\theta$ gut zu erkennen ist. Auch ein geringes Maß an Rotationsfehlordnung kann, wie beim K-Hectorit, aufgrund der nicht völlig strukturierten $20/13$ -Bande bei ca. $35^\circ 2\theta$ nicht ausgeschlossen werden. Das Syntheseprodukt ist an Luft nicht spontan mit Wasser quellfähig und auch Kochen in Wasser führte zu keiner spontanen Quellung, was darauf hindeutet, dass bei dieser Synthese letztlich ein K-Hectorit neben den Fremdphasen entstanden ist. Weil im Pulverdiffraktogramm deutlich Strontiumfluorid als Fremdphase auftrat, wäre es daher nicht überraschend, wenn kaum oder gar kein Sr^{2+} als Zwischenschichtkation in der Schichtsilicatphase vorliegen würde. Ein gleichzeitiger Einbau von K^+ und Sr^{2+} ist also offensichtlich nicht möglich.

4.8.2. K/Sr-Saponit, $\text{K}_{0,25}\text{Sr}_{0,125}[\text{Mg}_3][\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}]\text{O}_{10}\text{F}_2$

Auch bei dieser Eduktstöchiometrie wurde nach der Synthese ein farbloses Material erhalten, das optisch vergleichbar zum Produkt aus der Synthese des K-Saponits war. Diese Ähnlichkeit findet sich auch röntgenographisch wieder. Werden die neben den Fremdphasen Norbergit und Proto-Enstatit noch vorhandenen Beugungsreflexe mit den Reflexen des ebenfalls nicht ganz phasenreinen „K-Saponits“ verglichen, so zeigt sich eine deutliche Übereinstimmung. Es liegt also noch eine Schichtsilicatphase vor, die ähnliche planare Defekte enthält wie das Schichtsilicat aus der K-Saponit-Synthese. Da keine Sr^{2+} -haltige Fremdphase gefunden wurde, könnte man vermuten, dass das Sr^{2+} wie gewünscht als Zwischenschichtkation vorliegt. Einen Beleg gibt es aber dafür nicht. Die vorhandene Schichtsilicatphase quillt weder an Luft noch nach Suspendierung in Wasser. Offenbar übt das K^+ den dominierenden Einfluss auf die intrakristalline Reaktivität aus. Wegen der Mehrphasigkeit des Syntheseprodukts wurde aber auf weitergehende Untersuchungen verzichtet.

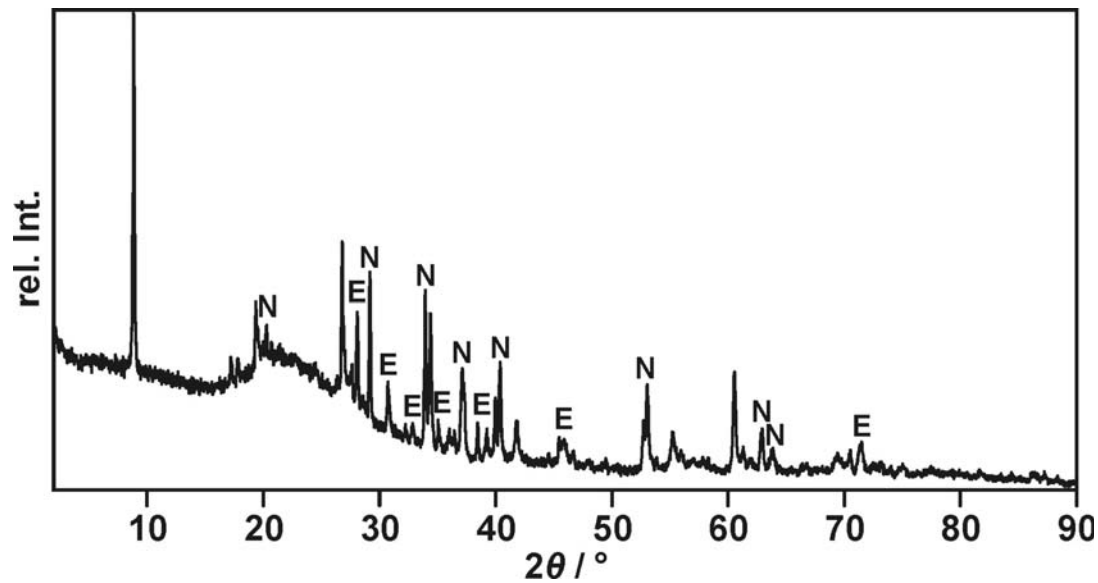


Abb. 27: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts aus der K/Sr-Saponit-Synthese. N = Norbergit, E = Proto-Enstatit. Messung im MR.

4.8.3. Na/K-Vermiculit, $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{0,25}[\text{Mg}_{2,5}\text{Al}_{0,5}][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}\text{F}_2$

Schließlich wurde noch ein Vermiculit mit einer 1:1 Mischung aus Na^+ und K^+ und einer Schichtladung von $x = 0,5$ synthetisiert. Anders als bei den übrigen Proben wurde der weißglühende Molybdäntiegel durch Ausschleichen in ein Ölbad innerhalb kurzer Zeit auf Raumtemperatur abgekühlt. Verständlicherweise wurde deshalb nach Öffnen des Tiegels eine große Menge an Glas erhalten. Da aber beim Abkühlen die Schmelze an einer Seite des Tiegels zusammengelaufen war und dort relativ langsam abkühlte, wurde auch kristallines Material erhalten, welches optisch vergleichbar zum K-Vermiculit war. Fremdphasen konnten im Pulverdiffraktogramm nicht gefunden werden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass sich eine Schichtsilicatphase gebildet hat. Die gemessenen Reflexe reichen aber nicht aus, um eine Einheitszelle sicher zu bestimmen. Im Vergleich zum K-Vermiculit werden deutlich weniger Reflexe beobachtet und diese besitzen, mit Ausnahme der $00l$ -Reflexe, eine recht große Halbwertsbreite, was auf eine geringe Ausdehnung der Kristalle senkrecht zur Stapelachse hindeutet. Außerdem weist die breite, asymmetrische Form des Beugungsreflexes bei $20^\circ 2\theta$ auf ein gewisses Maß an Translationsfehlordnung hin, wie sie auch Stoll für einen Na-Vermiculit beobachtet hat [10]. Die „20/13-Bande“ im Bereich von ca. $33^\circ 2\theta$ besitzt ebenfalls keine ausgeprägte Struktur, was auf Rotationsfehlordnung hinweist. Eine Besonderheit weist „der“ bzw. die intensiven $00l$ -Reflexe auf, die zur besseren Veranschaulichung in Abb. 28 vergrößert dargestellt sind. Die d -Werte der beiden Reflexe betragen $10,0$ und $9,6 \text{ \AA}$. Diese stimmen mit den d -Werten für die Vermiculite mit nur K^+ (siehe weiter oben bei den Alkali-Vermiculiten) bzw. Na^+ [10] als Zwischenschichtkation überein. Es gibt also anscheinend

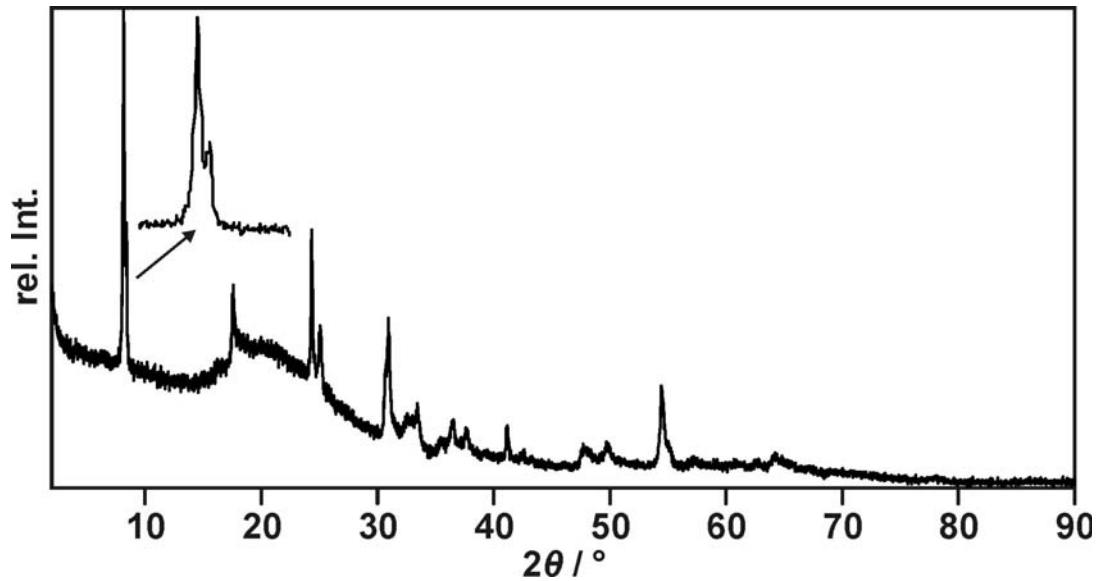


Abb. 28: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts aus der Na/K-Vermiculit-Synthese. Messung im MR.

Domänen, in denen jeweils nur eines der beiden Zwischenschichtkationen vorliegt. Das schließt aber eine teilweise Mischung der unterschiedlichen Zwischenschichtkationen nicht aus. Der Schichtabstand wäre dann vom größeren Kation, in diesem Fall also des K^+ , bestimmt. Obwohl anscheinend auch Domänen vorliegen, in denen nur Na^+ als Zwischenschichtkation vorliegt, wird aber weder an Luft noch in Wasser eine spontane Quellung beobachtet. Wahrscheinlich ist die im Ölbad abgeschreckte, kristalline Schichtsilicatphase derart stark verwachsen, dass sie letztlich nicht mehr quellfähig ist.

4.9. Diskussion der Ergebnisse

4.9.1. Abnahme der Fehlordnung mit steigender Größe des Zwischenschichtkations

Zur besseren Veranschaulichung wird hier auch der von Stoll synthetisierte ladungshomogene, aber turbostratisch fehlgeordnete Na-Hectorit und Na-Vermiculit mit in die Diskussion einbezogen. Betrachtet man sich das Maß der Fehlordnung in der Reihe der Alkali-Hectorite und Alkali-Vermiculite (Abb. 29) vom Na⁺ zum Cs⁺ hin, dann zeigt sich, dass die Fehlordnung mit zunehmender Größe des Zwischenschichtkations abnimmt und schließlich ganz verschwindet. Sowohl die Schichtsilicatphasen aus den Alkali- als auch den Erdalkali-Saponit-Synthesen werden hier ausgeklammert, da sie nicht phasenrein erhalten wurden und die Zusammensetzung damit nicht der gewünschten Eduktstöchiometrie entspricht. Während der Na-Hectorit von Stoll zwar stark, aber nicht völlig turbostratisch fehlgeordnet ist ($\Delta b = \pm 0,145$ Translationen und $n60^\circ$ -Rotationen), wird im Pulverdiffraktogramm des K-Hectorits nur mehr eine starke Translationsfehlordnung um $\Delta b = \pm 0,333$ beobachtet, die beim Rb- und Cs-Hectorit vollständig verschwunden zu sein scheint (Abb. 29, Serie A). Beim Rb-Hectorit ist jedoch noch ein geringer Rest an Fehlordnung vorhanden, worauf die auftretenden Diffusitäten bei Untersuchungen an einzelnen Kristallen mit Filmmethoden (Weissenberg Aufnahmen) schließen lassen. Nur beim Cs-Hectorit konnten Einkristalle ohne Diffusitäten gefunden werden. Die Abnahme der Fehlordnung mit steigender Größe des Zwischenschichtkations wird auch durch simulierte Pulverdiffraktogramme, bei denen die 2D planaren Defekte in Art und Zahl mit einbezogen wurden, bestätigt (Abb. 29, Serie B). Dieser Trend setzt sich auch in der Reihe der Alkali-Vermiculite und im Prinzip auch bei den Alkali-Saponiten fort. Während der Na-Vermiculit von Stoll noch stark fehlgeordnet ist, zeigt der K-Vermiculit bereits ein völlig strukturiertes, fehlordnungsfreies Beugungsbild, und dem Trend folgend erst recht der Rb- und Cs-Vermiculit (Abb. 29, Serie C). Aufgrund der starken Verwachsungen in den Rohprodukten war es aber bisher nicht möglich, von den 3D geordneten Alkali-Vermiculiten Einkristalle zu finden.

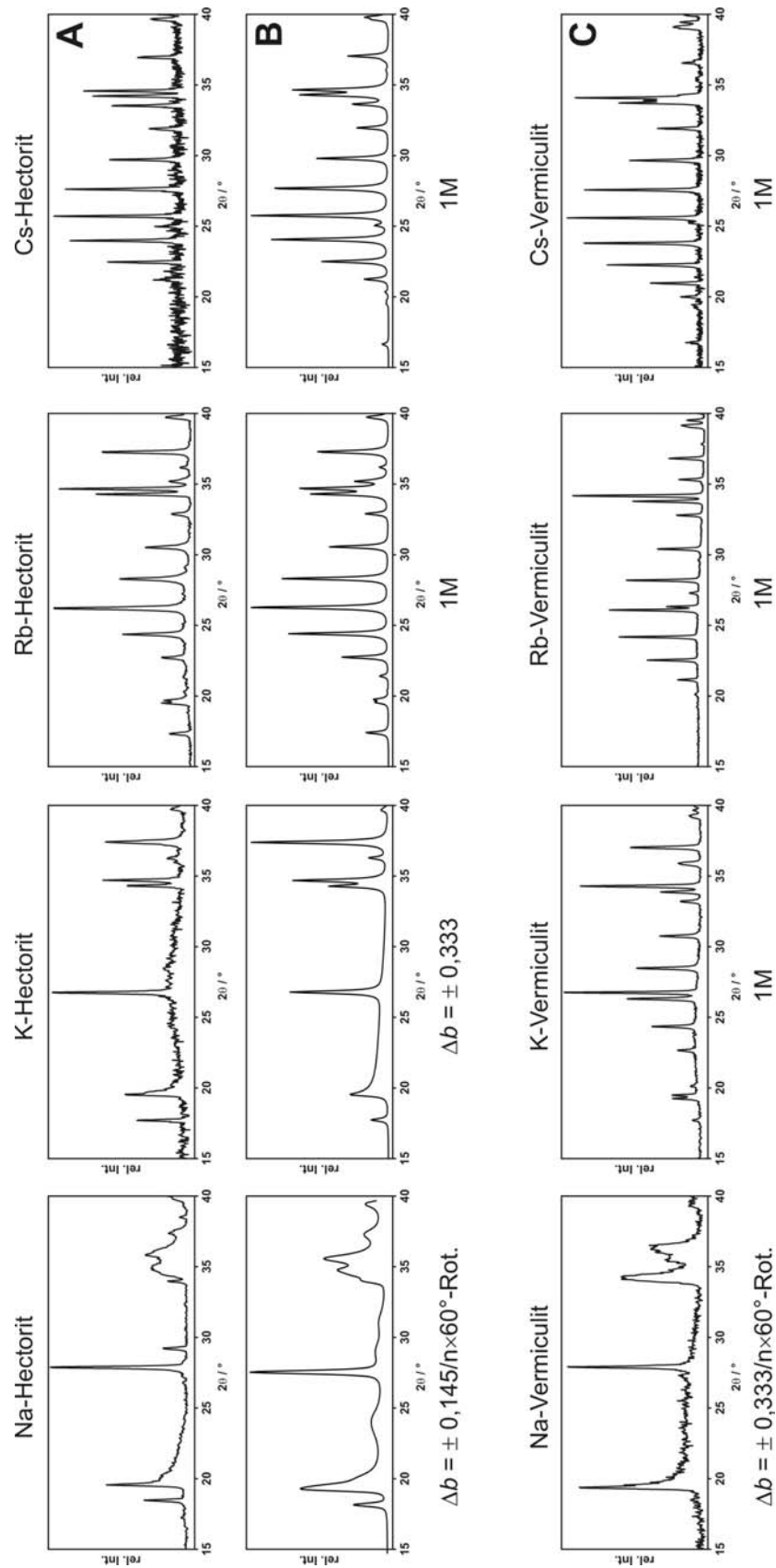


Abb. 29: Abhängigkeit der Fehlordnung von der Art des Zwischenschichtkations und von der Art der Substitution im Schichtsilicat in der Reihe der Alkali-Hectorite (Serie A) und der Alkali-Vermiculite (Serie C). Simulierte Alkali-Hectorite (Serie B).

Durch Kenntnis dieser Abhängigkeit der Fehlordnung von der Größe des Zwischenschichtkations ist auf dem Weg zu 3D geordneten Einlagerungsverbindungen ein wichtiger Schritt getan. Denn auch bei einer smectitischen Schichtladung von $x = 0,5$ ist es also möglich, mit einem geeigneten Zwischenschichtkation fehlordnungsfreie 2:1 Schichtsilicate zu synthetisieren. Jedoch darf bei der Auswahl des Zwischenschichtkations die isomorphe Substitution des Schichtsilicates nicht außer Acht gelassen werden. Mit den richtigen Zwischenschichtkationen können vermutlich auch bei einer Schichtladung von $x < 0,5$ noch einphasige, 3D geordnete Smectite hergestellt werden.

4.9.2. Auswirkung des Substitutionsortes auf die planare Fehlordnung

Beim Vergleich der Alkali-Hectorite mit den Alkali-Saponiten und Alkali-Vermiculiten fällt der frühe Übergang zu einer 3D Ordnung bei noch relativ geringer Größe des Zwischenschichtkations ins Auge (Abb. 29; Serie A und C). Während der K-Hectorit noch fehlgeordnet ist, weisen der „K-Saponit“ und -Vermiculit dem Pulverdiffraktogramm nach keine Fehlordnung mehr auf. Die Stapelfehlordnung verschwindet also, wenn der Ursprung der negativen Schichtladung in die Tetraederschicht verschoben wird. Offensichtlich sind für das Maß an Stapelfehlordnung, neben der Größe des Zwischenschichtkations, auch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen Silicatschichten und den positiv geladenen Zwischenschichtkationen von großer Bedeutung. Beim „K-Saponit“ und -Vermiculit wird keine Stapelfehlordnung mehr gefunden, weil die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen K^+ und den tetraedrisch substituierten Silicatschichten, bei denen die isomorphe Substitution viel stärker auf den Zwischenschichtraum wirkt als bei den oktaedrisch substituierten, bereits ausreichend groß sind, um eine Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Silicatschichten zu bewirken. Bei oktaedrischer Substitution ist die negative Ladung unterhalb einer hexagonalen Kavität des Kagomé-Netzwerks lokalisiert und damit durch die basalen Sauerstoffatome der darüber liegenden Tetraederschicht bis zu einem gewissen Grad abgeschirmt. Aus diesem Grund werden bei rein oktaedrischer Substitution die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Silicatschicht und Zwischenschichtkation für Kationen, die von der Größe her nicht in die hexagonalen Kavitäten passen, immer merklich schwächer sein als bei tetraedrischer Substitution. Bei den Hectoriten mit oktaedrischer Substitution ist nur das Cs^+ aufgrund seiner Größe in der Lage eine Phasenbeziehung zwischen den Silicatschichten herbeizuführen. Wie der von Stoll synthetisierte, nur halbgeordnete Na-Saponit und -Vermiculit zeigt, sind aber starke elektrostatische Wechselwirkungen allein nicht ausreichend, um planare Defekte zu vermeiden. Wie bereits unter Punkt 4.9.1 beschrieben, ist auch die Größe

des Zwischenschichtkations von entscheidender Bedeutung. Es wird nur dann ein fehlordnungs-freies Schichtsilicat erhalten, wenn einerseits die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Silicatschicht und Zwischenschichtkation ausreichend groß sind und andererseits das Zwischenschichtkation eine ausreichende Größe besitzt, um gleichzeitig zu allen 12 basalen Sauerstoffatome zweier im Zwischenschichttraum gegenüberliegenden hexagonalen Kavitäten zu „koordinieren“.

4.9.3. Einfluss der Zahl der Zwischenschichtkationen auf die Fehlordnung

Die dritte wichtige Größe, die einen starken Einfluss auf die Fehlordnung ausübt, ist die Zahl der Zwischenschichtkationen und damit verbunden die Schichtladung. So fand Stoll im Reaktionsprodukt der Synthese eines Na-Hectorits mit einer Schichtladung von $x = 0,33$ mehr Proto-Amphibol als Fremdphase als im Reaktionsprodukt der Synthese eines vergleichbaren Hectorits mit einer Schichtladung von $x = 0,5$. Noch viel besser lässt sich die Auswirkung der Zahl der Zwischenschichtkationen am Beispiel des K- und Ba-Hectorits zu verfolgen. Bei einer Schichtladung von $x = 0,5$ zeigt der K-Hectorit eine klare $\pm b/3$ Translationsfehlordnung, die aber bei Erhöhung der Schichtladung auf $x = 1,0$, und damit einer Erhöhung der Zahl der Kationen im Zwischenschichttraum, vollständig verschwindet, wie der Fluorotainiolith $K[Mg_2Li][Si_4]O_{10}F_2$ beweist [13]. Beim „Ba-Hectorit“ aus dieser Arbeit wird dagegen noch nicht einmal ein einphasiges Schichtsilicat erhalten, obwohl Ba^{2+} - und K^+ nach Shannon et al. [57] mit $1,60 \text{ \AA}$ den gleichen effektiven Ionenradius besitzen. Vergleichbar zum K-Tainiolith gibt es jedoch einen einkristallinen Ba-Sprödglimmer ($x = 2,0$) mit Vollbesetzung aller hexagonalen Kavitäten [59]. Es ist also eine bestimmte Anzahl an Zwischenschichtkationen notwendig, die von der Größe des Zwischenschichtkations und der isomorphen Substitution abhängt, um ein 3D geordnetes, phasenreines Schichtsilicat zu erhalten. Bei Zwischenschichtkationen mit einer Wertigkeit $> +1$ muss dann die Schichtladung erhöht werden, um die erforderliche Zahl an Zwischenschichtkationen zu erreichen. Eine Erhöhung der Schichtladung ist in der Regel jedoch mit einer Verringerung der intrakristallinen Reaktivität verbunden, was negative Folgen für die Einlagerungschemie haben kann.

4.9.4. Auswirkung von gemischtionischen Zwischenschichtkationen auf den Charakter eines 2:1 Schichtsilicates

Zunächst ist anzumerken, dass die drei Syntheseansätze, bei denen versucht wurde gleichzeitig zwei verschiedene Zwischenschichtkationen in den Zwischenschichttraum einzubauen, natürlich nicht ausreichend sind, um an dieser Stelle eine abschließende Diskussion zu diesem

Aspekt anzuführen. Dazu wäre es notwendig gewesen, zumindest bei einer bestimmten Substitution das Zahlenverhältnis der Zwischenschichtkationen ähnlich einer „Mischkristallreihe“ zu variieren, und die dabei auftretenden Veränderungen am Schichtsilicat zu untersuchen. Es gibt aber allein bei den zur Verfügung stehenden Alkali- und schweren Erdalkalitionen (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ und Sr^{2+} , Ba^{2+}) als Zwischenschichtkationen schon 15 Kombinationsmöglichkeiten für zwei unterschiedliche Zwischenschichtkationen, wobei das Zahlenverhältnis der Zwischenschichtkationen zueinander und die Schichtladung hier noch gar nicht variiert worden wäre. Eine systematische Untersuchung dieses Aspekts hätte den Umfang dieser Arbeit bei weitem überschritten, weshalb nur die drei beschriebenen Synthesen durchgeführt wurden. Außerdem war es nicht das primäre Ziel der Forschungsarbeit, Schichtsilicate mit verschiedenen Zwischenschichtkationen zu erzeugen, sondern 3D-geordnete Einlagerungsverbindungen zu erhalten, um die Struktur des Zwischenschichttraums aufklären zu können. Bereits aus den drei durchgeführten Synthesen zeigt sich aber schon, dass beim K/Sr-Hectorit und -Saponit offensichtlich das K^+ -Ion den dominierenden Einfluss auf den Charakter des Schichtsilicats hat. Die bei diesen beiden Synthesen entstandenen Verbindungen ähneln, wie unter Punkt 4.8.1 und 4.8.2 bereits dargelegt, den vergleichbaren K-Smectiten. Auch die Bildung von Fremdphasen bzw. die Ausprägung der Fehlordnung ist vergleichbar. Das liegt vermutlich an zwei Gründen: Erstens ist das K^+ im Vergleich zum Sr^{2+} aufgrund seiner Größe und Ladung selektiver für den negativ geladenen Zwischenschichttraum [1;60;61]. Zweitens wird sich auch das Zahlenverhältnis der verschiedenen Zwischenschichtkationen auf die Charakteristik des Schichtsilicates auswirken, wobei das häufiger vorkommende Kation den „Ton“ angeben dürfte.

Beim Na/K-Vermiculit mit einer gleichen Anzahl von Na^+ und K^+ , scheint es hingegen zur Segregation zweier verschiedener Schichtsilicatphasen zu kommen, worauf die 001 -Reflexe bei verschiedenen d -Werten hindeuten. Die Segregation tritt vermutlich auf, weil Schichtsilicate mit kleinem Zwischenschichtabstand eine niedrigere Gesamtenergie aufweisen, als Schichtsilicate mit großem Zwischenschichtabstand [62]. Die Besetzung der Zwischenschichtträume mit zwei unterschiedlich großen Kationen wäre nur möglich, wenn alle Zwischenschichtträume den für das größere Kation notwendigen höheren Schichtabstand annehmen würden, was wiederum eine höhere Gesamtenergie des „Systems“ zur Folge hätte. Die Segregation der unterschiedlichen Zwischenschichtabstände in Domänen mit hohem und niedrigem Schichtabstand führt dagegen zu einem Minimum in der Gesamtenergie. Da dieser Befund vermutlich auch auf andere Schichtsilicate mit unterschiedlichen Zwischenschichtka-

tionen, aber gleichem stöchiometrischen Koeffizienten zutrifft, macht es wenig Sinn dieses Konzept noch weiter zu verfolgen.

4.10. Ladungshomogenität und Schichtladung der synthetisierten 2:1 Schichtsilicate in dieser Arbeit

Für Untersuchungen zur Ladungshomogenität und zur Schichtladung sind Schichtsilicate mit gutem intrakristallinen Reaktionsvermögen notwendig, am besten mit hydratisierten Zwischenschichtkationen. Denn nur bei wirklich vollständigem Austausch sind die Ergebnisse einer Schichtladungsbestimmung nach Lagaly [26] und damit die spätere Diskussion auch verlässlich. Bilden sich bei solchen Versuchen auch nur ansatzweise statistische Wechsellagerungen, weil unreaktierte Zwischenschichten verbleiben, dann würde das die Reflexlagen der *00l*-Peaks, wie unter Punkt 3.4 beschrieben, verändern, was mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer Fehlinterpretation der Ergebnisse führen würde.

In dieser Arbeit konnten zwar 2:1 Schichtsilicate hergestellt werden, die spontan mit Wasser quellen, aber diese waren nicht phasenrein und daher zur Überprüfung der Ladungshomogenität nicht zu gebrauchen. Bei den phasenreinen, aber nicht spontan mit Wasser quellfähigen Schichtsilicaten, wurde aufgrund ihrer weitaus geringeren intrakristallinen Reaktivität keine Schichtladungsbestimmung nach Lagaly durchgeführt, denn nur wenn ein vollständiger Kationenaustausch durch die Alkylammoniumionen sichergestellt ist, wäre die Schichtladungsbestimmung überhaupt sinnvoll. Wie sich bei späteren Einlagerungsversuchen herausstellte, sind mit den direkt aus der Synthese erhaltenen 3D-geordneten Schichtsilicaten auch unter extremen Bedingungen durch Kochen unter Rückfluss und Kationenaustauschlösungen mit hohen Konzentrationen keine vollständigen Austauschreaktionen zu erzielen. Als direkte Untersuchungsmethode stand nur eine Elementanalytik durch Aufschluss der Schichtsilicatproben und Vermessung mit ICP-AES zur Verfügung, mit der aber leider nur eine Bulkanalytik möglich ist. Die Ergebnisse der horizontabhängigen ICP-AES Analytik zu den synthetisierten Proben ist im Anhang unter 9.3 aufgeführt. Sie zeigen, dass die Zusammensetzungen in den vier verschiedenen Horizonten einer Probe innerhalb der Fehlergrenzen homogen sind und annähernd den Einwaagen entsprechen. Ob die Schichtladung in den einzelnen Schichten aber tatsächlich auf allen Längenskalen homogen verteilt ist und in allen Kristallen gleich hoch ist, bleibt unbekannt. Bei 3D-geordneten Schichtsilicaten, bei denen eine Einkristallstrukturanalyse gelingt, könnte die Schichtladung zumindest anhand der Besetzungsfaktoren der Substitutionen beurteilt werden. Tritt aber der Effekt wie beim Cs-Hectorit auf, dass es durch die Verfeinerung zu einer Erhöhung des Besetzungsfaktors kommt, dann hilft auch dies für die Be-

stimmung der Schichtladung nicht weiter. Die einzige sinnvolle Methode wäre eine Mikrosondenanalytik (WDX) an Schliffproben gewesen, für die es aber zur Zeit dieser Arbeit noch keinen Zugang gab.

Man kann aber durchaus davon ausgehen, dass die Substitutionen in einem Schichtsilicat homogen verteilt sind und der gewünschten Einwaage entsprechen, wenn sie aus der Hochtemperatursynthese nach Stoll [10] einphasig erhalten wurden. Stoll konnte bei einem Na-Hectorit mit einer nominellen Schichtladung von $x = 0,5$ sowohl anhand des Quellverhaltens als auch des Verhaltens während bzw. nach einer vollständigen Einlagerungsreaktion eine homogene Ladungsverteilung feststellen. Die an diesem spontan quellfähigen Schichtsilicat durchgeführte Schichtladungsbestimmung nach Lagaly mit Alkylammoniumionen verschiedener Kettenlänge ergab eine negative Schichtladung zwischen $x = 0,47$ und $x = 0,53$, was sehr gut mit der angestrebten Zusammensetzung von $0,5$ übereinstimmt. Da die horizontale Hochtemperatursynthese im Hochfrequenzofen von Stoll direkt übernommen und bis auf kleine Optimierungen im Verfahrensablauf nicht mehr verändert wurde, sollte auch bei den in dieser Arbeit synthetisierten phasenreinen Schichtsilicate von einer homogen verteilten, der Einwaage entsprechenden Schichtladung ausgegangen werden können. Ein eindeutiger Beleg für den richtigen Betrag und die homogene Verteilung der Schichtladung ist dies aber nicht.

5. Kationenaustausch bei 3D-geordneten 2:1 Schichtsilicaten

5.1. Einflussgrößen bei einer Kationenaustauschreaktion

Bei einer Kationenaustauschreaktion der Zwischenschichtkationen eines Schichtsilicates handelt es sich immer um eine Gleichgewichtsreaktion, die sowohl von der Thermodynamik als auch der Kinetik abhängt. Ob und wie weit sich dieses Gleichgewicht bei einer Kationenaustauschreaktion auf die Produktseite verschiebt, hängt von den chemischen Potentialen der Kationen im Zwischenschichtraum und in der umgebenden Kationenaustauschlösung ab. Das chemische Potential ist wiederum von Faktoren wie Temperatur, Konzentration des auszutauschenden Kations bzw. des einzutauschenden Kations in der Austauschlösung und der Selektivität der Kationen für den Zwischenschichtraum des Schichtsilicates abhängig. Auch der Einsatz eines Komplexbildungs- oder Fällungsreagenzes für ein Kation in der Austauschlösung wirkt sich auf dessen chemisches Potential aus. Unterscheiden sich die chemischen Potentiale des einzulagernden und des auszutauschenden Kations deutlich voneinander und liegt in der Kationenaustauschlösung nach Einbeziehung aller relevanten Faktoren für das einzulagernde Kation das höhere chemische Potenzial vor, so kann eine Kationenaustauschreaktion in kurzer Zeit gelingen. Voraussetzung dafür ist aber eine schnelle Gleichgewichtseinstellung und eine kinetisch kaum oder nahezu ungehinderte Reaktion. In vielen Fällen ist jedoch die Diffusion der Kationen aus bzw. in den Kristall hinein der limitierende Faktor einer Kationenaustauschreaktion.

Bei Schichtsilicaten mit hydratisierten Zwischenschichtkationen ist in der Regel ein Kationenaustausch gegen organische bzw. anorganische Kationen, welche für die Silicatschichten selektiver sind, in kurzer Zeit und vollständig möglich (bei geeigneter Parameterwahl können einige Stunden bei erhöhter Temperatur ausreichend sein), weil aufgrund des bereits erhöhten Zwischenschichtabstands kaum eine kinetische Hinderung der Austauschreaktion auftritt. Die 3D geordneten, phasenreinen 2:1 Schichtsilicate aus dieser Arbeit besitzen aber unhydratisierte und für die Silicatschichten deutlich selektivere Zwischenschichtkationen, weshalb die intrakristalline Reaktivität erheblich niedriger sein dürfte als bei Schichtsilicaten mit hydratisierten Zwischenschichtkationen. Bei einer Kationenaustauschreaktion mit diesen Verbindungen ergeben sich deswegen gezwungenermaßen auch längere Reaktionszeiten. Außerdem ist wegen der meist langsamen Gleichgewichtseinstellung ein vollständiger Kationenaustausch in annehmbaren Zeiträumen nicht immer möglich. Dieses Problem verschärft sich noch zusätzlich dadurch, dass in den aus der Hochtemperatursynthese erstarrten Schmelzen viele, kleine Kristalle in einem dichten Gefüge, kreuz und quer, miteinander verwachsen sind. Viele Rän-

der, an denen eine Einlagerungsreaktion beginnen könnte, sind damit unter Umständen für eine Interkalation nicht zugänglich. Kommt es während der Einlagerungsreaktion zur Aufweitung des Zwischenschichttraums, werden sich durch die entstehenden Spannungen verwachsene Silicatplättchen teilweise voneinander lösen oder an den Reaktionsfronten abbrechen, so dass wieder freie, unreaktierte Kanten entstehen. Jedoch ist dies vermutlich nicht ausreichend, um im Bulk eine vollständige Einlagerung zu erhalten. Es bleibt also zunächst nur die Möglichkeit, durch Mahlen das Gefüge so weit zu zerkleinern, dass möglichst viele Ränder von Silicatplättchen für einen Austausch der Zwischenschichtkationen frei zugänglich werden. Aber selbst durch intensives Mahlen der Proben ist nicht sichergestellt, dass alle verwachsenen Kristalle wirklich voneinander getrennt sind. Eine vollständige Austauschreaktion ist dann zwar wahrscheinlicher, aber immer noch nicht garantiert. Intensives Mahlen führt aber auch wieder zu Problemen. Je nach Intensität des Mahlens werden die Kristalle dann recht klein (laterale Ausdehnung von $< 100 \mu\text{m}$), was in Kombination mit dem schlechten Streuvermögen der Schichtsilicate gegenüber Röntgenstrahlung dazu führt, dass eine Einkristallstrukturanalyse an Standardlaborgeräten präparativ und vom Zeitaufwand her (Belichtungszeiten von mehreren Stunden pro Image Plate) schnell an ihre Grenzen stößt. Unter Berücksichtigung der letzten beiden Punkte ist es deswegen nicht weiter verwunderlich, dass die bis heute publizierten 3D-geordneten Interkalationsverbindungen aus großen Kristallen von hydratisierten „3D-geordneten“ Vermiculiten mit einer lateralen Ausdehnung von 0,7 bis 1,0 mm hergestellt wurden [55;61;63-70]. Einerseits wurde durch die hydratisierten Zwischenschichten eine schnell verlaufende nahezu vollständige Einlagerungsreaktion gewährleistet, und andererseits besaßen sie aufgrund der lateralen Ausdehnung eine günstige präparative Größe für eine anschließende Einkristallstrukturanalyse.

Weil bei einer Kationenaustauschreaktion eine im Schichtsilicat bereits vorhandene Rotations- bzw. Translationsfehlordnung um beliebige Beträge nicht wieder ausheilen kann [50], beschränkte sich in dieser Arbeit die Auswahl auf die wenigen fehlordnungsfreien, phasenreinen Schichtsilicate des Cs-Hectorit und der Alkali-Vermiculite. Von den Alkali-Vermiculiten wurde wiederum der K-Vermiculit ausgewählt, weil die Selektivität des K^+ für den Zwischenschichttraum niedriger sein sollte als beim Rb^+ und Cs^+ und so „leichter“ auszutauschen sein sollte. Aufgrund der hohen Selektivität von K^+ bzw. Cs^+ für den Zwischenschichttraum des jeweiligen Schichtsilicates wird es nicht möglich sein, jedes beliebige Kation einzulagern. Aus thermodynamischer Sicht werden nur Kationen mit noch höherer Selektivität für den Zwischenschichttraum als K^+ und Cs^+ gut einzulagern sein. Dabei wird aber sicherlich auch die Substitution im Schichtsilicat eine Rolle spielen. Denn wie schon das unterschiedliche

Verschwinden der Fehlordnung bei den Alkali-Hectoriten und -Vermiculiten mit größer werdendem Zwischenschichtkation zeigt (siehe Abb. 29), übt der Ladungsursprung der negativen Schichtladung in den Silicatschichten einen deutlichen Einfluss auf die 3D Ordnung und damit die Wirt-Gast-Wechselwirkungen bzw. die Selektivität aus. Daher wird bei gleichen einzulagernden Kationen auch mit einem unterschiedlichen Reaktionsverhalten gerechnet. Weil über die intrakristalline Reaktivität des Cs-Hectorits und des K-Vermiculits nichts bekannt war, sollte zunächst in qualitativen Einlagerungsversuchen herausgefunden werden, mit welchen Kationen eine Austauschreaktion beim 3D geordneten Cs-Hectorit und K-Vermiculit prinzipiell durchgeführt werden kann. Zugleich würde sich bei diesen Vorversuchen herausstellen ob eine 3D-Ordnung erhalten bleibt und ob eine vollständige Kationenaustauschreaktion möglich ist. Der Verlauf der Kationenaustauschreaktion kann, wenn es während der Reaktion zu einer Änderung des Schichtabstandes kommt, qualitativ leicht anhand des kleiner werdenden 001 -Peaks des als Ausgangsmaterial eingesetzten Schichtsilicates und des neu entstehenden 001 -Peaks der Einlagerungsverbindung verfolgt werden. Anhand der für Stapelfehlordnung sensiblen Bereiche (Lage der $02/11$ - und $20/13$ -Reflexe im Pulverdiffraktogramm) zeigt sich zudem, ob das eingelagerte Zwischenschichtkation in der Lage ist, die dreidimensionale Phasenbeziehung zwischen den Silicatschichten aufrecht zu erhalten oder nicht. Die Vollständigkeit der Austauschreaktion kann durch EDX-Analyse und Berechnung des Variationskoeffizienten überprüft werden.

5.2. Vorversuche zur intrakristallinen Reaktivität von Cs-Hectorit und K-Vermiculit

Auswahl von Zwischenschichtkationen: Da eine Vielzahl von verschiedenen Kationen für eine Austauschreaktion in Frage kam, musste eine sinnvolle Auswahl getroffen werden, um den zeitlichen Aufwand in einem erträglichen Maße zu halten. In der Literatur ist die Einlagerung von Tetramethylammonium (= TMA⁺) [55] und diprotoniertem 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (= 2H-DABCO²⁺) [61] in einen natürlichen, zuvor mit Ca²⁺ interkalierten 3D geordneten Vermiculit beschrieben, ohne dass dabei die Phasenbeziehung zwischen den Silicatschichten verloren ging. Deshalb wurde in Anlehnung an die Literatur zunächst die Einlagerung von TMA⁺ und 1,4-Dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktan (= DDABCO²⁺) in den Cs-Hectorit und K-Vermiculit versucht. Beide Ionen unterscheiden sich in Form und Ladung: TMA⁺-Ion ist tetraedrisch aufgebaut und einfach positiv geladen, während DDABCO²⁺ von „ellipsoider“ Form und zweifach positiv geladen ist. Letztlich handelt es sich beim DDABCO²⁺ um zwei TMA⁺-Moleküle, die jeweils über drei Methylgruppen miteinander verknüpft sind. DDABCO²⁺ wurde verwendet, weil der pH-Wert der Austauschlösung im Gegensatz zum 2H-DABCO²⁺ neutral ist und es dadurch auch bei hohen Temperaturen während der Einlagerung nicht zur Zersetzung der Schichtsilicatphase kommt. Zum anderen sollte auch ein „scheibenartiges“ Molekül mit Methylgruppen an den Enden für die Einlagerung eingesetzt werden. Die Wahl fiel hierbei auf 1,1'-Dimethyl-1,1'-bipyridin (auch unter den Namen Dimethylviologen, Paraquat oder Diquat bekannt). Bei den anorganischen Kationen wurden Mg²⁺ [71] und Ba²⁺ [72;73] näher untersucht, die beide im Vergleich zu den Alkalikationen eine deutlich größere Hydratationsenthalpie aufweisen und bei einer Schichtladung von $x = 0,5$ hydratisierte Schichtsilicatphasen ergeben sollten.

Ergebnisse aus den Vorversuchen: Die Ergebnisse aus den Einlagerungsversuchen werden an dieser Stelle nur in kurzer, sehr gestraffter Form angeführt, weil die Austauschbedingungen nicht einheitlich waren und auch keiner bestimmten Systematik folgten. Eine detaillierte Darstellung der durchgeführten Reaktionen würde nur zu einer verwirrenden Ansammlung von Daten mit wenig Aussagekraft führen. Dabei ist aber zu beachten, dass, wenn die Einlagerung eines Kations nicht möglich war, dies noch nicht zwingend bedeutet, dass ein Kationenaustausch gänzlich unmöglich ist. Wie sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit herausgestellt hat, ist bei manchen einzulagernden Zwischenschichtkationen die Optimierung der Austauschbedingungen von entscheidender Bedeutung für den Erfolg der Kationenaustauschreaktion. Reaktionen, die hier als negativ angeführt sind, könnten also bei optimierten Reaktions-

parametern dennoch erfolgreich sein. Die optimalen Reaktionsparameter sind jedoch für jede Austauschreaktion wieder neu einzustellen. Im Folgenden soll auf zwei Beispiele, die Einlagerung von DDABCO^{2+} in den Cs-Hectorit und die Einlagerung von DDABCO^{2+} in einen zuvor mit Ba^{2+} eingelagerten K-Vermiculit, näher eingegangen werden, weil sie fast exemplarischen Charakter für die intrakristalline Reaktivität der nicht spontan mit Wasser quellfähigen Schichtsilicate in dieser Arbeit haben.

5.2.1. Einlagerungsversuche mit dem Cs-Hectorit, $\text{Cs}_{0,5}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}][\text{Si}_4]\text{O}_{10}\text{F}_2$

Bei den Vorversuchen zeigte sich, dass die Cs^+ -Ionen des Cs-Hectorits zumindest teilweise gegen DDABCO^{2+} , TMA^+ , Paraquat, Butylammonium- bzw. Hexylammoniumionen, Mg^{2+} oder Ba^{2+} ausgetauscht werden können. Weil nach den ersten Einlagerungsschritten nur beim DDABCO^{2+} und TMA^+ im Gegensatz zu den anderen Kationen in den Röntgenpulverdiffraktogrammen keine planaren Defekte auftraten, wurde hier versucht, den Kationenaustausch durch Fortführung der Austauschreaktion zu vervollständigen. Jedoch konnte auch nach häufigem Wechsel der Austauschlösung keine vollständige Einlagerungsreaktion erzielt werden. Exemplarisch ist hier in (Abb. 30) nur die Einlagerung mit DDABCO^{2+} gezeigt. Mit steigender Zahl der Austauschreaktionen ging in den Pulverdiffraktogrammen zwar die Intensität der Reflexe des Cs-Hectorits deutlich zurück, aber sie verschwanden nie völlig (mit H gekennzeichnete Reflexe (Abb. 30b und c). In der „Einlagerungsverbindung“ waren also immer noch ausreichend große kristalline Domänen des Cs-Hectorits für Beugung vorhanden. Es konnte aber nicht eindeutig geklärt werden, ob diese Domänen in separaten, unreaktierten Kristallen oder aber als nicht durchreagierte Kerne im Innern von nicht ganz vollständig ausgetauschten Kristallen vorliegen. Das zeitweise Auftreten einer statistischen Wechsellagerung während der Einlagerungsreaktion, an der Schulter des 001 -Reflexes bei hohem Beugungswinkel in Abb. 30b gut zu erkennen, bedeutet, dass noch in einigen Zwischenschichträumen Cs^+ vorliegt. Werden Kristalle dieser „Einlagerungsverbindung“ mit Röntgenfilmmethoden untersucht, findet man diffuse Streaks, was aufgrund der unvollständigen Austauschreaktion nicht weiter verwunderlich ist. Daneben wurden aber auch Kristalle mit relativ scharfen Reflexen beobachtet, die aber nur mit der Cs-Hectorit Einheitszelle indiziert werden konnten. Weiterhin ergaben EDX-Analysen, dass alle untersuchten Kristalle noch Cs^+ enthielten. Alle diese Befunde deuten darauf hin, dass selbst nach häufigem Wechsel der Kationenaustauschlösung, nachdem die intermediär aufgetretene Wechsellagerung wieder verschwunden ist, auch in den Kristallen vermutlich noch unreaktierte Domänen von Cs-Hectorit vorliegen. Sollte sich dieses Problem im Experiment nicht beheben oder zumindest deutlich vermindern lassen, dann wird

eine Kationenaustauschreaktion immer unvollständig bleiben, und damit auch der Weg zu 3D-geordneten Einlagerungsverbindungen versperrt sein.

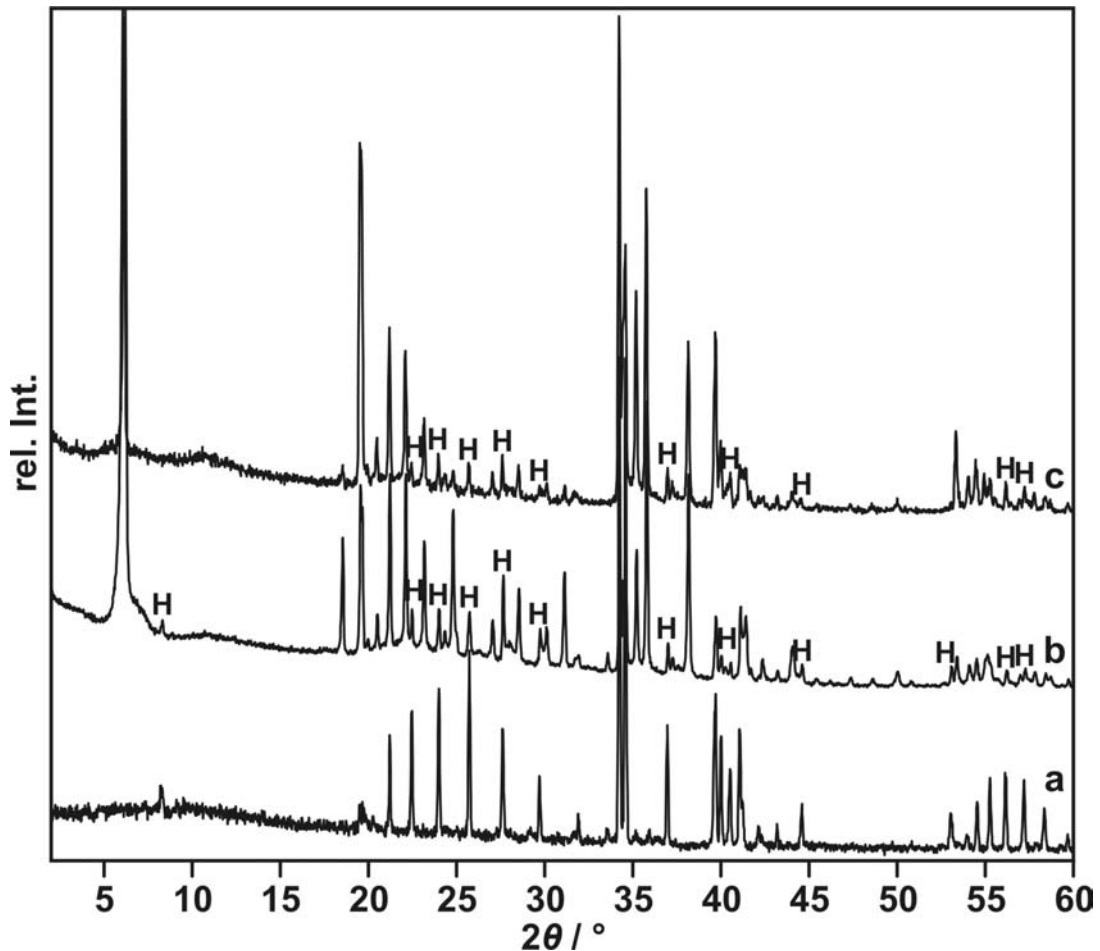


Abb. 30: Einlagerung von DDABCO^{2+} in den Cs-Hectorit. Diffraktogramm (a) zeigt den für die Einlagerung eingesetzten Cs-Hectorit. Die Diffraktogramme (b) und (c) wurden während bzw. nach Beendigung der Austauschreaktion erhalten. H = nicht umgesetzter Cs-Hectorit. Messung im MR: (b) und FT: (a, c).

5.2.2. Einlagerungsversuche mit dem K-Vermiculit, $\text{K}_{0,5}[\text{Mg}_{2,5}\text{Al}_{0,5}][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}\text{F}_2$

Im Gegensatz zum Cs-Hectorit konnte unter den angewendeten Austauschbedingungen beim K-Vermiculit nur Ba^{2+} , aber keine organischen Kationen, gegen K^+ ausgetauscht werden. Da das Ba^{2+} -Ion eine fast vier mal so hohe Hydratationsenthalpie besitzt wie K^+ ($\text{Ba}^{2+} = -1290$ kJ/mol, $\text{K}^+ = -325$ kJ/mol [58]), ist es nicht weiter verwunderlich, dass hier eine hydratisierte Einlagerungsverbindung mit einem Schichtabstand von $12,5 \text{ \AA}$ erhalten wurde. Weil sich durch die Hydratation auch die Wechselwirkungen zwischen den Silicatschichten und den Zwischenschichtkationen deutlich abschwächen, treten in den Pulverdiffraktogrammen, ähnlich wie bei anderen hydratisierten Smectiten, 2D planare Defekte auf, die im Pulverdiffraktogramm anhand von Banden zu erkennen (Abb. 31b und c) sind. Bei Fortführung der Einla-

gerungsreaktion verschwinden die in Abb. 31b noch vorhandenen Reflexe des K-Vermiculits gänzlich. Danach sind nur mehr die Reflexe der $00l$ -Serie der neu entstandenen Einlagerungsverbindung scharf. Jedoch zeigt die Form der $20/13$ -Bande bei $35^\circ 2\theta$, dass es sich hier nicht um eine turbostratische Fehlordnung handeln kann, dafür ist die Bande mit ihren zwei Maxima zu gut strukturiert. Weil die $02/11$ -Bande (in Abb. 31c mit einem Pfeil markiert) bei $20^\circ 2\theta$ zudem eine λ -Form aufweist, liegt vermutlich eine Translationsfehlordnung vor (vergleiche Abb. 10). Dabei können aber Rotationen um $n120^\circ$ nicht zwingend ausgeschlossen werden. Als Nebeneffekt kann man bei der Einlagerungsreaktion beobachten, dass der zunächst recht grobkristalline K-Vermiculit bei fortschreitender Reaktion immer feiner wird. Die Kristalle werden also bei der Reaktion dünner. Eine Größenverteilung der Kristalle wurde aber nicht bestimmt. Obwohl dem Röntgenpulverdiffraktogramm nach kein K-Vermiculit mehr vorhanden war, wurden bei einer EDX-Analyse noch geringe Mengen an K^+ gefunden. Die Austauschreaktion war somit nicht ganz vollständig. Da vom K-Vermiculit keine Beugungsreflexe mehr zu erkennen waren, befand sich das noch verbliebene K^+ entweder in kleinen, kristallographisch nicht mehr detektierbaren Domänen oder in einzelnen unreaktierten Zwischenschichträumen. Obwohl die Austauschreaktion nicht ganz vollständig war, wurde dieser aus dem K-Vermiculit hergestellte „Ba-Vermiculit“ nun mit $DDABCO^{2+}$ zur Reaktion gebracht. Beim Ergebnis dieser Einlagerungsreaktion war nicht so sehr die Tatsache überraschend, dass nun auch $DDABCO^{2+}$ eingelagert werden konnte, sondern vielmehr, dass eine Einlagerungsverbindung hergestellt werden konnte, die nur geringfügig von 2D planaren Defekten betroffen war. Die für Stapelfehlordnung besonders sensiblen Bereiche bei ca. 20° und $35^\circ 2\theta$ waren relativ gut strukturiert (Abb. 31d). Die zunächst erwartete turbostratische Fehlordnung der Schichten mit ausgeprägten Banden wurde nicht beobachtet. Daraus kann man schließen, dass bei dem mit Ba^{2+} eingelagerten K-Vermiculit hauptsächlich eine Translationsfehlordnung vorgelegen haben muss, denn damit planare Defekte ausheilen können müssen sich die Schichten kooperativ zueinander bewegen. Bei einer Rotationsfehlordnung ist die sehr unwahrscheinlich, weil ganz Schichten gegeneinander verdreht werden müssten, wodurch viele elektrostatische Wechselwirkungen voneinander gelöst werden müssten. Dagegen sind bei einer \pm Translationsfehlordnung nur geringe Verschiebungen entlang a^* oder b^* notwendig, um die hexagonalen Kavitäten zweier Silicatschichten wieder gegenüber anzuordnen. Das würde auch erklären, warum auch nach der Quellung keine echte turbostratische Fehlordnung auftrat, bei der die Silicatschichten um beliebige Beträge gegeneinander verschoben oder verdreht sind. Hier sei noch erwähnt, dass der K-Vermiculit für die Einlagerung des Ba^{2+} nur in der Austauschlösung suspendiert und dann unter Rückfluss gekocht wurde. Scherkräf-

te, die bei einem mit Wasser gequollenen Schichtsilicat in der Regel eine verheerende Wirkung haben und zu turbostratischer Fehlordnung führen, wurden auf diese Weise so weit wie möglich vermieden.

An der Schulter des intensiven 001 -Reflexes bei ca. $6^\circ 2\theta$ bei hohem Beugungswinkel ist außerdem zu erkennen, dass der nach der Einlagerung mit DDABCO^{2+} erhaltene „DDABCO-Vermiculit“ von statistischer Wechsellagerung betroffen ist. Dies ist aber nicht weiter verwunderlich, weil nur zweimal mit DDABCO^{2+} umgesetzt wurde, was offensichtlich nicht ausreichend war. Des Weiteren tritt nach der Reaktion mit DDABCO^{2+} auch wieder der 001 -Reflex des K-Vermiculits auf, was den schon geschilderten unvollständigen Austausch von Ba^{2+} gegen K^+ bestätigt.

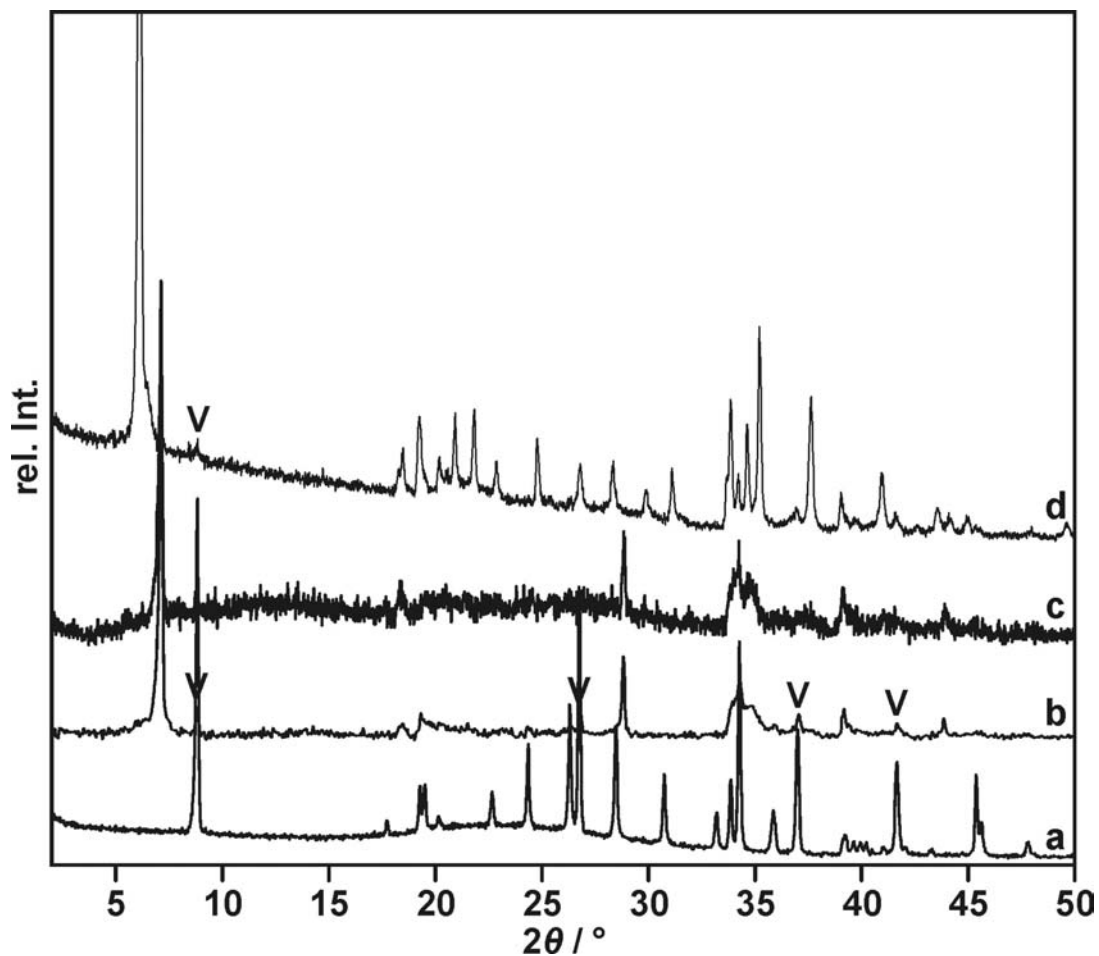


Abb. 31: Einlagerung von Ba^{2+} in den K-Vermiculit: . Diffraktogramm (a) zeigt den für die Einlagerung eingesetzten K-Vermiculit. Diffraktogramme (b) und (c) wurden im Verlauf der Austauschreaktion mit Ba^{2+} erhalten. Diffraktogramm (d) wurde nach Einlagerung des zuvor hergestellten „Ba-Vermiculits“ mit DDABCO^{2+} gemessen. V = K-Vermiculit. Messungen im MR: (a, b, c) und FT: (d).

5.2.3. Schlussfolgerungen aus den Vorversuchen

Wie die Vorversuche zeigen, war sowohl der Kationenaustausch von DDABCO²⁺ in den Cs-Hectorit als auch von Ba²⁺ in den K-Vermiculit auch nach häufigem Wechsel der Kationenaustauschlösung nicht vollständig. Dafür scheint es mehrere Ursachen zu geben. Zum einen sind die aus der Schmelze kristallisierten Schichtsilicate sehr stark verwachsen, wodurch auch nach intensivem Mahlen nicht alle Ränder der Kristalle für eine Einlagerungsreaktion frei zugänglich sind. Zum anderen ist es möglich, dass die für die Vorversuche gewählten Austauschbedingungen für einen vollständigen Kationenaustausch nicht ausreichend waren. Und schließlich wirkt sich neben den von außen einzustellenden Reaktionsbedingungen auch das bei den Kristallen intrinsisch festgelegte Aspektverhältnis (Verhältnis der lateralen Ausdehnung zur Dicke eines Kristalls) auf die Einlagerungsreaktion aus. Der nicht zu vernachlässigende Einfluss des Aspektverhältnisses soll im folgenden eingehender diskutiert werden, weil sich im weiteren Verlauf der Arbeit gezeigt hat, dass bei den 3D geordneten, nicht spontan mit Wasser quellfähigen 2:1 Schichtsilicaten gerade das Aspektverhältnis der Schlüsselfaktor für eine vollständige Kationenaustauschreaktion ist.

5.3. Einfluss des Aspektverhältnisses auf eine Kationenaustauschreaktion – theoretische Betrachtung

Da eine Einlagerungsreaktion nur von den Kanten der Schichtsilicat Kristalle her ablaufen kann, sind die Größenverhältnisse der stark anisotropen Schichtsilicatteilchen von großer Bedeutung für den Verlauf einer Austauschreaktion. Der Einfluss des Aspektverhältnisses bei einer Einlagerungsreaktion wurde daher in der Vergangenheit mehrfach näher untersucht. So haben Weiss et al. [74] die Auswirkungen verschiedener Partikelgrößen auf den Reaktionsmechanismus der Einlagerung neutraler Gastmoleküle in Kaolinit eingehender untersucht. Auf der Basis ihrer experimentellen Befunde stellten sie die Hypothese auf, dass die Einlagerungsreaktion bei kleinen Partikeln mit einem Durchmesser von 0,2 bis 0,8 µm nach einem Keilmechanismus abläuft (Abb. 32a), während Partikel mit größerem Durchmesser nach einem Ringmechanismus (Abb. 32b) einlagern. Bei einer Einlagerung mit Aufweitung des Schichtabstandes verbiegen sich die Schichten, um die größeren Gastmoleküle aufnehmen zu können. Bei kleinen Partikeln, die nach dem Keilmechanismus einlagern, führt diese Verbiegung auf einer Seite eines Kristalls zur Schichtaufweitung und gleichzeitig auf der gegenüberliegenden Seite des Kristalls zu einer Schichtverengung, wodurch eine Einlagerung an dieser Stelle erschwert wird. Diese Bereiche werden erst nach fortschreitender Einlagerung zugäng-

lich, wenn sich die Verbiegungen in den Schichten wieder verringern. Damit verläuft eine Einlagerungsreaktion im Vergleich zu Partikeln, die nach dem Ringmechanismus einlagern, langsamer ab. Bei breiteren Kristallen treten während des Kationenaustausches zwar intermediär ähnliche Verbiegungen auf (Abb. 32b). Die Schichtverengung tritt aber nur in der Mitte und nicht auf der gegenüberliegenden Seite eines Silicatplättchens auf. So bildet sich von allen Seiten der Silicatplättchen her schließlich eine „ringförmige“ Reaktionsfront aus, weshalb Weiss et al. von einem Ringmechanismus sprechen. Eine Einlagerungsreaktion nach diesem Mechanismus läuft vom prozentualen Umsatz pro Austauschreaktion her gesehen auch schneller ab, weil sich bei gleicher Kristalldicke bei Kristallen mit großer lateraler Ausdehnung an mehreren Stellen Reaktionsfronten ausbilden können als bei Kristallen mit kleiner lateraler Ausdehnung, die nach dem Keilmeechanismus reagieren. Natürlich nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei Kristallen mit sehr großer lateraler Ausdehnung nicht unbegrenzt zu, sondern verringert sich durch deutlich längere Diffusionswege und die relative Abnahme der reaktiven Oberfläche (= Kanten) wieder. Bei beiden Einlagerungsmechanismen bauen sich aber durch die Verbiegung der Schichten vor der Reaktionsfront Spannungen auf, die zeitweise sogar zu einer Erhöhung der Selektivität der Zwischenschichtkationen für die Zwischenschichträume führen könnte. Es wäre durchaus denkbar, dass sich im Verlauf einer Einlagerungsreaktion durch Störungen in den Kristallen oder Verwachsungen diese Spannungen nicht mehr abbauen und die noch verbliebenen auszutauschenden Zwischenschichtkationen dann so selektiv an die Silicatschichten binden, dass sie bei den anliegenden Austauschbedingungen nicht mehr ausgetauscht werden können. Dies könnte eine der Ursachen für den beobachteten unvollständigen Kationenaustausch bei den direkt aus der Schmelze kristallisierten Schichtsilicaten sein.

Vom Prinzip her sollten sich die von Weiss et al. gewonnenen Erkenntnisse bei der Einlagerung neutraler Gastmoleküle in Kaolinit (1:1-Schichtsilicat) unterschiedlicher Partikelgröße auch auf die noch etwas weniger biegsamen 2:1 Schichtsilicate übertragen lassen. Jedoch kann sich durch die veränderte Biegsamkeit der 2:1-Schichten im Vergleich zu 1:1-Schichten beispielsweise auch der Übergangsbereich der Partikelgröße vom Keil- zum Ringmechanismus verschieben. Es wäre nicht uninteressant, dies in Zukunft nochmals aufzugreifen und näher zu untersuchen. Vor allem dann, wenn es gelingen sollte, ein Produkt aus unverwachsenen Kristallen mit hohem Aspektverhältnis herzustellen. Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse würden dann nämlich ausschließlich die Auswirkungen des Aspektverhältnisses wiedergeben.

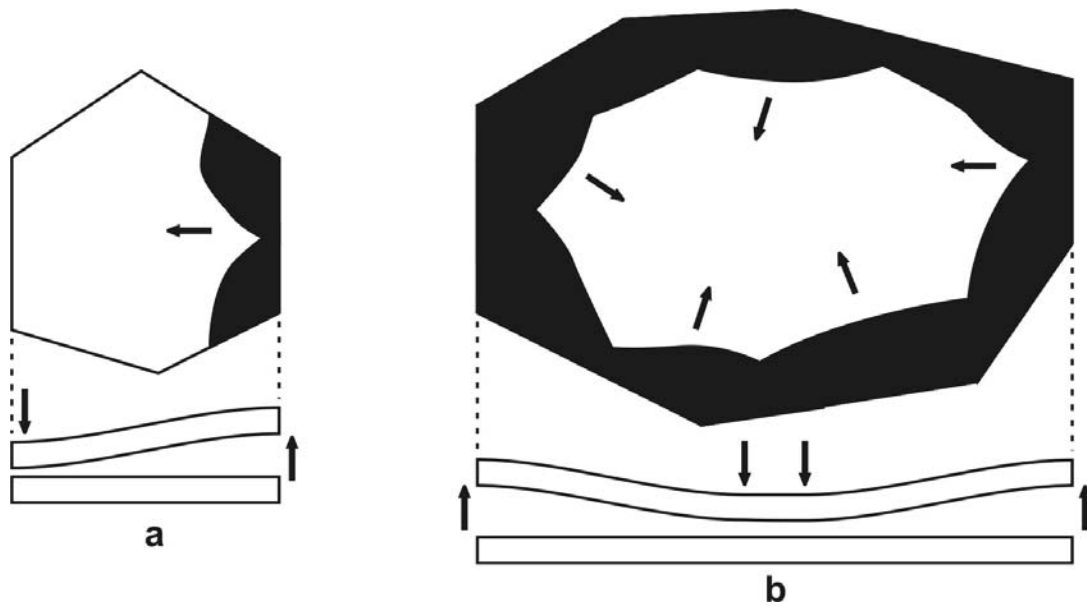


Abb. 32: Einlagerung nach dem Keil- (a) und Ringmechanismus (b) bei Kristallen mit geringer (a) und großer (b) lateraler Ausdehnung.

Den Einfluss der Dicke eines Kristalls in Verbindung mit dem Aspektverhältnis haben von Reichenbach et al. und Ross et al. anhand des Kationenaustauschverhaltens von verschiedenen Partikelfractionen von Glimmern (Phlogopit und Muscovit) gegenüber Ba^{2+} oder Ca^{2+} untersucht [72;73;75]. Die von Ross et al. [75] untersuchten Glimmer hatten im Mittel eine Dicke von $0,2 \mu\text{m}$ bzw. $1,54 \mu\text{m}$ bei einer mittleren lateralen Ausdehnung von $45 \mu\text{m}$, was einem Aspektverhältnis von $0,0044$ bzw. $0,0342$ entspricht. Den Fortschritt der Austauschreaktion verfolgten sie über den Gehalt der ausgetauschten Zwischenschichtkationen in der Austauschlösung. Es zeigte sich, dass bei gleichen Austauschbedingungen die Zwischenschichtkationen von kleinen, dünnen Kristallen oft nur langsam und unvollständig austauschbar sind, während bei großen, dicken Kristallen ein schnellerer und häufig auch vollständiger Austausch realisiert werden kann. Legt man die Beobachtungen von Weiss et al. [74] zu Grunde, dann sollte bei allen diesen Partikeln der Kationenaustausch nach dem Ringmechanismus ablaufen. Aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen stellten von Reichenbach et al. und Ross et al. die Hypothese auf, dass durch die Erhöhung des Schichtabstandes während einer Austauschreaktion an der Reaktionsfront der Grad der Verbiegungen und Verformungen in den Silicatschichten mit der Teilchendicke zunimmt. Als Folge davon sinkt die Selektivität der auszutauschenden Zwischenschichtkationen und der Kationenaustausch wird beschleunigt. Die Abnahme der Selektivität begründen sie mit einer Erniedrigung der idealen Koordination der auszutauschenden Zwischenschichtkationen an der Reaktionsfront, was plausibel ist. In der aufgestellten Hypothese bleibt aber unberücksichtigt, dass sich bei sonst gleicher Probenmenge bei dickeren Kristallen die Zahl der von den Kanten her für Reaktionsfronten

frei zugänglichen Zwischenschichten stark erhöht, weshalb auch mit einer starken Zunahme der Konzentration an ausgetauschtem K^+ bzw. Ca^{2+} in der Austauschlösung gerechnet werden muss. Schon allein deshalb ist die Schlussfolgerung von Ross et al., dass bei dickeren Kristallen ein schnellerer Kationenaustausch mit stärkeren Verbiegungen und damit mit einer stärkeren Abnahme der Selektivität für die auszutauschenden Zwischenschichtkationen einhergeht, recht zweifelhaft. Man kann hier aber noch eine andere Überlegung anführen, die der Hypothese von Ross et al. widerspricht.

Während einer Einlagerungsreaktion muss es, wenn sich der Schichtabstand verändert, gezwungenermaßen zu Verbiegungen in den Silicatschichten kommen. Dabei werden sich wohl nicht nur die beiden zur Reaktionsfront direkt benachbarten Silicatschichten verbiegen, sondern je nach Änderung des Schichtabstandes und der Wirt-Gast-Wechselwirkung auch noch weitere benachbarte Silicatschichten. Wie weit sich dieser Effekt auf die nächsten Silicatschichten auswirkt, wird von der Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den hexagonalen Kavitäten der Silicatschichten und den Zwischenschichtkationen im Zwischenschichttraum abhängen. Jede Verbiegung, bzw. dadurch hervorgerufene Verzerrung in einer Silicatschicht, wird zu einer Abnahme der 6+6 Koordination der Zwischenschichtkationen führen, wofür viel Energie erforderlich sein wird, weil es sich im Prinzip um eine „Ladungstrennung“ handelt. Da ein System immer nach der niedrigsten Energie strebt, wird das „Schichtsilicat“ versuchen, die Koordination der Zwischenschichtkationen so weit wie möglich aufrecht zu erhalten, so dass möglicherweise ein energieärmerer Zustand erreicht wird, wenn mehrere Schichten geringfügig verbogen werden, als wenn nur wenige Schichten stark verbogen werden. Vermutlich treten bei starken Wirt-Gast-Wechselwirkungen weniger starke Verbiegungen auf, die sich aber auf mehr benachbarte Silicatschichten auswirken, als bei schwachen Wirt-Gast-Wechselwirkungen, bei denen sich stärkere Verbiegungen auf weniger benachbarte Silicatschichten auswirken. In beiden Fällen werden die Verbiegungen aber von Schicht zu Schicht abnehmen, so dass nach einer gewissen Anzahl von Schichten keine Verbiegungen mehr vorhanden sind.

Im Gegensatz zur Aussage von Ross et al. ist der Grad der Verbiegungen in den Silicatschichten damit wohl eher von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen Silicatschicht und Zwischenschichtkation und von der Größe der Schichtaufweitung abhängig als von der Dicke eines Kristalls. Nur bei außerordentlich dünnen Kristallen mit Dicken im nm-Bereich oder bei sehr biegsamen Schichten wird das unter Umständen nicht mehr der Fall sein. Bei einer c -Achse der meisten Silicate von ca. 10 Å sind bei einem Kristall von 1 µm Dicke bereits 1000 Schichten übereinander gestapelt, so dass die Stärke der Verbiegungen an den Reaktionsfron-

ten von der Dicke des Kristalls unabhängig sein sollte, aber nicht die Zahl(!) der Reaktionsfronten. Bei dickeren Kristallen können sich im Vergleich zu dünneren Kristallen mehr Reaktionsfronten ausbilden, weshalb bei gleichen Reaktionsbedingungen in der Austauschlösung ein höherer Gehalt an Kationen aus dem Schichtsilicat nachzuweisen ist. Hält man sich die laterale Ausdehnung der Kristalle des Cs-Hectorits und K-Vermiculits aus REM-Bildern im Bereich von $>100 \mu\text{m}$ vor Augen (siehe Abb. 36 und Abb. 37) und legt die Beobachtungen von Weiss et al. zu Grunde, kann, selbst mit der oben gemachten Einschränkung, dass die Ergebnisse wegen der unterschiedlichen Biugsamkeit von 1:1 und 2:1-Silicatschichten möglicherweise nicht direkt übertragbar sind, davon ausgegangen werden, dass diese Kristalle nach einem Ringmechanismus einlagern. Der Grund für den unvollständigen Kationenaustausch bei den direkt aus der Hochtemperatursynthese kristallisierten Schichtsilicate ist daher wohl in erster Linie in den sehr dünnen $\ll 1 \mu\text{m}$ und stark verwachsenen Kristallen zu suchen. Die Dicke dieser Kristalle liegt im Bereich der von Ross et al. beschriebenen dünnen Kristalle mit ca. $0,2 \mu\text{m}$ und darunter, so dass aufgrund der großen lateralen Ausdehnung ein noch kleineres Aspektverhältnis vorliegt, weshalb ein unvollständiger Kationenaustausch nicht ungewöhnlich ist. Da die Einlagerungsreaktion von DDABCO^{2+} in den Cs-Hectorit bzw. von Ba^{2+} in den K-Vermiculit trotz langer Reaktionszeiten (viele Tage), häufigem Wechseln der hochkonzentrierten Kationenaustauschlösung und Umsetzung unter Rückfluss unvollständig war, ist die Einlagerungsreaktion vermutlich sogar thermodynamisch zum Erliegen gekommen. Denn bleibt eine Reaktionsfront in einem Kristall „stecken“, so steigt durch Verbiegungen der Silicatschichten an anderer Stelle die Selektivität für die noch auszutauschenden Zwischenschichtkationen möglicherweise so weit an, dass sie bei den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht mehr austauschbar sind.

5.4. Schmelzpunktbestimmung

Um dem Problem des unvollständigen Kationenaustausches zu begegnen, wurde durch thermische Nachbehandlung versucht, sowohl das Aspektverhältnis zu verbessern, als auch den Grad der Verwachsungen deutlich zu reduzieren. Durch die starken Bindungen der Atome innerhalb einer Silicatschicht ist mit Diffusion bzw. Umorganisation der Atome jedoch nur bei relativ hohen Temperaturen von deutlich über 700 °C zu rechnen, wie sie auch bei der Rekristallisation einer lithiumhaltigen Glaskeramik mit ähnlicher Zusammensetzung beobachtet wurden [76]. Die höchstmögliche Diffusionsgeschwindigkeit im Festkörper sollte aber knapp unterhalb des Schmelzpunktes der einzelnen Verbindungen zu erreichen sein. Ein Überschreiten des Schmelzpunktes muss aber wegen der eintretenden Schwerkraftseigerung, die meist zur Bildung von mehreren Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung führt, unbedingt vermieden werden.

Mit Hilfe von differentieller Thermoanalyse (= DTA) wurden daher Schmelzpunktbestimmungen nicht nur am Cs-Hectorit und K-Vermiculit sondern auch an anderen phasenreinen Schichtsilicaten durchgeführt. Die Messungen mussten zwingend in gasdichten Tiegeln durchgeführt werden, da die Schichtsilicate sonst mit steigender Temperatur Fluoride freigesetzt hätten, wodurch sich auch die Zusammensetzung verändert und sich als Folge davon dichtere Fremdphasen mit anderen Schmelzpunkten gebildet hätten. Eine detaillierte Beschreibung dieser Messungen findet sich im Anhang unter Punkt 9.2 wieder. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 9 zusammengefasst. Bei den aufgeführten Werten der Maxima (exotherme Kristallisationspeaks) und Minima (endotherme Schmelzpeaks) handelt es sich um Mittelwerte aus dem in 9.2 beschriebenen, zweimalig durchlaufenen Heizzyklus. Für die mehrphasigen Schichtsilicate (z.B. alle Saponite, Erdalkali-Schichtsilicate) wurden teilweise zwar „Schmelzpunktbestimmungen“ durchgeführt, aber wie zu erwarten, zeigten sie ein inkongruentes Schmelzverhalten, weshalb auf die Messkurven dieser Verbindungen hier nicht

Tab. 9: Experimentell bestimmte Maxima/Minima aus DTA-Messungen und daraus errechnete Schmelzpunkte von phasenreinen Schichtsilicaten.

| Verbindung | Maxima 1/°C | Minima 1/°C | Schmelzpunkt 1/°C |
|-----------------|-------------|----------------|-------------------|
| K-Hectorit | 1155 | 1225 | 1190 |
| Rb-Hectorit | 1141 | 1233 | 1187 |
| Cs-Hectorit | 1113 | 1244 | 1179 |
| K-Vermiculit | 1224 | 1100/1236/1318 | - |
| Rb-Vermiculit | 1257 | 1102/1349 | - |
| Cs-Vermiculit | 1265 | 1132/1365 | - |
| Na/K-Vermiculit | 1146 | 1122/1265 | - |

näher eingegangen wird.

5.4.1. Schmelzverhalten der Hectorite

Wie aus Tab. 9 zu entnehmen ist, wurde bei den Alkali-Hectoriten bei beiden Heizzyklen jeweils ein Schmelz- bzw. Kristallisationspeak gefunden und die Messkurven besitzen außerdem eine ähnliche charakteristische Form, weshalb hier nur der K-Hectorit exemplarisch dargestellt ist (Abb. 33). Die Schmelzpunkte für die Alkali-Hectorite wurden als Mittelwert aus den Maxima und Minima der DTA-Kurve errechnet. Die so errechneten Schmelzpunkte stimmen bis auf wenige °C mit den direkt aus den graphischen Auftragungen zwischen dem beginnenden Schmelzen und der beginnenden Kristallisation bestimmten Schmelzpunkten überein. In der Reihe vom K- zum Cs-Hectorit nehmen die Schmelzpunkte um 11 °C ab. Im Vergleich zu den Schmelzpunkten von annähernd 1200 °C entspricht das etwas weniger als 1 % des absoluten Wertes, was durchaus im Fehlerbereich der Messung liegen kann. Deshalb sollen die Ergebnisse nicht weiter interpretiert werden. Setzt man einen wesentlich kleineren Messfehler als 1% an, so könnte man sagen, dass der Schmelzpunkt mit zunehmender Größe des Zwischenschichtkations und damit auch mit zunehmender *c*-Achse geringfügig abnimmt. In wie weit dies außerdem von der Wirt-Gast-Wechselwirkung abhängt ist nicht bekannt. Es sollte aber einen Zusammenhang zwischen den Wirt-Gast-Wechselwirkung und dem Schmelzpunkt geben.

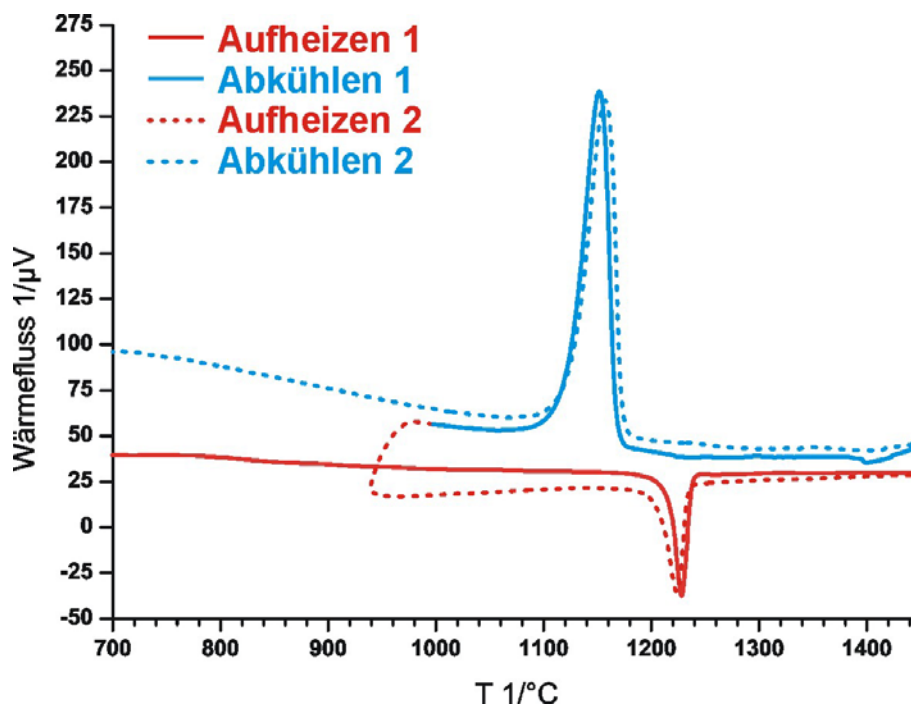


Abb. 33: DTA-Kurve des K-Hectorits.

5.4.2. Schmelzverhalten der Vermiculite

Obwohl der K-Vermiculit in röntgenographisch phasenreiner Form eingesetzt wurde, wurden beim ersten Aufheizen bei 1100, 1236 und 1318 °C endotherme Peaks beobachtet, die ein inkongruentes Schmelzverhalten und damit Fremdphasenbildung während des Aufheizens anzeigten. Unklar ist, warum beim zweiten Aufheizen nur ein Schmelzpeak bei ca. 1320 °C auftrat. Beim Abkühlen hingegen wurde in beiden Zyklen, abgesehen von einer kleinen Schulter beim ersten Erstarren der Schmelze, jeweils ein einzelner, stark exothermer Peak gemessen (siehe Abb. 34). Ein inkongruentes Schmelzverhalten wurde auch bei den anderen vermessenen Vermiculiten (Rb- und K/Na-Vermiculit) gefunden, weshalb nur die Werte der Minima der Schmelzpeaks in Tab. 9 angegeben sind. Offensichtlich treten während des langsamen Aufheizens der Probe Phasenumwandlungen auf, wobei sich niedriger schmelzende Verbindungen bilden, die dann zu mehreren Schmelzpeaks führen. Um welche Phasen es sich dabei im Einzelnen handelt wurde nicht näher untersucht, weil nach einem geeigneten Temperaturbereich für eine thermische Nachbehandlung zur Verbesserung des Aspektverhältnisses gesucht wurde, und nicht das Phasenverhalten einer multinären Verbindung bestimmt werden sollte. Vermutlich führt aber die isomorphe Substitution von Al^{3+} für Mg^{2+} oder Si^{4+} zu diesem inkongruenten Schmelzverhalten, da bei den Al^{3+} freien Hectoriten ein kongruentes Schmelzverhalten beobachtet wurde. Die für die Schmelzpunktbestimmungen eingesetzten, röntgenographisch phasenreinen Vermiculite sind aber ein Beleg dafür, dass ein Temperaturbereich existieren muss, in dem die Vermiculitphase thermodynamisch stabil ist. Darauf weisen auch die nur jeweils einzeln auftretenden Kristallisationspeaks in den Abkühlzyklen der verschiedenen Messungen bei den Alkalivermiculiten hin. Bei der Hochtemperatursynthese wird die Fremdphasenbildung vermutlich durch das relativ schnelle Abkühlen der Molybdäntiegel kinetisch so weit unterdrückt, dass die Produkte in röntgenographisch phasenreiner Form erhalten werden. Für eine thermische Nachbehandlung der Vermiculite müssen die Temperproben daher so schnell wie möglich auf eine Temperatur oberhalb des instabilen Phasenbereichs, aber noch unterhalb des Schmelzpunktes, gebracht werden. Da aber auch die Temperaturübertragung durch die Tiegelwand und das dahinter liegende Pulver nicht schlagartig zu erreichen ist, muss trotz Einschleiben des Tiegels in eine bereits auf die richtige Temperatur beheizte Zone des Ofens mit Fremdphasenbildung gerechnet werden. Es bleibt also nur die Hoffnung, dass sich durch ausreichend langes Tempern eventuell beim Aufheizen entstandene Fremdphasen wieder in die gewünschte Vermiculitphase zurückverwandeln.

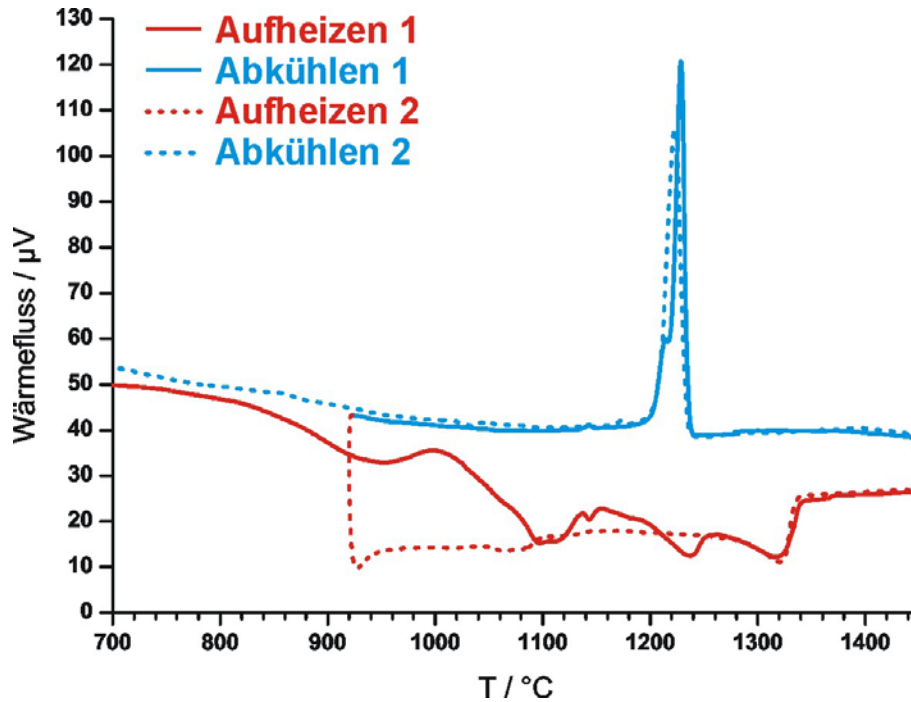


Abb. 34: DTA-Kurve des K-Vermiculits.

Weil die Schmelzpunkte der Vermiculite wegen des inkongruenten Schmelzverhaltens nicht wie bei den Akalihectoriten als Mittelwert aus einem Kristallisations- bzw. Schmelzpeak berechnet werden konnten, wurde der Schmelzpunkt aus dem ansteigenden Kristallisationspeak beim Abkühlen bestimmt. Der auf diese Weise bestimmte Schmelzpunkt ist aber nur dann exakt, wenn die Silicatschmelze nach Unterschreiten des Schmelzpunktes sofort zu kristallisieren beginnt und nicht unterkühlt werden kann. Da die freiwerdende Kristallisationswärme außerdem erst nach einer bestimmten Totzeit vom Messgerät registriert wird, liegt der tatsächliche Schmelzpunkt bei gegebener Tiegelgeometrie schätzungsweise 20 °C höher als aus der Messkurve abgelesen. Weil aber der Temperaturbereich, in dem die Schichtsilicatphasen stabil sind, vermutlich auch in dieser Größenordnung liegt, sind wahrscheinlich mehrere Temperversuche notwendig, um den für die Änderung des Aspektverhältnisses geeigneten Temperaturbereich zu bestimmen.

5.5. Tempern ausgewählter Schichtsilicate

Die Temperversuche wurden in kleinen, gasdicht verschweißten Molybdäntiegeln (Länge = 85 mm, Ø: außen = 10 mm, innen = 8 mm) durchgeführt. Die Tiegel wurden zu über 70 % der maximal möglichen Füllmenge mit zuvor im Mörser fein gemahlenem und im Trockenschrank bei mindestens 130 °C getrocknetem Schichtsilicatpulver befüllt und im Anschluss daran über Nacht im Hochfrequenzofen evakuiert, bevor sie gasdicht verschweißt wurden. Danach wurden die Tiegel im Graphitofen unter Argon bei Temperaturen knapp unterhalb des

Schmelzpunktes des jeweiligen Schichtsilicats für mindestens 24 h getempert. Diese Zeit sollte bei den hohen Temperaturen von mehr als 1150 °C ausreichend für eine Gleichgewichtseinstellung im Innern des Tiegels sein. Um eine Fremdphasenbildung während des Abkühlens zu verhindern wurden die Tiegel am Ende des Versuchs in eine unbeheizte, kalte Zone des Temperofens geschoben, wo sie innerhalb kurzer Zeit auf Temperaturen unterhalb Rotglut abkühlten. Nach vollständigem Abkühlen wurden die Tiegel aus dem Ofen entnommen und vorsichtig aufgebrochen.

5.5.1. Cs-Hectorit, $\text{Cs}_{0,5}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}][\text{Si}_4]\text{O}_{10}\text{F}_2$

Der Cs-Hectorit wurde nach Tempern bei 1175 °C für 24 h als leicht gräulicher Feststoff erhalten. An der Wand des Tiegels auf der Stirnseite zum Tiegeldeckel hin hatte sich durch das Verschweißen ein kleiner Ring Schmelze gebildet, der vorsichtig entfernt und verworfen wurde, um die restliche Probe nicht zu verunreinigen. Einem Röntgenpulverdiffraktogramm nach handelte es sich bei dem geschmolzenen Material immer noch um eine Hectoritphase. Das restliche, optisch homogene Pulver füllte das Innere des Tiegels völlig aus, und hatte eine lockere Beschaffenheit. Durch leichtes Schaben mit einem Spatel konnte es rückstandsfrei aus dem Tiegel entfernt werden. Größere Brocken ließen sich ohne Probleme durch Drücken mit dem Finger in ein feines Pulver überführen. Unter dem Lichtmikroskop zeigten sich klare, transparente und plättchenförmige Kristalle mit völlig glatten, bei richtigem Einfallswinkel des Lichts sogar spiegelnden Oberflächen. Daneben waren aber auch transparente, Eisbrocken ähnelnde Kristalle zu finden, die keine Plättchenform besaßen. Nach einer EDX-Analyse bestehen diese Kristalle aus Silizium und Sauerstoff. Im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 35) wurde Tridymit, eine Modifikation von SiO_2 , gefunden, die offensichtlich bei der thermischen Nachbehandlung entstanden war. Das Auftreten des Tridymits führt aber zu einer Veränderung der Zusammensetzung des Cs-Hectorits, weshalb auch die Schichtladung vom idealen Wert abweichen kann. Aus den Beugungsreflexen der Hectoritphase wurde eine monokline Einheitszelle mit der Raumgruppe $C 2/m$ und den Zellparametern $a = 5,252(1) \text{ \AA}$, $b = 9,095(1) \text{ \AA}$, $c = 10,800(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99,28(1)^\circ$ bestimmt und verfeinert, die sich letztlich nicht von den Parametern des ungetemperten Cs-Hectorits unterscheidet.

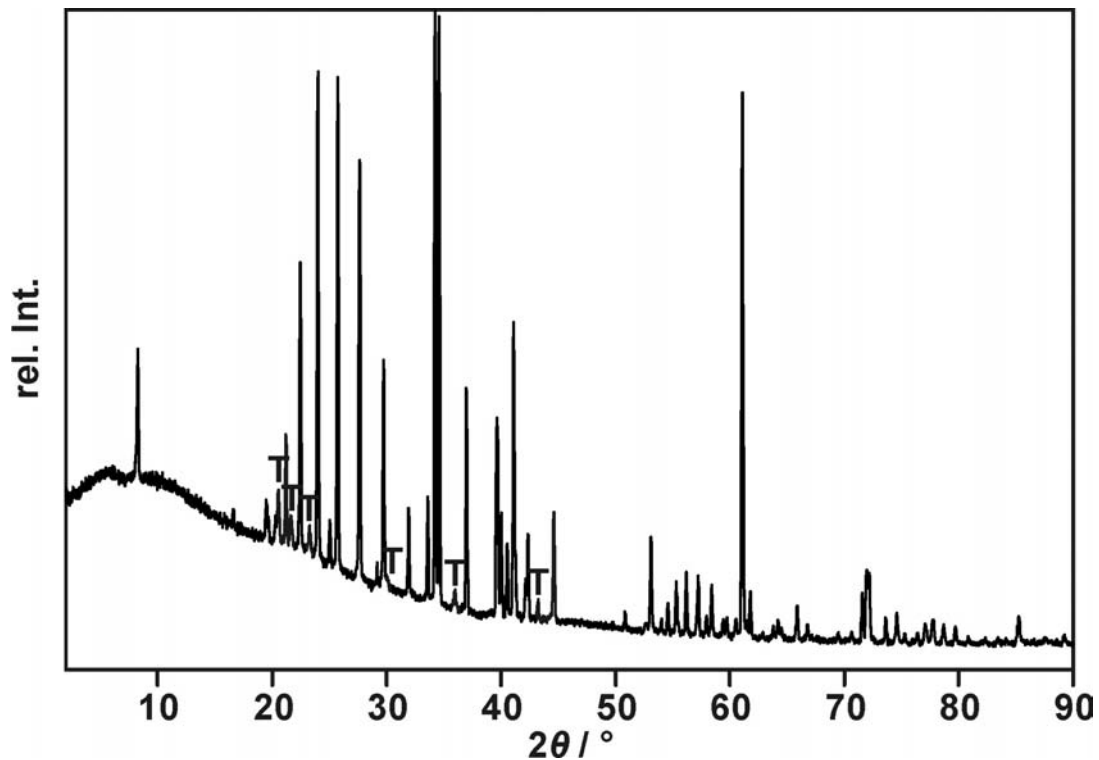


Abb. 35: Röntgenpulverdiffraktogramm des für 24 h bei 1175 °C getemperten Cs-Hectorits. T = Tridymit. Messung im FT.

Eine Elementaranalyse des Bulks wurde zwar durchgeführt, aber wie zu erwarten wurden dabei innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung keine Abweichungen der Zusammensetzung zwischen dem getemperten und nicht getemperten Cs-Hectorit festgestellt. Um das Aspektverhältnis abschätzen zu können, wurden sowohl vom Cs-Hectorit vor und nach dem Tempern REM-Aufnahmen mit gleichem Maßstab erstellt (Abb. 36). Wie auf den beiden Bildern zu erkennen ist, sind die Kristalle im unbehandelten Cs-Hectorit sehr dünn und stark mitein-

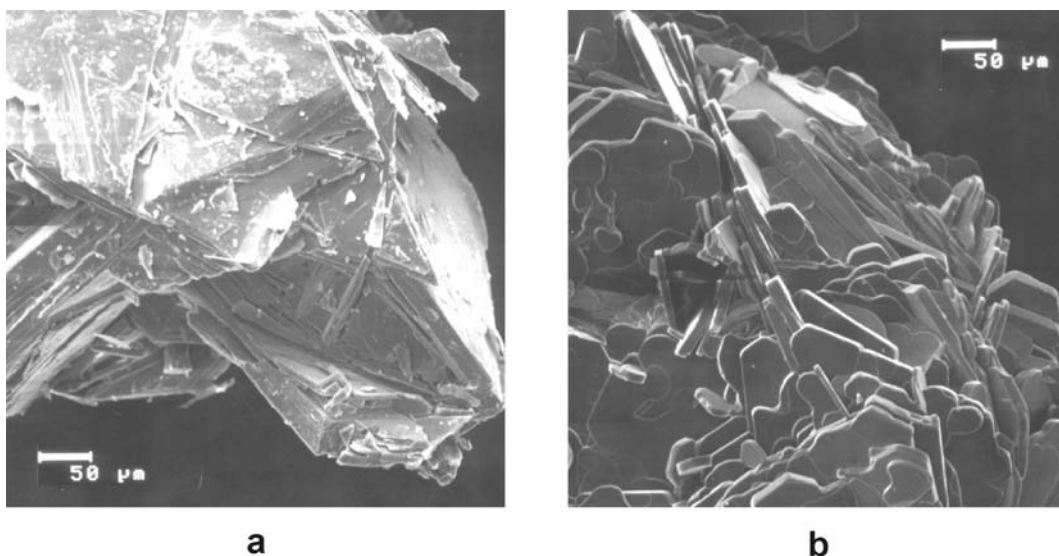


Abb. 36: REM-Aufnahmen des Cs-Hectorits vor (a) und nach dem Tempern für 24 h bei 1175 °C (b).

ander verwachsen, während sie nach dem Tempern deutlich dicker sind, eher abgerundete Kanten haben und wesentlich weniger verwachsen sind. Das Aspektverhältnis nimmt durch die thermische Nachbehandlung um den Faktor 500 auf 0,05 – 0,1 zu (= 5 – 10 µm dick und ca. 100 µm durchschnittliche laterale Ausdehnung).

5.5.2. K-Vermiculit, $K_{0,5}[Mg_{2,5}Al_{0,5}][Si_3Al]O_{10}F_2$

Tempern bei 1225 °C für 24h: Weil der K-Vermiculit nicht kongruent schmolz, wurde der Schmelzpunkt, wie unter 0 beschrieben, zunächst graphisch aus dem exothermen Kristallisationspeak auf ca. 1225 °C bestimmt. Die nach dem Tempern für 24 h bei dieser Temperatur erhaltene Probe füllte, ähnlich wie beim Cs-Hectorit, das Volumen des Molybdäntiegels aus (Abb. 38a). Da die Probe zu großen Teilen aus ineinander verschachtelten Kristallen bestand, ließ sie sich im Mörser ohne große Krafteinwirkung zu Pulver zerdrücken. Dem Pulverdiffraktogramm nach ist die Probe phasenrein (Abb. 38a). In der REM-Aufnahme ist an den abgerundeten Korngrenzen zwar ein schwacher Sintereffekt zu erkennen (Abb. 37b), aber das Aspektverhältnis hatte sich durch die thermische Nachbehandlung bei 1225 °C nicht wesentlich verbessert. Die Kristalle waren nach wie vor sehr dünn (ca. 1 µm). Weil der für den Temperversuch eingesetzte K-Vermiculit aus der Hochtemperatursynthese im Mörser gemahlen wurde und der Sintereffekt zu schwach war, um die laterale Ausdehnung deutlich zu verändern, schwankt diese sehr stark von 1 – 100 µm. Daher wurde ein weiterer Temperversuch bei leicht erhöhter Temperatur von 1245 °C durchgeführt, um ein stärkeres Sintern und damit die gewünschte Änderung des Aspektverhältnisses zu erzielen.

Tempern bei 1245 °C für 24 h: Durch die Erhöhung der Temperatur konnte zwar das Sintern verstärkt werden, es trat aber noch ein anderer, unerwarteter Effekt in Erscheinung. Beim Öffnen des Molybdäntiegels füllte die Temperprobe das Volumen nur mehr zu etwa 3/4 aus (Abb. 38b) und bestand aus zwei unterschiedlichen Zonen. Der obere Teil der Probe setzte sich aus einem ähnlichem strukturiertem Gefüge wie beim vorherigen Temperversuch zusammen, dieses war aber merklich fester, was auf einen stärkeren Sintereffekt schließen ließ. Die Kristalle waren schon so stark miteinander verwachsen, dass Stücke dieses Probenbereichs nur durch Mahlen im Mörser zerkleinert werden konnten. Daher ist es nicht verwunderlich, dass in der REM-Aufnahme (Abb. 37c) deutlich mehr scharfe als abgerundete Kristallkanten vorhanden sind. Da nur mehr wenig einzelne Kristalle zu erkennen sind, macht es wenig Sinn deren Aspektverhältnis repräsentativ für die Probe anzugeben. Auf der Unterseite, mit welcher der Tiegel im Ofen lag, hatte sich auf der ganzen Tiegellänge eine kompakte Zunge ohne Einschlüsse gebildet, die wie Glas aussah und mit dem darüber liegenden Teil der

Probe fest verwachsen war, was eine saubere Abtrennung unmöglich machte. Wurde auf Stücke dieser Zone mit einer Präpariernadel ein mechanischer Druck ausgeübt, so ließen sich schichtartige Kristalle ablösen. Diese „glasartige“ Zone erweckte den Eindruck, als ob sich während des Temperversuches eine „Schmelze“ gebildet hätte, die sich zunächst an der unteren Tiegelseite angesammelt hat und später wieder auskristallisiert ist. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Abb. 38b) einer gemischten Probe aus beiden Zonen enthielt, neben der erwarteten Vermiculitphase, völlig überraschend auch geringe Spuren des hochschmelzenden Cordierits ($2\text{MgO} \times 2\text{Al}_2\text{O}_3 \times 5\text{SiO}_2$).

Tempern bei 1265 °C für 24 h: Um zu überprüfen, ob vielleicht das Auftreten der „glasartigen“ Zone am Boden des Tiegels mit der Bildung des Cordierits zusammenhängt, wurde ein weiterer Temperversuch für 24 h bei einer Temperatur von 1265 °C durchgeführt. Im Vergleich zum vorherigen Versuch war diese Temperprobe nun etwa auf die Hälfte des Tiegelvolumens in sich zusammengesunken (Abb. 38c), nahezu durchgehend glasartig und sehr kompakt. Die Oberfläche der Probe war nicht flach, wie es bei einer Schmelze der Fall gewesen wäre, sondern immer noch nach oben gewölbt. Das legt die Vermutung nahe, dass der K-Vermiculit nicht geschmolzen sondern eher wie ein Glas langsam erweicht ist. Durch das Zusammensinken der Temperprobe auf etwa die Hälfte des Tiegelvolumens sind an keiner Stelle in der Probe mehr einzelne Kristalle zu finden. Die scharfen Bruchkanten bei den Kristallen in der REM-Aufnahme dieser Temperprobe kommen durch das Mahlen der Probe im Mörser zu Stande (Abb. 37d). Ein Aspektverhältnis könnte hier nur mehr für die stark verwachsenen Partikel aber nicht für einzelne Kristalle angegeben werden, weshalb ein Rückschluss auf die intrakristalline Reaktivität nicht möglich ist. Nach dem gemessenen Pulverdiffraktogramm handelt es sich bei der „glasartigen“ Phase um phasenreinen K-Vermiculit (Abb. 38c).

Zur besseren Veranschaulichung sind die aus den Reflexen bestimmten und verfeinerten Einheitszellen der K-Vermiculite aus den drei Temperversuchen und der Hochtemperatursynthese in der nachfolgenden Tabelle (Tab. 10) zusammengefasst. Die Gitterparameter zeigen, dass im Prinzip bei jedem Temperversuch K-Vermiculit erhalten bleibt. Nur bei der bei 1245 °C behandelten Temperprobe wird eine leichte Veränderung beobachtet, die vermutlich durch das Auftreten des Cordierits und die damit verbundene Veränderung der Stöchiometrie ein-

Tab. 10: Gitterparameter der Einheitszellen der K-Vermiculite aus der Hochtemperatursynthese und aus den drei Temperversuchen.

| | $a / \text{Å}$ | $b / \text{Å}$ | $c / \text{Å}$ | $\beta / ^\circ$ |
|---------------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| HT-Synthese | 5,310(1) | 9,196(2) | 10,143(2) | 100,12(2) |
| 24 h, 1225 °C | 5,307(1) | 9,196(1) | 10,135(2) | 100,07(1) |
| 24 h, 1245 °C | 5,305(2) | 9,187(2) | 10,126(2) | 100,12(2) |
| 24 h, 1265 °C | 5,308(1) | 9,197(2) | 10,134(2) | 100,11(1) |

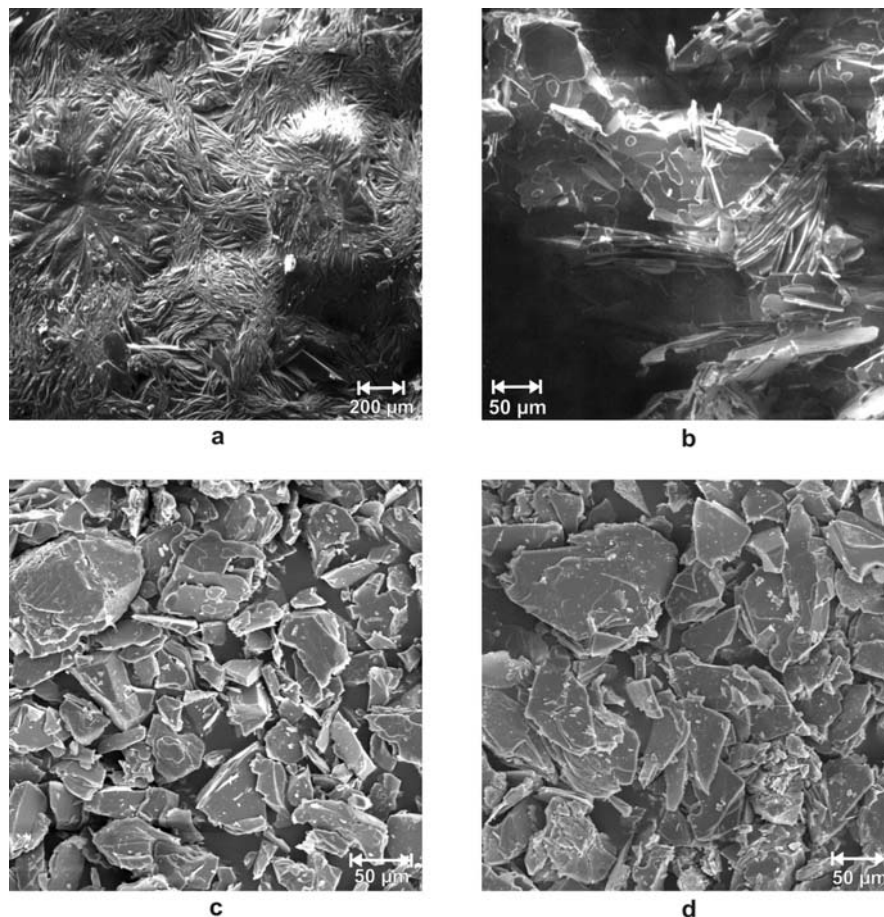


Abb. 37: REM-Aufnahmen des K-Vermiculits: ungemahlene Rohprodukt (a), im Mörser leicht zerdrückte Temperprobe nach 24 h bei 1225 °C (b) und im Mörser gemahlene Temperprobe nach 24h bei 1245 °C (c) bzw. nach 24h bei 1265 °C (d).

hergeht. Unbekannt bleibt, warum es gerade bei 1245 °C zur Bildung des Cordierits als Fremdphase gekommen ist. Außerdem kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob durch die Bildung des Cordierits die Schichtladung über das ganze Probenvolumen noch homogen verteilt ist und mit den ursprünglichen $x = 0,5$ übereinstimmt, weil sich leichte Variationen in der Schichtladung kaum auf die Gitterparameter auswirken.

Werden die Ergebnisse aus den drei durchgeführten Temperversuchen zusammen betrachtet, so wird deutlich, wie schwierig es ist für den K-Vermiculit einen geeigneten Temperaturbereich zur Verbesserung des Aspektverhältnisses zu bestimmen. Weil nichts darüber bekannt war, ob das Auftreten der „glasartigen“ Bereiche eher hilfreich oder hinderlich für eine spätere Kationenaustauschreaktion ist, wurden beim K-Vermiculit im Anschluss an die Temperversuche vergleichende Einlagerungsversuche durchgeführt.

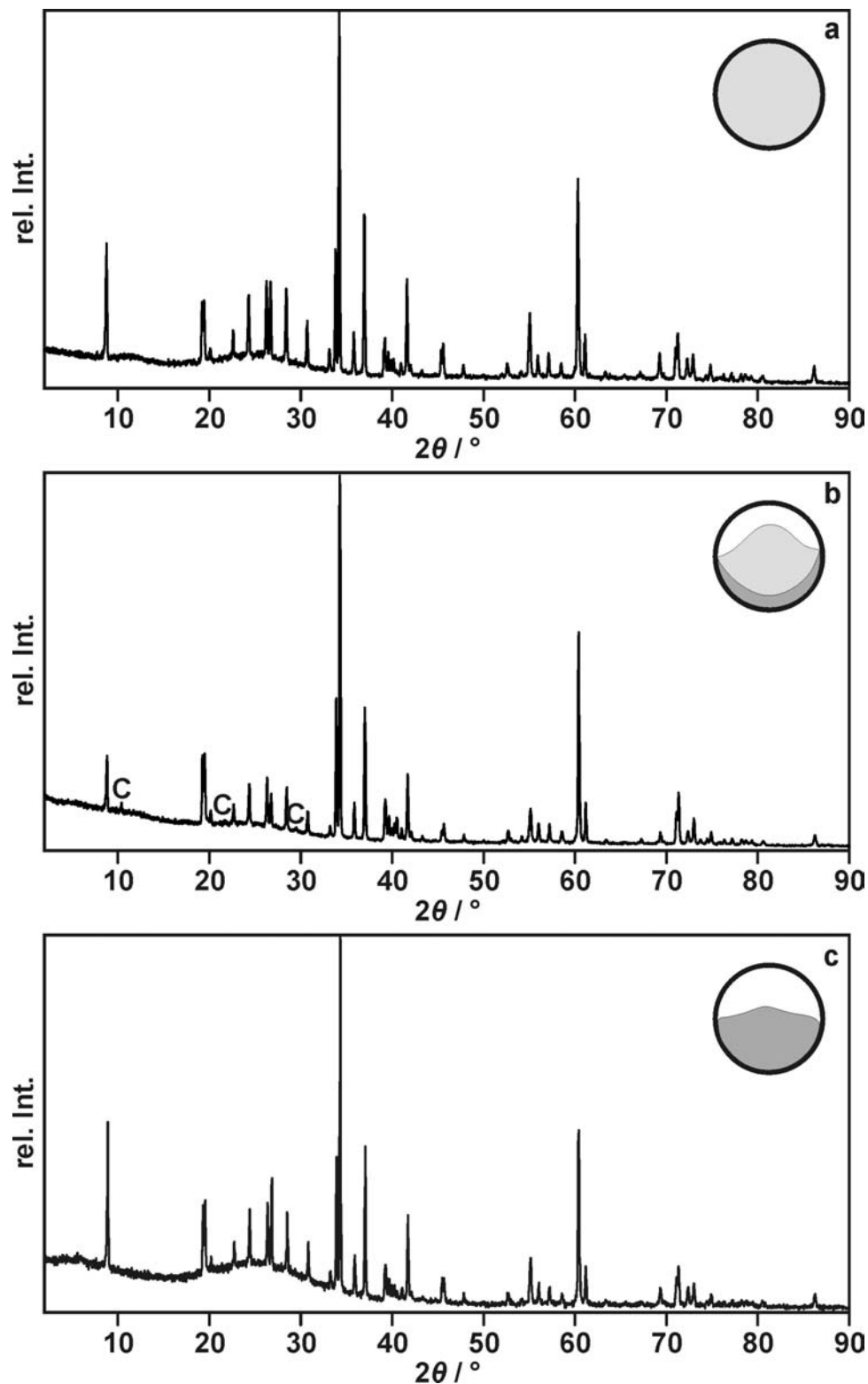


Abb. 38: Röntgenpulverdiffraktogramme des K-Vermiculits nach den Temperversuchen: 24 h bei 1225 °C (a), 24 h bei 1245 °C (b) und 24 h bei 1265 °C (alle FT). Zusätzlich ist der schematische Tiegelquerschnitt der jeweiligen Temperprobe gezeigt. In den hellgrau dargestellten Bereichen liegen noch einzelne Kristalle vor, während die dunkelgrauen Bereiche die „glasartige“, kompakte Zone darstellen. C = Cordierit.

5.6. Intrakristalline Reaktivität der verschiedenen K-Vermiculit-Temperproben

Weil bei den drei erhaltenen Temperproben des K-Vermiculits anhand des Aspektverhältnisses bzw. des Verwachsungsgrades nicht entschieden werden konnte, welche dieser Proben die höchste intrakristalline Reaktivität aufweist und damit die besten Chance zu einem vollständigen Kationenaustausch eröffnet, wurden sowohl mit dem aus der Hochtemperatursynthese gewonnenen K-Vermiculit als auch den drei Temperproben vergleichende Einlagerungsversuche mit Ba^{2+} durchgeführt. Dazu wurden alle vier Proben zunächst möglichst gleich im Mörser gemahlen und danach mit einem auf die jeweilige Einwaage der Probe bezogenen Volumen an kaltgesättigter BaCl_2 -Lösung in einem Rundkolben für die selbe Zeit unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Nach Filtration wurde mit Wasser gewaschen und danach jeweils ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (Abb. 39).

Aus den Pulverdiffraktogrammen geht anhand des 001 -Reflexes des gequollenen, neu gebildeten „Ba-Vermiculits“ bei ca. $7,0^\circ 2\theta$ zweifelsfrei hervor, dass der für 24 h bei 1265°C getemperte K-Vermiculit (Abb. 39c) weitaus schneller reagiert, als der aus der Hochtemperatursynthese (Abb. 39a). Bei dem bei 1225°C getemperten K-Vermiculit ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen gerade einmal im Ansatz eine Einlagerung zu erkennen (kleine Schulter des 001 -Reflexes bei $9^\circ 2\theta$ bei kleinem θ -Winkel in Abb. 39b). Nach einmaligem Katio-

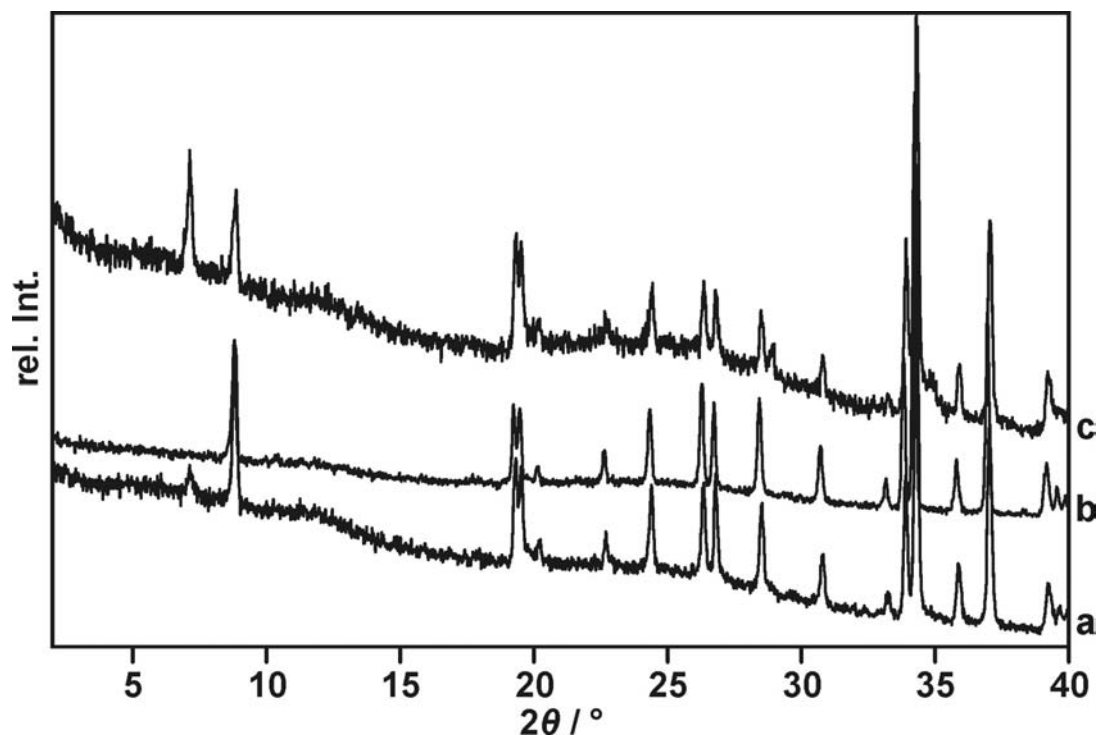


Abb. 39: Röntgenpulverdiffraktogramme der vergleichenden Kationenaustauschreaktionen bei der Umsetzung des K-Vermiculits aus der Hochtemperatursynthese (a) bzw. aus den Temperversuchen bei 1225°C (b) und 1265°C mit Ba^{2+} (alle FT).

nen austausch war bei dem bei 1265 °C getemperten K-Vermiculit bereits mehr als die Hälfte des Bulkmaterials mit Ba^{2+} ausgetauscht, wenn man nach der Höhe der 001 -Reflexe des gequollenen (55,7 %) und des ungequollenen K-Vermiculits (44,3 %) geht. Richtiger wäre es, die Intensitäten der beiden zu betrachtenden 001 -Reflexe, miteinander zu vergleichen. Da die beiden Reflexe ähnliche Halbwertsbreiten besitzen dürften und es sich hier nur um eine qualitative Betrachtung handelt, sind die Peakhöhen für einen Vergleich durchaus ausreichend. Die prozentualen Peakhöhen wurden berechnet, indem bei diesem und weiteren erwähnten Pulverdiffraktogrammen, die aus Übersichtsgründen nicht dargestellt sind, zunächst eine Untergrundkorrektur durchgeführt wurde und die jeweilige Peakhöhe dann in Bezug zur Gesamthöhe beider 001 -Reflexe gesetzt wurde.

Um die optimalen Reaktionsbedingungen herauszufinden, wurden verschiedene Möglichkeiten getestet: So wurde beispielsweise untersucht, ob der zusätzliche Einsatz eines Fällungsreagenzes (Tetraphenylborat) zur kaltgesättigten BaCl_2 -Lösung die Kationenaustauschreaktion beschleunigt. Dabei ist es nahezu egal, ob NaTPB oder $\text{Ba}(\text{TPB})_2$ zur Austauschlösung zugesetzt wird, wie ein zuvor durchgeführter Einlagerungsversuch mit dem für 24 h bei 1245 °C getemperten K-Vermiculit zeigte. Die Peakintensitäten des gequollenen und ungequollenen K-Vermiculits waren bei Einsatz von NaTPB mit 51,3 % zu 48,7 % sogar leicht besser als bei Verwendung von $\text{Ba}(\text{TPB})_2$ mit 45,6 % zu 54,4 %. Die Temperatur der Einlagerungsreaktion wurde bei Verwendung von Tetraphenylborat auf 50 °C begrenzt, um sicher zu stellen, dass es zu keiner Zersetzung des Fällungsreagenzes kam [77]. Natürlich wird die niedrigere Reaktionstemperatur auch zu einer langsameren Diffusion der Kationen in den Zwischenschicht-raum hinein bzw. aus dem Zwischenschicht-raum heraus führen. Um dem Rechnung zu tragen, wurde die Reaktionszeit für den Kationenaustausch auf 14 Tage erhöht. Die Menge des eingesetzten Fällungsreagenzes NaTPB lag dabei 10 % über der maximal möglichen KAK des eingesetzten K-Vermiculits. Damit es während der Austauschreaktion auch wirklich zu einer Übersättigung an KTPB in der Lösung und zur Fällung kam, wurde zu Beginn der Reaktion eine kleine Menge vorher gefälltes KTPB zur Impfung zugesetzt. Nach der 14-tägigen Reaktion waren fast $\frac{2}{3}$ (berechnet 62,3%) des bei 1265 °C getemperten K-Vermiculits umgesetzt. Ob sich die Reaktion schon im Gleichgewicht befunden hat oder nicht ist nicht bekannt, weil keine Vergleichsproben mit kürzerer bzw. längerer Reaktionszeit angesetzt wurden. An dieser Stelle galt es auch nicht die Kinetik der Einlagerungsreaktion zu untersuchen sondern die Reaktionsparameter so zu optimieren, dass der Kationenaustausch im Labor in einem annehmbaren Zeitraum abläuft.

Außerdem wurde der Überschuss an Ba^{2+} im Vergleich zur KAK des K-Vermiculits in der Austauschlösung und die Temperatur während der Kationenaustauschreaktion verändert. Um dies zu erreichen wurden Einlagerungsversuche bei 200 °C in einem Autoklaven unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Zwar waren bei geringen Mengen an K-Vermiculit aus der Hochtemperatursynthese (ca. 20 mg) und Verwendung von kaltgesättigter BaCl_2 -Lösung (9 ml) nach einem Tag schon ca. 2/3 des Bulkmaterials umgesetzt, aber es entstand bei jedem hydrothermalen Versuch unabhängig vom Überschuss des Ba^{2+} in der Austauschlösung Kimrit, ein Ba-Silicat mit der Summenformel $\text{BaAl}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, und BaClF als Fremdphase (Abb. 40a). Unter den hydrothermalen Bedingungen bei 200 °C wurde also die K-Vermiculitphase stark angegriffen. Durch Reduktion der Temperatur auf 150 °C konnte zwar die Bildung des Kimrits vermieden werden, aber BaClF war nach wie vor als Fremdphase in den Proben enthalten. Weil offensichtlich immer noch Fluorid aus der Oktaederschicht des K-Vermiculits herausgelöst wurde, muss von einem teilweisen Austausch von F^- gegen OH^- ausgegangen werden.

Im Vergleich zum K-Vermiculit aus der Hochtemperatursynthese wurde bei dem bei 1265 °C getemperten K-Vermiculit bei gleichen Reaktionsbedingungen bereits nach einer eintägigen Umsetzung nur mehr der 001 -Reflex eines gequollenen Schichtsilicates beobachtet (Abb. 40b). Auch wenn im Pulverdiffraktogramm noch BaClF als Fremdphase zu erkennen war, bestätigt dieser Versuch die deutlich bessere intrakristalline Reaktivität der Temperprobe. Der deutlich sichtbare „Buckel“ bei $12^\circ 2\theta$ stammt von Silikonfett, das für die Probenträgerpräparation eingesetzt wurde. Da aber auch die Versuche unter hydrothermalen Bedingungen wegen der Fremdphasenbildung nicht zur Beschleunigung der Kationenaustauschreaktion geeignet waren, wurde stattdessen versucht, die Einlagerung des bei 1265 °C getemperten K-Vermiculits mit Ba^{2+} durch Kochen unter Rückfluss in gesättigter BaCl_2 -Lösung zu vervollständigen. Bereits nach 3-maligem Austausch hatten mehr als 90 % des Bulkmaterials mit Ba^{2+} reagiert (Abb. 40c) und die Reaktion anscheinend im Gleichgewicht, da auch bei weiterem Wechsel der Austauschlösung keine Zunahme des 001 -Reflexes der gequollenen Phase beobachtet werden konnte (Abb. 40d). Im Pulverdiffraktogramm wurde immer noch ein Rest von unreaktiertem K-Vermiculit gefunden. Ein möglicher Grund dafür ist, dass der K-Vermiculit im Mörser manuell gemahlen wurde, was zu einer breiten, inhomogenen Größenverteilung der Partikel führt. Aufgrund der starken Verwachsungen im K-Vermiculit ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei nicht ausreichend fein gemahlene Partikeln der Kationenaustausch kinetisch stark gehemmt ist, weshalb der Kationenaustausch des Bulks unvollständig bleibt. Mit Hilfe einer neu beschafften Mühle, mit der sich speziell schichtartige Ver-

bindungen besonders gut und in definierter Weise zerkleinern lassen, können wahrscheinlich auch die noch vorhandenen größeren Partikel soweit zerkleinert werden, dass eine vollständige Austauschreaktion möglich wird. Um diese Vermutung experimentell zu überprüfen sollen in naher Zukunft Austauschversuche durchgeführt werden. Eine Zerkleinerung macht aber nur vor dem Beginn der Austauschreaktion Sinn, da sonst in der bereits gequollenen Schichtverbindung durch die beim Mahlen auftretenden Scherkräfte in hohem Maße Fehlordnung eingebracht wird.

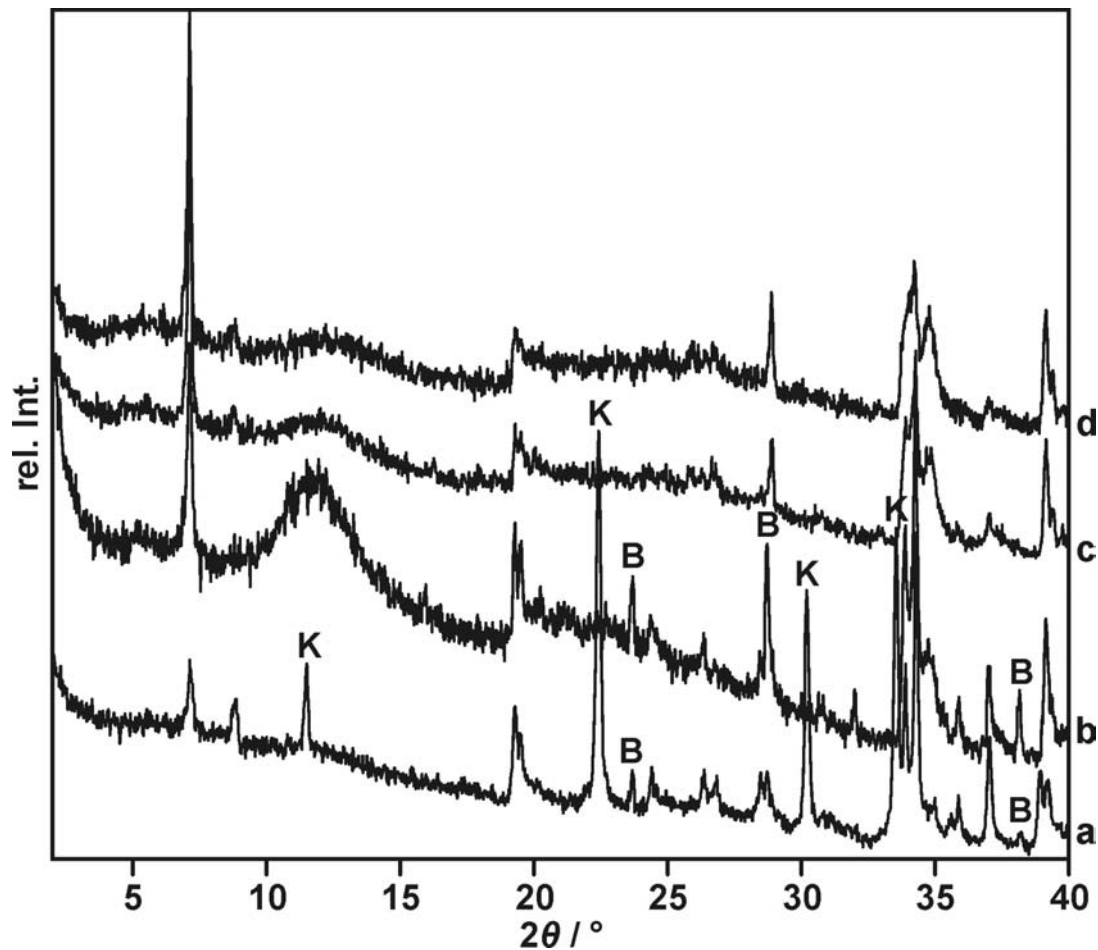


Abb. 40: Röntgenpulverdiffraktogramme von verschiedenen Einlagerungsversuchen mit K-Vermiculitproben und kaltgesättigter BaCl_2 -Lösung : (a), K-Vermiculit aus der Hochtemperatursynthese unter hydrothermalen Bedingungen bei 200 °C. (b), K-Vermiculit-Temperprobe (1265 °C) nach Umsetzung unter hydrothermalen Bedingungen bei 150 °C. (c, d), K-Vermiculit-Temperprobe (1265 °C) nach 3-maligem bzw. 6-maligem Austausch unter Rückfluss. Alle Messungen im FT.

6. Einlagerung organischer Zwischenschichtkationen in den getemperten Cs-Hectorit

In Anlehnung an einen von Slade et al. veröffentlichten Artikel [61] wurde die Einlagerung des getemperten Cs-Hectorits nicht nur mit 1-Diazabicyclo[2.2.2]octanhydrochlorid (= DABCO-HCl) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octandihydrochlorid (= DABCO-2HCl), sondern auch mit drei weiteren Derivaten mit demselben Grundkörper, nämlich 1-Methyl-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octaniodid-hydrochlorid (MDABCO-I*HCl), 1-Methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octaniodid (= MDABCO-I) und 1,4-Dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octandiiodid (= DDABCO-2I) durchgeführt. Die ausgewählten Zwischenschichtkationen variieren dabei in Ladung, Art der Protonierung bzw. Methylierung und damit auch leicht in der Form. Sollte es gelingen, über Einkristallstrukturanalyse die Struktur des Zwischenschichttraums solcher Einlagerungsverbindungen genauer zu untersuchen, könnten wertvolle Informationen über die Wirt-Gast- bzw., falls 2D Überstruktureffekte vorhanden sind, die Gast-Gast-Wechselwirkungen gewonnen werden.

6.1. Einlagerung des getemperten Cs-Hectorits mit 1,4-Dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan (= DDABCO²⁺) zu DDABCO-Hectorit

Für die Einlagerung von DDABCO²⁺ in den getemperten Cs-Hectorit wurde in Anlehnung an die Austauschreaktionen von Slade et al. [61] eine 1%ige Lösung (= 54,0 mmol/l) von DDABCO-2I in Wasser verwendet. Der getemperte Cs-Hectorit wurde vor der Kationenaustauschreaktion auf einer polierten Edelstahlplatte mit einem scharfen Wiegemesser zerkleinert um die laterale Ausdehnung der Kristalle zu verringern, nachdem sich in einem Vorversuch herausgestellt hatte, dass viele Kristalle, bei Betrachtung unter dem Lichtmikroskop, nach der Einlagerung trübe Stellen aufwiesen. Alle Kristalle mit solchen trüben Stellen zeigten bei Filmaufnahmen mit Weissenbergkammer diffuse Reflexe und waren deshalb für eine Einkristallmessung ungeeignet. Diese milchigen Stellen traten besonders bei großen Kristallen deutlich in Erscheinung, während sehr kleine Kristalle davon kaum betroffen waren. Bei den meisten Kristallen befanden sich die trüben Stellen im Zentrum und gaben die äußere Form des jeweiligen Kristalls wieder. Um die trüben Stellen herum waren die Kristalle dagegen völlig transparent. Weil die transparenten Bereiche um die milchigen Stellen immer ähnliche Breiten aufwiesen, wurde vermutet, dass die laterale Ausdehnung der Kristalle die Ursache für diesen Effekt sein könnte. Aus diesem Grund wurde der Cs-Hectorit vor der Umsetzung zerkleinert. Wodurch diese Trübungen in den Kristallen letztlich entstanden waren, ist

bis heute nicht eindeutig geklärt, denn nach dem Variationskoeffizienten von 0,015 und einer EDX-Analyse war die Einlagerungsreaktion vollständig.

Für den Kationenaustausch wurden dann 1,5 g des „fein“ geschnittenen (ca. 200 – 500 µm in der lateralen Ausdehnung) getemperten Cs-Hectorits (Abb. 41a) in 100 ml der 1%-igen DDABCO-2I Lösung suspendiert und 2 Tage unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Auf die eingesetzte Menge des Cs-Hectorits entspricht das etwas mehr als der 3-fachen, maximalen KAK des Cs-Hectorits. Danach wurde filtriert, eine geringe Menge des Hectorits als Rückstellprobe zur Kontrolle des Kationenaustausches entnommen und der Rest wieder in 100 ml frischer Austauschlösung suspendiert und erneut zur Reaktion gebracht. Nach fünf solchen Austauschreaktionen konnte in einer EDX-

Analyse kein Cs⁺ mehr nachgewiesen werden, was auf einen vollständigen Kationenaustausch schließen ließ. Deshalb wurde die Austauschreaktion an dieser Stelle beendet. Durch das Schneiden der Kristalle vor der Umsetzung waren nun fast alle Kristalle unter dem Lichtmikroskop völlig transparent. Nur die größten Kristalle hatten nach wie vor trübe Stellen. Das im Anschluss daran gemessene Pulverdiffraktogramm (Abb. 41b) zeigte eine 00l-Serie mit scharfen, schmalen Reflexen und daneben stark verbreitete Reflexe, die auf Fehlordnung hindeuteten. Der Schichtabstand betrug ca. 16,0 Å, was im Vergleich zum getemperten Cs-Hectorit (Abb. 41a) einer Schichtaufweitung von etwas mehr als 5 Å entspricht. Aus der 00l-Serie konnte ein Variationskoeffizient von 0,689 errechnet werden (Tab. 12). Dieser ist relativ groß und belegt, dass in der gemessenen Einlagerungsverbindung statistische Wechsellagerung entlang der Stapelachse *c*^{*} vorhanden ist. Zunächst wurde vermutet, dass die beo-

Tab. 11: Variationskoeffizient für die 00l-Serie des für 24 h bei 1175 °C getemperten Cs-Hectorits.

| <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> [*] <i>d</i> (001) / Å |
|-----------------------|--------------------|--|
| 1 | 10,656 | 10,656 |
| 2 | 5,326 | 10,652 |
| 3 | 3,552 | 10,657 |
| 4 | 2,664 | 10,657 |
| 5 | 2,132 | 10,660 |
| Mittelwert (= MW) | | 10,656 |
| Standardabweichung MW | | 0,003 |
| Variationskoeffizient | | 0,027 |

Tab. 12: Variationskoeffizient für die 00l-Serie im Pulverdiffraktogramm Abb. 41b (5maliger Kationenaustausch mit 1%-iger DDABCO-2I-Lösung).

| <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> [*] <i>d</i> (001) / Å |
|-----------------------|--------------------|--|
| 1 | 15,977 | 15,977 |
| 2 | 7,877 | 15,753 |
| 3 | 5,306 | 15,918 |
| 4 | 3,932 | 15,726 |
| 5 | 3,180 | 15,899 |
| Mittelwert (= MW) | | 15,855 |
| Standardabweichung MW | | 0,109 |
| Variationskoeffizient | | 0,689 |

Tab. 13: Variationskoeffizient für die 00l-Serie im Pulverdiffraktogramm Abb. 41c (nach Kochen in Wasser).

| <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> [*] <i>d</i> (001) / Å |
|-----------------------|--------------------|--|
| 1 | 14,336 | 14,336 |
| 3 | 4,768 | 14,303 |
| 4 | 3,576 | 14,303 |
| 5 | 2,860 | 14,300 |
| 7 | 2,043 | 14,302 |
| Mittelwert (= MW) | | 14,309 |
| Standardabweichung MW | | 0,015 |
| Variationskoeffizient | | 0,108 |

bachtete Fehlordnung und statistische Wechsellagerung eine Folge von Intersalation von überschüssigem DDABCO²⁺ in der Kationenaustauschlösung war. Um dem entgegen zu wirken, wurde der DDABCO-Hectorit nach beendeter Kationenaustauschreaktion zwei Mal in 400 ml Wasser gekocht, nach Filtration kurz mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Danach war im Pulverdiffraktogramm die zuvor beobachtete Fehlordnung zu Gunsten einer 3D Ordnung verschwunden und es konnte ein Einheitszelle von $a = 5,244(1) \text{ \AA}$, $b = 9,076(1) \text{ \AA}$, $c = 14,409(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96,91(1)^\circ$ bestimmt und verfeinert werden. Wie der niedrige Variationskoeffizient von 0,108 zeigt (Tab. 13), liegt hier fast keine statistische Wechsellagerung mehr vor. Der für die Einlagerungsreaktion verwendete getemperte Cs-Hectorit, der aufgrund seiner guten 3D Periodizität theoretisch völlig frei von Wechsellagerung ist, hat im Vergleich dazu einen Variationskoeffizienten von nur 0,03 (Tab. 11).

Die vermutete Intersalation konnte aber weder über EDX-Analyse anhand des überschüssigen Iodids, noch über eine Halogenbestimmung von Iod durch Verbrennungsanalyse nachgewiesen werden. Jedoch ist anzumerken, dass die Nachweisgrenzen für Iod sowohl bei der EDX-Analyse als auch der durchgeführten Halogenbestimmung nicht niedrig genug sind, um auch ein geringes Maß an Intersalation definitiv ausschließen zu können. Aber auch mit Hilfe einer CHN-Analytik konnte ein Überschuss an DDABCO²⁺ anhand von leicht erhöhten Werten für C, H und N nicht nachgewiesen werden. Durch Normierung der stöchiometrischen Koeffizienten auf eine Formeleinheit des Schichtsilicates wurde für die im Pulverdiffraktogramm fehlgeordnete Probe sogar weniger Kohlenstoff 1,91 (2,0) und Stickstoff 0,47 (0,5) nachgewiesen, als idealer Weise (in Klammern) zu erwarten gewesen wäre. Da es sich bei dem interkalierten Schichtsilicat um eine anorganische Verbindung mit geringen Anteilen an organischen Molekülen handelt, wird bei der Verbrennungsanalyse, selbst bei größeren Einwaagen, absolut betrachtet nur sehr wenig Kohlendioxid, Wasser und Stickoxid freigesetzt, das analysiert werden kann. Darunter leidet vermutlich auch die Genauigkeit der Werte. Da mit keiner der drei verwendeten Methoden eine Intersalation zwingend nachgewiesen werden konnte, musste es also eine andere Ursache für die beobachtete Fehlordnung bzw. 3D Ordnung im Pulverdiffraktogramm geben.

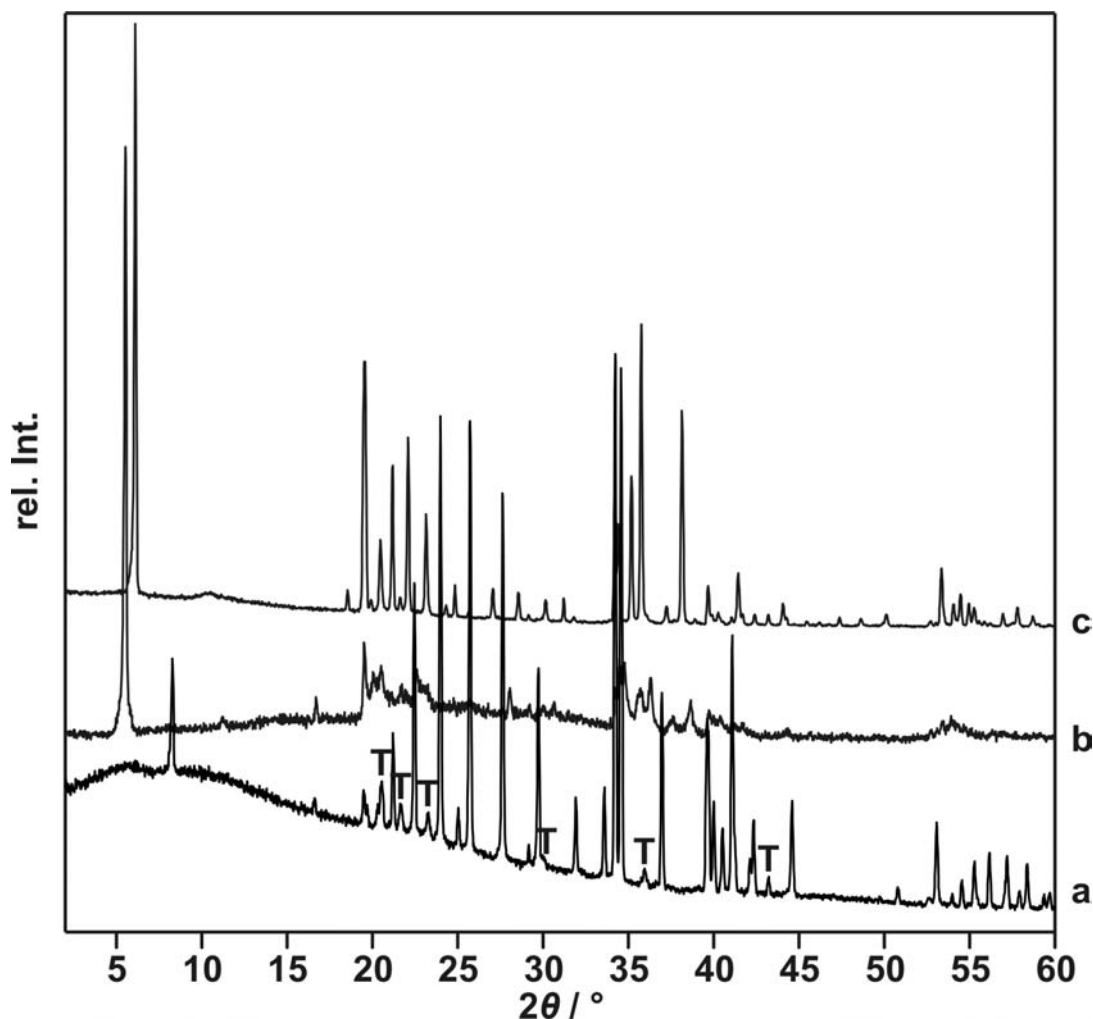


Abb. 41: Röntgenpulverdiffraktogramme des als Ausgangsverbindung eingesetzt bei 1175 °C getemperten Cs-Hectorits (a), nach 5-maligem Austausch mit 1 %-iger DDABCO-2I⁻ Lösung (b) und nach Kochen in Wasser und trocknen an Luft (c). T = Tridymit. Alle Messungen im FT.

6.1.1. Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf den DDABCO-Hectorit

Auf der Suche nach einer Erklärung für die beobachtete Fehlordnung bzw. 3D Ordnung im Pulverdiffraktogramm des DDABCO-Hectorits (Abb. 41b und c) führte schließlich ein von einem Praktikanten durchgeführtes Wiederholungsexperiment auf die richtige Spur. Trotz exakter Beibehaltung der zuvor angewendeten Reaktionsbedingungen, gleicher Überschuss an DDABCO²⁺ zur Menge des getemperten Cs-Hectorits, Konzentration der Austauschlösung (54,0 mmol/l) und Austauschzeiten (je 2 d unter Rückfluss), erhielt der Praktikant nach vollständigem Austausch (nach EDX-Analytik kein Cs⁺) einen 3D-geordneten DDABCO-Hectorit mit dem bereits beobachteten typischen Schichtabstand von ca. 14,3 Å, obwohl die Einlagerungsverbindung nach dem letzten Kationenaustausch nicht mit Wasser gekocht worden war. Im Unterschied zu der unter Punkt 6.1 beschriebenen Einlagerungsreaktion wurde

der DDABCO-Hectorit beim Wiederholungsversuch nach Waschen mit Aceton nur deutlich länger (> 30 min) auf dem Filter durch Durchsaugen von Luft getrocknet. Da die Zwischenschichträume einer Einlagerungsverbindung an den Schichträndern eines Kristalls zur Umgebung hin offen, und die Wassermoleküle, abgesehen von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, frei beweglich sind, steht der Wassergehalt der Mikroporen mit der Umgebungfeuchtigkeit im Gleichgewicht. Daraus ergab sich zwingend die Schlussfolgerung, dass allein der Wassergehalt der Einlagerungsverbindung im Zwischenschichtraum für den Schichtabstand und die 3D Ordnung bzw. Fehlordnung entscheidend sein musste.

Um die Abhängigkeit zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und dem Schichtabstand des DDABCO-Hectorits genauer zu untersuchen, wurden mehrere Markröhrchen (Glas, Ø 0,7 mm) ca. 2 cm hoch mit 3D geordnetem DDABCO-Hectorit aus der Einlagerungsreaktion unter Punkt 6.1 befüllt und unversiegelt für 4 Wochen in einer luftdicht verschlossenen Flasche bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten

gelagert. Die dafür notwendigen relativen Luftfeuchtigkeiten wurden über gesättigte Salzlösungen mit viel Bodenkörper eingestellt (Tab. 14) [78;79]. Außerdem wurde ein Markröhrchen mit einer Suspension von DDABCO-Hectorit in Wasser präpariert und eine Probe für 4 Tage bei 90 °C im Hochvakuum (= HV, < 10⁻³ mbar) über P₄O₁₀ als Trockenmittel so weit wie möglich getrocknet. Vor der Messung am Pulverdiffraktometer wurden die noch offenen Markröhrchen durch Zuschmelzen des Glases versiegelt, um jegliche Änderung der relativen Feuchtigkeit während der Messung zu verhindern.

Ergebnisse: Die Verschiebungen der 001-Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit (Abb. 42) zeigen, dass der Schichtabstand des DDABCO-Hectorits tatsächlich von der Umgebungfeuchtigkeit abhängt. Überraschend ist aber, dass die Zunahme des Schichtabstandes nicht linear mit der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung korreliert, sondern einen ungewöhnlich spezifischen Verlauf aufweist (Abb. 43).

Tab. 14: Relative Luftfeuchtigkeit (bei 20 °C) über gesättigten Salzlösungen mit viel Bodenkörper.

| Verbindung | rel. LFK 1/% |
|--|--------------|
| KCl | 86 |
| NaCl | 76 |
| NaNO ₂ | 65 |
| Ca(NO ₃) ₂ x 4 H ₂ O | 55 |
| K ₂ CO ₃ | 45 |
| CaCl ₂ x 6 H ₂ O | 32 |
| LiCl x H ₂ O | 15 |

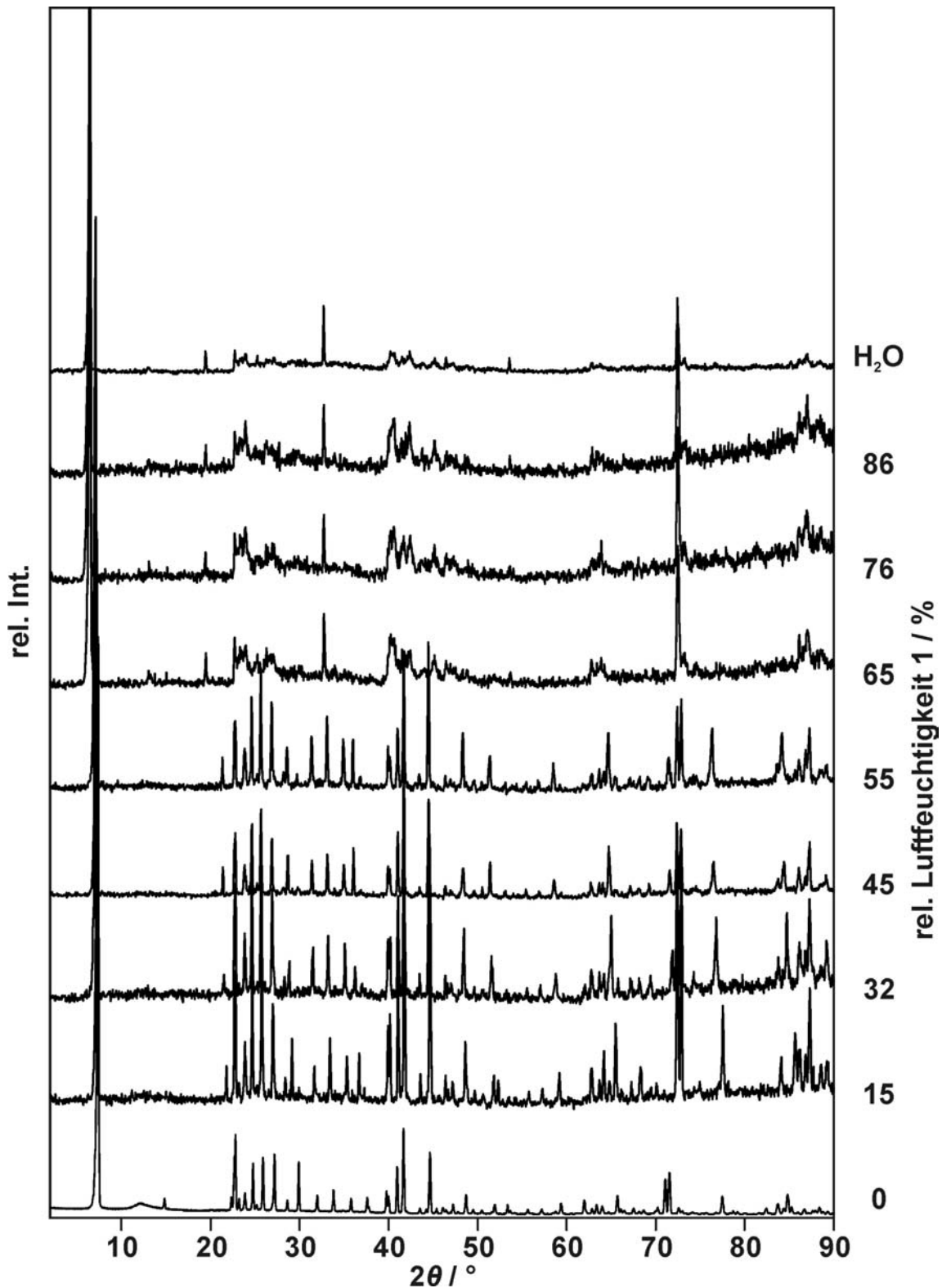


Abb. 42: Röntgenpulverdiffraktogramme des DDABCO-Hectorits bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten, vermessen mit Co-K_{α1}. Die Pulverdiffraktogramme des getrockneten und in Wasser suspendierten DDABCO-Hectorits weisen aufgrund längerer Messzeit ein deutlich besseres Signal-Rauschverhältnis auf.

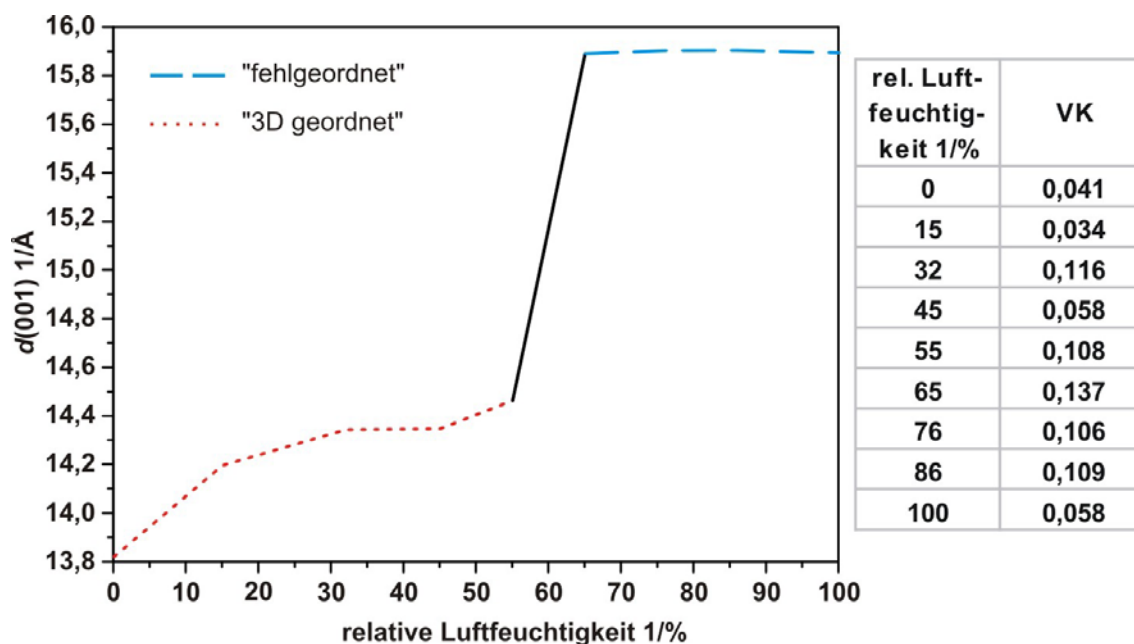


Abb. 43: Schichtabstand des DDABCO-Hectorits und Variationskoeffizienten in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit.

Die Pulverdiffraktogramme zeigen außerdem (Abb. 42), dass der DDABCO-Hectorit bis einschließlich 55 % relativer Luftfeuchtigkeit 3D geordnet ist. Aus den 3D geordneten Pulverdiffraktogrammen lässt sich jeweils eine monokline Einheitszelle in der Raumgruppe $C 2/m$ bestimmen und verfeinern (Tab. 15). Während die Zellparameter a und b mit Ausnahme des getrockneten Zustands völlig gleich bleiben, nimmt c deutlich zu und β leicht ab. Vergleicht man die 3D geordneten Pulverdiffraktogramme untereinander (von 0 bis 55 % rel. Luftfeuchtigkeit), so zeigt sich an den unterschiedlichen Lagen der Beugungsreflexe und deren veränderten Intensitäten, dass bei dem im Hochvakuum getrockneten DDABCO-Hectorit eine andere Phase vorliegt als bei relativen Luftfeuchtigkeiten von 15 bis 55 %. Diese Phase soll im Anschluss an diese Arbeit deshalb durch Strukturanalyse noch genauer untersucht werden.

Ab 65 % relativer Luftfeuchtigkeit ist die 3D-Ordnung dagegen verschwunden und in den Pulverdiffraktogrammen sind neben der scharfen $00l$ -Serie nur breite Beugungsreflexe zu erkennen, die vermutlich von Translationsfehlordnung herrühren. Bemerkenswert ist, dass alle von planaren Defekten betroffenen Pulverdiffraktogramme, abgesehen von kleinen Intensi-

Tab. 15: Aus 3D geordneten Pulverdiffraktogrammen verfeinerte Gitterkonstanten des DDABCO-Hectorits.

| rel. LFK 1/% | $a / \text{Å}$ | $b / \text{Å}$ | $c / \text{Å}$ | $\beta / ^\circ$ |
|--------------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| 0 | 5,240(1) | 9,074(1) | 13,916(1) | 97,17(1) |
| 15 | 5,251(2) | 9,086(2) | 14,308(2) | 96,96(2) |
| 32 | 5,248(6) | 9,083(1) | 14,480(2) | 96,88(1) |
| 45 | 5,250(1) | 9,083(1) | 14,552(2) | 96,87(2) |
| 55 | 5,248(2) | 9,081(3) | 14,571(7) | 96,86(3) |

tätsunterschieden, fast identisch sind, was auf einen ähnlichen Aufbau des Zwischenschicht-
raums in den Proben schließen lässt. Aus den *00l*-Serien der einzelnen Pulverdiffraktogramme
wurden Variationskoeffizienten zwischen 0,034 und 0,137 erhalten. Die Berechnungen der
Variationskoeffizienten findet sich in Tab. 16 am Ende dieses Unterpunktes. Variationskoeffi-
zienten in diesem Bereich sind als sehr gut zu bewerten, was auf die Zwischenschichtab-
stände übertragen bedeutet, dass bei keiner der bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchtig-
keit gelagerten DDABCO-Hectoritproben statistische Wechsellagerung vorhanden ist. Der
hohe Variationskoeffizient von 0,689 (Tab. 12) bei der ersten Austauschreaktion mit
DDABCO²⁺ wurde vermutlich deshalb beobachtet, weil sich die gemessene Probe nicht mit
der relativen Umgebungsluftfeuchtigkeit im Gleichgewicht befunden hat, wodurch es zu sta-
tistischer Wechsellagerung kam. Wegen einer leichten Asymmetrie der *00l*-Reflexe, die be-
sonders beim *00l*-Reflex eine eindeutige Bestimmung des *d*-Wertes erschwert, wird der abso-
lute Fehler der Variationskoeffizienten auf etwa 0,03 geschätzt. Für die Variationskoeffizien-
ten der fehlgeordneten Pulverdiffraktogramme sind noch etwas größere Fehler von vielleicht
0,05 anzunehmen, weil zur Auswertung der Variationskoeffizienten nur drei *00l*-Reflexe he-
rangezogen werden konnten. Dadurch kann es bereits bei geringen Verschiebungen eines *d*-
Werts bereits zu recht großen Schwankung der Standardabweichungen und damit auch der
Variationskoeffizienten kommen.

Die Ursachen für diese Abhängigkeit des Schichtabstandes von der relativen Luftfeuchtigkeit
beim DDABCO-Hectorit werden an späterer Stelle diskutiert, weil erst durch die aus ¹³C-
MAS-NMR-Messungen und Einkristallstrukturanalyse des DDABCO-Hectorits zusätzlich
gewonnenen Informationen über die Lage der DDABCO²⁺-Moleküle im Zwischenschicht-
raum eine umfassende Diskussion möglich wird.

Tab. 16: Variationskoeffizienten für die 00l-Serien des DDABCO-Hectorits bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten, im HV getrocknet und in Wasser suspendiert.

| DDABCO-Hectorit, für 4 Tage im HV bei 90 °C über P ₄ O ₁₀ getrocknet | | | DDABCO-Hectorit bei 15 % rel. LFK | | |
|--|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> * <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> * <i>d</i> (001) / Å |
| 1 | 13,82 | 13,820 | 1 | 14,208 | 14,208 |
| 2 | 6,908 | 13,816 | 3 | 4,732 | 14,197 |
| 3 | 4,603 | 13,809 | 4 | 3,552 | 14,208 |
| 4 | 3,452 | 13,808 | 5 | 2,841 | 14,205 |
| 5 | 2,761 | 13,805 | 7 | 2,030 | 14,210 |
| 6 | 2,301 | 13,804 | 10 | 1,420 | 14,200 |
| 7 | 1,972 | 13,804 | | Mittelwert (= MW) | 14,204 |
| 10 | 1,381 | 13,807 | | Standardabweichung MW | 0,005 |
| | Mittelwert (= MW) | 13,809 | | Variationskoeffizient | 0,034 |
| | Standardabweichung MW | 0,006 | | | |
| | Variationskoeffizient | 0,041 | | | |
| DDABCO-Hectorit bei 32 % rel. LFK | | | DDABCO-Hectorit bei 45 % rel. LFK | | |
| <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> * <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> * <i>d</i> (001) / Å |
| 1 | 14,337 | 14,337 | 1 | 14,432 | 14,432 |
| 3 | 4,786 | 14,359 | 3 | 4,816 | 14,449 |
| 4 | 3,592 | 14,370 | 4 | 3,613 | 14,452 |
| 5 | 2,876 | 14,378 | 5 | 2,890 | 14,450 |
| 7 | 2,054 | 14,378 | 7 | 2,062 | 14,434 |
| 10 | 1,438 | 14,380 | 10 | 1,445 | 14,450 |
| | Mittelwert (= MW) | 14,367 | | Mittelwert (= MW) | 14,445 |
| | Standardabweichung MW | 0,017 | | Standardabweichung MW | 0,008 |
| | Variationskoeffizient | 0,116 | | Variationskoeffizient | 0,058 |
| DDABCO-Hectorit bei 55 % rel. LFK | | | DDABCO-Hectorit bei 65 % rel. LFK | | |
| <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> * <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> * <i>d</i> (001) / Å |
| 1 | 14,432 | 14,432 | 1 | 15,891 | 15,891 |
| 3 | 4,820 | 14,460 | 3 | 5,283 | 15,849 |
| 4 | 3,617 | 14,468 | 5 | 3,172 | 15,860 |
| 5 | 2,894 | 14,468 | | Mittelwert (= MW) | 15,867 |
| 7 | 2,067 | 14,469 | | Standardabweichung MW | 0,022 |
| | Mittelwert (= MW) | 14,459 | | Variationskoeffizient | 0,137 |
| | Standardabweichung MW | 0,016 | | | |
| | Variationskoeffizient | 0,108 | | | |
| DDABCO-Hectorit bei 76 % rel. LFK | | | DDABCO-Hectorit bei 86 % rel. LFK | | |
| <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> * <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> * <i>d</i> (001) / Å |
| 1 | 15,903 | 15,903 | 1 | 15,905 | 15,905 |
| 3 | 5,300 | 15,900 | 3 | 5,296 | 15,888 |
| 5 | 3,175 | 15,873 | 5 | 3,174 | 15,870 |
| | Mittelwert (= MW) | 15,892 | | Mittelwert (= MW) | 15,888 |
| | Standardabweichung MW | 0,017 | | Standardabweichung MW | 0,017 |
| | Variationskoeffizient | 0,106 | | Variationskoeffizient | 0,109 |
| DDABCO-Hectorit in Wasser suspendiert | | | DDABCO-Hectorit in Wasser suspendiert | | |
| <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> * <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> * <i>d</i> (001) / Å |
| 1 | 15,895 | 15,895 | 1 | 15,895 | 15,895 |
| 3 | 5,292 | 15,877 | 3 | 5,292 | 15,877 |
| 5 | 3,177 | 15,883 | 5 | 3,177 | 15,883 |
| | Mittelwert (= MW) | 15,885 | | Mittelwert (= MW) | 15,885 |
| | Standardabweichung MW | 0,009 | | Standardabweichung MW | 0,009 |
| | Variationskoeffizient | 0,058 | | Variationskoeffizient | 0,058 |

6.1.2. ^{13}C -MAS-NMR Untersuchungen am DDABCO-Hectorit

Sowohl vom fehlgeordneten als auch 3D geordneten DDABCO-Hectorit aus der unter Punkt 6.1 beschriebenen Einlagerung wurde mit Kreuzpolarisation ein ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen. Durch die dynamische Bewegung der DDABCO $^{2+}$ -Moleküle im Zwischenschichtraum bei Raumtemperatur ergibt sich sowohl für die Methyl-, als auch für die Methylengruppen jeweils eine identische chemische Umgebung, weshalb im ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum nur zwei Signale beobachtet werden können.

Beim fehlgeordneten DDABCO-Hectorit wurden Signale bei 55,7 ppm und 54,5 ppm gefunden, welche die Methyl- bzw. Methylengruppen des DDABCO-Moleküls repräsentieren (Abb. 44a). Beim 3D geordneten DDABCO-Hectorit lagen die Signale bei 54,3 ppm und 53,4 ppm (Abb. 44c). Die hier beobachteten Verschiebungen liegen in einem Bereich, der auch für MDABCO $^+$ in Zeolith beobachtet wurde [80]. Ein Vergleich zwischen Abb. 44a und Abb. 44c zeigt, dass bei einer Umwandlung von fehlgeordnetem zu 3D geordnetem DDABCO-Hectorit das wenig intensive CH $_3$ -Signal eine deutlich stärkere Änderung der chemischen Verschiebung erfährt, als das intensivere CH $_2$ -Signal, das sich nur wenig verändert. Weil die gemessene chemische Verschiebung von der Umgebung des Moleküls abhängt, ist dies ein klares Indiz für eine signifikante Änderung der Umgebung der Methylgruppen.

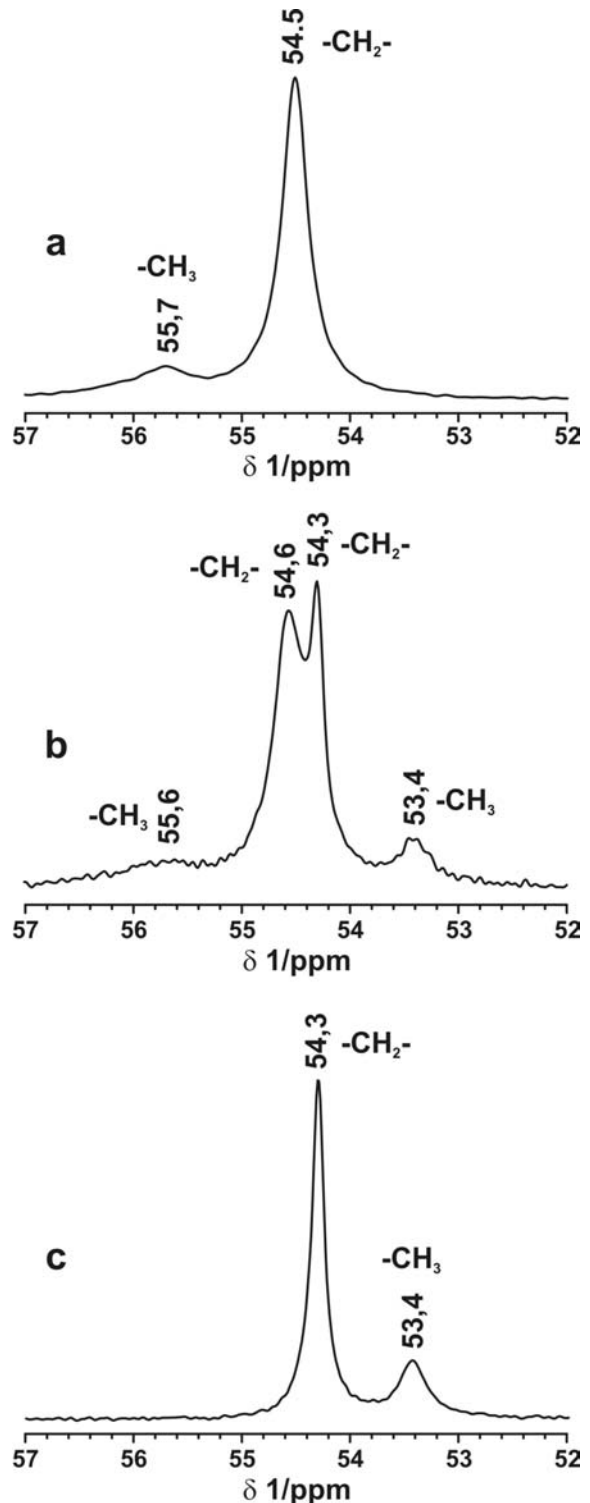


Abb. 44: ^{13}C -MAS-NMR-Messungen von fehlgeordnetem (a) und 3D geordnetem (c) DDABCO-Hectorit. Das mit Kreuzpolarisation gemessene Spektrum (b) wurde nach 6 Wochen Standzeit des fehlgeordneten DDABCO-Hectorits aus Messung (a) erhalten.

Da sich mit Kreuzpolarisation keine exakten Intensitäten bestimmen lassen, sollten die Proben auch mit direkter Anregung gemessen werden. Zwischen den Messungen mit Kreuzpolarisation und direkter Anregung lag aber betriebsbedingt ein Zeitraum von sechs Wochen. Erstaunlicherweise wurden beim fehlgeordneten DDABCO-Hectorit nun im mit Kreuzpolarisation gemessenen ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum nicht nur zwei, sondern vier Signale beobachtet: zwei wenig intensive Peaks bei 55,6 und 53,4 ppm und zwei sich halb überlappende intensive Peaks bei 54,6 und 54,3 ppm (Abb. 44b). Beim 3D geordneten DDABCO-Hectorit traten dagegen keine Änderungen auf, weshalb das Ergebnis dieser Messung hier nicht dargestellt ist. Bei einem Vergleich des Spektrums (Abb. 44b) mit den bereits zuvor durchgeführten Messungen wird schnell offensichtlich, dass es sich letztlich nur um eine Überlagerung des fehlgeordneten mit dem 3D geordneten Zustands des DDABCO-Hectorits handelt. Es existiert also ein Übergangszustand bei dem die DDABCO^{2+} -Moleküle gleichzeitig zwei verschiedene Orientierungen annehmen können. Ob die verschiedenen Orientierungen aber gleichzeitig in einem Zwischenschichtraum oder räumlich voneinander getrennt in unterschiedlichen Zwischenschichträumen vorliegen, ist nicht bekannt. Eine Aussage diesbezüglich kann nur dann gemacht werden, wenn sich beim Übergang vom fehlgeordneten zum 3D-geordneten DDABCO-Hectorit im Experiment ansatzweise eine geordnete Wechsellagerung ausbilden würde, die über Röntgenbeugung nachgewiesen werden kann. Der Variationskoeffizient wäre in beiden Fällen verhältnismäßig hoch und damit wenig aussagekräftig.

6.1.3. Einkristallstrukturverfeinerung von DDABCO-Hectorit

Für die Strukturanalyse wurde aus dem 3D geordneten DDABCO-Hectorit, der zuvor an Luft bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ungefähr 30 % getrocknet wurde, ein geeigneter Einkristall ausgewählt. Um die dynamische Fehlordnung der DDABCO^{2+} -Moleküle im Zwischenschichtraum so weit wie möglich zu verringern, wurde der ausgewählte Einkristall bei einer Temperatur von 110(1) K vermessen. Der dafür notwendige trockene Stickstoffstrom führt beim langsamen Abkühlen (1 K/min) des Kristalls vermutlich zu einer weiteren Verringerung des Wassergehalts, so dass der Kristall letztlich einem Zustand mit noch geringerer relativer Luftfeuchtigkeit von vielleicht 15 bis 20 % wiedergibt. Weitere Informationen zur Datensammlung sind in Tab. 17 am Ende dieses Kapitels zusammengefasst. Nach Integration der Beugungsdaten aus der Einkristallmessung wurde für den DDABCO-Hectorit eine Einheitszelle mit der Raumgruppe $C 2/m$ (RG. 12), und $a = 5,2635(9) \text{ \AA}$, $b = 9,1278(14) \text{ \AA}$, $c = 13,9840(28) \text{ \AA}$, $\beta = 96,89(2)^\circ$ bestimmt. Die Atome der Silicatschicht ließen sich bei der Strukturlösung problemlos lokalisieren. Im Vergleich zum getemperten Cs-Hectorit ändert

sich die Struktur der Silicatschichten nicht, so wie man es bei einer topotaktischen Einlagerungsreaktion auch erwarten würde. Sowohl die Bindungsabstände, wie auch die Besetzungsfaktoren für die Oktaederpositionen sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch (vergleiche Tab. 6, Tab. 7 mit Tab. 18, Tab. 19). Durch den Kationenaustausch in wässriger Lösung sind die im Zwischenschichtraum unbesetzten Mikroporen mit Wasser gefüllt. Die sehr mobilen und fehlgeordneten Wassermoleküle führen im Zwischenschichtraum zu einer diffusen Elektronendichte, weshalb es wenig Sinn macht, diese mit in die Verfeinerung einzubeziehen. Ein Herausrechnen der diffusen Elektronendichte, z.B. mit der Squeeze-Routine in Platon [81], ist aber leider nicht möglich, weil der Porenraum nicht dreidimensional periodisch geordnet ist. Das Porenwasser wurde deshalb in der Verfeinerung ignoriert. Das hat aber zur Folge, dass der Gesamtbesetzungsfaktor für die Zwischenschichtkationen höher ist als aus der Schichtladung eigentlich erwartet, weil bei der Verfeinerung dann die Streukraft des Porenwassers auf den Besetzungsfaktor der Zwischenschichtkationen übertragen wird. Bei einer Schichtladung von $x = 0,5$ würde man $0,25 \text{ DDABCO}^{2+}$ -Kationen pro Formeleinheit erwarten. Stattdessen ergibt sich aber ein deutlich höherer Wert von $0,36$.

Fehlgeordnetes Wasser ist aber nicht der einzige Grund für eine verschmierte Elektronendichte. Aufgrund der hohen hexagonalen Symmetrie in der direkten Umgebung der Zwischenschichtkationen gibt es vermutlich auch verschiedene, energetisch entartete Anordnungen der DDABCO^{2+} -Moleküle im Zwischenschichtraum. Es ist deshalb wenig sinnvoll und auch praktisch fast unmöglich, einzelne Atome im Zwischenschichtraum zu verfeinern. Aus diesem Grund wurde DDABCO^{2+} als starrer Körper unter Verwendung des „FRAG“-Befehls in SHELXL [82] verfeinert. Die Molekülstruktur des DDABCO^{2+} wurde aus Referenz [83] entnommen. Für die Verfeinerung wurden dann zwei unabhängige DDABCO^{2+} -Moleküle mit verschiedenen Orientierungen auf allgemeine Lagen gesetzt. Die Koordinaten für die Strukturverfeinerung wurden mit Hilfe von Cerius² [84] erzeugt und in die Eingabedatei für SHELXL übertragen. Außerdem wurde die Symmetrie des als Ausgangsverbindung verwendeten Cs-Hectorits $C 2/m$ übernommen, so dass insgesamt 16 verschiedene Orientierungen für die beiden DDABCO^{2+} -Moleküle generiert werden. In Abb. 46 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur eine Orientierung eines DDABCO^{2+} -Moleküls über einer hexagonalen Kavität dargestellt.

Zunächst wurde erwartet, dass die Methylkopfgruppen eines DDABCO^{2+} -Moleküls in die hexagonalen Kavitäten der Silicatschichten „greifen“ und der Pillar mit seiner C_3 -Achse senkrecht im Zwischenschichtraum steht. Aus der Verfeinerung ergibt sich aber eindeutig, dass dies nicht der Fall ist und die C_3 -Achse dagegen schräg im Zwischenschichtraum liegt (Abb.

46a). Auch wenn die Verfeinerung mit der zunächst erwarteten senkrechten Anordnung gestartet wird, konvergiert sie schnell und reproduzierbar zur dargestellten Anordnung. Für die zunächst überraschende nahezu horizontale Anordnung der C_3 -Achse gibt es aber zwei plausible Gründe:

1. Wie die aus DFT-Rechnungen erhaltene Elektronendichteverteilung am $DDABCO^{2+}$ -Molekül zeigt (Abb. 45), ist die größte positive Ladung nicht an den Methylgruppen, sondern zwischen den Methylengruppen an den „Schultern“ des $DDABCO^{2+}$ -Moleküls lokalisiert. Deswegen sollten die attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den „Schultern“ des $DDABCO^{2+}$ -Moleküls und den negativ geladenen Silicatschichten am größten sein. Jedoch darf es dabei zu keiner starken sterischen Abstoßung kommen, damit die elektrostatische Anziehung nicht vollständig kompensiert wird. Abb. 46a und b verdeutlichen, dass das $DDABCO^{2+}$ -Molekül durch seine Seitenlage, statt mit den Methylgruppen, nun über die Methylengruppen zweier „Henkel“ des $DDABCO^{2+}$ -Moleküls zu den gegenüberliegenden hexagonalen Kavitäten eines Zwischenschichttraums „koordinieren“. Die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen der Methylengruppen und den basalen Sauerstoffatomen beider gegenüberliegender hexagonalen Kavitäten, die sich am nächsten kommen, liegen in einem Bereich von 3,0 bis ca. 3,3 Å und schwanken damit um den van-der-Waals-Radius beider Atome von 3,2 Å (1,7 Å + 1,5 Å). Die etwas zu kurzen Abstände von 3,0 Å sind womöglich eine Folge der bei der Verfeinerung angenommenen Raumgruppe $C 2/m$, wodurch die optimale Orientierung eines $DDABCO^{2+}$ in Relation zu einer hexagonalen Kavität in der Verfeinerung gar nicht erfasst werden kann. Dies stellt ein grundsätzliches Problem bei der Verfeinerung von 3D geordneten Einlagerungsverbindungen der Schichtsilicate dar, weil die in der Realität nahezu hexagonale Geometrie der Silicatschichten, die auf das Zwischenschichtkation wirkt, durch die Raumgruppe $C 2/m$ nicht exakt wiedergegeben werden kann. Mit leichten Abweichungen von der optimalen Anordnung der Zwischenschichtkationen in Relation zu den hexagonalen Kavitäten ist daher bei Annahme der Raumgruppe $C 2/m$ immer zu rechnen.

2. Für eine nahezu horizontale Anordnung spricht außerdem die elliptische Form des $DDABCO^{2+}$ -Moleküls. Es ist entlang der C_3 -Achse inklusive der van-der-Waals-Radien für Kohlenstoffatome von 1,7 Å mit ca. 9 Å deutlich größer (C(Methyl)-C(Methyl) 5,5 Å) als sein

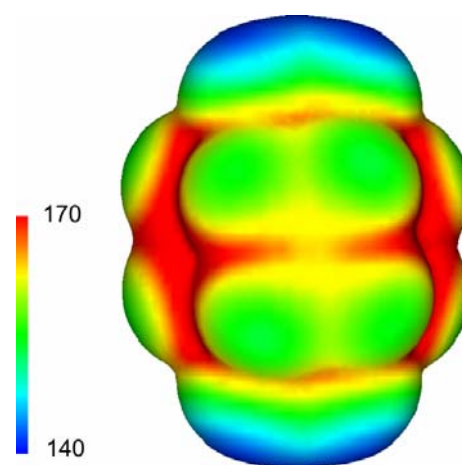


Abb. 45: Elektronendichteverteilung des $DDABCO^{2+}$ -Moleküls in kJ/mol. Rot bzw. blau sind Bereiche mit niedriger bzw. hoher Elektronendichte.

Durchmesser senkrecht dazu mit ca. 6 Å. Bei einer senkrechten Anordnung müsste folglich auch der Schichtabstand höher sein, als bei horizontaler Anordnung. Die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den negativ geladenen Silicatschichten und den positiv geladenen Zwischenschichtkationen führen aber dazu, dass bereits kleinste Zunahmen des Schichtabstandes energetisch sehr aufwendig sind, weshalb eine Anordnung mit möglichst geringem Zwischenschichtabstand bevorzugt ist. Eine deutliche Schichtaufweitung wird nur dann beobachtet, wenn die dafür notwendige Energie durch einen anderen Prozess, z.B. Hydratisierung zur Verfügung gestellt wird. Hier sei auf die spontane Quellfähigkeit von Smectiten mit Zwischenschichtkationen mit hoher Hydratationsenthalpie hingewiesen. Besitzt das Zwischenschichtkation eine zu niedrige Hydratationsenthalpie, dann wird selbst bei geringer, smectitischer Schichtladung keine spontane Quellung mehr beobachtet, wie es beim Cs-Hectorit der Fall ist.

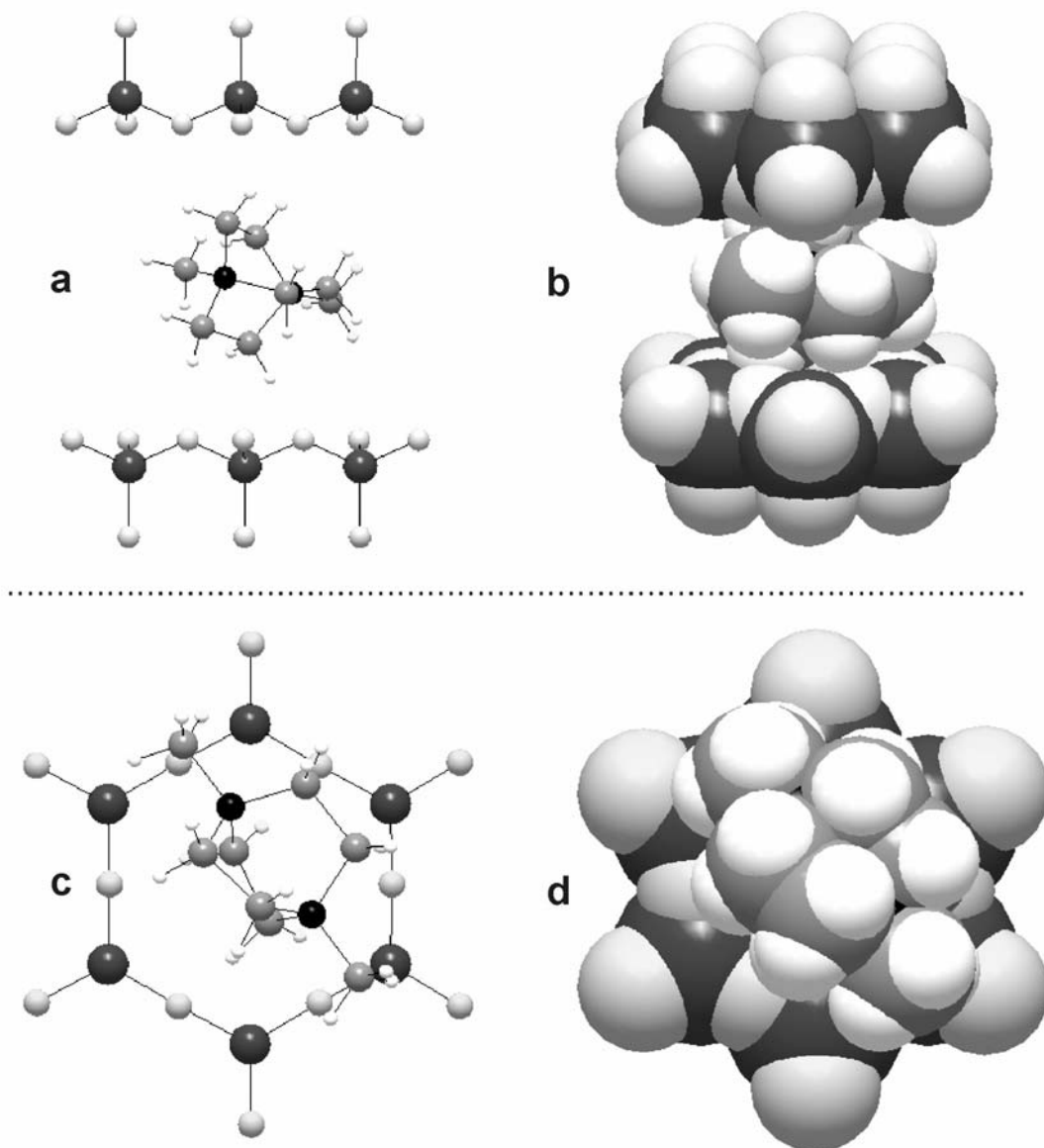


Abb. 46: Orientierung und Position eines DDABCO^{2+} -Moleküls im DDABCO-Hectorit als *Kugel-Stab-Modell* in Blickrichtung *b* (a) und c^* (c) und als *Kalottenmodell* fast in Blickrichtung *b*, aber leicht geneigt (b) und entlang c^* (d). Atome: Si (dunkelgrau), O (hellgrau), C (mittelgrau), N (schwarz) und H (weiß).

Packung der DDABCO^{2+} -Moleküle im Zwischenschichtraum: In der Zwischenschicht sollte bei einer Schichtladung von $x = 0,5$ jede vierte hexagonale Kavität von einem DDABCO^{2+} besetzt sein. Daraus würde sich eine $2a \times 2b$ Überstruktur ergeben (Abb. 47), für die es aber keinen experimentellen Beleg gibt. In Abb. 47 ist nur eine von vielen möglichen Anordnungen der DDABCO^{2+} -Moleküle relativ zueinander dargestellt. Da die einzelnen DDABCO^{2+} -Ionen bei dieser Überstruktur untereinander alle weit genug voneinander entfernt sind, üben benachbarte Zwischenschichtkationen im Prinzip keinen gegenseitigen Einfluss aufeinander aus, so dass die Orientierungen relativ zueinander nicht festgelegt sind. Jedes DDABCO^{2+} -Molekül kann damit näherungsweise als isoliert von seinen Nachbarn betrachtet werden. Da-

mit ist es auch nicht weiter verwunderlich, dass eine 2D Fernordnung der Zwischenschichtkationen gerade einmal im Ansatz zu beobachten ist. Die kleine Erhebung bei ca. $12^\circ 2\theta$ in der Grundlinie des Pulverdiffraktogramms des getrockneten DDABCO-Hectorits (Abb. 42) könnte dahingehend interpretiert werden. Die Breite und geringe Intensität dieses Reflexes zeigen aber, dass nur sehr kleine geordnete Domänen im Zwischenschichtraum vorliegen, die kaum zu Beugung führen.

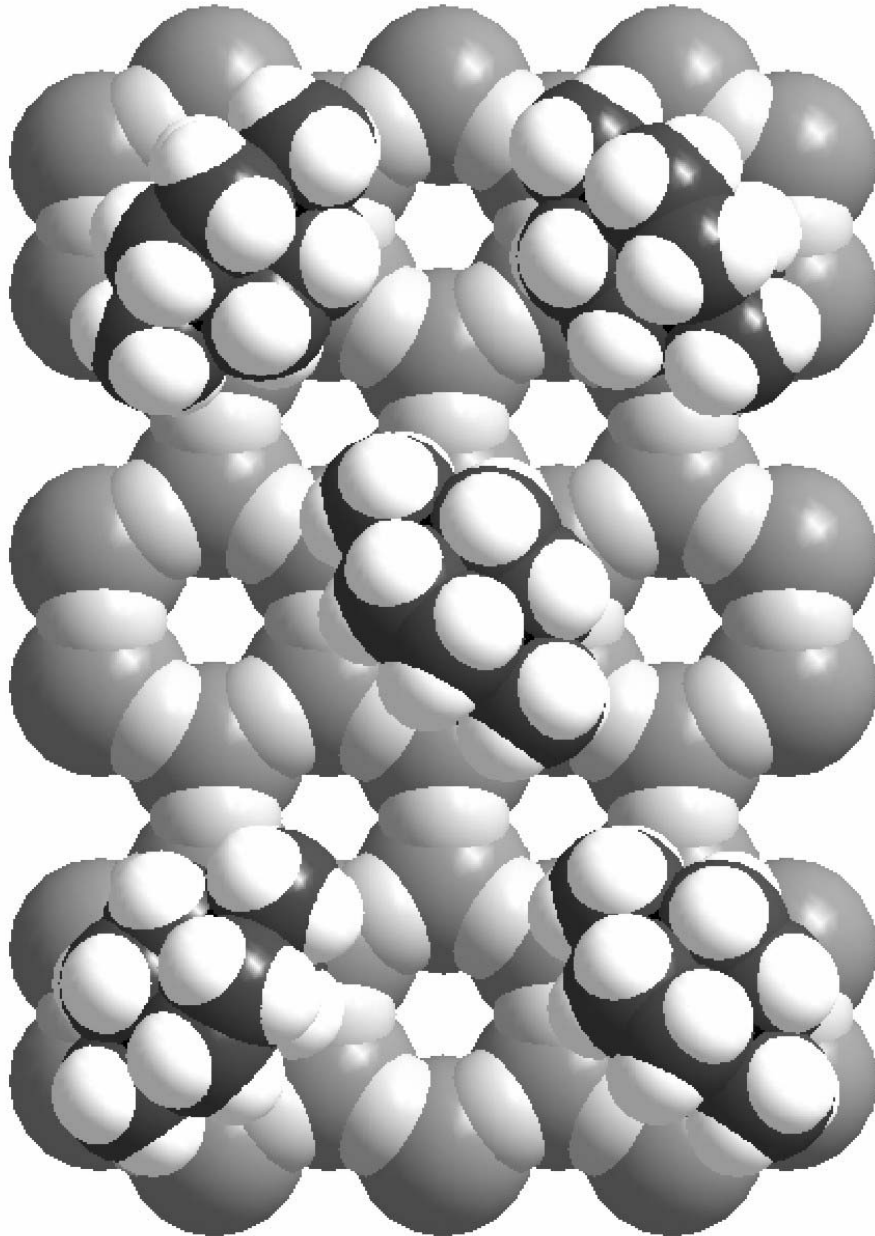


Abb. 47: Mögliche Packung von DDABCO²⁺-Molekülen im Zwischenschichtraum bei einer angenommenen Schichtladung von $x = 0,5$ und einer $2a2b$ -Überstruktur. Atome: Si (mittelgrau), O (hellgrau), C (dunkelgrau), N (schwarz) und H (weiß).

6.1.4. TG-MS Untersuchung von DDABCO-Hectorit und DDABCO-2I⁻

Die Messungen wurden an einem Vorführgerät der Firma NETZSCH Gerätebau, Selb, mit der Bezeichnung STA 449 (simultane Thermoanalyse = TG/DTG) gekoppelt mit einem QMS 403 C Aëolos (Quadrupolmassensspektrometer) durchgeführt. Die Kopplung der beiden Geräte erfolgte über eine auf 300 °C beiheizte Transferline über die während des Versuches kontinuierlich die Zusammensetzung der Atmosphäre über der Probe gemessen wurde. Für einen Vergleich der thermischen Stabilität des DDABCO²⁺ in der Funktion als organisches Zwischenschichtkation in einem 2:1-Schichtsilicat und in kristalliner Form wurde DDABCO-Hectorit und eine mehrfach aus Methanol umkristallisierte Probe von DDABCO-2I⁻ untersucht. Beim untersuchten DDABCO-Hectorit handelte es sich um die mit Wasser nachbehandelte, 3D geordnete Einlagerungsverbindung (siehe Punkt 6.1). Eine detaillierte Beschreibung der Messmethode und -parameter ist im Anhang unter Punkt 9.6 angeführt.

Messergebnis für den DDABCO-Hectorit: Nach Start der Messung nimmt das TG-Signal beim DDABCO-Hectorit zunächst stetig bis ca. 120 °C ab (Stufe 1) ab, bevor ein Plateau erreicht wird (Abb. 48). Der Gewichtsverlust bis 240 °C beträgt 5,56 %. Ab etwa 300 °C setzt ein weiterer Gewichtsverlust der Probe ein, der bei ca. 415 °C am Stärksten ist (Stufe 2) und bei 475 °C in ein zweites, leicht abfallendes „Plateau“ übergeht. Zwischen 240 °C und 475 °C beträgt der Gewichtsverlust nur mehr 3,39 %. Ab 700 °C nimmt dann das Probengewicht bis zu einer Temperatur von 1000 °C in zunehmendem Maße ab, ohne dass bis zum Ende der Messung ein stabiler Endwert erreicht wird (Abb. 48).

Bei der ersten Gewichtsabnahme, Stufe 1, wurde mit dem Massenspektrometer nur eine Massespur von amu = 18 detektiert, was auf abgegebenes Wasser schließen lässt. Die bei Stufe 1 freigesetzte Menge an Wasser stammt vermutlich ausschließlich aus den Zwischenschichträumen, da die innere Oberfläche des mikroporösen DDABCO-Hectorits um ein Vielfaches höher ist, als die äußere Oberfläche der Kristalle, und durch die Probenvorbereitung (Spülen des Messgerätes mit trockener synthetischer Luft nach Einbringen der Probe für ca. 2 min) auch das an den Oberflächen der Kristalle adsorbierte Wasser zumindest teilweise entfernt wurde. Eine Berechnung des Wassergehalts in Form eines stöchiometrischen Koeffizienten ist für den DDABCO-Hectorit mit der Gewichtsabnahme in Stufe 1 nicht möglich, weil zum einen durch das Trieren der Waage, während sich das Gewicht der Probe durch das Spülen des Messgerätes mit trockener Luft kontinuierlich verringerte, die Menge an abgegebenem Wasser nicht vollständig erfasst werden konnte. Zum anderen war die Molmasse des eingesetzten,

wasserhaltigen DDABCO-Hectorits, und damit dessen Stoffmenge, nicht bekannt, weshalb diese nicht in Bezug zur Stoffmenge des abgegebenen Wassers gesetzt werden kann.

Während Stufe 2 werden bei 415 °C aus dem DDABCO-Hectorit nicht nur Wasser (amu = 18) sondern vermutlich auch Kohlendioxid (amu = 44), Stickoxide (NO: amu = 30 und NO₂: amu = 46) und eine geringe Menge 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (amu = 112) freigesetzt. Eine gesicherte Zuordnung der Spezies ist leider nicht möglich, weil mit dem Versuchsaufbau weder eine simultane IR-Analyse durchgeführt, noch die Isotopenverteilung untersucht werden konnte. Eine Fehldeutung ist zwar unwahrscheinlich, aber prinzipiell nicht auszuschließen. Da die erfassten Massespuren ab 500 °C wieder auf das ursprüngliche Niveau zurückgehen, handelt es sich bei Stufe 2 um die Zersetzung des DDABCO²⁺ im Zwischenschichtraum und die teilweise Oxidation der Zersetzungsprodukte. Wie die Massespuren bei Temperaturen ab 700 °C zeigen, ist die Oxidation des Pillars bei 415 °C nicht vollständig. Wird der

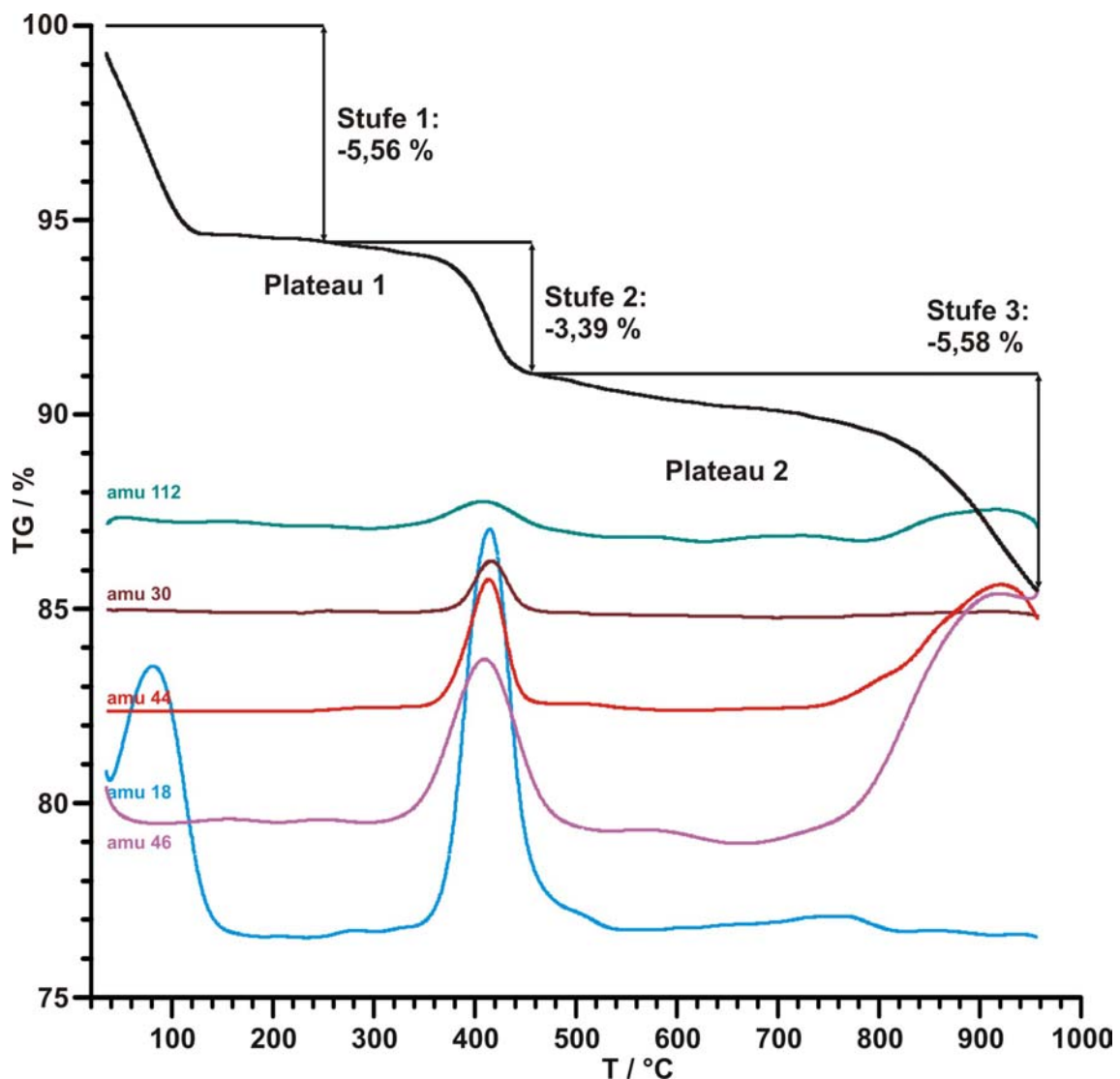


Abb. 48: TG-Kurve von DDABCO-Hectorit und verschiedene gemessene Massespuren.

DDABCO-Hectorit an der Luft oder unter Argon-Atmosphäre auf 500 °C erhitzt, so färbt er sich schwarz und ist auch bei Temperaturen von 1000 °C noch grau gefärbt, was auf unverbrannten Kohlenstoff hindeutet. Bei Temperaturen von mehr als 800 °C werden aus dem Schichtsilicat auch nach und nach Fluoride freigesetzt. Erst dann werden, wie die Massespuren für Kohlendioxid und Stickoxid (amu 44 und 46) zeigen, auch die noch vorhandenen Zersetzungsprodukte oxidiert. Weil nach der Zersetzung des DDABCO²⁺ nicht alle Zersetzungsprodukte vollständig oxidiert werden, kann auch aus der Gewichtsabnahme von 3,39 % bei Stufe 2 nicht auf eine absolute Menge an Zwischenschichtkationen geschlossen werden.

Messergebnis für DDABCO-2I: Im Gegensatz zum mikroporösen DDABCO-Hectorit tritt bis zu einer Temperatur von fast 220 °C zunächst kein Gewichtsverlust auf, wie man es auch für eine wasserfreie, kristalline Verbindung erwarten würde. Erst danach beginnt die Probe zunächst leicht, und bei 300 °C sehr deutlich an Gewicht zu verlieren. Während dieses Prozesses tritt bei den Massespuren amu = 18, 28, 30, 32 und 112 ein Maximum auf, bei denen es sich möglicherweise um Wasser, Ethen, Stickstoffmonoxid, Methanol und 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan handeln könnte. Daneben wird auch ein wenig Kohlendioxid, amu = 44 freigesetzt. Zum Ende von Stufe 1 steigt die Freisetzung von Kohlendioxid und Wasser stark an. Bei Temperatur von 500 °C steigt dann auch die Abgabe von Stickstoffmonoxid nochmals moderat an, was auf die Zersetzung des Pillars und dessen Oxidation hinweist. Bei 560 °C wird schließlich fast Gewichtskonstanz bei einer Gewichtsabnahme von leicht über 100 % erreicht. Von Beginn der Messung an werden die Massespuren amu = 28 und 32 detektiert, bei denen es sich um Stickstoff und Sauerstoff aus der synthetischen Luft handelt, die dem Gerät in Form eines konstanten Gasflusses zugeführt werden. Da die Massespuren mit steigender Temperatur langsam abnehmen, muss die beobachtete Zunahme bei 300 °C von einer anderen Spezies herrühren. Aufgrund der quarternären Natur der Stickstoffatome im DDABCO²⁺, könnte während der thermischen Zersetzung unter anderem eine Hofmann-Eliminierung stattfinden, bei der leicht flüchtiges Ethen (amu = 28) als Produkt freigesetzt wird. Eine mögliche Erklärung für amu = 32 wäre das genannte Methanol, das sich während der auch immer radikalischen ablaufenden thermischen Zersetzung bilden könnte. Wie bei der oben beschriebenen Messung ist auch hier die Zuordnung der aufgeführten Verbindungen zu den beobachteten Massespuren durch kein weiteres Experiment bewiesen. Fehldeutungen sind damit leider nicht völlig auszuschließen.

Ungewöhnlich, und bis dahin auch vom Gerätehersteller noch nie beobachtet, ist der nur langsame Abfall des Ionenstroms der Massespuren amu = 28, 32 ab etwa 350 °C, der selbst am Ende der Messung nicht mehr das Ausgangsniveau vor dessen Zunahme bei 300 °C erreicht.

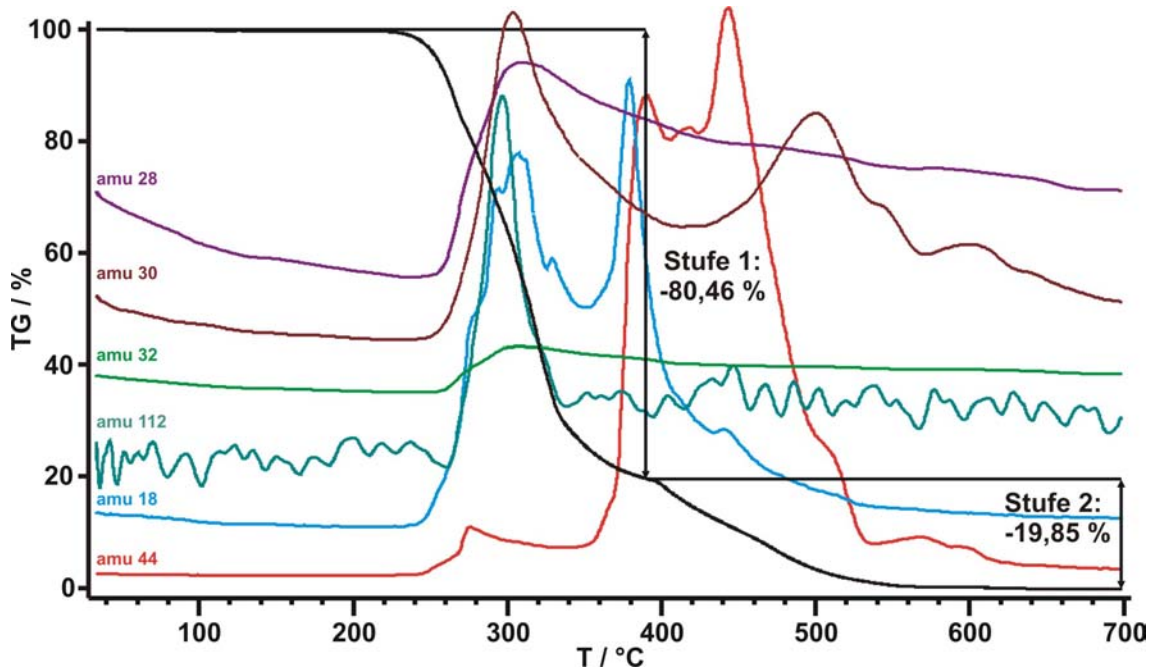


Abb. 49: TG-Kurve von DDABCO-2I⁻ und verschiedene gemessene Massespuren.

Schlussfolgerungen: Ein Vergleich zwischen DDABCO-2I⁻ und DDABCO-Hectorit zeigt, dass die thermische Stabilität des DDABCO²⁺ im kristallinen Feststoff mit 240 °C grob abgeschätzt etwa 100 °C niedriger liegt als im gebundenen Zustand im Zwischenschichtraum des DDABCO-Hectorits. Die Wechselwirkungen zwischen DDABCO²⁺ und den Silicatschichten im Zwischenschichtraum führen zu einer durchaus erwarteten, höheren thermischen Stabilität der DDABCO²⁺-Moleküle. Anhand des TG-Signals des DDABCO-Hectorits wird deutlich, dass das Wasser in den Zwischenschichträumen durch Erhitzen auf ca. 150 °C und Spülen mit trockenem Gas weitgehend aus der Probe entfernt werden kann. Ob durch diese dynamische Trocknung das Wasser vollständig aus den Zwischenschichträumen entfernt werden kann ist nicht bekannt. Anhand der Massespuren ist die Abgabe von Porenwasser bzw. von Wasser als Zersetzungsprodukt, gut zu unterscheiden. Der absolute Wassergehalt des DDABCO-Hectorits ist nicht bestimmbar, da die Waage des Messgerätes während der Gewichtsdrift am Beginn der Messung tariert wird und die Molmasse des wasserhaltigen DDABCO-Hectorits nicht bekannt war. Schwer flüchtige Zersetzungsprodukte aus dem Schichtsilicat, wie zum Beispiel LiF oder MgF₂ bei Temperaturen ab 700 °C, sind wegen der nur auf 300 °C beheizten Transferline nicht nachweisbar.

6.1.5. Schlussfolgerungen:

Werden die Ergebnisse aus den durchgeführten Untersuchungen zum DDABCO-Hectorit zusammenhängend betrachtet, so wird deutlich, dass letztlich die Anordnung des DDABCO²⁺-Moleküls im Zwischenschichtraum die Ursache für das ungewöhnliche Verhalten des DDABCO-Hectorits in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung ist. Wie die ¹³C-MAS-NMR-Messungen eindeutig belegen, existieren für das DDABCO²⁺-Molekül im 3D geordneten bzw. fehlgeordneten DDABCO-Hectorit zwei unterschiedliche chemische Umgebungen, was in besonderem Maße auf die Methylgruppen zutrifft. Da es aber keine passenden Vergleichsdaten gab, blieb die absolute Anordnung der Zwischenschichtkationen relativ zu den Silicatschichten zunächst unbekannt. Durch Einkristallstrukturanalyse konnte aber gezeigt werden, dass im 3D geordneten DDABCO-Hectorit die C₃-Achse des DDABCO²⁺-Moleküls bei einem Schichtabstand von ca. 14,0 Å nahezu parallel zu den Silicatschichten im Zwischenschichtraum liegt. An dieser Stelle sei auch an die etwas zu kurzen Abstände der Methylgruppen zu den hexagonalen Kavitäten der Silicatschichten erinnert, die vermutlich auch zu sterischer Abstoßung führen. Da sich durch intensive Trocknung im Hochvakuum über Trockenmittel der Schichtabstand auf 13,8 Å weiter verringern lässt, ist vermutlich sogar eine noch stärker gespannte Anordnung, bei der die C₃-Achse parallel zu den Silicatschichten liegt, möglich. Dies muss aber erst noch durch Messung eines vollständig getrockneten DDABCO-Hectorit-Einkristalls bewiesen werden. Ausgehend vom völlig getrockneten DDABCO-Hectorit wird bei der beginnenden Hydratation der Zwischenschichtkationen genügend Energie frei, um durch Aufweitung des Schichtabstandes die sterische Spannung des DDABCO²⁺-Moleküls bis zu einer für das DDABCO²⁺-Molekül optimalen Anordnung abzubauen, was den beobachteten „stufenlosen“ Anstieg des Schichtabstandes bei Beginn der Quellung erklären würde. Das DDABCO²⁺-Molekül verhält sich im getrockneten Zustand also wie eine gespannte Feder im Zwischenschichtraum. Natürlich werden mit beginnender Hydratation auch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den DDABCO²⁺-Molekülen und den Silicatschichten etwas schwächer. Sie bleiben aber stark genug, um zwischen den Silicatschichten eine Phasenbeziehung aufrecht zu erhalten. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 bis 40 % scheint dann für die DDABCO²⁺-Moleküle eine besonders günstige Anordnung vorzuliegen, weil sich der Schichtabstand dort nur in geringem Maße ändert. Dieser Zustand stellt möglicherweise das globale Minimum der Gesamtenergie des Systems dar, was aber durch Simulationsrechnungen gesondert bestätigt werden müsste. Mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit nimmt dann aber die Hydratation weiter zu,

so dass sich die Anordnung der DDABCO²⁺-Moleküle im Zwischenschichtraum durch Aufweitung des Schichtabstandes ab 65 % relativer Luftfeuchtigkeit nochmals deutlich verändert. Weil der Schichtabstand dann aber konstant bleibt, selbst wenn der DDABCO-Hectorit in Wasser suspendiert wird, ist ab 65 % relativer Luftfeuchtigkeit anscheinend schon eine gleich bleibende, fast optimale Hydratation der Zwischenschichtkationen erreicht. Für eine zusätzliche Schichtaufweitung steht dann durch weitere Hydratation keine Energie mehr zur Verfügung, weshalb der Schichtabstand des DDABCO-Hectorits letztlich nicht weiter zunehmen kann. Eine vollständige Hydratation der Zwischenschichtkationen könnte außerdem nur dann zu Stande kommen, wenn sich die positiv geladenen Zwischenschichtkationen von den negativ geladenen Silicatschichten trennen würden, wogegen aber die starken elektrostatischen Wechselwirkungen sprechen. So stellt sich offensichtlich ein Gleichgewichtszustand ein. Es scheint, als ob das DDABCO²⁺, ähnlich wie ein gespanntes Gummiband, zwei gegenüberliegende hexagonale Kavitäten miteinander verknüpft. Durch die Hydratation nehmen aber die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den DDABCO²⁺-Molekülen und den Silicatschichten anscheinend so weit ab, dass es zu leichten \pm Translationen der Schichten in a^* und b^* gegeneinander kommen kann, wodurch planare Defekte entstehen, die wiederum zu „fehlgeordneten“ Beugungsbildern führen. An dieser Stelle muss aber ausdrücklich angemerkt werden, dass die Silicatschichten nicht wie bei natürlichen Smectiten um zufällige Beträge gegeneinander verdreht und/oder verschoben sind. Die einmal vorhandene, turbostratische Fehlordnung bei natürlichen Smectiten kann bis heute bei keiner Einlagerungsreaktion wieder ausgeheilt werden. Beim fehlgeordneten DDABCO-Hectorit ist es vermutlich so, dass die Silicatschichten entlang der a - und b -Achsen nur um sehr geringe Beträge gegeneinander verschoben sind und die Anordnung der Silicatschichten zueinander nur in geringem Maße vom periodisch angeordneten Idealzustand abweicht. Durch Trocknung des fehlgeordneten DDABCO-Hectorits nehmen die elektrostatischen Wechselwirkungen wieder zu. Dabei heilen die planaren Defekte, wie das Experiment zeigt, wieder aus. Das liegt womöglich daran, dass ein DDABCO²⁺-Molekül immer zu den selben beiden hexagonalen Kavitäten „koordiniert“, egal in welchem Hydratationszustand es sich befindet. Als Folge davon ordnen sich die Silicatschichten bei Zunahme der Wirt-Gast-Wechselwirkungen wieder periodisch an, so dass eine definierte Phasenbeziehung zwischen den Silicatschichten entsteht. Damit wäre auch die reversible Umwandlung von 3D-Ordnung zur „Fehlordnung“ und umgekehrt beim DDABCO-Hectorit erklärbar.

Mit Hilfe einer Feuchteammer für Pulverdiffraktometer mit der sich die relative Luftfeuchtigkeit exakt einstellen lässt, soll in naher Zukunft noch untersucht werden, ob die Umwand-

lung vom 3D-geordneten zum „fehlgeordneten“ DDABCO-Hectorit und umgekehrt stufenartig oder kontinuierlich erfolgt. Auch über die Kinetik dieser Umwandlung könnten so interessante Erkenntnisse gewonnen werden. Über die Anordnung der DDABCO²⁺-Moleküle im fehlgeordneten DDABCO-Hectorit in Relation zu den Silicatschichten kann bis zu diesem Zeitpunkt leider nur spekuliert werden, weil aufgrund der Fehlordnung im DDABCO-Hectorit eine Einkristallstrukturanalyse nicht möglich ist. Denkbar wäre eine nach wie vor schräge Lage der DDABCO²⁺-Moleküle mit zusätzlichen Wassermolekülen zwischen den Kationen und den Silicatschichten wie in Abb. 50a dargestellt oder eine senkrechte Anordnung der C₃-Achse mit direktem Kontakt der Methylgruppen zu den hexagonalen Kavitäten der Silicatschichten wie in Abb. 50b.

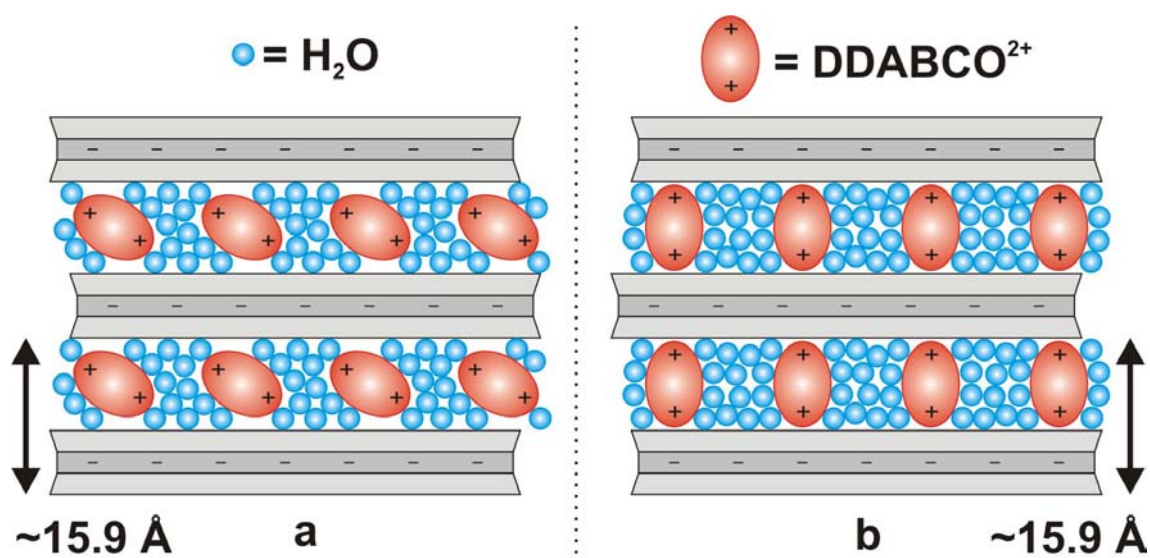


Abb. 50: Mögliche Anordnungen der DDABCO²⁺-Moleküle im fehlgeordneten DDABCO-Hectorit bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von über 65 %. Die einzelnen Silicatschichten sind vermutlich leicht gegeneinander in a^* und b^* verschoben.

Um dies genauer zu untersuchen ist ein Redor-Experiment in Vorbereitung, mit dessen Hilfe es möglich sein sollte, die Kopplung zwischen den ¹³C-Atomen des mit ¹³CD₃ methylierten DDABCO²⁺ und den ¹⁹F-Atomen der Silicatschichten zu bestimmen. Daraus sollten Informationen über den Abstand der beiden NMR-aktiven Kerne zugänglich werden, mit denen sich eine bestimmte Anordnung der DDABCO²⁺-Moleküle im Zwischenschichttraum festlegen lässt.

Wie die TG-MS-Experimente gezeigt haben, steigt durch die Wechselwirkung zwischen den DDABCO²⁺-Molekülen und den Silicatschichten die thermische Stabilität des Zwischenschichtkations etwa um 100 °C an.

Tab. 17: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von DDABCO-Hectorit.

| | |
|--|---|
| Kristalldaten: | |
| Formeleinheit | DDABCO _{0,25} [Mg _{2,5} Li _{0,5}][Si ₄]O ₁₀ F ₂ |
| Molgewicht der Formeleinheit /gmol ⁻¹ | M = 410,13 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | C2/m (Nr. 12) |
| Gitterkonstanten /Å, ° | <i>a</i> 5,264 (1) |
| | <i>b</i> 9,128 (1) |
| | <i>c</i> 13,984 (3) |
| | <i>β</i> 96,89 (2) |
| Volumen der EZ /Å ³ | 667,0 (2) |
| Z | 2 |
| D _x /gcm ⁻³ | 2,273 |
| Messstrahlung | Mo K _α |
| Monochromator | Graphit |
| Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹ | 0,676 |
| Messtemperatur /K | 110 (1) |
| Kristallfarbe und -habitus | farbloses, hexagonales Plättchen |
| Kristallgröße /mm | 0,20 × 0,15 × 0,02 |
| Datensammlung: | |
| Diffraktometer | Stoe IPDS I |
| gemessene Reflexe | 3548 |
| symmetrieunabhängige Reflexe | 804 |
| R _{int} | 0,0924 |
| beobachtete Reflexe (I _o > 2σ(I _o)) | 594 |
| θ _{max} /° | 27,93 |
| Index-Bereich | h = -6 → 6 |
| | k = -11 → 11 |
| | l = -18 → 18 |
| Absorptionskorrektur | keine |
| Verfeinerung: | |
| wR(F ²) (alle Daten) | 0,1051 |
| R(F) (beobachtet) | 0,0429 |
| S(F ²) (alle Daten) | 0,926 |
| Zahl der freien Parameter | 80 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,000 |
| Restelektronendichten /eÅ ⁻³ | Δρ _{max} 0,41 |
| | Δρ _{min} -0,46 |

Tab. 18: Atomkoordinaten, Besetzung und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in DDABCO-Hectorit.

| Atom | Lage | Besetzung | x | y | z | $U_{\text{äquiv.}} / \text{\AA}^2$ |
|--------------------------------|------|-----------|---------------|-----------|---------------|------------------------------------|
| Si | 8j | 1 | 0,1055(2) | 0,1669(1) | 0,3029(1) | 0,0181(3) |
| Mg1 | 4h | 0,786(11) | $\frac{1}{2}$ | 0,1667(2) | $\frac{1}{2}$ | 0,0167(6) |
| Li1 | 4h | 0,214 | $\frac{1}{2}$ | 0,1667 | $\frac{1}{2}$ | 0,0167 |
| Mg2 | 2d | 0,786(14) | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0,0162(8) |
| Li2 | 2d | 0,214 | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0,0162 |
| F | 4i | 1 | -0,3539(5) | 0 | 0,4283(2) | 0,0200(7) |
| O1 | 8j | 1 | 0,1408(4) | 0,1674(2) | 0,4191(1) | 0,0187(6) |
| O3 | 4i | 1 | 0,0866(6) | 0 | 0,2596(2) | 0,0220(9) |
| O4 | 8j | 1 | -0,1548(4) | 0,2534(2) | 0,2595(1) | 0,0203(6) |
| DDABCO²⁺ (1) | | | | | | |
| N1 | 8j | 0,045(4) | -0,080(11) | 0,661(6) | -0,007(5) | 0,072(7) |
| N2 | 8j | 0,045(4) | 0,217(11) | 0,437(6) | 0,018(4) | 0,072(7) |
| C1 | 8j | 0,045(4) | -0,097(13) | 0,569(7) | -0,097(4) | 0,072(7) |
| C2 | 8j | 0,045(4) | 0,035(14) | 0,422(6) | -0,074(4) | 0,072(7) |
| C3 | 8j | 0,045(4) | 0,370(10) | 0,576(6) | 0,010(5) | 0,072(7) |
| C4 | 8j | 0,045(4) | 0,195(12) | 0,708(5) | 0,018(6) | 0,072(7) |
| C5 | 8j | 0,045(4) | -0,152(13) | 0,566(9) | 0,074(5) | 0,072(7) |
| C6 | 8j | 0,045(4) | -0,253(15) | 0,791(8) | -0,021(7) | 0,072(7) |
| C7 | 8j | 0,045(4) | 0,060(14) | 0,454(8) | 0,101(4) | 0,072(7) |
| C8 | 8j | 0,045(4) | 0,390(16) | 0,307(7) | 0,032(6) | 0,072(7) |
| DDABCO²⁺ (2) | | | | | | |
| N3 | 8j | 0,046(4) | -0,214(9) | 0,591(6) | -0,013(4) | 0,072(7) |
| N4 | 8j | 0,046(4) | 0,265(10) | 0,525(7) | 0,013(4) | 0,072(7) |
| C9 | 8j | 0,046(4) | -0,133(11) | 0,517(10) | -0,101(4) | 0,072(7) |
| C10 | 8j | 0,046(4) | 0,133(13) | 0,450(9) | -0,076(5) | 0,072(7) |
| C11 | 8j | 0,046(4) | 0,228(10) | 0,688(7) | 0,000(6) | 0,072(7) |
| C12 | 8j | 0,046(4) | -0,052(11) | 0,727(5) | 0,007(6) | 0,072(7) |
| C13 | 8j | 0,046(4) | -0,157(11) | 0,489(8) | 0,072(5) | 0,072(7) |
| C14 | 8j | 0,046(4) | -0,492(9) | 0,629(9) | -0,028(5) | 0,072(7) |
| C15 | 8j | 0,046(4) | 0,133(11) | 0,479(9) | 0,098(4) | 0,072(7) |
| C16 | 8j | 0,046(4) | 0,543(11) | 0,487(10) | 0,027(5) | 0,072(7) |

Tab. 19: Ausgewählte interatomare Abstände im Wirtsgitter von DDABCO-Hectorit.

| Atome | | Abstand /Å | Atome | | Abstand /Å |
|-------|------|---------------------|-------|------|------------|
| Si-O | 4(x) | 1,613(2) – 1,638(1) | Mg2-F | 2(x) | 2,007(3) |
| Mg1-F | 2(x) | 2,024(2) | Mg2-O | 4(x) | 2,089(2) |
| Mg1-O | 4(x) | 2,079(2) – 2,083(2) | | | |

6.2. Einlagerung des getemperten Cs-Hectorits mit 1-Methyl-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (= MDABCO⁺) und monoprotoniertem 1-Methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan (= H-MDABCO²⁺) zu H-MDABCO-Hectorit

Neben dem DDABCO²⁺-Molekül wurde als nächstes die Einlagerung von MDABCO⁺ versucht. Wie bei der Einlagerungsreaktion zuvor, wurde der getemperte Cs-Hectorit mit einem Wiegemesser vor der Austauschreaktion zerkleinert und dann für je zwei Tage unter Rückfluss mit 50 % der maximalen KAK des Cs-Hectorits zur Reaktion gebracht. Das nach vier solcher Austauschreaktionen aufgenommene Pulverdiffraktogramm (Abb. 51a) zeigte aber keine Einlagerung. Der einzige erkennbare Unterschied im Vergleich zum Cs-Hectorit war eine leichte Zunahme der Peakbreiten. Eine Einlagerung mit MDABCO⁺ wäre vermutlich dennoch möglich gewesen, wenn man, ähnlich wie bei der Einlagerung mit H-DBACO⁺, die Konzentration von MDABCO⁺ in der Austauschlösung und die Temperatur bei der die Austauschreaktion durchgeführt wird auf 100 °C erhöht hätte. Dieses Ergebnis zeigt, wie wichtig letztlich die Optimierung der Reaktionsbedingungen ist.

Aus bereits zuvor durchgeführten Einlagerungsversuchen und der Literatur [61] war bekannt, dass eine Einlagerung von 2H-DABCO²⁺ in den getemperten Cs-Hectorit unter geeigneten Reaktionsbedingungen möglich ist. Deshalb wurde das noch vorhandene MDABCO-Γ nach der selben Vorschrift wie bei der Darstellung von 2H-DABCO²⁺ [85] zu H-MDABCO²⁺ umgesetzt und danach als 1 %-ige Lösung in Wasser zum Kationenaustausch eingesetzt. Die Austauschreaktion wurde bei einer Temperatur von 75 °C durchgeführt, um eine Zersetzung des Schichtsilicates in der ähnlich sauren Austauschlösung wie beim 2H-DABCO²⁺ zu vermeiden. Nach 3-maligem Wechseln der Austauschlösung war im Pulverdiffraktogramm (Abb. 51b) bereits eine Schichtaufweitung des 001-Reflexes auf ca. 14,4 Å zu erkennen. Daneben trat bei ca. 11,3° 2θ, das entspricht einem *d*-Wert von 7,8 Å, ein Überstrukturefflex auf, wie er auch bei der Einlagerung von 2H-DABCO²⁺ gefunden wurde (11,3° 2θ = 7,8 Å). Die Einlagerung war aber noch nicht vollständig, weil vom getemperten Cs-Hectorit noch Reflexe von geringer Intensität zu erkennen waren. Deswegen wurde die Austauschreaktion bei gleichen Reaktionsbedingungen weiter fortgeführt. Nach weiteren 5-maligen Wechseln der Austauschlösung wurde bei den beiden letzten Lösungswechseln noch 100 % der maximalen KAK des Cs-Hectorits zugesetzt, um die Selektivität der Austauschlösung für Cs⁺ so weit wie möglich zu erhöhen. Durch das saure Milieu in der Austauschlösung (pH < 3) wird aber auch das basische Kryptofix[222] protoniert, wodurch die eh schon sehr geringe Komplexbildungskonstante für Cs⁺ noch weiter absinkt. Ob das Komplexbildungsreagenz dann seine Aufgabe noch er-

füllen kann, darf bezweifelt werden. Der Einsatz von Kryptofix[222] wirkt sich auf die Austauschreaktion aber auch nicht negativ aus. Nach Auslaugen in Wasser bei 75 °C für einen Tag wurde eine 3D-geordnete Einlagerungsverbindung erhalten (Abb. 51c). Bei einer anschließenden EDX-Analyse wurden nur mehr bei großen Kristallen ver-

einzelte Spuren von Cs⁺ gefunden, die im Fehlerbereich des Messgerätes lagen. Aus der 001-Serie wurde ein Variationskoeffizient von 0,148 (Tab. 20) berechnet, der nicht mehr sehr gut, aber akzeptabel ist und auf ein sehr geringes Maß an statistischer Wechsellagerung hindeutet. Der 001-Reflex ist leicht asymmetrisch, was eine exakte Bestimmung der Reflexlage erschwert. Bereits eine leichte Abweichung von 0,01° 2θ zu höheren Beugungswinkel würde den *d*(001)-Wert um 0,023 Å auf 14,379 Å verringern. Als neuen Variationskoeffizient würde man dann einen sehr guten Wert von 0,068 erhalten.

Für die Einlagerungsverbindung wurde eine monokline Einheitszelle in der Raumgruppe *C* 2/*m* (RG. 12) mit den Gitterparametern *a* = 5,240(1) Å, *b* = 9,071(2) Å, *c* = 14,459(3) Å, β = 96,879(1)° bestimmt und verfeinert. Der Überstrukturreflex lag nach wie vor bei 11,3° 2θ = 7,8 Å. Im Vergleich zum vorherigen Pulverdiffraktogramm scheint dieser eine deutlich geringere Intensität zu besitzen, was aber mit der Maßstabsveränderung durch die sehr hohe Intensität des 001-Reflexes nach vollständiger Einlagerung zusammen hängt. Im direkten Vergleich besitzen beide Überstrukturreflexe bei 11,3° 2θ nahezu die gleiche Intensität. Nach intensivem Suchen konnten aus dieser Einlagerungsverbindung auch Einkristalle gewonnen werden. Der Datensatz eines solchen Kristalls wurde zwar schon aufgenommen, aber bis zum Verfassen dieser Arbeit noch nicht ausgewertet, weshalb bis dato auch keine Aussagen zur Überstruktur gemacht werden können. Mögliche Überstrukturen bei einer hexagonalen Umgebung, wie sie im Tetraedernetzwerk der Silicatschichten vorhanden ist, und die damit jeweils verbundenen Besetzungen der Kavitäten werden unter 6.6 eingehender diskutiert.

Tab. 20: Variationskoeffizient für die 001-Serie des mit H-MDABCO²⁺ eingelagerten Cs-Hectorits.

| <i>l</i> | <i>d</i> (001) / Å | <i>l</i> * <i>d</i> (001) / Å |
|------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1 | 14,402 | 14,402 |
| 3 | 4,786 | 14,359 |
| 4 | 3,590 | 14,361 |
| 5 | 2,872 | 14,359 |
| Mittelwert (= MW) | | 14,370 |
| Standardabweichung MW | | 0,021 |
| Variationskoeffizient | | 0,148 |

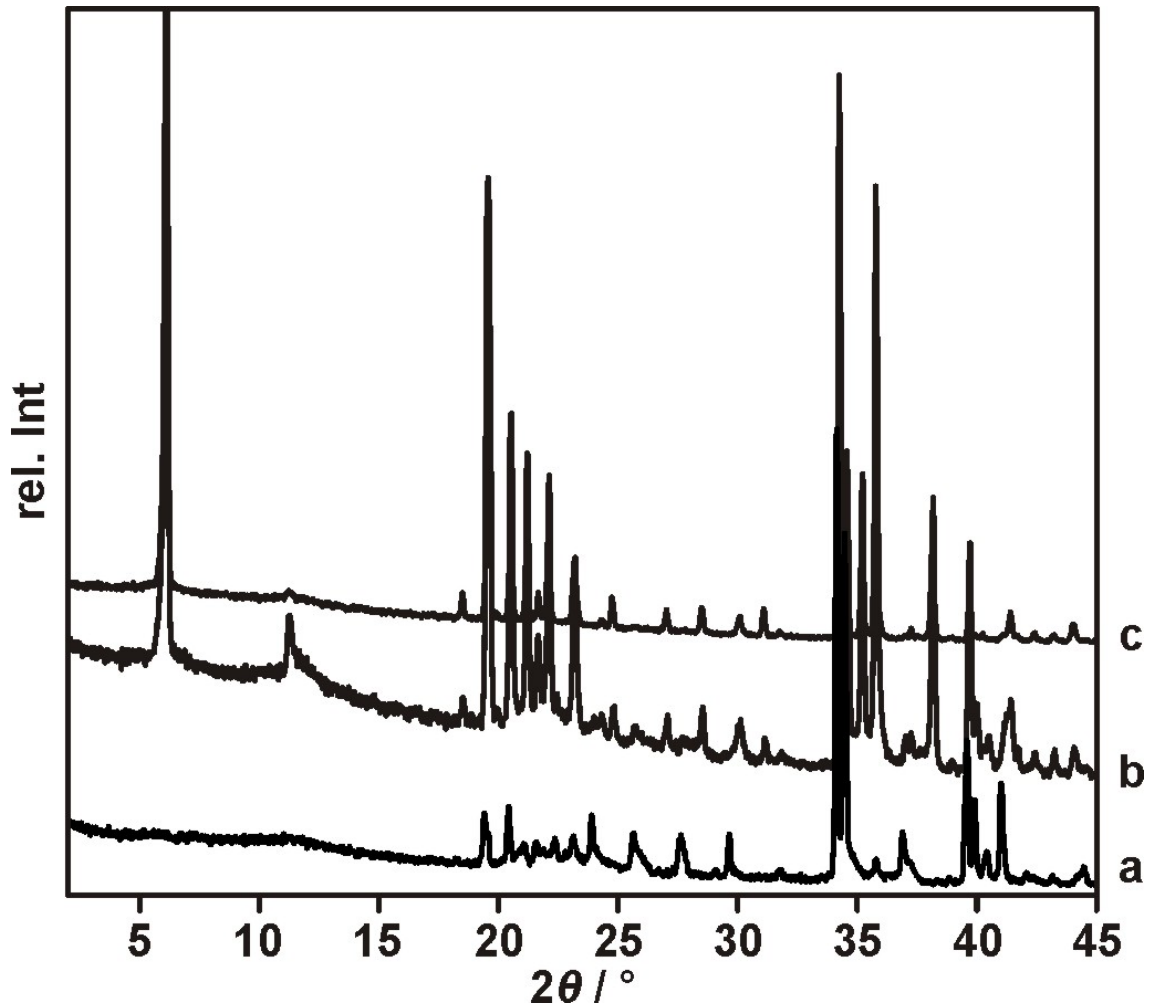


Abb. 51: Einlagerungsversuche des getemperten Cs-Hectorits mit MDABCO⁺ (a) und H-MDABCO²⁺ (b, c). Alle Messungen im FT. Kationenaustauschreaktionen: (a) 4-maliger Austausch mit MDABCO⁺ mit 50 % der maximalen KAK des eingesetzten Hectorits unter Rückfluss für zwei Tage. (b) 3-maliger Austausch mit 1%iger H-MDABCO⁺-Lösung bei 75 °C, (c) weiterer 5-maliger Austausch und Auslaugen in Wasser.

6.3. Einlagerung des getemperten Cs-Hectorits mit Tetramethylammonium (= TMA) zu TMA-Hectorit

Vahedi-Faridi et al. [55] konnten Tetramethylammoniumionen (TMA-Ionen) in einen natürlichen, 3D geordneten Vermiculit aus Santa Olalla (Spanien) einlagern und erhielten dadurch eine einkristalline, 3D geordnete Einlagerungsverbindung (im Weiteren als TMA-Vermiculit bezeichnet). Der für die Einlagerung verwendete natürliche Vermiculit hatte die Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,85}(\text{Mg}_{5,05}\text{Ti}_{0,03}\text{Mn}_{0,01}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,58}\text{Al}_{0,28})(\text{Si}_{5,48}\text{Al}_{2,52})\text{O}_{22}(\text{OH})_4$, aus der sich eine Schichtladung von $x = 0,85$ ergibt. Bei der Einkristallstrukturanalyse fanden sie im Zwischenschichtraum eine diffuse Elektronendichte vor, so dass sie von den Atomen eines TMA^+ -Moleküls nur das zentral im TMA^+ gelegene Stickstoffatom und ein zur Silicatschicht verknüpfendes Kohlenstoffatom lokalisieren konnten. Die Positionen der restlichen drei unbestimmten Kohlenstoffatome des TMA^+ leiteten sie aus der senkrechten Anordnung der C-N-Bindung relativ zur Silicatschicht ab, so dass die der verknüpfenden Methylgruppe gegenüberliegende Tetraederseite parallel zu den Silicatschichten liegt (Abb. 52). Diese von Vahedi-Faridi et al. postulierte Struktur der TMA-Ionen im Zwischenschichtraum wird im Weiteren als VFG-Modell bezeichnet. Wegen der stark diffusen Elektronendichte erhielten Vahedi-Faridi et al. für das lokalisierte Stickstoffatom einen etwa viermal größeren thermischen Auslenkungsparameter als für ein Atom der Silicatschicht. Aus demselben Grund sind auch für die vier Kohlenstoffatome des TMA^+ keine thermischen Auslenkungsparameter angegeben. Für die stark diffuse Elektronendichte können zwei Gründe angeführt werden. Zum einen wird es aufgrund der hexagonalen Symmetrie der Kavitäten und den Symmetrieelementen des tetraedrischen Zwischenschichtkations mehrere energetisch entartete Orientierungen der TMA^+ -Moleküle geben. Zum anderen wurden die Röntgenbeugungsdaten bei Raumtemperatur gesammelt, wodurch nicht nur die thermischen Auslenkungsparameter der Zwischenschichtkationen groß, sondern auch deren Dynamik hoch bleibt. Deshalb ist es nicht weiter verwunderlich, dass Vahedi-Faridi et al. bei der Strukturanalyse die Atome des TMA-Ions nur ansatzweise lokalisieren konnten.

Das von Vahedi-Faridi et al. postulierte VFG-Modell wirft bei genauer Betrachtung einige Fragen auf, die von den Autoren unbeantwortet bleiben. Es wird beispielsweise keine Antwort darauf gegeben, warum nach der Einlagerung mit TMA^+ noch eine definierte Phasenbeziehung zwischen den Silicatschichten bestehen soll, obwohl einzelne TMA^+ -Moleküle im VFG-Modell nur Verknüpfungen zu einer Seite des Zwischenschichttraums ausbilden. Eine 3D geordnete Einlagerungsverbindung wurde bisher nur dann erhalten, wenn die eingelagerten Ka-

tionen den Zwischenschichtraum zu beiden Silicatschichten hin überbrücken. Dann ist auch eine gegenüberliegende Anordnung der hexagonalen Kavitäten möglich, wie die 3D geordneten Schichtsilicate und deren 3D geordneten Einlagerungsverbindungen zeigen [19;61;66;86]. Durch die Verschiebung der Abstandshalter aus der Mitte des Zwischenschichtraums kommt das Kohlenstoffatom der verknüpfenden Methylgruppe fast auf Höhe der basalen Sauerstoffatome zu liegen. Betrachtet man die van-der-Waals-Radien ($C = 1,7 \text{ \AA}$, $O = 1,5 \text{ \AA}$), so gibt es bei C-O Abständen von 2,50 bis 2,94 \AA an dieser Stelle nicht genug Platz für eine Methylgruppe. Würde sich die Methylgruppe tatsächlich an der Stelle befinden, wie es im VFG-Modell vorgeschlagen wird, so müsste es zu einer deutlichen sterischen Abstoßung kommen, was die Position der zur Silicatschicht verknüpfenden Methylgruppe recht zweifelhaft erscheinen lässt. Außerdem entsteht durch die Verschiebung des TMA^+ -Moleküls aus der Mitte des Zwischenschichtraums zwischen der Tetraederfläche und den basalen Sauerstoffatomen der Silicatschicht ein „freier“ Raum in der Größenordnung von 1,7 bis 2,4 \AA . Wegen der starken elektrostatischen Wirt-Gast-Wechselwirkungen wird aber immer der minimal mögliche

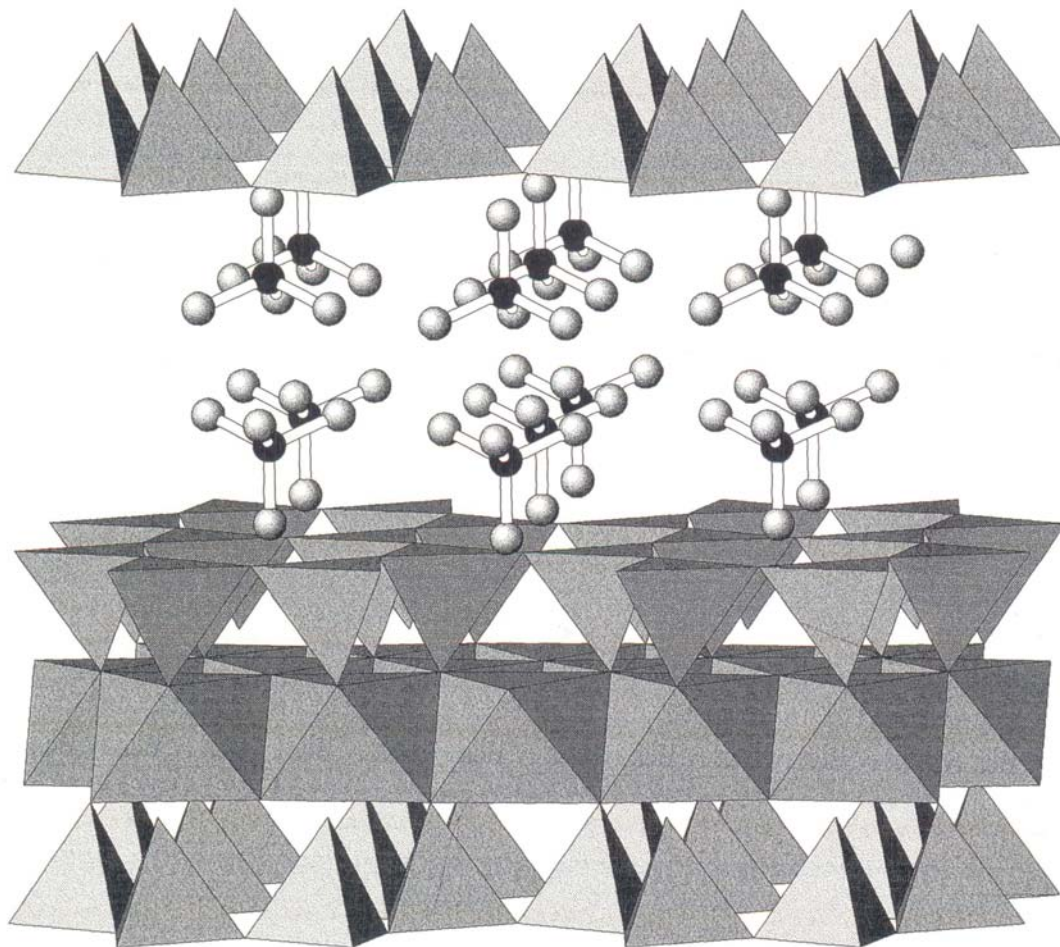


Abb. 52: Von Vahedi-Faridi et al. [55] postulierte Struktur des TMA-Vermiculits, fast in Blickrichtung $[100]$.

Schichtabstand bevorzugt, der in der Regel zugleich den Zustand mit der niedrigsten Gesamtenergie des Systems darstellt [62]. Aus diesem Grund sollte entweder der im VFG-Modell postulierte „freie“ Raum nicht existieren oder aber der Schichtabstand niedriger sein als beobachtet. Werden alle Aspekte des VFG-Modells zusammen bewertet, so muss man feststellen, dass die Wirt-Gast Wechselwirkungen im Zwischenschichtraum und die damit verbundenen Eigenschaften wie z.B. Schichtabstand, Phasenbeziehung zwischen den Silicatschichten und Packung der TMA^+ -Ionen im Zwischenschichtraum mit dem von Vahedi-Faridi et al. postulierten VFG-Modell nicht zufrieden stellend erklärt werden können.

Die Widersprüche im VFG-Modell bestätigen sich zwei Jahre später in Simulationsrechnungen von Capkova et al., die mit einem exakt auf dem VFG-Modell basierenden Ansatz durchgeführt wurden [87]. Mit den Simulationsrechnungen konnten Capkova et al. belegen, dass gerade die im VFG-Modell tief in eine hexagonale Kavität hineingreifende Methylgruppe energetisch besonders ungünstig ist und daher nicht realisiert werden sollte. Dies deckt sich auch mit dem bereits weiter oben geäußerten Einwand, dass vom sterischen Aspekt her gesehen in einer hexagonalen Kavität für eine Methylgruppe auf Höhe der basalen Sauerstoffatome zu wenig Platz vorhanden ist. Stattdessen erhielten Capkova et al. in den Simulationen eine Anordnung der TMA^+ -Moleküle in der Mitte des Zwischenschichtraums. Von den vier Methylgruppen kamen dabei zwei in der *ab*-Ebene zu liegen und die anderen beiden lagen über bzw. unterhalb dieser Ebene (Abb. 2 in Ref. [87]). Durch eine Verschiebung der TMA^+ -Moleküle in der *ab*-Ebene aus der Mitte der hexagonalen Kavitäten heraus, greifen nun die nach oben und unten aus der *ab*-Ebene herausstehenden Methylgruppen in die hexagonalen Kavitäten hinein. Auf diese Weise ergibt sich nicht nur eine physikalisch sinnvolle Anordnung der TMA^+ -Moleküle in Relation zu den Silicatschichten, sondern auch eine definierte Überbrückung des Zwischenschichtraums. Durch die Überbrückung ist außerdem ein bestimmter minimaler Schichtabstand „festgesetzt“ und die hexagonalen Kavitäten der Silicatschichten auf beiden Seiten des Zwischenschichtraums sind exakt gegenüber angeordnet. Und schließlich erhalten Capkova et al. in den Simulationen ein physikalisch sinnvolles Packungsmuster der TMA^+ -Kationen im Zwischenschichtraum (Abb. 3 in Ref. [87]), indem alle benachbarten Zwischenschichtkationen gegeneinander verdreht sind, wodurch es zu keinen sterischen Abstoßungen zwischen den TMA^+ -Molekülen kommt.

Aus den vorangegangenen Untersuchungen zum DDABCO-Hectorit war deutlich geworden, dass der getemperte Cs-Hectorit eine ausreichend gute intrakristalline Reaktivität für eine vollständige Einlagerungsreaktion besitzt. Aufgrund eines geeigneten Aspektverhältnisses nach dem Tempern des Cs-Hectorits konnte sogar der Bulk vollständig mit DDABCO^{2+} um-

gesetzt werden, wie der Variationskoeffizient und die EDX-Analyse belegen. Damit sollte auch mit TMA^+ eine vollständige Einlagerungsreaktion möglich sein, wodurch letztlich auch Einkristalle eines TMA-Hectorits zugänglich sein sollten. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse könnten dann mit den in der Literatur beschriebenen Strukturmodellen verglichen und verifiziert werden.

6.3.1. Einlagerungsreaktion:

Für die Einlagerungsreaktion wurden 300 mg des geschnittenen Cs-Hectorits in 450 ml Wasser suspendiert und zunächst mit 50 % der maximalen KAK ($= 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) bei 50°C zwei Tage lang zur Reaktion gebracht. Nach viermaligem Wechsel der Austauschlösung konnte im Pulverdiffraktogramm jedoch kein Anzeichen für eine ansatzweise Einlagerung gefunden werden (Abb. 53a). Die gefundenen Reflexe stimmten vollständig mit denen des getemperten Cs-Hectorits vor der Einlagerung überein. Deswegen wurde zunächst die Konzentration der Austauschlösung auf $0,1 \text{ mol/l}$ erhöht und weitere sechs Mal für je einen Tag bei 50°C ausgetauscht. Im Pulverdiffraktogramm zeigte sich nun ein kleiner Peak mit einem d -Wert von $13,5 \text{ \AA}$, bei dem es sich aber um den virtuellen Schichtabstand einer wechselgelagerten Einlagerungsverbindung handelt (Abb. 53b). Dieser virtuelle Schichtabstand resultiert, wie bei der Diskussion des Variationskoeffizienten bereits erwähnt, aus dem gewichteten Mittel der noch unreaktierten Schichten des Cs-Hectorits und der bereits eingelagerten Schichten. Weil daneben sogar noch der 001 -Peak des getemperten Cs-Hectorits zu erkennen war, war dies ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Einlagerung noch nicht weit fortgeschritten sein konnte. Um die Einlagerung zu beschleunigen wurden die nächsten sechs Reaktionsschritte zwar mit gleicher Konzentration der Austauschlösung, aber bei 100°C unter Rückfluss durchgeführt. Nach Messung der Probe am Pulverdiffraktometer zeigte sich bereits ein erheblich intensiverer 001 -Reflex des TMA-Hectorits und auch der 001 -Reflex des getemperten Cs-Hectorits war verschwunden (Abb. 53c). Bei höheren 2θ -Werten ab ca. 20° konnte bereits anhand der gemessenen Reflexe das Verschwinden der Ausgangsverbindung, bzw. die Bildung der Einlagerungsverbindung beobachtet werden. Um die Einlagerung zu vervollständigen, wurde weitere vier Mal bei gleichen Bedingungen wie zuvor ausgetauscht und bei den letzten beiden Lösungswechseln je 100 % der KAK des Cs-Hectorits an Kryptofix[222] zugesetzt, um die Selektivität für Cs^+ in der Lösung so weit wie möglich zu erhöhen, und so das Austauschgleichgewicht noch weiter auf die Seite der Einlagerungsverbindung zu verschieben. Nach Auslaugen in Wasser, um eventuell intersalierte Moleküle zu entfernen, wurde aus dem Pulverdiffraktogramm (Abb. 53d) ein Variationskoeffizient von $0,054$ errechnet, was auf Voll-

ständigkeit der Einlagerungsreaktion hindeutete. Aus den Beugungsreflexen konnte eine monokline Einheitszelle mit $C 2/m$ und $a = 5,243(2) \text{ \AA}$, $b = 9,080(3) \text{ \AA}$, $c = 13,680(5) \text{ \AA}$, $\beta = 97,314(2)^\circ$ bestimmt und verfeinert werden. Die Verfeinerung der Einheitszelle wurde ohne die Reflexe des im Ausgangsmaterial in geringen Mengen vorhandenen Tridymits durchgeführt. Obwohl dem Pulverdiffraktogramm nach die Austauschreaktion vollständig zu sein schien, ergab die EDX-Analyse dieser Probe, dass noch immer geringe Spuren an Cs^+ vorhanden waren.

Deshalb wurde der nicht ganz vollständig ausgetauschte Cs-Hectorit weitere vier Mal mit 50 ml Austauschlösung, aber diesmal bei noch höherer Konzentration von 1 mol/l und jeweils 20 mg Kryptofix[222], für 4 Tage unter Rückfluss gekocht, bevor dieser für einen Tag mit 200 ml Wasser bei 100 °C ausgelaugt wurde. Das von dieser Probe aufgenommene Pulverdiffraktogramm (Abb. 53e) entspricht von den Lagen der Reflexe her betrachtet der weiter oben vermessenen Probe (Abb. 53d). Auch die Intensitätsverteilung der Reflexe ist bis auf geringe Unterschiede, die von Orientierungseffekten auf dem Probenträger herrühren können, identisch. Der einzige deutliche Unterschied zwischen den Pulverdiffraktogrammen Abb. 53d und Abb. 53e ist ein breiter „Buckel“ bei etwa $12^\circ 2\theta$. Da die Probe ohne Fett als Haftmittel präpariert wurde und die verwendeten Mylarfolien den Untergrund der Probe nur minimal auf der ganzen Längenskala beeinflussen, kann es sich um kein Artefakt der Messung handeln. Dieser „Buckel“ muss also von der Einlagerung herrühren und resultiert vermutlich aus der relativen Anordnung der TMA^+ -Moleküle zueinander im Zwischenschichtraum.

Bei völlig periodischer Anordnung und Orientierung der TMA^+ -Moleküle in einem Zwischenschichtraum ergäbe sich eine langreichweitige 2D Ordnung, die im Pulverdiffraktogramm zu typischen λ -förmigen Banden führen würde. Eine echte 3D Überstruktur kann nicht beobachtet werden, da die TMA^+ -Moleküle generell in jedem einzelnen Zwischenschichtraum eine von mehreren, energetisch entarteten 2D Ordnungen annehmen können. Weil aber anscheinend im Zwischenschichtraum nur sehr kleine, geordnete Domänen vorliegen, sind die Reflexe der Überstruktur breit und besitzen nur eine geringe Intensität, so dass im vorliegenden Fall nur mehr ein breiter Buckel zu beobachten ist. Aus den Pulverbeugungsdaten wurde eine monokline Einheitszelle mit der Raumgruppe $C 2/m$ und den Zellparametern $a = 5,239(1) \text{ \AA}$, $b = 9,080(1) \text{ \AA}$, $c = 13,662(4) \text{ \AA}$, $\beta = 97,317(1)^\circ$ erhalten, was nahezu identisch mit der zuvor bestimmten Einheitszelle ist. Der errechnete Variationskoeffizient von 0,052 stimmt mit dem weiter oben bestimmten Variationskoeffizienten überein. Demnach haben die zusätzlichen Austauschreaktionen also keine gleichmäßigere Stapelung entlang der c -Achse bewirkt. Bei der abschließenden EDX-Analyse wurde jedoch nur mehr bei sehr großen Kris-

tallen Cs^+ gefunden, die für eine Einkristallstrukturanalyse ohnehin nicht verwendbar gewesen wären, weil sie in der Regel zu stark verwachsen waren. Deshalb wurde nun damit begonnen nach Einkristallen zu suchen.

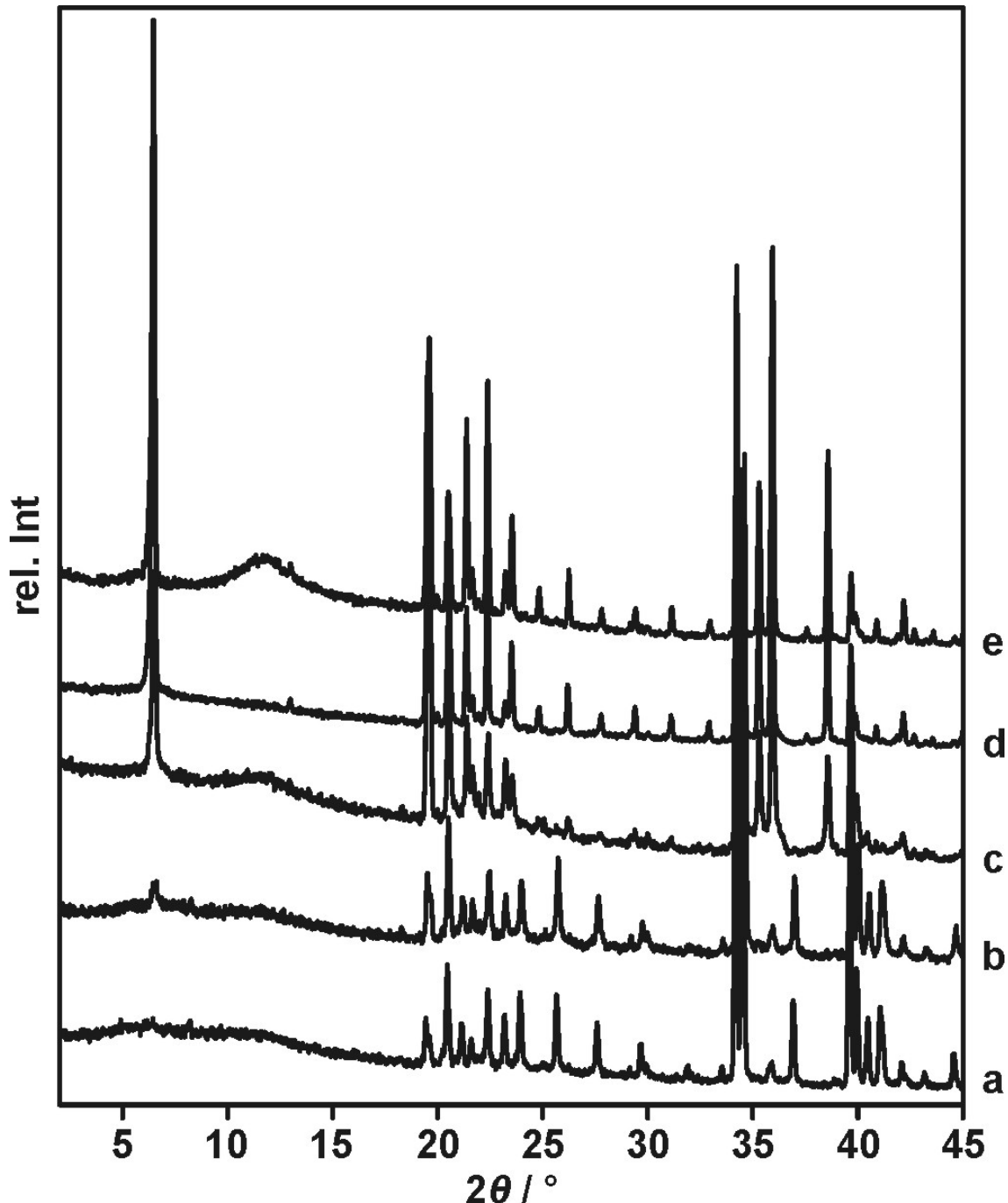


Abb. 53: Einlagerung des getemperten Cs-Hectorits mit TMA^+ . Austauschreaktionen: (a) 4-maliger Kationenaustausch mit 50 % der maximalen KAK des eingesetzten Hectorits bei 50 °C für zwei Tage, (b) weiterer 6-maliger Austausch mit 0,1 mol/l TMA^+ -Lösung, (c) weiterer 6-maliger und (d) 4-maliger Austausch bei Kochen unter Rückfluss. (e) 4-maliger Austausch mit 1 mol/l TMA^+ -Lösung und Kryptofix[222] für jeweils 4 Tage unter Rückfluss und Auslaugen in Wasser.

6.3.2. Datensammlung und Einkristallstrukturverfeinerung des TMA-Hectorits

Um zu einem Datensatz mit einer möglichst wenig diffusen Elektronendichte im Zwischenschichtraum zu gelangen, wurde der ausgewählte TMA-Hectorit-Kristall im Hochvakuum ($<10^{-5}$ mbar) für 4 Tage bei 90 °C intensiv getrocknet und danach in einer Glove-Box mit Perfluorether überzogen, um eine erneute Wasseraufnahme zu verhindern. Wenn im Zwischenschichtraum eines Schichtsilicates unbesetzte Poren vorhanden sind, so sind diese, sofern der Zwischenschichtraum durch die eingelagerten organischen Kationen nicht zu hydrophob geworden ist, mit sehr mobilen und daher auch fehlgeordneten Wassermolekülen gefüllt. Die hohe Mobilität der Wassermoleküle führt zu einer verschmierten Elektronendichte im Zwischenschichtraum. Bei einer späteren Strukturverfeinerung würden diese stark fehlgeordneten Wassermoleküle aber in der Regel nicht einbezogen, so dass deren Elektronendichte mit in die Besetzung der Zwischenschichtkationen subsumiert werden würde. Um diesen Effekt so weit wie möglich zu verringern, wurde der Kristall vor der Messung intensiv getrocknet. Zusätzlich wurden die Beugungsdaten bei einer Messtemperatur von 110 K gesammelt, um auch die dynamische Fehlordnung der Zwischenschichtkationen so weit wie möglich zu minimieren. Für die Datenreduktion, Strukturlösung und Verfeinerung wurde SHELX-97 [82] verwendet. Auf die integrierten Daten wurde eine Lorentz- und Polarisationskorrektur angewendet. Die Verfeinerung erfolgte gegen F^2 unter Verwendung aller Reflexe. Einen Überblick über die wichtigsten Daten der Einkristallmessung gibt Tab. 21.

Bei der Strukturlösung mit direkten Methoden konnten die Atome der Silicatschicht ohne große Probleme bestimmt werden. Trotz Trocknung und Messung des Kristalls bei tiefer Temperatur wurde aber im Zwischenschichtraum eine diffuse Elektronendichte gefunden, so dass einzelne Atome der TMA^+ -Moleküle weder lokalisiert noch eindeutig zugeordnet werden konnten. Um dennoch zu einem befriedigenden Ergebnis zu gelangen, wurden das TMA^+ -Molekül in der Verfeinerung als „starrer Körper“ behandelt. Die Struktur des TMA^+ -Moleküls wurde dazu aus einer Veröffentlichung von Kornath et al. [88] entnommen. Mit Hilfe der Cerius²-Software [84] wurden für das TMA^+ -Molekül für die Verfeinerungen Koordinaten der verschiedenen gewünschten Orientierungen der Zwischenschichtkationen relativ zu den Silicatschichten erzeugt. Durch den „FRAG“-Befehl in SHELX-97 wurde während der Verfeinerung das TMA^+ -Molekül als starrer Körper beibehalten. Außerdem wurde für die Verfeinerung die Symmetrie der Ausgangsverbindung $C 2/m$, RG. 12 übernommen. Dadurch kann aber die hexagonale Symmetrie der Vertiefungen in den Silicatschichten nur angenähert beschrieben werden, weil durch die Raumgruppe $C 2/m$ nur vier Orientierungen pro hexago-

nale Kavität erzeugt werden, die zudem nicht exakt zu den hexagonalen Kavitäten passen. Letztlich wäre es besser die Symmetrie für die Zwischenschichtkationen auf $C 1$ oder sogar $P 1$ zu reduzieren und dafür mehrere TMA^+ -Moleküle zu verfeinern, denn dann könnten die Abstandshalter die für sie günstigste Position in Relation zu den hexagonalen Kavitäten annehmen. Wegen der hohen Pseudosymmetrie der Silicatschicht ist diese Verfeinerung aber mit großer Wahrscheinlichkeit nicht stabil. Indem aber die vorher verfeinerte Silicatschicht selbst als Fragment mit dem „FRAG“ Befehl definiert wird, könnte dies aber gelingen.

Für die Verfeinerung wurden nur die Bragg-Reflexe verwendet. Etwaige Reflexe der Überstruktur wurden bewusst ignoriert. In den Bragg-Reflexen sind aber nur die gemittelten Informationen über die Positionen und die Orientierungen der TMA^+ -Moleküle relativ zu den Silicatschichten enthalten. Trotzdem sind dadurch wertvolle Informationen über die Wirt-Gast bzw. Gast-Gast-Wechselwirkungen zugänglich. Um die beiden in der Literatur beschriebenen TMA-Strukturmodelle zu verifizieren wurden mehrere Verfeinerungen mit unterschiedlichen Startpositionen und -orientierungen der TMA^+ -Moleküle durchgeführt, die im Folgenden näher betrachtet werden.

Verfeinerung 1a:

Aus der Mitte des Zwischenschichttraums zu einer Silicatschicht hin verschobenes TMA^+ -Molekül, mit einer zur Silicatschicht zeigenden Tetraederspitze:

In Anlehnung an das VFG-Modell von Vahedi-Faridi et al. wurde für in Verfeinerung 1a das TMA^+ -Molekül mit einer Spitze zur Silicatschicht hin orientiert, so dass die gegenüberliegende Tetraederfläche nahezu parallel zu den Silicatschichten war. Das TMA^+ -Molekül wurde aus der Mitte des Zwischenschichttraums zu einer Silicatschicht hin verschoben, war aber noch zentral über einer hexagonalen Kavität positioniert. Die mit dieser Anordnung durchgeführte Verfeinerung konvergierte auf Zuverlässigkeitsfaktoren von $R(F)$ (beobachtete Reflexe) = 0,0648 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$) und $wR(F^2)$ (symmetrieunabhängige Reflexe) = 0,2064. Die verbliebene Restelektronendichte lag im Bereich von +3,447 bis -1,302 $e/\text{\AA}^3$. Wie die Abstände des zentral im TMA^+ -Tetraeder gelegenen Stickstoffatoms zu den basalen Sauerstoffatomen von 3,34 bis 3,41 \AA zeigen, sind die organischen Zwischenschichtkationen nach der Verfeinerung in Relation zu einer hexagonalen Kavität immer noch zentriert (Abb. 54b). Die TMA^+ -Moleküle sind nicht wie bei Vahedi-Faridi et al. um 1,52 \AA , sondern nur mehr um 1,26 \AA aus der Mitte des Zwischenschichttraums zu einer Silicatschicht hin verschoben. Zudem verkippt das Zwischenschichtkation aus seiner ursprünglichen Lage, so dass sich die zur Silicatschicht zeigende Methylgruppe nun zu einer Seite der hexagonalen Kavität hin verschiebt. Dadurch

liegen die kürzesten Abstände des Zwischenschichtkations und den basalen Sauerstoffatomen einer hexagonalen Kavität im Bereich von 1,99 bis 2,55 Å (Abb. 54a). Aufgrund der van-der-Waals-Radien ($O = 1,5 \text{ \AA}$ und $C = 1,7 \text{ \AA}$) wird aber klar, dass sich drei Methylgruppen des TMA^+ -Moleküls zu nahe an der hexagonalen Kavität befinden, wodurch es zu einer starken Abstoßung kommen würde. Aus diesem Grund ist auch das Ergebnis dieser Verfeinerung wenig sinnvoll.

Verfeinerung 1b:

Aus der Mitte des Zwischenschichttraums verschobenes TMA^+ -Molekül, mit einer zum Zwischenschichttraum zeigenden Tetraederspitze:

Für die Startanordnung von Verfeinerung 1b wurde die Startanordnung des TMA^+ -Moleküls aus Verfeinerung 1a an der ab-Ebene gespiegelt und so weit zur Silicatschicht hin verschoben, dass die dann zur Silicatschicht weisende Tetraederseite Kontakt zu den basalen Sauerstoffatomen einer hexagonalen Kavität hatte. Nachdem die Verfeinerung konvergiert war, wurde im Vergleich zur obigen Verfeinerung ein nahezu identisches Ergebnis erhalten. Sowohl die Atomkoordinaten als auch die Zuverlässigkeitsfaktoren und die Restelextronendichte stimmten überein. Somit wurde auch die gleiche Verkippung des Zwischenschichtkations wie in der obigen Verfeinerung gefunden, weshalb auch hier die Abstände zwischen den Methylgruppen und den basalen Sauerstoffatomen zu kurz und damit fragwürdig sind. Die hohen Restelextronendichten und Zuverlässigkeitsfaktoren zeigen, dass die gefundene Anordnung der TMA^+ -Moleküle (Abb. 54a, b) die Elektronendichte im Zwischenschichttraum nur sehr schlecht wiedergibt. Trotz der Verfeinerung von „starrten Körpern“ liefen beide Verfeinerungen offensichtlich in ein falsches Minimum.

Verfeinerung 2:

In der Mitte des Zwischenschichttraums platziertes TMA^+ -Molekül, mit zwei Tetraederkanten parallel zu den Silicatschichten

Aufgrund der Ergebnisse aus Verfeinerung 1 und dem von Capkova et al. vorgeschlagenen Strukturmodell (Abb. 2 in Ref. [87]) wurde die nächste Verfeinerung mit einem TMA^+ -Molekül in der Mitte des Zwischenschichttraums durchgeführt. Dafür wurde das TMA^+ mit zwei seiner Tetraederkanten parallel zu den Silicatschichten über einer hexagonalen Kavität zentriert. Nach der Verfeinerung befand sich das TMA^+ -Molekül zwar immer noch in der Mitte des Zwischenschichttraums, aber nicht mehr zentral über einer hexagonalen Kavität. Offensichtlich wird dies durch die Abstände von 3,82 bis 4,83 Å des Stickstoffatoms zu den

basalen Sauerstoffatomen zweier benachbarten hexagonalen Kavitäten (vgl. im Unterschied dazu Verfeinerung 1). Außerdem kam es zu einer Umorientierung des Tetraeders. Zwei Methylgruppen lagen nun in der *ab*-Ebene in der Mitte des Zwischenschichttraums und die anderen beiden Methylgruppen standen senkrecht zur *ab*-Ebene. Durch die Verschiebung des TMA^+ aus dem Zentrum der hexagonalen Kavität sind die aus der *ab*-Ebene herausstehenden Methylgruppen nun über den hexagonalen Kavitäten zentriert. Die Abstände der Kohlenstoffatome zu den basalen Sauerstoffatomen der jeweils direkt benachbarten Silicatschicht liegen zwischen 3,34 und 3,45 Å. Daraus ergeben sich zwei sehr wichtige Schlussfolgerungen: Erstens kommt es aufgrund dieses Abstands zu keiner nennenswerten Überlappung der van-der-Waals-Radien der Methylgruppen mit den basalen Sauerstoffatomen ($\text{O} = 1,5 \text{ \AA}$ und $\text{C} = 1,7 \text{ \AA}$), wodurch die Orientierung der TMA^+ -Moleküle in Relation zu den Silicatschichten physikalisch sinnvoll wird. Zweitens greifen die beiden Methylgruppen eines TMA^+ -Moleküls gleichzeitig in die hexagonalen Vertiefungen auf beiden Seiten des Zwischenschichttraums, was zwischen zwei gegenüberliegenden Silicatschichten eines Zwischenschichttraums zu einer exakten Phasenbeziehung führt. Die Zuverlässigkeitsfaktoren dieser Verfeinerung sind deutlich besser als bei Verfeinerung 1 ($R(F)$ beobachtete Reflexe = 0,0464 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$) und $wR(F^2)$ symmetrieunabhängige Reflexe = 0,1336). Damit einhergehend liegt auch die verbliebene Restelektronendichte nur mehr zwischen +1,776 und -1,308 e/\AA^3 . Weil die Ergebnisse der Verfeinerung 2 durchwegs besser sind als bei Verfeinerung 1 kann daraus geschlossen werden, dass die Anordnung der Zwischenschichtkationen in der Mitte des Zwischenschichttraums die diffuse Elektronendichte deutlich besser wiedergeben. Ein Vergleich zwischen dem Ergebnis dieser Verfeinerung mit dem von Capkova et al. erhaltenen Modell aus der Simulation zeigt eine sehr große Übereinstimmung. Nur die Packung der Zwischenschichtkationen kann aufgrund der für die Verfeinerung benutzten Raumgruppe $C 2/m$ schlecht mit dem Simulationsergebnis verglichen werden, weil Capkova et al. für die TMA^+ -Moleküle $P1$ als Raumgruppe verwendeten und die TMA^+ -Moleküle zusätzlich frei rotieren ließen.

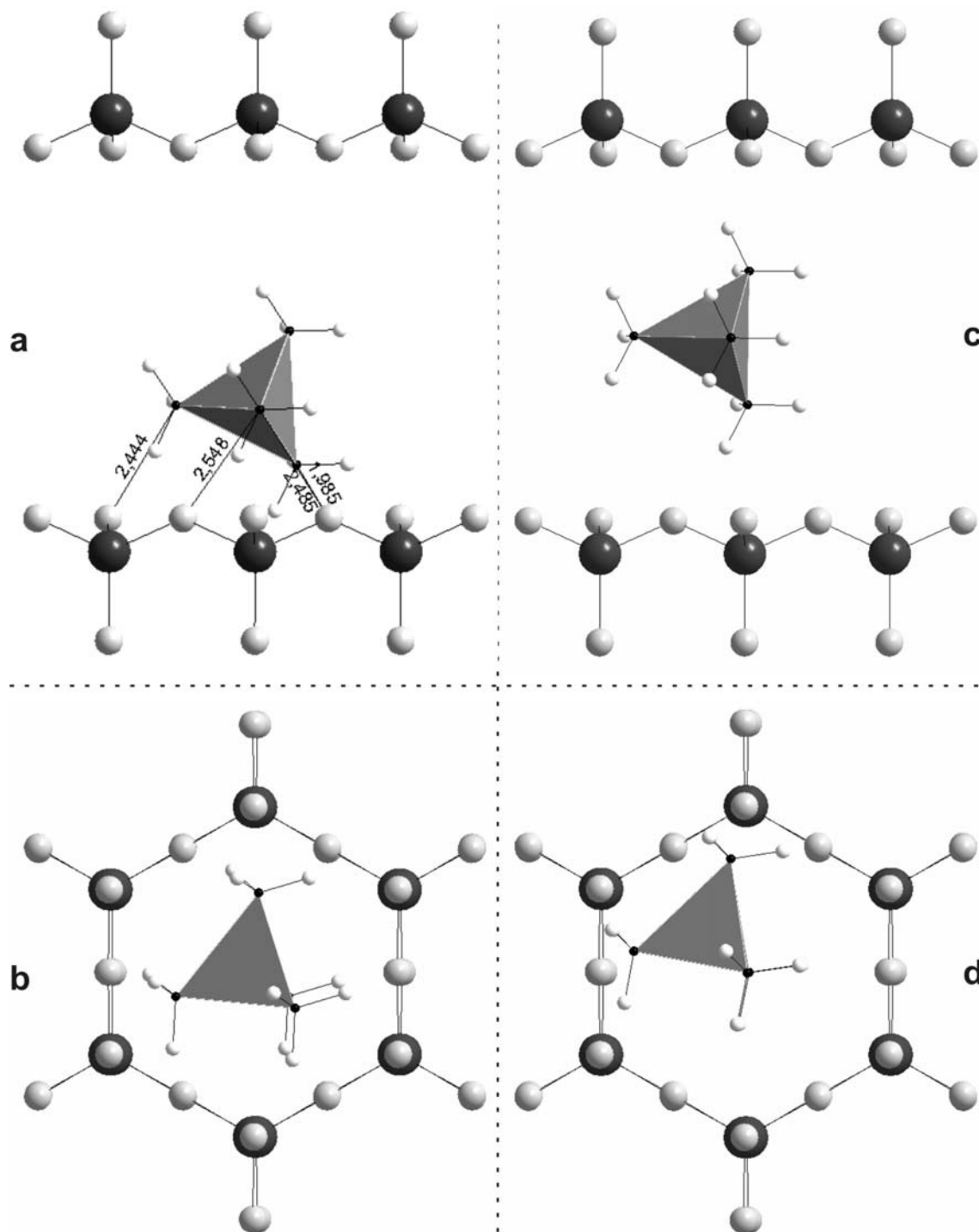


Abb. 54: : Position und Orientierung des TMA^+ -Polyeders nach Verfeinerung 1 (a, b) und 2 (c, d) in Blickrichtung b (a, c) und c^* (b, d). Atome: H (weiß), C (schwarz), N (mittelgrau), O (hellgrau), Si (dunkelgrau).

Endgültige Verfeinerung

Weil sich mit nur einem in $C 2/m$ verfeinerten TMA^+ -Molekül die hexagonale Symmetrie der Kavitäten in den Silicatschichten nur teilweise beschreiben lässt, wurde für die endgültige Verfeinerung ein zweites TMA^+ -Molekül in den Zwischenschichtraum eingebracht. Das zweite TMA^+ -Molekül (= TMA(2)) wurde dazu durch Spiegelung der aus Verfeinerung 2 erhaltenen Orientierung des Zwischenschichtkations an der Spiegelebene in $C 2/m$ erzeugt. Nach der Verfeinerung befand sich TMA(2) auf einer neuen Lage. TMA(2) war aber wie schon TMA(1) ebenfalls nicht mehr über einer hexagonalen Kavität der Silicatschicht lokalisiert, sondern soweit in der ab -Ebene verschoben, dass dessen nach oben und unten aus der ab -Ebene herausstehende Methylgruppen nun ebenfalls in die hexagonalen Kavitäten griffen (Abb. 55a und c). Durch das Einfügen eines zweiten TMA^+ -Moleküls sanken die Zuverlässigkeitsfaktoren nach der Verfeinerung nochmals deutlich auf $R(F)$ beobachtete Reflexe = 0,0372 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$) und $wR(F^2)$ symmetrieunabhängige Reflexe = 0,1018. Die Zahl der ver-

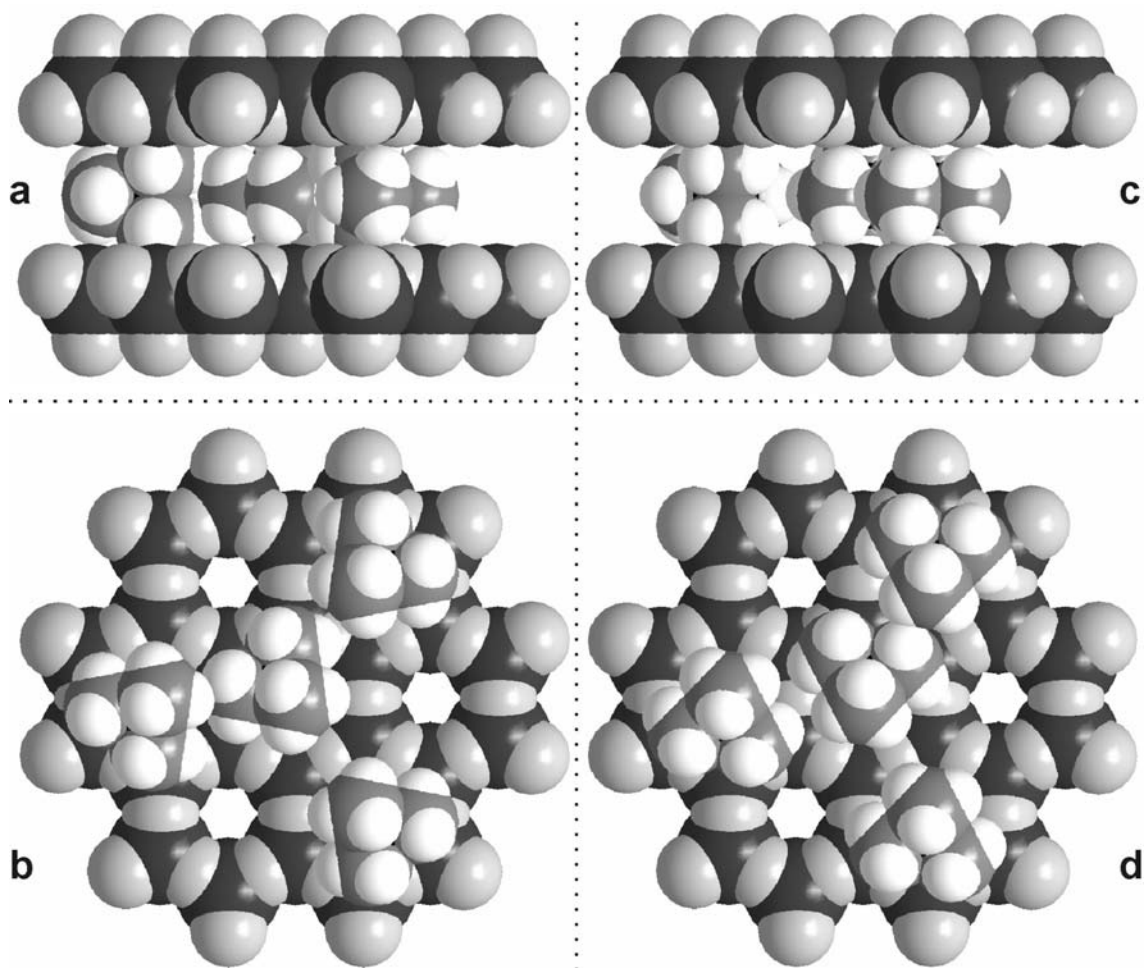


Abb. 55: Kalottenmodell zweier möglicher Packungen von TMA(1) (a, b) und TMA(2) (c, d) im Zwischenschichtraum dargestellt in Richtung b und c^* . Atome: Si (dunkelgrau), O (hellgrau), C (mittelgrau), H (weiß), N (schwarz).

feinerten Parameter erhöhte sich durch das zweite TMA^+ -Molekül von 62 auf 68. Auch die Restelektronendichte lag in einem kleineren Bereich von $+1,276$ bis $-0,678 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Durch die zwei verschiedenen Lagen für die Zwischenschichtkationen gibt es über jeder hexagonalen Kavität acht verschiedene Orientierungen für die TMA^+ -Moleküle, wodurch die hexagonale Symmetrie der Kavitäten in den Silicatschichten einigermaßen gut wiedergegeben wird. Die Besetzungsfaktoren der beiden TMA^+ -Moleküle über einer Kavität betragen $0,094(4)$ und $0,080(4)$ und addieren sich auf $0,174$, was einer Schichtladung von $0,696$ entsprechen würde. Diese liegt über der Schichtladung des für den Kationenaustausch verwendeten getemperten Cs-Hectorits mit einer Schichtladung von $0,50$ [19]. Weitere Daten zur abschließenden Verfeinerung wie z.B. Atomabstände, Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter sind in Tab. 22 und Tab. 23 zu finden.

Packung der TMA^+ -Moleküle im Zwischenschichtraum

Legt man den aus der Verfeinerung berechneten Gesamtbesetzungsfaktor von $0,696$ zu Grunde, dann sind in einem Zwischenschichtraum auch benachbarte Kavitäten gleichzeitig von TMA^+ -Molekülen besetzt. Es muss daher physikalisch sinnvolle Anordnungen der TMA^+ -Moleküle relativ zueinander geben, bei denen es zu keinen sterischen Abstoßungen zwischen den TMA^+ -Molekülen kommt. In den dargestellten Packungen ist das jeweils benachbarte TMA^+ -Molekül entweder gespiegelt oder um die Drehachse gedreht. Zwischen den einzelnen Methylgruppen zweier TMA^+ -Moleküle treten keine kürzeren Abstände als $3,4 \text{ \AA}$ auf. Ist solch eine Anordnung in weiten Domänen periodisch, würde daraus eine Überstruktur entstehen, die auch durch die Röntgenbeugung erfasst werden könnte. Bei einer wirklich langreichweitigen 2D Ordnung wären dann im Pulverdiffraktogramm Überstrukturreflexe zu erkennen. Wie der „Buckel“ im Pulverdiffraktogramm des vollständig ausgetauschten TMA-Hectorits zeigt (Abb. 53), sind solche Domänen zwar ansatzweise vorhanden, aber aus der breiten Form und der geringen Intensität des „Buckels“ geht hervor, dass die Domänen sehr klein und von vielen Störungen betroffen sind. Das Packungsmuster in solchen Domänen könnte wie in Abb. 55b und d dargestellt aussehen. Bei einer ungefähren $2/3$ Besetzung der hexagonalen Kavitäten im TMA-Hectorit kann neben den beiden dargestellten Packungen aber eine ganze Reihe von weiteren Packungen realisiert werden, bei denen die Abstände zwischen den Abstandshaltern unproblematisch sind. Wegen der Vielfalt von möglichen Packungen wird es häufig zu Störungen der 2D Fernordnung kommen, weshalb im Falle des TMA-Hectorits nie eine ausgeprägte Überstruktur zu beobachten sein wird.

Tab. 21: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von TMA-Hectorit.

| | | |
|--|-------------------|---|
| Kristalldaten: | | |
| Formeleinheit | | TMA _{0,5} [Mg _{2,5} Li _{0,5}][Si ₄]O ₁₀ F ₂ |
| Molgewicht der Formeleinheit /gmol ⁻¹ | | M = 411,64 |
| Kristallsystem | | monoklin |
| Raumgruppe | | C 2/m (Nr. 12) |
| Gitterkonstanten /Å, ° | <i>a</i> | 5,274 (1) |
| | <i>b</i> | 9,117 (1) |
| | <i>c</i> | 13,561 (4) |
| | <i>β</i> | 97,69 (3) |
| Volumen der Einheitszelle /Å ³ | | 646,1 (2) |
| Z | | 2 |
| D _x /gcm ⁻³ | | 2,281 |
| Messstrahlung | | Mo K _α |
| Monochromator | | Graphit |
| Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹ | | 0,676 |
| Messtemperatur /K | | 110(1) |
| Kristallfarbe und -habitus | | farbloses, hexagonales Plättchen |
| Kristallgröße /mm | | 0,20 × 0,15 × 0,03 |
| Datensammlung: | | |
| Diffraktometer | | Stoe IPDS I |
| gemessene Reflexe | | 3212 |
| symmetrieunabhängige Reflexe | | 831 |
| R _{int} | | 0,0291 |
| beobachtete Reflexe (I _o > 2σ(I _o)) | | 731 |
| θ _{max} /° | | 28,78 |
| Index Bereich | | h = -7 → 7 |
| | | k = -11 → 11 |
| | | l = -18 → 18 |
| Absorptionskorrektur | | keine |
| Verfeinerung: | | |
| wR(F ²) (alle Daten) | | 0,1018 |
| R(F) (beobachtet) (I _o > 2σ(I _o)) | | 0,0372 |
| S(F ²) (alle Daten) | | 1,088 |
| Zahl der freien Parameter | | 68 |
| (Δ/σ) _{max} | | 0,000 |
| Restelektronendichte /eÅ ⁻³ | Δρ _{max} | 1,276 |
| | Δρ _{min} | -0,678 |

Tab. 22: Atomkoordinaten, Besetzung und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter im TMA-Hectorit.

| Atom | Wyckoff Lage | Besetzung | x | y | z | $U_{\text{äquiv.}} / \text{\AA}^2$ |
|----------------|--------------|-----------|------------|-----------|-----------|------------------------------------|
| Si | 8j | 1 | 0,0981(1) | 0,1668(1) | 0,2960(1) | 0,0089(2) |
| Mg1 | 4h | 0,789(7) | ½ | 0,1666(1) | ½ | 0,0089(4) |
| Li1 | 4h | 0,211 | ½ | 0,1666 | ½ | 0,0089 |
| Mg2 | 2d | 0,804(9) | 0 | 0 | ½ | 0,0093(5) |
| Li2 | 2d | 0,196 | 0 | 0 | ½ | 0,0093 |
| F | 4i | 1 | -0,3570(3) | 0 | 0,4258(1) | 0,0113(4) |
| O1 | 8j | 1 | 0,1383(3) | 0,1670(2) | 0,4164(1) | 0,0102(4) |
| O3 | 4i | 1 | 0,0785(4) | 0 | 0,2512(1) | 0,0105(4) |
| O4 | 8j | 1 | -0,1645(3) | 0,2523(2) | 0,2509(1) | 0,0106(3) |
| TMA (1) | | | | | | |
| N1 | 8j | 0,094(4) | 1,390(3) | 1,060(2) | 1,001(1) | 0,0338(19) |
| C1 | 8j | 0,094(4) | 1,473(6) | 0,989(4) | 0,910(3) | 0,0338(19) |
| C2 | 8j | 0,094(4) | 1,445(5) | 1,219(2) | 1,000(3) | 0,0338(19) |
| C3 | 8j | 0,094(4) | 1,108(4) | 1,035(3) | 1,000(2) | 0,0338(19) |
| C4 | 8j | 0,094(4) | 1,532(5) | 0,991(5) | 1,093(2) | 0,0338(19) |
| TMA (2) | | | | | | |
| N2 | 8j | 0,080(4) | 1,474(6) | -1,080(2) | 1,000(4) | 0,0338(19) |
| C5 | 8j | 0,080(4) | 1,468(10) | -0,983(8) | 0,911(7) | 0,0338(19) |
| C6 | 8j | 0,080(4) | 1,676(5) | -1,193(4) | 0,999(3) | 0,0338(19) |
| C7 | 8j | 0,080(4) | 1,217(5) | -1,153(4) | 0,998(3) | 0,0338(19) |
| C8 | 8j | 0,080(4) | 1,527(8) | -0,989(8) | 1,093(7) | 0,0338(19) |

Tab. 23: Ausgewählte interatomare Abstände im Wirtsgitter und im Zwischenschichtraum des TMA-Hectorits.

| Atome | | Abstand /Å | Atome | | Abstand /Å |
|----------------------|------|---------------------|----------------------|------|-------------------|
| Si–O | 4(x) | 1,618(2) – 1,640(2) | Mg2–F | 2(x) | 2,013(2) |
| Mg1–F | 2(x) | 2,023(2) | Mg2–O | 4(x) | 2,088(2) |
| Mg1–O | 4(x) | 2,084(2) – 2,084(2) | | | |
| TMA (1) | | | TMA (2) | | |
| C1–O _{bas.} | 6(x) | 3,32(2) – 3,50(3) | C5–O _{bas.} | 6(x) | 3,30(2) – 3,53(3) |
| C4–O _{bas.} | 6(x) | 3,32(2) – 3,45(3) | C8–O _{bas.} | 6(x) | 3,29(2) – 3,47(3) |
| C3–O3 | 2(x) | 3,43(3) – 3,45(1) | C6–O4 | 2(x) | 3,42(1) – 3,45(2) |
| C2–O4 | 2(x) | 3,53(4) – 3,54(2) | C7–O4 | 2(x) | 3,47(1) – 3,51(2) |

Die hier angeführte Strukturanalyse des TMA-Hectorits und die daraus gewonnenen Ergebnisse werden in Kürze unter dem Titel „Single Crystal Structure Refinement of Tetramethylammonium-Hectorite“ veröffentlicht [89].

6.4. Einlagerung des getemperten Cs-Hectorits mit 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octandihydrochlorid (= DABCO-2HCl) zu 2H-DABCO-Hectorit

Diprotoniertes DABCO (= 2H-DABCO²⁺) wurde von Slade et al. [61] in 3D geordnete Vermiculite natürlichen Ursprungs eingelagert, die eine Schichtladung von $x = 0,62$ und $x = 0,88$ besaßen. Für die Einlagerungsreaktion verwendete er eine 1 %-ige Lösung von DABCO-2HCl, die einen pH-Wert von 2,3 besaß und setzte die zuvor Na-gesättigten Vermiculite mehrfach bei 50 °C für je einen Tag um, bevor die Austauschlösung gewechselt wurde. Da es sich hier um ein zweifach positiv geladenes Kation handelt, können aus Gründen der Elektroneutralität nur halb so viele organische Kationen wie Cs⁺ eingelagert werden, so dass, wenn beim getemperten Cs-Hectorit von einer Schichtladung von $x = 0,5$ ausgegangen wird, dann nur ein Viertel der für Zwischenschichtkation möglichen Plätze besetzt sein können. Stoll [10] beobachtete bei einem ladungshomogenen Na-Hectorit mit $x = 0,5$ bei einer Einlagerung mit racemischem [Ru(bpy)₃]²⁺, das ebenfalls ein zweifach positives Kation ist, die Bildung von Überstrukturreflexen im Pulverdiffraktogramm, was ein eindeutiger Hinweis auf eine langreichweitige Ausordnung der eingelagerten Kationen im Zwischenschichtraum ist. Da der Na-Hectorit aber von planaren Defekten betroffen war und außerdem noch feinkristallin war, konnte die Überstruktur weder am Pulverdiffraktogramm noch über eine Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Durch die Einlagerung von 2H-DABCO²⁺ in den getemperten 3D geordneten Cs-Hectorit sollte sich, ähnlich wie beim H-MDABCO-Hectorit, eine 3D geordnete Einlagerungsverbindung mit 2D Überstruktur der Kationen im Zwischenschichtraum erzeugen lassen. Die Überstruktur könnte dann durch Precession-Aufnahmen der *ab*-Ebene von Einkristallen genau bestimmt werden.

Einlagerungsreaktion: Für die Einlagerung des diprotonierten DABCO wurde der getemperte Cs-Hectorit zunächst mit einem Wiegemesser zerkleinert und danach mehrfach mit 50 % der maximalen Austauschkapazität des eingesetzten Hectorits für 2 d unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Nach Schwarzenbach et al. [90] liegen die pKa-Werte für 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan bei 8,19 und 4,18. Die Austauschlösung wurde daher mit Salzsäure auf einen pH-Wert von ca. 2,3 eingestellt, um sicherzustellen, dass das DABCO auch in diprotonierter Form vorlag.

Nach dem ersten Austausch war die beginnende Einlagerung an dem nach links verschobenen 001 -Reflex bei ca. $7^\circ 2\theta$ gut zu erkennen (Abb. 56a). Aber auch der 001 -Reflex des Cs-Hectorits war noch sichtbar. Daher wurde weitere vier Mal ausgetauscht. Leider verschwanden bei den gewählten Austauschbedingungen nach jedem Austausch immer mehr Feinanteile

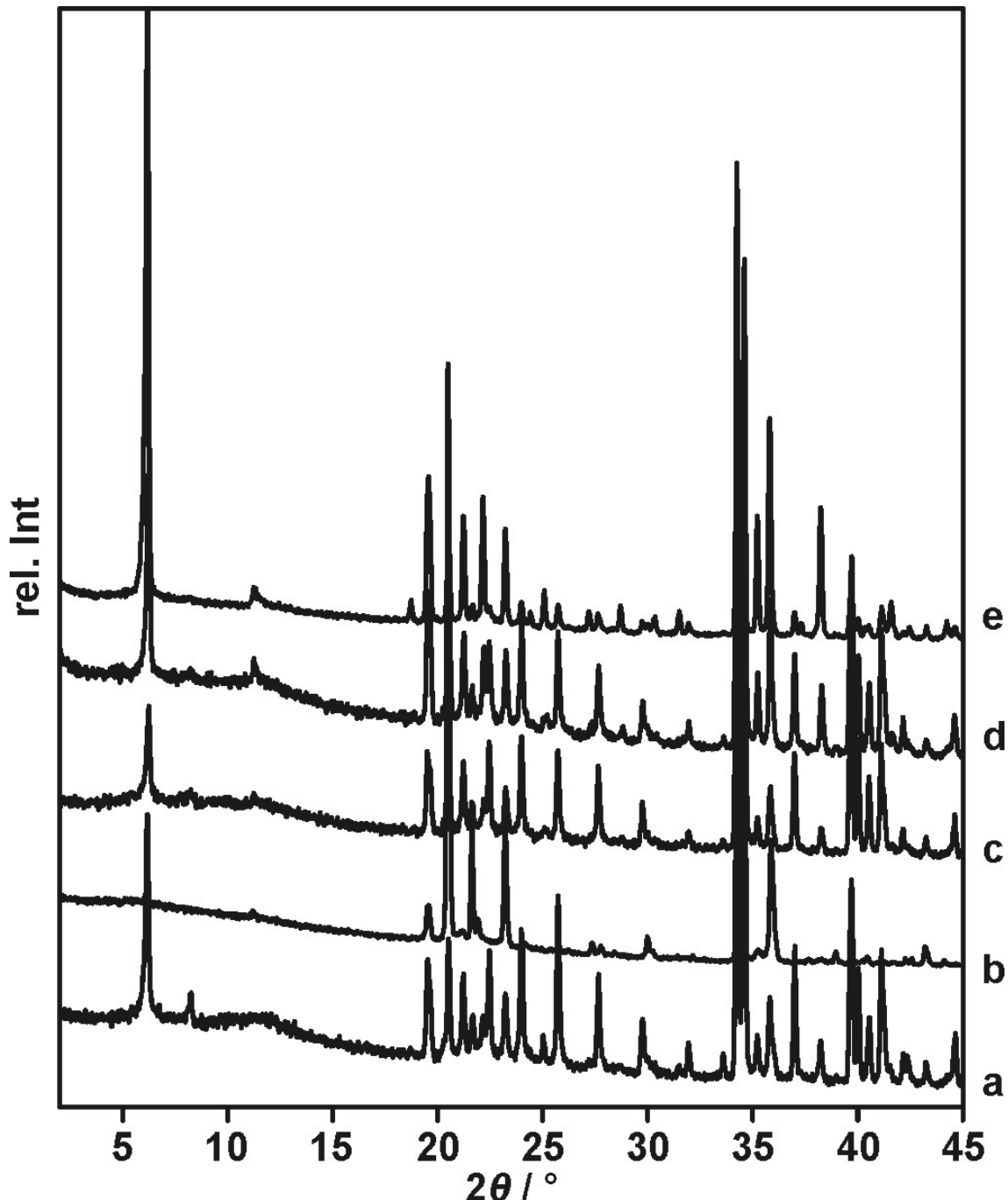


Abb. 56: Einlagerung von 2H-DABCO^{2+} in den getemperten Cs-Hectorit. Kationenaustauschreaktionen: (a) 1-maliger Kationenaustausch mit 50 % der maximalen KAK des eingesetzten Cs-Hectorits bei pH 2,3 unter Rückfluss für zwei Tage, (b) weiterer 4-maliger Austausch, danach Abbruch der Reaktion. (c) 6-maliger Austausch von frischem Hectorit mit 1%-iger 2H-DABCO^{2+} -Lösung bei 50°C für je einen Tag, (d) 4-maliger Austausch bei erhöhter Temperatur von 75°C , (e) weiterer 4-maliger Austausch, zusätzlich mit Kryptofix[222], danach in Wasser ausgelaugt.

und nur das grobkörnige Probenmaterial blieb zurück. Ursache dafür war der niedrige pH-Wert in der Austauschlösung, der beim Kochen unter Rückfluss zur langsamen Zersetzung des getemperten Cs-Hectorits führte, was nach einigen Austauschschritten auch am Pulverdiffraktogramm gut zu erkennen war (Abb. 56b). Nach den Intensitäten der Beugungsreflexe beurteilt, lag in der noch vorhandenen Probe hauptsächlich Tridymit neben geringen Mengen an eingelagertem Hectorit vor. Deshalb wurde die Temperatur wie bei Slade et al. auf 50 °C verringert und dafür die Konzentration an DABCO-2HCl in der Austauschlösung auf 1% = 54,0 mmol/l angehoben. Für den Austausch wurden 300 mg des mit dem Wiegemesser zerkleinerten Cs-Hectorits in 50 ml Austauschlösung suspendiert und für je einen Tag zur Reaktion gebracht, bevor die Lösung gewechselt wurde. Nach 6-maligem und 10-maligem Wechsel der Austauschlösung wurde jeweils ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (Abb. 56c, d). An der zunehmenden Intensität des 001-Reflexes der eingelagerten Verbindung ist das Fortschreiten der Einlagerung gut zu erkennen. Bei höheren 2θ -Werten nehmen die Intensitäten der Beugungsreflexe zu oder ab, je nachdem, ob es sich um Reflexe der Einlagerungsverbindung oder des Ausgangsmaterials handelt. Jedoch war nach wie vor auch der 001-Reflex des Cs-Hectorits zu erkennen und somit die Austauschreaktion unvollständig.

Deshalb wurde die Reaktionstemperatur auf 75 °C etwas angehoben, auch wenn dabei unter Umständen ein Teil der feinkörnigen Fraktion in Mitleidenschaft gezogen werden würde. Auffällig ist das Auftreten eines asymmetrischen Beugungsreflexes bei ca. 12° 2θ im Pulverdiffraktogramm. Da dieser Reflex erst bei fortschreitender Reaktion sichtbar wurde, musste dieser etwas mit der Einlagerung zu tun haben. Es handelt sich dabei vermutlich um einen Überstrukturreflex, der von den zunehmend größer werdenden Domänen an geordneten Zwischenschichtkationen im Zwischenschichtraum herrührt. Nach weiterem viermaligem Wechsel der Austauschlösung und Zugabe von 100 % der maximal möglichen KAK an Kryptofix[222] zu den letzten beiden Austauschlösungen wurde schließlich für 4 Stunden mit Wasser ausgelaut, um auch hier eventuell intersalierte Ionen zu entfernen. Die ohnehin schon geringe Komplexierungseigenschaft des

Kryptofix[222] für Cs⁺ wird durch Protonierung des Stickstoffatoms in der saueren Austauschlösung wohl noch weiter verringert, so dass das Komplexierungsreagenz möglicherweise nur einen sehr geringen oder überhaupt keinen Einfluss auf die Gleichgewichtslage der Katione-

Tab. 24: Variationskoeffizient für die 001-Serie des mit 2H-DABCO²⁺ eingelagerten Cs-Hectorits.

| <i>l</i> | <i>d</i> (001) /Å | <i>I</i> * <i>d</i> (001) /Å |
|----------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 14,239 | 14,239 |
| 3 | 4,728 | 14,183 |
| 4 | 3,545 | 14,180 |
| 5 | 2,836 | 14,178 |
| 7 | 2,028 | 14,194 |
| | Mittelwert (= MW) | 14,195 |
| | Standardabweichung MW | 0,030 |
| | Variationskoeffizient | 0,208 |

naustauschreaktion ausübt. Die Protonierung des Kryptofix[222] wirkt sich aber auch nicht negativ aus, da in der Austauschlösung ein deutlicher Überschuss an 2H-DABCO^{2+} vorhanden war.

Aus dem Pulverdiffraktogramm (Abb. 56e) ergab sich eine Einheitszelle mit $a = 5,244(2) \text{ \AA}$, $b = 9,075(1) \text{ \AA}$, $c = 14,295(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96,98(3)^\circ$. Bei der Verfeinerung der Gitterparameter wurden der als Fremdphase vorhandene Tridymit, der Beugungsreflex bei $12^\circ 2\theta$ und einige andere sehr schwache Peaks, die den Beugungsreflexen mit den höchsten Intensitäten des getemperten Cs-Hectorits entsprachen vernachlässigt. Der Variationskoeffizient wurde mit 0,208 berechnet (Tab. 24), was ein relativ hoher Wert ist, und auf statistische Wechsellagerung hindeutet. Die EDX-Analytik bestätigte in allen Kristallen einen geringen Cs-Gehalt. Auch Weissenbergaufnahmen von einzelnen Kristallen zeigten durchgehend ein gewisses Maß an diffuser Streuung, womit definitiv fest stand, dass die Austauschreaktion noch nicht vollständig war. Da die Temperatur bei der Kationenaustauschreaktion nicht weiter erhöht werden konnte, ohne die Kristalle ernsthaft durch den niedrigen pH-Wert zu schädigen, und weiteres Wechseln der Austauschlösung nach 10-maligem Wechsel wahrscheinlich nur unwesentliche Verbesserungen erbracht hätte, musste eine andere Strategie gewählt werden, um zu einer vollständig mit 2H-DABCO^{2+} ausgetauschten Einlagerungsverbindung zu gelangen.

6.5. Einlagerung des getemperten Cs-Hectorits mit H-DABCO^+ und anschließender Umwandlung mit 2H-DABCO^{2+} zu 2H-DABCO-Hectorit

Um einen 2H-DABCO-Hectorit herzustellen, wurde daher alternativ versucht, zunächst mit einfach protoniertem DABCO (= H-DABCO^+) einen vollständigen Austausch beim getemperten Cs-Hectorit zu erzielen und danach durch Ansäuern der Austauschlösung mit 2H-DABCO^{2+} und Herauslösen des dann überschüssigen, kationischen H-DABCO^+ zur gewünschten Einlagerungsverbindung zu gelangen. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass bei 100°C unter Rückfluss umgesetzt werden kann, da die Reaktionslösung mit H-DABCO^+ einen nahezu neutralen pH-Wert besitzt. Die Austauschlösung wurde wieder 1%-ig, aber in DABCO-HCl eingesetzt, wodurch sich die Konzentration der Austauschlösung von zuvor $54,0 \text{ mmol/l}$ auf $67,3 \text{ mmol/l}$ erhöhte. Die Austauschlösung wurde durch Auflösen der dazu notwendigen Stoffmenge an DABCO und HCl in Form von 1 molarer HCl in Wasser dargestellt. Hier sei kurz angemerkt, dass man sich mit der gleichen Methode auch die Herstellung von DABCO-2HCl durch Begasen von DABCO in wasserfreiem Ethanol mit HCl-Gas nach der Methode von Shabtai [85] ersparen könnte.

Für die Einlagerung wurden 300 mg des geschnittenen, getemperten Cs-Hectorits in 50 ml der Austauschlösung suspendiert und jeweils 1d unter Rückfluss zur Reaktion gebracht, bevor ein Lösungswechsel durchgeführt wurde. Nach viermaligem Wechseln der Austauschlösung wurden im Pulverdiffraktogramm mit 14,5 Å und 13,2 Å zwei

Tab. 25: Variationskoeffizient für die 00l-Serie des mit H-DABCO⁺ eingelagerten Cs-Hectorits.

| <i>l</i> | <i>d</i> (001) /Å | <i>l</i> * <i>d</i> (001) /Å |
|------------------------------|-------------------|------------------------------|
| 1 | 14,473 | 14,473 |
| 3 | 4,824 | 14,471 |
| 4 | 3,618 | 14,471 |
| 5 | 2,894 | 14,471 |
| Mittelwert (= MW) | | 14,471 |
| Standardabweichung MW | | 0,001 |
| Variationskoeffizient | | 0,007 |

verschiedene Schichtabstände gefunden (Abb. 57a). Während der scharfe, intensive Reflex bei 14,5 Å zu einem anscheinend schon fast vollständig ausgetauschten Teil der Probe gehört, ist der breite schwache Peak bei 13,2 Å mit einer Schulter an der rechten Seite ein Zeichen für statistische Wechsellagerung. Deshalb wurde weitere fünf Mal die Austauschlösung gewechselt und danach wieder ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (Abb. 57b). In diesem war nun im Vergleich zum zuvor gemessenen Pulverdiffraktogramm (Abb. 57a) eine teilweise erhebliche Zunahme der Intensitäten der Beugungsreflexe zu beobachten, besonders im Bereich von 34-36° 2θ, was mit der Ausbildung der Einlagerungsverbindung zusammenhängen dürfte. Zur weiteren Vervollständigung der Einlagerung wurde noch vier Mal mit zusätzlich 20 mg Kryptofix[222] für je vier Tage ausgetauscht, um auch noch die letzten Reste von vielleicht verbliebenen Cs⁺ zu entfernen (Abb. 57c). Die EDX-Analyse dieser Probe ergab keine oder nur sehr geringe Mengen an Cs⁺ in den Silicatplättchen. Aus dem Pulverdiffraktogramm konnten die Zellparameter einer monoklinen Zelle mit der Raumgruppe *C* 2/*m* und den Zellparametern *a* = 5,241(1) Å, *b* = 9,070(2) Å, *c* = 14,571(8) Å, β = 96,65(3)° bestimmt und verfeinert werden. Die wenigen Reflexe des Tridymits wurden bei der Verfeinerung ignoriert. Aus der 00l-Serie ließ sich der Variationskoeffizient mit 0,007 errechnen, was auf eine außerordentlich gleichmäßige Stapelung entlang der Stapelachse *c*^{*} hinwies. Auch hier wurde, wie schon bei der TMA-Einlagerungsverbindung (siehe 6.3.1), ein „Buckel“ in der Grundlinie bei etwa 12° 2θ beobachtet. Ein Ansatz davon war bereits auch im zuvor gemessenen Pulverdiffraktogramm schon zu erkennen. Möglicherweise handelt es sich hier auch um einen Überstrukturreflex, der aber durch Störungen der regelmäßigen Anordnung der H-DABCO⁺-Moleküle im Zwischenschichttraum verbreitert ist. Ob sich die Breite dieses „Reflexes“ bei weiterer Umsetzung mit Austauschlösung noch hätte verringern lassen, ist ungewiss.

Von dieser Probe ausgehend wurde nun vier Mal mit 50 ml 1%-iger DABCO-2HCl Lösung bei 60 °C für je zwei Tage ausgetauscht, und zum Schluss für einen Tag bei 60°C mit Wasser ausgelaugt. Für den 2H-DABCO-Hectorit wurde aus dem aufgenommenen Pulverdiffrak-

togramm (Abb. 57d) eine monokline Einheitszelle in der Raumgruppe $C 2/m$ und den Zellparametern $a = 5,235(1) \text{ \AA}$, $b = 9,059(2) \text{ \AA}$, $c = 14,334(3) \text{ \AA}$, $\beta = 96,98(1)^\circ$ bestimmt und verfeinert. Bei der Verfeinerung der Gitterparameter wurden neben den Beugungsreflexen des Tri-dymits zunächst auch ein stark λ -förmiger Beugungsreflex bei $12^\circ 2\theta$ und einer bei $22,6^\circ 2\theta$ nicht mit in die Verfeinerung einbezogen. Die verfeinerten Gitterparameter für den auf dem alternativen Weg hergestellten 2H-DABCO-Hectorit sind recht ähnlich zu den zuvor bestimmten Gitterparametern der direkten Einlagerung mit 2H-DABCO^{2+} ($a = 5,244(2) \text{ \AA}$, $b = 9,075(1) \text{ \AA}$, $c = 14,295(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96,98(3)^\circ$), aber die c -Achse ist etwas größer. Dies liegt daran, dass in dem von statistischer Wechsellagerung betroffenen, unvollständig ausgetauschten 2H-DABCO-Hectorit (siehe Punkt 6.4) noch Zwischenschichtabstände des Cs-Hectorits vorhanden sind, die einen kleineren Zwischenschichtabstand besitzen. Durch Mittelung des Röntgenstrahls über viele Schichtabstände wird daher die c -Achse tendenziell zu klein.

Aus den verfeinerten Daten des Pulverdiffraktogramms konnte ein Variationskoeffizient von 0,046 errechnet werden. Die EDX-Analyse ergab keine, bzw. nur sehr geringe Mengen an verbliebenen Cs^+ in den untersuchten Kristallen, was auf einen nahezu vollständigen Austausch schließen ließ. Nach Vermessung von etwa dreißig Kristallen auf Weissenbergkameras wurden einige Kristalle ohne auffällige Diffusitäten

gewonnen, die nun für eine Einkristallstrukturanalyse zur Verfügung standen. Wegen des geringen Streuvolumens der Kristalle und den wenig intensiven Beugungsreflexen der Überstruktur wurde versucht, die Kristalle mit Synchrotronstrahlung (ANKA, Forschungszentrum Karlsruhe) zu vermessen. Trotz Kühlung auf $110(1) \text{ K}$ wurden die Kristalle aber während der Messung durch die Synchrotronstrahlung derart geschädigt, dass kein brauchbarer Datensatz erhalten werden konnte. Ein auf dem hauseigenen STOE-IPDS I Einkristalldiffraktometer aufgenommener Datensatz war, trotz Belichtungszeiten von $120 \text{ min/Image Plate}$, wegen der geringen Intensitäten der Beugungsreflexe von so schlechter Qualität, dass leider keine sinnvolle Einkristallstrukturanalyse möglich war. So konnte bis jetzt weder die Anordnung des 2H-DABCO^{2+} relativ zu den Silicatschichten noch die Überstruktur genauer bestimmt werden.

Tab. 26: Variationskoeffizient für die 00l-Serie des mit 2H-DABCO^{2+} eingelagerten Cs-Hectorits, der aus der Umsetzung des H-DABCO-Hectorits mit 2H-DABCO^{2+} erhalten wurde.

| l | $d(00l) / \text{\AA}$ | $l^*d(00l) / \text{\AA}$ |
|------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1 | 14,238 | 14,238 |
| 3 | 4,746 | 14,239 |
| 4 | 3,559 | 14,235 |
| 5 | 2,846 | 14,230 |
| 7 | 2,032 | 14,223 |
| Mittelwert (= MW) | | 14,233 |
| Standardabweichung MW | | 0,007 |
| Variationskoeffizient | | 0,046 |

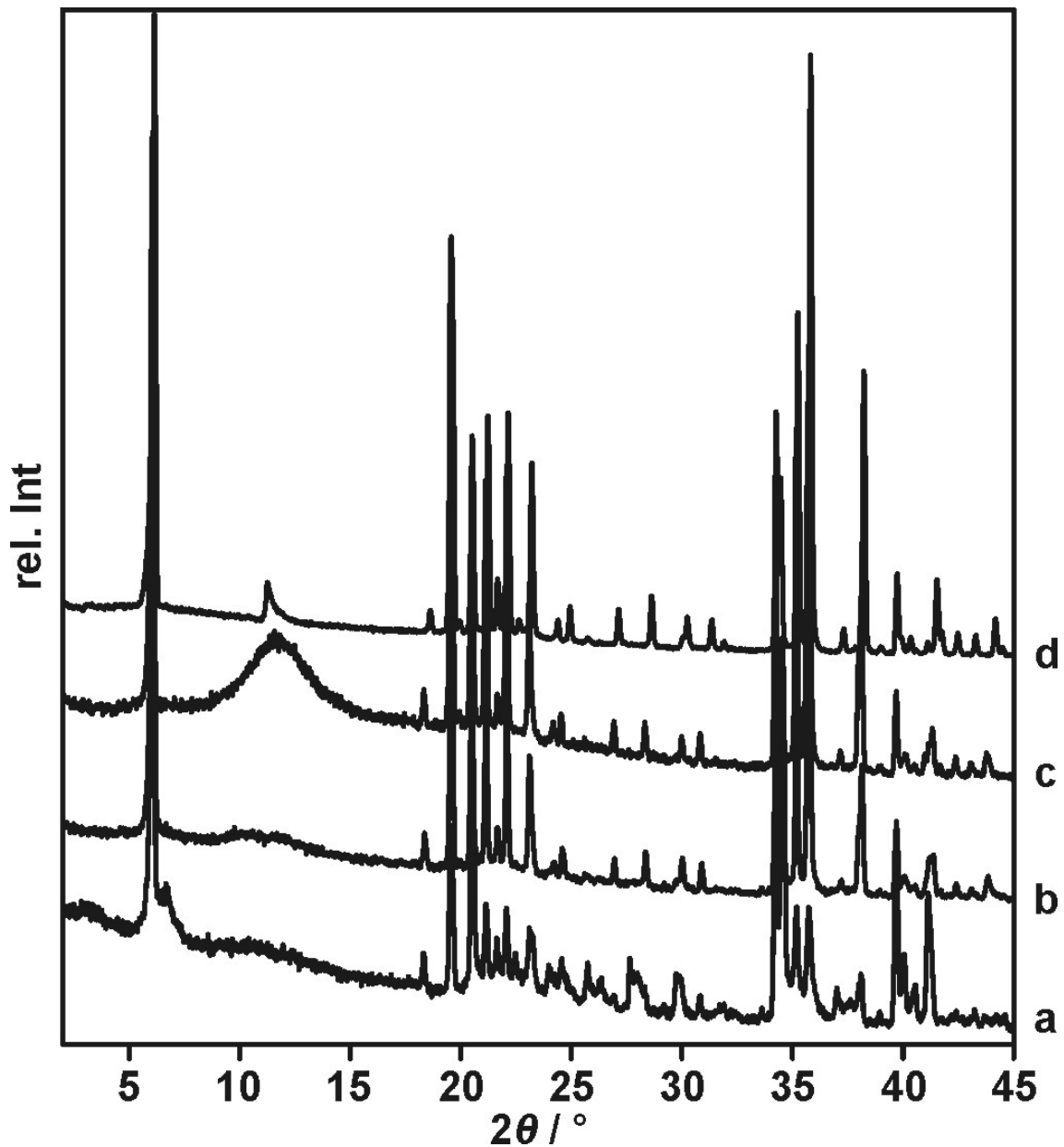


Abb. 57: Einlagerung des getemperten Cs-Hectorits mit H-DABCO⁺ und anschließende Umwandlung mit 2H-DABCO⁺ zu 2H-DABCO-Hectorit. Kationenaustauschreaktionen: (a) 4-maliger Kationenaustausch mit 1 %-iger H-DABCO⁺-Lösung unter Rückfluss für je zwei Tage, (b) weitere 5-mal, (c) weitere 4-mal, zusätzlich mit Kryptofix[222]. (d) 4-maliger Austausch mit 1 %-iger 2H-DABCO²⁺-Lösung bei 50 °C.

6.6. 2D Überstrukturen von Zwischenschichtkationen im Zwischenschicht- raum

An dieser Stelle soll noch einmal näher auf die möglichen 2D Überstrukturen von Kationen in einem Zwischenschichtraum eingegangen werden, um damit die in den Pulverdiffraktogrammen des H-MDABCO- und 2H-DABCO-Hectorits aufgetretenen Überstrukturreflexe zu verifizieren. Sicher belegen kann man eine bestimmte Überstruktur erst durch Abbildung der Beugung der *ab*-Ebene eines Kristalls mit 2D Überstruktur der Kationen im Zwischenschichtraum.

Wegen der hexagonalen Oberflächenstruktur des Kagomé-Netzes, das von den Silicattetraedern aufgespannt, muss eine mögliche 2D Überstruktur von Zwischenschichtkationen in der *ab*-Ebene ebenfalls auf einer hexagonalen Symmetrie basieren. Eine völlig geordnete 2D Überstruktur wird man grundsätzlich immer nur bei einer diskreten Zahl an Kationen pro hexagonale Kavität finden. Welche Packungsmuster das im Einzelnen sind, kann aus den International Tables for Crystallography Volume A1 [91] entnommen werden. Um für die Raumgruppe *C* 2/*m* eine orthohexagonale Überstrukturzelle zu erhalten, muss zunächst mit Hilfe des Tabellenwerks auf Basis einer hexagonalen Grundstruktur (z.B. RG. 168 = *P*6) eine der möglichen Überstrukturzellen erstellt werden. Weil die Zwischenschichtkationen eines Zwischenschichtraums keinen Einfluss auf die Anordnung der Kationen in einem benachbarten Zwischenschichtraum ausüben, also im Prinzip voneinander isoliert sind, ist es ausreichend, nur die 2D Überstrukturen in *a* und *b* zu betrachten. Da alle diese Überstrukturen klassen- gleich und isomorph sind, haben auch die Überstrukturzellen wieder zwingend eine hexagonale Symmetrie. Die möglichen Überstrukturen besitzen dann einen Index von [3], [4], [7] usw. Im Prinzip gibt es unendlich viele verschiedene 2D Überstrukturen, wenn die Überstrukturzelle nur ausreichend groß wird. Weil aber beim Cs-Hectorit ein Viertel der hexagonalen Kavitäten oder mehr von zweiwertigen Kationen besetzt sind, können alle 2D Überstrukturen mit einem Index von [7] oder größer ignoriert werden, da bei diesen nur weniger als ein Viertel der Zwischenschichtplätze besetzt sein kann. Die nach den International Tables for Crystallography Volume A1 aufgestellten hexagonalen Überstrukturzellen mit Index [3] und [4] müssen anschließend durch Transformation in ein orthohexagonales Kristallsystem überführt werden, damit die 2D Überstruktur in der *ab*-Ebene mit der Raumgruppe *C* 2/*m* kompatibel wird. Die Transformationsmatrix dafür ist $(1,0,0/1,2,0/0,0,1)$, so dass sowohl die *a*-Achse, wie auch die *c*-Achse, der hexagonalen Überstrukturzelle in der orthohexagonalen

Aufstellung erhalten bleiben, während die neue orthohexagonale b -Achse aus der Vektoraddition von $a + 2b$ der hexagonalen Überstrukturzelle resultiert.

Zur besseren Veranschaulichung sind in Abb. 58 und Abb. 59 die hexagonalen (blau) und die daraus resultierenden orthohexagonalen Überstrukturzellen (rot) für die hexagonalen Überstrukturzellen vom Index [4] und [3] schematisch dargestellt. Während für die hexagonale Überstruktur vom Index [4] eine orthohexagonale Überstrukturzelle von $2a \times 2b$ resultiert,

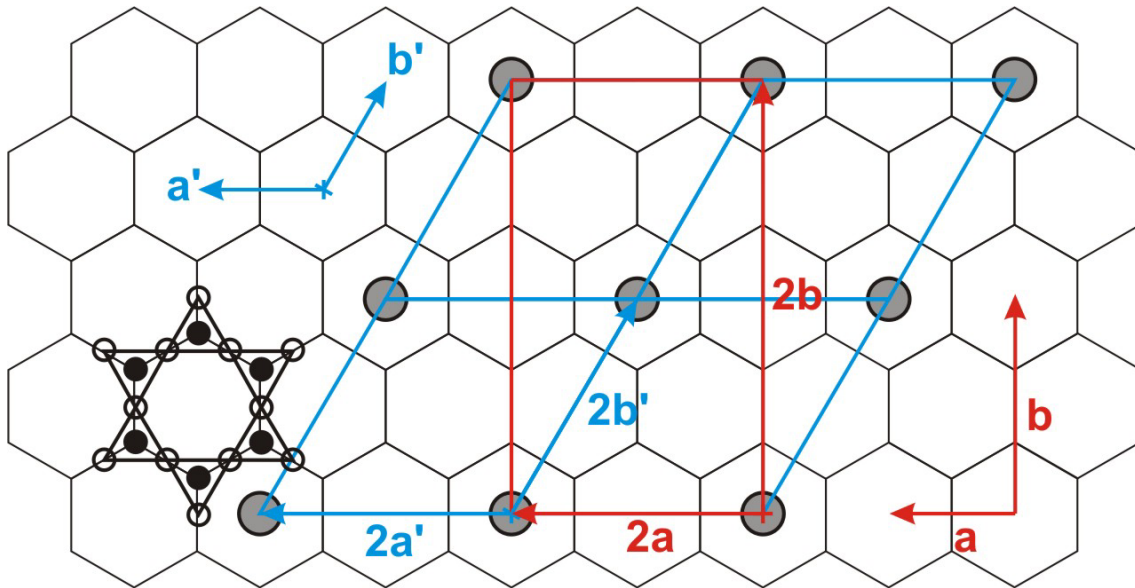


Abb. 58: Packungsmuster der Zwischenschichtkationen (●) bei einer $2a \times 2b$ Überstruktur (rot). Die hexagonale Überstrukturzelle ist in blau (a' , b'), die orthohexagonale in rot (a , b) dargestellt. (●) und (○) sind Si- bzw. O-Atome der Tetraederbasisflächen.

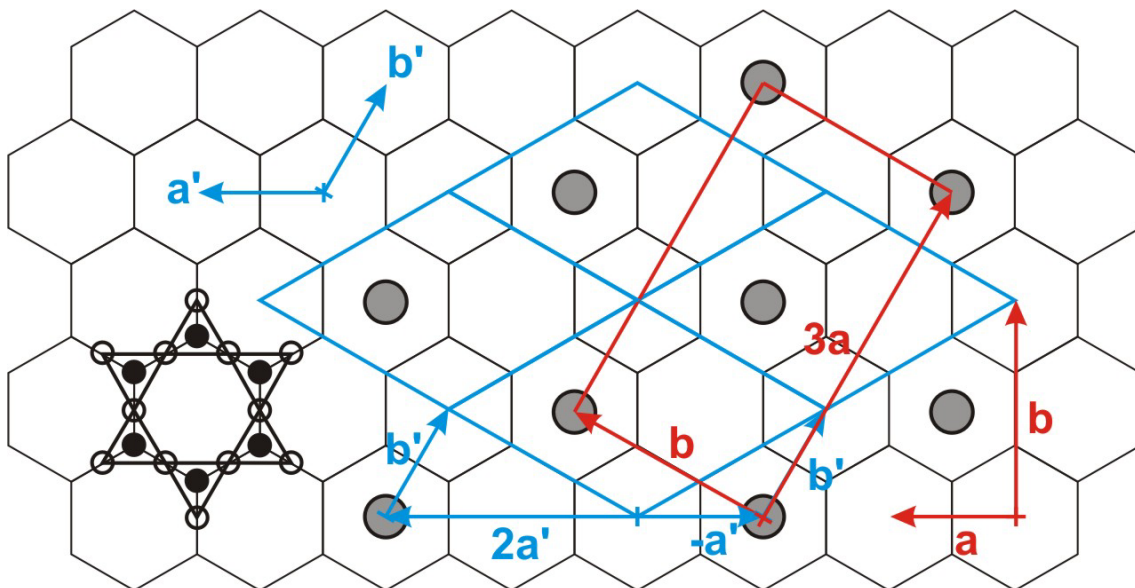


Abb. 59: Packungsmuster der Zwischenschichtkationen (●) bei einer $3a \times b$ Überstruktur (rot). Die hexagonale Überstrukturzelle ist in blau (a' , b'), die orthohexagonale in rot (a , b) dargestellt. (●) und (○) sind Si- bzw. O-Atome der Tetraederbasisflächen.

ergibt sich für eine hexagonale Überstruktur vom Index [3] eine orthohexagonale Überstrukturzelle von $3a \times b$. Die ideale Besetzung für die dargestellten Überstrukturen wäre 0,25 oder 0,33, weshalb bei einem zweiwertigen Zwischenschichtkation das Wirtsgitter im Idealfall eine Schichtladung von $x = 0,5$ bzw. 0,66 besitzen müsste.

Beide orthohexagonalen Überstrukturzellen wurden jeweils für die Pulverdiffraktogramme des 2H-DABCO- und H-MDABCO-Hectorits inklusive der jeweiligen Überstrukturreflexe verfeinert. Dabei zeigte sich, dass die in den Pulverdiffraktogrammen auftretenden Überstrukturreflexe nur mit einer $3a \times b$ Überstrukturzelle beschrieben werden können. Für den 2H-DABCO-Hectorit ergibt sich eine verfeinerte Überstrukturzelle von $a = 15,703(2) \text{ \AA}$, $b = 9,059(2) \text{ \AA}$, $c = 14,336(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96,95(1)^\circ$ und für den H-MDABCO-Hectorit von $a = 15,709(3) \text{ \AA}$, $b = 9,064(2) \text{ \AA}$, $c = 14,453(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96,88(1)^\circ$. Demnach würde man also mit einer Schichtladung von $x = 0,66$ oder leicht darunter rechnen. Nach dem Umzug der Arbeitsgruppe von Regensburg nach Bayreuth konnte am Bayerischen Geoinstitut mit WDX (= Wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse) für den getemperten Cs-Hectorit an geschliffenen und polierten Proben eine sehr präzise Elementanalytik mit einem Messfehler von maximal 1 % erstellt werden. Aus diesen Messungen ergab sich durch Normierung des stöchiometrischen Koeffizienten des Siliciums auf 4,0 für den getemperten Cs-Hectorit, der auch für die Einlagerungen der beiden oben genannten Einlagerungsverbindungen verwendet wurde, ein stöchiometrischer Koeffizient von 0,561. Die Ausordnung der Zwischenschichtkationen in einer $3a \times b$ Überstrukturzelle muss daher von Störungen betroffen sein, da für diese Überstrukturzelle zu wenig Zwischenschichtkationen vorhanden sind, wenn man sich nach dem stöchiometrischen Koeffizienten aus der WDX-Analytik richtet. Obwohl anscheinend zu wenige zweiwertige Zwischenschichtkationen in den Zwischenschichträumen vorhanden sind, entstehen aber dennoch Domänen einer $3a \times b$ Überstrukturzelle von ausreichender Größe und Ordnung, so dass Überstrukturreflexe beobachtet werden können. Um dies weiter zu verifizieren soll ein Cs-Hectorit mit einer effektiven Schichtladung von -0,66 synthetisiert werden, bei dem die $3a \times b$ Überstruktur noch deutlicher zu beobachten sein sollte. Auch die Simulation von Pulverdiffraktogrammen bei einer unzureichend mit Zwischenschichtkationen besetzten $3a \times b$ Überstrukturzelle könnte hilfreich sein.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe der von Stoll [10] entwickelten Hochtemperatursynthese im Hochfrequenzofen konnte eine Reihe neuer, einphasiger und ladungshomogener 2:1 Schichtsilicate hergestellt werden. Durch Kombination unterschiedlicher isomorpher Substitutionen in den 2:1 Schichtsilicaten zur Generierung der negativen Schichtladung (nur oktaedrisch, nur tetraedrisch und gleichzeitig oktaedrisch/tetraedrisch) mit einer Auswahl verschiedener Zwischenschichtkationen der Alkali- und/oder der Erdalkalielemente konnte gezeigt werden, dass 1. nur solche isomorphe Substitutionen phasenrein synthetisiert werden können, für die zum einen die Oktaederschicht und die Tetraederschicht in ihrer lateralen Ausdehnung aufeinander passen, und zum anderen eine Besetzung der Zwischenschichtpositionen von $\geq 0,3$ aufweisen und 2. bei den phasenreinen 2:1 Schichtsilicaten die durch 2D planare Defekte verursachte Fehlordnung von der Größe des Zwischenschichtkations und der Art der isomorphen Substitution und damit letztlich von den Wirt-Gast-Wechselwirkungen abhängt. Für 3D geordnete Einlagerungsverbindungen standen die aus der Hochtemperatursynthese erhaltenen 3D-geordneten, fehlordnungsfreien 2:1 Schichtsilicate zur Verfügung. Da über die intrakristalline Reaktivität dieser 3D geordneten 2:1 Schichtsilicate keine Informationen verfügbar waren, wurden zunächst qualitative Einlagerungsversuche durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der oktaedrisch substituierte Cs-Hectorit eine deutliche Präferenz für organische Kationen aufweist, während der sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch substituierte K-Vermiculit ausschließlich mit Ba^{2+} reagierte. Durch die Einlagerung von Ba^{2+} wird ein spontan quellendes 2:1 Schichtsilicat erhalten, das nun in der Lage ist auch organische Kationen in den Zwischenschichtraum aufzunehmen. Trotz häufigem Wechsel der Kationenaustauschlösung konnte aber bei keinem aus der Hochtemperatursynthese erzeugten 3D geordneten Schichtsilicat eine vollständige Einlagerung erzielt werden, wofür es zwei Ursachen zu geben scheint. Zum einen wirkt sich das Aspektverhältnis bei dünnen ($\ll 1 \mu\text{m}$), in der lateralen Ausdehnung sehr breiten Silicatkristallen ($> 1 \text{mm}$), negativ auf die Schnelligkeit und die Vollständigkeit einer Einlagerungsreaktion aus, wodurch im schlimmsten Fall nach einigen Austauschschritten die Einlagerungsreaktion völlig zum Erliegen kommt. Zum anderen wirken sich die Verwachsungen in den Produkten aus der Hochtemperatursynthese negativ aus. Durch thermische Nachbehandlung knapp unterhalb des Schmelzpunktes wurde versucht, diese beiden Probleme zu beseitigen. Während beim Cs-Hectorit ein exakter Schmelzpunkt bestimmt werden konnte und nach dem Tempern kaum verwachsene Kristalle mit deutlich höherem Aspektverhältnis erhalten wurden, mussten beim K-Vermiculit aufgrund eines inkongruenten Schmelzverhaltens mehrere

Temperversuche durchgeführt werden, die sowohl ein eher lockeres Gefüge von Kristallen als auch einen kompakten, „glasartigen“ Bulk ergaben. Bei Kationenaustauschversuchen der K-Vermiculit-Temperproben mit Ba^{2+} bei gleichen Reaktionsparametern zeigte der „glasartige“, kompakte Bulk die höchste intrakristalline Reaktivität. Jedoch konnte auch diese Temperprobe bis zum Ende dieser Arbeit nicht vollständig mit Ba^{2+} ausgetauscht werden. Vielleicht kann dies aber in Zukunft durch eine andere Methode als den Kationenaustausch in Lösung, beispielsweise mit Hilfe einer Ba^{2+} -haltigen Salzschnmelze, bewältigt werden. Es wäre auf jeden Fall lohnenswert, denn durch die hohe Hydratationsenthalpie des Ba^{2+} läge nach der Einlagerung ein mit Wasser spontan quellfähiges Schichtsilicat vor, in das nahezu beliebige andere Kationen eingelagert werden könnten. Allerdings mit dem Unterschied, dass im Gegensatz zu den spontan quellfähigen, stark fehlgeordneten 2:1 Schichtsilicaten natürlichen Ursprungs, bei denen ebenfalls fast jede Einlagerung möglich ist, nach Einlagerung von Kationen, die in der Lage sind eine Phasenbeziehung zwischen den Silicatschichten aufrecht zu erhalten (hier DDABCO^{2+}), eine kaum fehlgeordnete Einlagerungsverbindung entsteht. Die Ursache hierfür wird in der 3D geordneten Ausgangsverbindung vermutet, aber dies muss in Zukunft noch eingehender untersucht und schlüssig belegt werden.

Durch das Tempern konnte beim Cs-Hectorit die intrakristalline Reaktivität so weit gesteigert werden, dass nach Optimierung der Austauschbedingungen mit mehreren organischen Kationen 3D geordnete Einlagerungsverbindungen erhalten werden konnten. Bei zwei dieser Verbindungen (DDABCO -Hectorit und TMA-Hectorit) konnte durch Einkristallstrukturanalyse und -verfeinerung die Anordnung der organischen Kationen im Zwischenschichtraum relativ zu den Silicatschichten bestimmt werden. Beim TMA-Hectorit „greifen“ jeweils zwei Methylgruppen des TMA-Moleküls in gegenüberliegende hexagonale Kavitäten auf beiden Seiten des Zwischenschichtraums und sorgen dadurch für eine definierte Phasenbeziehung zwischen den Silicatschichten. Beim DDABCO -Hectorit treten dagegen, je nach relativer Luftfeuchtigkeit der Umgebung, zwei unterschiedliche Anordnungen auf: 1. Eine „liegende“, bei der die Phasenbeziehung zwischen den Silicatschichten über zweimal zwei Methylengruppen zu den hexagonalen Kavitäten gewährleistet wird. Diese Anordnung konnte durch Einkristallverfeinerung belegt werden. 2. Eine vermutlich „stehende“ Anordnung, bei der das DDABCO^{2+} mit den beiden Methylgruppen zu den hexagonalen Kavitäten der Silicatschicht „koordiniert“. Bei der „stehenden“ Anordnung werden aber durch zusätzliche Hydratation und Zunahme des Schichtabstandes die Wirt-Gast-Wechselwirkungen so weit abgeschwächt, dass zwischen den Silicatschichten keine definierte Phasenbeziehung mehr vorhanden ist. Es entstehen vermutlich Translationsfehlordnungen um kleine Beträge, die zu einem Verlust der

3D Ordnung und zu weniger intensiven und verbreiterten Beugungsreflexen führen. Da aber anscheinend zwei gegenüberliegende hexagonale Kavitäten durch das Zwischenschichtkation wie mit einem Gummiband miteinander „verknüpft“ sind, bildet sich nach Zunahme der Wirt-Gast-Wechselwirkung durch Trocknung des DDABCO-Hectorits wieder eine definierte Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Silicatschichten aus, weshalb dieser Prozess reversibel ist. Weil die organischen Zwischenschichtkationen bei diesen beiden Einlagerungsverbindungen mehrere entartete Orientierungen annehmen können, wurde trotz homogener Schichtladungsverteilung im Röntgenpulverdiffraktogramm nur im Ansatz eine 2D Fernordnung anhand von Überstruktureflexen beobachtet. Bei Einlagerungsverbindungen des getemperten Cs-Hectorits mit 2H-DABCO^{2+} und H-MDABCO^{2+} , bei denen es anscheinend nur eine bestimmte Anordnung im Zwischenschichtraum gibt, traten in deren Pulverdiffraktogrammen nach vollständiger Einlagerung deutlich Überstruktureflexe in Erscheinung. Sowohl die Einkristallstrukturen dieser Verbindungen, wie auch die 2D Überstruktur der Kationen im Zwischenschichtraum, sollen nach Einreichen dieser Arbeit noch exakt bestimmt werden. Wird die in der Hochtemperatursynthese leicht veränderbare negative Schichtladung und die positive Ladung der später einzulagernden Zwischenschichtkationen in geeigneter Weise aufeinander abgestimmt, so sollten sich noch andere Überstrukturen mit langreichweitiger 2D Fernordnung wie beim 2H-DABCO-Hectorit bzw. H-MDABCO-Hectorit erzeugen lassen.

Mit dem getemperten Cs-Hectorit liegt nun erstmals ein 3D-geordneter Smectit mit ausreichender intrakristalliner Reaktivität vor, aus dem sich durch Einlagerung mit anderen, geeigneten Zwischenschichtkationen 3D-geordnete Einlagerungsverbindungen erzeugen lassen. Durch Einkristallstrukturanalyse und geschickte -verfeinerung (Zwischenschichtkationen als starrer Körper) kann bei den Einlagerungsverbindungen die Struktur des Zwischenschichtraums routinemäßig aufgeklärt werden, was in Zukunft zu einem deutlich besseren Verständnis der Wirt-Gast-Wechselwirkungen im Zwischenschichtraum eines 2:1 Schichtsilicates führen sollte.

8. Summary and outlook

With the aid of the high temperature synthesis method developed by Stoll [10] a series of new monophasic 2:1 layered silicates with homogeneous layer charge were synthesised. By combination of different substitutions in the 2:1 layered silicates for the generation of the negative layer charge with a choice of varying interlayer cations of the alkaline and/or earth-alkaline elements, it was shown that: 1. only such isomorphic substitutions could be synthesised monophasically in which on one side the lateral dimensions of the octahedral and the tetrahedral layer fit closely together and on the other side the occupation of the interlayer cations is $\geq 0,3$ and 2. disorder caused by 2D planar defects in the monophasic 2:1 layered silicates is dependent on the size of the interlayer cations and on the type of isomorphic substitution and therewith on the host-guest-interaction. For the synthesis of 3D ordered intercalation compounds 3D ordered 2:1 layered silicates from the high temperature synthesis were available. As there was no information available on the intracrystalline reactivity of the 3D ordered 2:1 layered silicates, qualitative intercalation reactions were carried out. During those experiments it became obvious, that the octahedrally substituted Cs-Hectorite has a significant preference for organic cations, whereas the tetrahedrally and octahedrally substituted K-Vermiculite reacted only with Ba^{2+} . With the intercalation of Ba^{2+} a spontaneously swelling 2:1 layered silicate is obtained that readily takes up organic cations into the interlayer space.

In spite of frequent exchanges of the cation exchange solution it was not possible to achieve a complete intercalation of the 3D ordered layered silicates from the high temperature synthesis. Therefore two possible reasons seem to exist: On one side the aspect ratio of the thin and in the lateral dimension very large silicate crystals has a negative influence on the rapidness and the completeness of an intercalation reaction, whereas in the worst case a complete inhibition of the intercalation reaction is observed. On the other side the intergrowth in the samples from the high temperature synthesis has a negative influence. It was attempted to solve these two problems by thermal annealing short below the melting point.

While for the Cs-Hectorite a precise melting point could be determined and after the thermal annealing hardly intergrown crystals with a much higher aspect ratio were obtained, several annealing experiments had to be carried out for the K-Vermiculite due to an incongruent melting behaviour, which yielded a loose arrangement of crystals as well as a molten compact, "glass-like" bulk. In cation exchange reactions of the annealed K-Vermiculite samples with identical reaction parameters the "glass-like" and compact bulk showed the highest intracrystalline reactivity. But until finishing this thesis, this annealing sample could not be fully inter-

calated with Ba^{2+} . Perhaps this can be accomplished in the future by another method the cation exchange in solution, for example with a Ba^{2+} -containing salt melt. It would be worthwhile trying. Due to the high hydration enthalpie of Ba^{2+} a spontaneously with water swella-ble layered silicate would be obtained in which almost arbitrary cations could be intercalated. But with the difference, that in opposite to the natural occurring spontaneously swellable, highly disordered 2:1 layered silicates, with which almost every intercalation is possible, after intercalation of cations that are able to maintain a phase relationship between the silicate layers (here DDABCO^{2+}), a hardly disordered intercalation compound is obtained. The reason for this is assumed in the 3D ordered starting material, but this has to be investigated in future in more detail and proved conclusively.

The intracrystalline reactivity of the Cs-Hectorite was increased by annealing so much, that after the optimisation of the intercalation conditions 3D ordered intercalation compounds with several organic cations were obtained. For two of these compounds (DDABCO-Hectorite and TMA-Hectorite) the orientation of the organic cations in the interlayer space relative to the silicate layers could be determined by single crystal structure analysis. In the TMA-Hectorite two methyl groups of a TMA-molecule interlock two opposite lying hexagonal cavities on both sides of the interlayer space and thereby provide a definite phase relationship between the silicate layers. In the DDABCO-Hectorite two different orientations occur in contrast to the TMA-Hectorite, which are dependent on the relative humidity: First, a “lying” one, in which the phase relationship between the silicate layers is maintained by two times two methylene groups that link to the hexagonal cavities. This orientation was proven by a single crystal structure analysis. Secondly, a probably “standing” orientation, in which the DDABCO^{2+} links with two methyl groups to the hexagonal cavities of the silicate layers. Due to additional hydration and an increase in the interlayer distance in the “standing” orientation, the host-guest-interaction is reduced so much, that no exakt phase relationship between the silicate layers exists any more. Probably minor translational disorder is developed, which leads to the loss of 3D order and to less intensive and broadened diffraction peaks. But as apparently two opposite lying hexagonal cavities are “linked” together by the interlayer cation like a rubber strip, a definite phase relationship between the single silicate layers is regained after an increase of the host-guest-interaction due to the drying of DDABCO-Hectorite. Thus this is a reversible process.

In spite of a homogeneous layer charge distribution only a first sign of 2D ordering could be observed on the basis of super-structure reflexes in the powder diffraction patterns as the organic interlayer cations in both of the intercalation compounds can adopt several energetically

degenerated orientations. In intercalation compounds of the annealed Cs-Hectorite with 2H-DABCO²⁺ and H-MDABCO²⁺, in which there seems to be only one distinct orientation for the cations in the interlayer space, super structure reflexes appeared in the powder diffraction patterns after full intercalation. Single crystals of these compounds as well as the 2D super structure of the cations in the interlayer space should be exactly specified after finishing this thesis. If the negative layer charge, which can easily be changed in the high temperature synthesis, is adjusted to the positive charge of the interlayer cations adequately other super structures with a long range 2D order such as in the 2H-DABCO-Hectorite and the M-DABCO-Hectorite respectively should be producible.

With the annealed Cs-Hectorite, a 3D ordered Smectite with sufficient intracrystalline reactivity is available for the first time, out of which 3D ordered intercalation compounds can be made by intercalation with suitable interlayer cations. By single crystal structure analysis and smart refinement (interlayer cations as rigid bodies) the structure of the interlayer space can be determined routinely, which should lead to a much better understanding of the host-guest-interactions in the interlayer space of a 2:1 layered silicate.

9. Anhang

9.1. Hochtemperatursynthese von 2:1 Schichtsilicaten nach Stoll [10]

9.1.1. Edukte

SiO₂ (Merck, Körner Ø 0,2-0,8 mm, gewaschen und geglüht)

MgO (Alfa Aesar, 99,95 %, geschmolzene Brocken, 1-3 mm)

Al₂O₃ (Alfa Aesar, 99,9 %, 20-50 µm spärliches Pulver)

LiF (Aldrich, 99,9 %, geschmolzene Brocken, 3-6 mm)

NaF (Alfa Aesar, 99,99 %, Pulver)

LiF (Alfa Aesar, 99,85 %, geschmolzene Brocken, 3-6 mm)

KF (Alfa Aesar, 99 %, kristallines Pulver)

RbF (Chempur, 99,9 %, wasserfrei)

CsF (Alfa Aesar, 99,9 %, kristallines Pulver)

MgF₂ (Aldrich, 99,9 %, 3-6 mm Stücke)

SrF₂ (Chempur, 99,9 %, Ba < 500 ppm)

BaF₂ (Alfa Aesar, 99,9 %, geschmolzene Brocken, 3-6 mm)

9.1.2. Einwaagen der synthetisierten 2:1 Schichtsilicate

9.1.2.1. Oktaedrisch substituierte 2:1 Schichtsilicate, Hectorite

Tab. 27: Einwaagen und Wäagefehler für oktaedrisch substituierte 2:1 Schichtsilicate.

| K-Hectorit, x = 0,5 | | | | | Sr-Hectorit, x = 0,5 | | | | |
|----------------------------|--------|------------|-----------|--------------|-----------------------------|--------|------------|-----------|--------------|
| Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] | Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] |
| KF | 0,5 | 2,905 | 2,905 | 0,01 | SrF ₂ | 0,25 | 3,140 | 3,140 | -0,01 |
| MgF ₂ | 0,5 | 3,115 | 3,115 | 0,01 | MgF ₂ | 0,5 | 3,115 | 3,118 | 0,09 |
| LiF | 0,5 | 1,297 | 1,297 | 0,02 | LiF | 0,5 | 1,297 | 1,297 | 0,01 |
| MgO | 2 | 8,061 | 8,061 | 0,00 | MgO | 2 | 8,061 | 8,060 | -0,01 |
| SiO ₂ | 4 | 24,034 | 24,034 | 0,00 | SiO ₂ | 4 | 24,034 | 24,031 | -0,01 |
| | | 39,411 | 39,413 | | | | 39,647 | 39,646 | |

| Rb-Hectorit, x = 0,5 | | | | | Ba-Hectorit, x = 0,5 | | | | |
|-----------------------------|--------|------------|-----------|--------------|-----------------------------|--------|------------|-----------|--------------|
| Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] | Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] |
| RbF | 0,5 | 5,223 | 5,223 | 0,00 | BaF ₂ | 0,25 | 4,383 | 4,383 | -0,01 |
| MgF ₂ | 0,5 | 3,115 | 3,115 | 0,00 | MgF ₂ | 0,5 | 3,115 | 3,116 | 0,02 |
| LiF | 0,5 | 1,297 | 1,297 | 0,02 | LiF | 0,5 | 1,297 | 1,298 | 0,04 |
| MgO | 2 | 8,061 | 8,061 | 0,00 | MgO | 2 | 8,061 | 8,061 | 0,00 |
| SiO ₂ | 4 | 24,034 | 24,034 | 0,00 | SiO ₂ | 4 | 24,034 | 24,035 | 0,00 |
| | | 41,730 | 41,730 | | | | 40,890 | 40,892 | |

| Cs-Hectorit, x = 0,5 | | | | | K/Sr-Hectorit, x = 0,5 | | | | |
|-----------------------------|--------|------------|-----------|--------------|-------------------------------|--------|------------|-----------|--------------|
| Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] | Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] |
| CsF | 0,5 | 7,595 | 7,595 | 0,00 | SrF ₂ | 0,125 | 1,570 | 1,570 | 0,01 |
| MgF ₂ | 0,5 | 3,115 | 3,115 | 0,00 | KF | 0,25 | 1,452 | 1,453 | 0,02 |
| LiF | 0,5 | 1,297 | 1,297 | 0,01 | MgF ₂ | 0,5 | 3,115 | 3,115 | 0,00 |
| MgO | 2 | 8,061 | 8,061 | 0,00 | LiF | 0,5 | 1,297 | 1,297 | 0,02 |
| SiO ₂ | 4 | 24,034 | 24,034 | 0,00 | MgO | 2 | 8,061 | 8,061 | 0,00 |
| | | 44,102 | 44,102 | | SiO ₂ | 4 | 24,034 | 24,034 | 0,00 |
| | | | | | | | 39,529 | 39,530 | |

9.1.2.2. Tetraedrisch substituierte Schichtsilicate, Saponite

Tab. 28: Einwaagen und Wäagefehler für tetraedrisch substituierte 2:1 Schichtsilicate.

| K-Saponit, x = 0,5 | | | | | Sr-Saponit, x = 0,5 | | | | |
|--------------------------------|--------|------------|-----------|--------------|--------------------------------|--------|------------|-----------|--------------|
| Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] | Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] |
| KF | 0,5 | 2,905 | 2,905 | 0,00 | SrF ₂ | 0,25 | 3,140 | 3,1404 | 0,00 |
| MgF ₂ | 0,75 | 4,673 | 4,673 | 0,00 | MgF ₂ | 0,75 | 4,673 | 4,6726 | 0,00 |
| Al ₂ O ₃ | 0,25 | 2,549 | 2,549 | 0,00 | Al ₂ O ₃ | 0,25 | 2,549 | 2,549 | 0,00 |
| MgO | 2,25 | 9,068 | 9,068 | 0,00 | MgO | 2,25 | 9,068 | 9,069 | 0,00 |
| SiO ₂ | 3,5 | 21,029 | 21,030 | 0,00 | SiO ₂ | 3,5 | 21,029 | 21,030 | 0,00 |
| Summe | | 40,224 | 40,225 | | Summe | | 40,460 | 40,460 | |

| Rb-Saponit, x = 0,5 | | | | | Ba-Saponit, x = 0,5 | | | | |
|--------------------------------|--------|------------|-----------|--------------|--------------------------------|--------|------------|-----------|--------------|
| Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] | Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] |
| RbF | 0,5 | 5,223 | 5,224 | 0,00 | BaF ₂ | 0,25 | 4,383 | 4,383 | 0,00 |
| MgF ₂ | 0,75 | 4,673 | 4,673 | 0,00 | MgF ₂ | 0,75 | 4,673 | 4,673 | 0,00 |
| Al ₂ O ₃ | 0,25 | 2,549 | 2,549 | 0,00 | Al ₂ O ₃ | 0,25 | 2,549 | 2,549 | 0,00 |
| MgO | 2,25 | 9,068 | 9,069 | 0,00 | MgO | 2,25 | 9,068 | 9,069 | 0,00 |
| SiO ₂ | 3,5 | 21,029 | 21,029 | 0,00 | SiO ₂ | 3,5 | 21,029 | 21,029 | 0,00 |
| Summe | | 42,543 | 42,543 | | Summe | | 41,703 | 41,703 | |

| K/Sr-Saponit, x = 0,5 | | | | |
|--------------------------------|--------|------------|-----------|--------------|
| Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] |
| SrF ₂ | 0,125 | 1,570 | 1,570 | 0,01 |
| KF | 0,25 | 1,452 | 1,453 | 0,01 |
| MgF ₂ | 0,75 | 4,673 | 4,673 | 0,00 |
| Al ₂ O ₃ | 0,25 | 2,549 | 2,549 | 0,00 |
| MgO | 2,25 | 9,068 | 9,068 | 0,00 |
| SiO ₂ | 3,5 | 21,029 | 21,029 | 0,00 |
| Summe | | 40,342 | 40,342 | |

9.1.2.3. Oktaedrisch und tetraedrisch substituierte Schichtsilicate, Vermiculite

Tab. 29: Einwaagen und Wäagefehler fur oktaedrisch und tetraedrisch substituierte 2:1 Schichtsilicate.

| K-Vermiculit, x = 0,5 | | | | | Sr-Vermiculit, x = 0,5 | | | | |
|--------------------------------|--------|------------|-----------|--------------|--------------------------------|--------|------------|-----------|--------------|
| Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] | Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] |
| KF | 0,5 | 2,905 | 2,905 | 0,00 | SrF ₂ | 0,25 | 3,140 | 3,140 | 0,00 |
| MgF ₂ | 0,75 | 4,673 | 4,673 | 0,00 | MgF ₂ | 0,75 | 4,673 | 4,673 | 0,00 |
| Al ₂ O ₃ | 0,75 | 7,647 | 7,647 | 0,00 | Al ₂ O ₃ | 0,75 | 7,647 | 7,647 | 0,00 |
| MgO | 1,75 | 7,053 | 7,053 | 0,00 | MgO | 1,75 | 7,053 | 7,053 | 0,00 |
| SiO ₂ | 3 | 18,025 | 18,025 | 0,00 | SiO ₂ | 3 | 18,025 | 18,025 | 0,00 |
| Summe | | 40,303 | 40,303 | | Summe | | 40,538 | 40,539 | |

| Rb-Vermiculit, x = 0,5 | | | | | Ba-Vermiculit, x = 0,5 | | | | |
|--------------------------------|--------|------------|-----------|--------------|--------------------------------|--------|------------|-----------|--------------|
| Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] | Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] |
| RbF | 0,5 | 5,223 | 5,224 | 0,00 | BaF ₂ | 0,25 | 4,383 | 4,383 | 0,00 |
| MgF ₂ | 0,75 | 4,673 | 4,673 | 0,00 | MgF ₂ | 0,75 | 4,673 | 4,673 | 0,00 |
| Al ₂ O ₃ | 0,75 | 7,647 | 7,647 | 0,00 | Al ₂ O ₃ | 0,75 | 7,647 | 7,647 | 0,00 |
| MgO | 1,75 | 7,053 | 7,053 | 0,00 | MgO | 1,75 | 7,053 | 7,053 | 0,00 |
| SiO ₂ | 3 | 18,025 | 18,025 | 0,00 | SiO ₂ | 3 | 18,025 | 18,025 | 0,00 |
| Summe | | 42,621 | 42,622 | | Summe | | 41,781 | 41,781 | |

| Cs-Vermiculit, x = 0,5 | | | | | K/Na-Vermiculit, x = 0,5 | | | | |
|--------------------------------|--------|------------|-----------|--------------|--------------------------------|--------|------------|-----------|--------------|
| Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] | Edukt | Faktor | m Soll [g] | m Ist [g] | Δ [%] |
| CsF | 0,5 | 7,595 | 7,595 | 0,00 | KF | 0,25 | 1,452 | 1,453 | 0,01 |
| MgF ₂ | 0,75 | 4,673 | 4,673 | 0,00 | NaF | 0,25 | 1,050 | 1,050 | 0,00 |
| Al ₂ O ₃ | 0,75 | 7,647 | 7,647 | 0,00 | MgF ₂ | 0,75 | 4,673 | 4,673 | 0,00 |
| MgO | 1,75 | 7,053 | 7,053 | 0,00 | Al ₂ O ₃ | 0,75 | 7,647 | 7,647 | 0,00 |
| SiO ₂ | 3 | 18,025 | 18,025 | 0,00 | MgO | 1,75 | 7,053 | 7,053 | 0,00 |
| Summe | | 44,993 | 44,994 | | SiO ₂ | 3 | 18,025 | 18,025 | 0,00 |
| | | | | | Summe | | 39,900 | 39,901 | |

9.1.3. Hochtemperatursynthese von 2:1 Schichtsilicaten

Die hohen Temperaturen für die Schmelzsynthese wurden durch induktives Heizen des metallischen Tiegels in einem Hochfrequenzofen der Fa. Hüttinger mit Hilfe zweier wassergekühlter Kupferspulen mit unterschiedlicher Geometrie erzeugt. Beide Spulen sind aus einem Kupferrohr mit 5 mm Durchmesser und einer Wandstärke von 0,1 mm gefertigt, wobei die Reaktionsspule 15 einfache Windungen bei einer Breite von 20 cm besitzt, während die Abschmelzspule nur zwei, aber dafür doppelte gewickelte, Windungen bei ca. 3 cm Breite besitzt. Während mit der Reaktionsspule der gesamte Tiegel gleichmäßig beheizt werden kann, ist mit der Abschmelzspule in einer schmalen Zone von ca. 1 cm eine Temperatur von mehr als 3000 °C erreichbar, die ausreichend ist, um Molybdän zu schmelzen und so den Deckel mit dem Tiegel zu verschweißen. Da Molybdän an Luft schon bei sehr niedrigen Temperaturen von 400 °C merklich zu oxidieren beginnt, müssen alle Arbeiten mit dem Hochfrequenzofen unter Hochvakuum ($<10^{-4}$ Torr) in einem Quarzrohr (\varnothing außen 40 mm, \varnothing innen 36 mm, Länge 400 mm) durchgeführt werden. Jedoch limitiert der Erweichungspunkt des Quarzrohrs bei ungefähr 1500 °C die thermische Standfestigkeit der Apparatur. Eine Leckage würde durch Einsaugen von Umgebungsluft zu heftiger Oxidation des glühenden Tiegelmateriale führen, wobei sehr fein verteiltes, giftiges MoO_3 entstehen würde. Um dies zu verhindern, wurde das Quarzrohr ab einer Tiegelttemperatur von etwa 1400 °C zusätzlich von außen mit Pressluft gekühlt.

Die zur Synthese verwendeten Molybdäntiegel (\varnothing außen 25 mm, \varnothing innen 21 mm, Länge 180 mm) wurden aus Molybdänhalbzeug in Form von massiven Stangen mit 25 mm Durchmesser (Fa. Plansee, Reutte, Tirol, Österreich) gebohrt und jede Tiegelöffnung mit einem leichten Konus versehen. Am Boden der Tiegel wurde für die spätere Fixierung an einem Bodenstück, ebenfalls aus Molybdän, ein kurzes Gewinde angeschnitten. Zum Verschließen der Tiegel wurden aus demselben Halbzeug Deckel gedreht auf deren Oberseite sich ein Zapfen mit einem kleinen Loch für die Befestigung befand und die jeweils auf den leichten Konus jedes Tiegels angepasst wurden. Alle Tiegelteile wurden vor der Synthese mit Petrolether von Resten der für das Bohren notwendigen Bohr-, Schneidpaste gereinigt, bevor sie mit der vertikalen Reaktionsspule bei ca. 1600 °C im Hochfrequenzofen unter Vakuum für etwa 1 h zur Reinigung geglüht wurden (Abb. 60a). Dabei steckte der Tiegel mit angeschraubtem Bodenstück auf einem Korundstab, während der Deckel mit einem Wolframdraht an einer Halterung am Vakuumflansch aufgehängt war. Diese Reinigung bei hoher Temperatur ist notwendig, um eine spätere Kontamination der Proben mit Kohlenstoff durch Pyrolyse von organischen Rest-

stoffen aus dem Bohrprozess zu vermeiden. Bei nicht sofortiger Verwendung wurden die Tiegel samt Deckel bei 120 °C im Trockenschrank gelagert, um die Adsorption von Wasser auf der Metalloberfläche weitgehend zu verhindern.

Für eine Synthese wurden, je nach gewünschter Zusammensetzung des 2:1 Schichtsilicates, die Edukte, mit niedrigstem Schmelzpunkt beginnend, in einer Glove-Box unter Argon in einen Tiegel mit einer Genauigkeit von 1 mg eingewogen und nach beendeter Wägung provisorisch mit dem Deckel verschlossen, um weitere Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft zu verhindern. Quarz wurde immer als letztes Edukt eingewogen, da er hochschmelzend ist und den größten Anteil am Volumen einnimmt. Dadurch bildet der Quarz eine zusätzliche Temperaturabschottung zu den flüchtigen Fluoriden am Tiegelboden.

Zum Verschweißen des Tiegels wurde der Tiegel zur Hälfte in ein eng anliegendes mit Wasser kühlabares Kupferrohr eingebracht und der Deckel wieder am Vakuumflansch frei schwingend aufgehängt. Vor der Verschweißung mit der Abschmelzspule wird der obere Rand des Tiegels so lange auf schwache Rotglut erhitzt, bis das gesamte Kupferrohr und die Edukte im Tiegel eine Temperatur von ca. 80 °C erreicht haben und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis das Vakuum wieder ausreichende Qualität besitzt ($<10^{-4}$ Torr) (Abb. 60b). Durch diese Vorbehandlung wird an den Oberflächen während des Chargierens adsorbiertes Wasser entfernt, während die thermisch relativ leicht flüchtigen Fluoride keinen nennenswerten Dampfdruck aufweisen. Unterlässt man dieses Vortrocknen, kann es bei den hohen Temperaturen während der Synthese wegen des im Tiegel entstehenden Wasserdampfes zum Bersten des Tiegels kommen. Im Anschluss daran wurde die Wasserkühlung für das Kupferrohr geöffnet, der Tiegel von unten an den Deckel heran geschoben, bis dieser im Konus des Tiegels aufsaß und dann mit mehreren kurzen Heizintervallen von maximal 40 s Dauer gasdicht verschweißt. Beim ersten Heizintervall sinkt der Deckel durch die thermische Ausdehnung der Tiegelwand weiter in den Konus ein, was auch beabsichtigt ist, denn der eingekoppelte Strom heizt nur die Außenwand des Tiegels (Abb. 60c). Der Deckel muss daher durch passiven Wärmeübergang erhitzt werden. Dies gelingt nur bei einem großflächigen Kontakt zwischen Deckel und Tiegelwand ausreichend gut. Nach einer ersten Teilverschweißung stellt sich dieses Problem nicht mehr, da bereits eine feste Verbindung besteht. Gerade beim Verschweißen des Tiegels besteht durch die dabei abgegebene enorme Wärmestrahlung die Gefahr des Erweichens für das Quarzrohr. Während des Verschweißens wird es daher an der Heizstelle von einem starken Pressluftstrom zusätzlich von außen gekühlt. Nach vollständiger Verschweißung wird der Tiegel wieder über ein angeschraubtes Bodenstück auf einem Degussitstab befestigt und mit der vertikalen Reaktionsspule über 2,5 h langsam bis maximal

7kW erhitzt und dort für 15 min gehalten, bevor durch Abschalten des Hochfrequenzofens die Probe schnell abgekühlt wird (Abb. 60d). Bei dieser Generatorleistung wird, nach einer mit dieser Spule aufgenommenen Eichkurve, eine Temperatur von ungefähr 1750 °C erreicht. Um eine verbesserte Vorreaktion zu erzielen, wird der Tiegel kopfüber noch einmal auf mind. 1500 °C erhitzt und wiederum abgeschreckt (Abb. 60e). Ein weiteres Umhängen und erneutes Aufschmelzen kann sich daran anschließen, ist aber nicht unbedingt notwendig (Abb. 60f). Schließlich wird der Tiegel in horizontaler Anordnung für 1 h auf 1550 °C und für 15 min auf 1650 °C erhitzt, während er mit ca. 50 U/min alle 30 s alternierend gedreht wird (Abb. 60g). Danach wird durch Abschalten des Ofens und Spülen des Systems mit Argon so schnell wie möglich abgeschreckt. Die horizontale Drehung ist unbedingt notwendig, da es sonst aufgrund von Phasensegregation zu einer inhomogenen Produktverteilung kommt, die gravierende Auswirkungen auf die Materialeigenschaften hat.

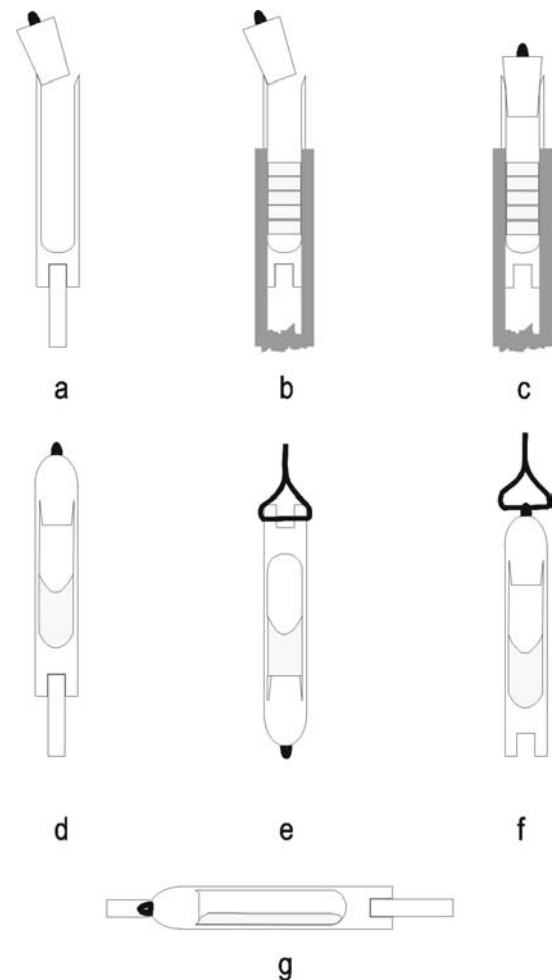


Abb. 60: Syntheschritte der Hochtemperatursynthese Stoll [10].

Der Tiegel wird nach beendeter Synthese auf der Drehbank mit Sollbruchstellen versehen, die eine zonenabhängige Elementanalyse ermöglichen. Je nachdem, ob es sich um ein spontan quellfähiges Schichtsilicat handeln könnte oder nicht, wurden die Tiegel in einer Schutzgasbox unter Argon oder im Labor aufgebrochen. Im späteren Verlauf der Arbeit wurde von der DFG (= Deutsche Forschungsgemeinschaft) ein mit Drehbetrieb modifizierter Graphitofen zu Verfügung gestellt, mit dem die Synthesetemperatur auf max. 2000 °C mit einer Temperaturstabilität von ± 5 °C gesteigert werden konnte. Nach der Synthese wurde der heiße Tiegel durch Ausschleichen in eine kalte nicht beheizte Zone des Ofens oder in einem angeflanschten Ölbad abgeschreckt. Durch den Kontakt des Molybdäntiegels mit dem sich drehenden Graphitrohr während der Synthese entstand oberflächlich sehr hartes Molybdäncarbid, das ein späteres Anbringen von Sollbruchstellen am Tiegel und damit eine exakte Horizontbeprobung wie bei den Synthesen im Hochfrequenzofen zuvor verhinderte.

9.2. Schmelzpunktbestimmung der Schichtsilicate

Die Schmelzpunktbestimmung wurde mit einem Gerät der Firma SETARAM durchgeführt (SETARAM MTG/DTA 9216 mit Auswertesoftware SETSOFT 2000 Version 1.5). Die Temperatursteuerung erfolgte über einen CS92 Controller und für das TG-Signal wurde eine B92 Microbalance verwendet. Für die Messungen wurden zunächst kleine, für die Microbalance passgenaue Tiegel aus Molybdän hergestellt. Nach Befüllung mit fein gemahlenem Probenmaterial wurden die Tiegel in einen Messingstab eingespannt, der mit flüssigem N₂-gekühlt wurde, und Tiegeldeckel gasdicht aufgeschweißt. Trotz eines sehr kurzen Abstands zwischen dem Probenmaterial und der Schweißzone von weniger als einem Zentimeter schmolzen die Proben im Tiegel nicht auf, was anhand von mehreren Tiegeln, die gleich nach dem Verschweißen wieder geöffnet wurden, belegt werden konnte. Von den nun gasdicht verschlossenen Molybdäntiegeln wurde dann auf einer Drehbank so viel Material wie möglich abgedreht um die Wärmekapazität der Tiegel zu reduzieren, und bei den anschließenden Messungen ein deutlicheres Messsignal erfassen zu können. Für einen besseren Wärmeübergang und zum Schutz der Thermoelemente des Messgeräts wurde in die Vertiefung am Boden des Tiegels jeweils ein dünnes Platinblech eingearbeitet. Danach wurden die Tiegel auf die Mikrowaage gesetzt und unter Argonatmosphäre vermessen. Als Referenz wurde ein baugleicher leerer Molybdäntiegel mit ähnlichem Gewicht wie der Proben Tiegel verwendet. Die Proben wurden von Raumtemperatur zunächst mit 20 °C/min auf 1450 °C aufgeheizt, dann auf 900 °C abgekühlt bevor sie ein zweites Mal auf 1450 °C aufgeheizt wurden und dann auf Raumtemperatur abkühlten. Simultan zum DTA-Signal wurde auch das TG-Signal aufgenommen, um eventuelle Undichtigkeiten der Tiegel erkennen zu können. Keiner der Tiegel zeigte aber während der mehrstündigen Messungen einen Gewichtsverlust, weshalb sichergestellt ist, dass alle Tiegel während der ganzen Messdauer wirklich gasdicht waren.

9.3. ICP-AES-Analytik der synthetisierten 2:1 Schichtsilicate

Probennahme: Schichtsilicatproben wurden aus vier verschiedenen Wandsegmenten der Molybdäntiegel mit je ca. 4 cm Länge entnommen und im Achatmörser fein gemahlen. Dazu wurde der Molybdäntiegel nach beendeter Synthese auf einer Drehbank mit Längs- und Querrillen versehen und danach an diesen Stellen aufgebrochen. In der unten angeführten Tabelle stellt Seg. 1 den Wandbereich am Deckel bzw. Seg. 4 den Wandbereich am Boden des Tiegels dar.

Probenaufschluss: Für die Elementanalytik wurden etwa 50 mg fein gemahlene Probe in hochreine Teflongefäße mit einem Volumen von 40 ml eingewogen. Nach Zusatz von 1,5 ml HCl (30 %, suprapur, Merck), 0,5 ml HNO₃ (65 %), 0,5 ml H₃PO₄ (85 %, Merck) und 1 ml HBF₄ (48 %, Aldrich) wurden die Proben in geschlossenen Druckaufschlussgefäßen in einem MLS Ethos plus Mikrowellengerät (MLS, Mikrowellen-Labor-Systeme, Leutkirch, Deutschland) für insgesamt 22,5 min erhitzt. Die so aufgeschlossenen Proben wurden an einem simultan arbeitenden ICP-AES Gerät (Varian Vista RL-pro), ausgestattet mit einer Stunman-Masters-Zerstäuber-Kammer, einer abnehmbaren Fackel und einem Autosampler, auf die Elemente Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Al³⁺, und Si⁴⁺ hin untersucht. Elementstandards wurden durch Verdünnen von AAS-Standardlösungen der einzelnen Elemente auf 1000 µg/ml mit einer Mischung der zum Aufschluss verwendeten Säuren hergestellt.

Tab. 30: Errechnete stöchiometrische Koeffizienten aus der ICP-AES-Analytik, normiert auf 4 Tetraederkationen. Die detektierte Emissionswellenlänge der einzelnen Elemente in [nm] ist als Zahl hinter den Elementen angegeben. In Klammern angehängte Zahlen stellen die Standardabweichungen aus Mehrfachbestimmungen dar. Ist keine Zahl angeführt, handelt es sich nur um einen Einzelwert.

| | K-Hectorit, x = 0,5 | | | | |
|------------|----------------------|---------|---------|----------|-------|
| | Seg.(1) | Seg.(2) | Seg.(3) | Seg.(4) | ideal |
| K 766,491 | 0,51(0) | 0,52(3) | 0,49(0) | 0,52(3) | 0,5 |
| Li 670,783 | 0,43(0) | 0,44(3) | 0,42(0) | 0,44(2) | 0,5 |
| Mg 280,270 | 2,34(4) | 2,58(7) | 2,43(3) | 2,58(12) | 2,5 |
| Si 251,611 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Rb-Hectorit, x = 0,5 | | | | |
| | Seg.(1) | Seg.(2) | Seg.(3) | Seg.(4) | ideal |
| Rb 780,026 | 0,49(1) | 0,47(-) | 0,47(0) | 0,49(2) | 0,5 |
| Li 670,783 | 0,41(0) | 0,39(-) | 0,43(0) | 0,43(2) | 0,5 |
| Mg 280,270 | 2,27(18) | 2,43(-) | 2,47(2) | 2,45(8) | 2,5 |
| Si 251,611 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |

Cs-Hectorit, x = 0,5

| | Bulk | T1175 | ideal |
|------------|---------|---------|-------|
| Cs 697,327 | 0,50(2) | 0,46(5) | 0,5 |
| Li 670,783 | 0,59(1) | 0,56(2) | 0,5 |
| Mg 280,270 | 2,93(6) | 2,77(7) | 2,5 |
| Si 251,611 | 4 | 4 | 4 |

Ba-Hectorit, x = 0,5

| | Seg.(1) | Seg.(2) | Seg.(3) | Seg.(4) | ideal |
|------------|----------|----------|---------|---------|-------|
| Ba 455,403 | 0,21(2) | 0,29(9) | 0,20(1) | 0,22(3) | 0,25 |
| Li 670,783 | 0,43(2) | 0,48(6) | 0,43(1) | 0,47(0) | 0,5 |
| Mg 280,270 | 2,37(18) | 2,82(36) | 2,52(4) | 2,66(1) | 2,5 |
| Si 251,611 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |

K-Saponit, x = 0,5

| | Seg.(1) | Seg.(2) | Seg.(3) | Seg.(4) | ideal |
|------------|---------|---------|---------|---------|-------|
| K 766,491 | 0,48(3) | 0,50(-) | 0,49(1) | 0,49(0) | 0,5 |
| Mg 280,270 | 2,70(4) | 2,88(-) | 2,90(7) | 2,89(0) | 3 |
| Al 308,215 | 0,54(4) | 0,57(-) | 0,57(1) | 0,57(0) | 0,5 |
| Si 251,611 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 |

Rb-Saponit, x = 0,5

| | Seg.(1) | Seg.(2) | Seg.(3) | Seg.(4) | ideal |
|------------|---------|----------|----------|---------|-------|
| Rb 780,026 | 0,46(3) | 0,52(10) | 0,46(1) | 0,45(0) | 0,5 |
| Mg 280,270 | 2,59(4) | 3,28(59) | 3,16(16) | 3,16(2) | 3 |
| Al 308,215 | 0,53(0) | 0,62(12) | 0,57(2) | 0,55(0) | 0,5 |
| Si 251,611 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 |

Ba-Saponit, x = 0,5

| | Seg.(1) | Seg.(2) | Seg.(3) | Seg.(4) | ideal |
|------------|----------|---------|---------|---------|-------|
| Ba 455,403 | 0,30(2) | 0,30(0) | 0,30(0) | 0,29(1) | 0,25 |
| Mg 280,270 | 2,94(14) | 2,99(0) | 2,97(3) | 2,96(2) | 3 |
| Al 308,215 | 0,56(1) | 0,55(0) | 0,55(1) | 0,55(1) | 0,5 |
| Si 251,611 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 |

K-Vermiculit, x = 0,5

| | Seg.(1) | Seg.(2) | Seg.(3) | Seg.(4) | ideal |
|------------|---------|----------|---------|----------|-------|
| K 766,491 | 0,55(3) | 0,58(3) | 0,53(2) | 0,55(3) | 0,5 |
| Mg 280,270 | 2,32(5) | 2,51(5) | 2,57(7) | 2,60(8) | 2,5 |
| Al 308,215 | 1,60(8) | 1,63(13) | 1,69(5) | 1,75(10) | 1,5 |
| Si 251,611 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |

Ba-Vermiculit, x = 0,5

| | Seg.(1) | Seg.(2) | Seg.(3) | Seg.(4) | ideal |
|------------|----------|----------|---------|----------|-------|
| Ba 455,403 | 0,29(1) | 0,31(4) | 0,27(1) | 0,29(1) | 0,25 |
| Mg 280,270 | 2,38(18) | 2,44(29) | 2,47(4) | 2,53(7) | 2,5 |
| Al 308,215 | 1,50(12) | 1,33(31) | 1,55(4) | 1,45(24) | 1,5 |
| Si 251,611 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |

K/Na-Vermiculit, x = 0,5

| | Bulk | ideal |
|------------|----------|-------|
| Na 588,995 | 0,25(0) | 0,25 |
| K 766,491 | 0,26(0) | 0,25 |
| Mg 280,270 | 2,46(13) | 2,5 |
| Al 308,215 | 1,59(1) | 1,5 |
| Si 251,611 | 3 | 3 |

Rb-Vermiculit, x = 0,5

| | Bulk | ideal |
|------------|---------|-------|
| Rb 780,026 | 0,52(1) | 0,5 |
| Mg 280,270 | 2,64(3) | 2,5 |
| Al 308,215 | 1,65(1) | 1,5 |
| Si 251,611 | 3 | 3 |

Bewertung der Messergebnisse: Die Messwerte aus der ICP-AES-Analytik (angegeben in ppm) wurden in stöchiometrische Koeffizienten umgerechnet und mit einem Faktor auf den jeweiligen idealen Siliziumwert normiert. Für alle vermessenen Proben ist die Elementverteilung über die 4 Segmente bzw. den Bulk, als homogen zu bezeichnen und die Werte entsprechen, in der Regel bis auf geringe Fehler von $< 3 \%$, den erwarteten idealen Werten. Eine Normierung ist wegen unterschiedlicher Molmassen, die durch die Einwaage bedingt sind oder durch unterschiedlichen Wassergehalt hervorgerufen werden, notwendig, um verschiedene Proben miteinander vergleichen zu können. Die Normierung ist möglich, weil das Tetraedernetzwerk, abgesehen von Fehlstellen an Kristallkanten, für eine Schichtsilicatphase keine Lücken besitzt. Im Gegensatz dazu können in der Oktaederschicht eines Schichtsilicates neben einer vollständigen Besetzung auch nur $2/3$ der Oktaederplätze besetzt sein, weshalb eine Normierung auf die Oktaederkationen nicht sinnvoll wäre.

Jedoch kann eine Normierung auch zu fehlerhaften Werten führen, wenn nämlich der Siliziumwert nicht exakt genug bestimmt ist oder beim Aufschluss Verluste von Silizium zu verzeichnen waren. Dann überträgt sich dieser Fehler durch den Normierungsfaktor auch auf die Werte der anderen Elemente. Silizium ist bei Aufschlussreaktionen immer ein Problemelement, außer wenn es quantitativ als SiF_4 gelöst wird, da es entweder nicht ganz aufgeschlossen ist, nach Aufschluss schwerlösliche Verbindungen bildet oder sich ein Teil verflüchtigt hat. Nur durch sehr sorgfältiges Arbeiten kann eine genaue Bestimmung gelingen. Weil trotzdem immer wieder einzelne „Ausreißer“ bei den Werten zu verzeichnen sind, ist es günstig Mehrfachbestimmungen durchzuführen, denn dann können stark fehlerhafte Werte ausgesondert werden. Solche Ausreißer wurden nicht mit in die obige Tabelle einbezogen, wenn sie sich erheblich (ca. 30%) von den Werten der ersten Bestimmung und denen der anderen Segmente unterschieden. Aus diesem Grund sind in Tab. 30 beim Rb-Hectorit Seg. 2 und beim K-Saponit Seg. 2 keine Standardabweichungen angegeben. Eine weitere Fehlerquelle der Messwerte liegt in der signifikant unterschiedlich starken Emission der Atome nach Anregung im Plasma des Messgerätes. Es ist nicht möglich, simultan stark emittierende Elemente (wie z.B. Mg^{2+} , Al^{3+}) in hohen Konzentrationen neben sehr schwach emittierenden Elementen (wie z.B. Cs^+) in niedrigen Konzentrationen exakt zu bestimmen. Denn je nach Konzentration in der Aufschlusslösung wird für einige analysierte Elemente der lineare Kalibrierbereich verlassen. Da zunächst die Alkali-elemente möglichst genau analysiert werden sollten, wurden als Folge davon systematisch zu hohe Mg^{2+} -Gehalte gefunden. Diese wurden nach Einfügen eines Verdünnungsschrittes nochmals vermessen und nach Überarbeiten der Rohdaten als korrigierte Werte in Tab. 30 übernommen.

9.4. Synthese der in der Arbeit verwendeten organischen Zwischenschichtkationen

9.4.1. Synthese von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octandihydrochlorid (DABCO-2HCl) und 1-Methyl-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octaniodidhydrochlorid (MDABCO-I*HCl)

DABCO-2HCl: Die Synthese von DABCO-2HCl erfolgte nach einer Methode von Shabtai et al. [85]. Dazu wurde 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (= DABCO) von Merck in wasserfreiem Ethanol gelöst und über ein eintauchendes Glasrohr mit HCl-Gas zur Reaktion gebracht, das vorher in einer Waschflasche über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde. Bereits nach kurzem Einleiten von HCl-Gas fällt das farblose Produkt aus. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Produkt mehr ausfällt. Der Niederschlag wurde dann über eine Schlenck-Fritte unter Stickstoff abgesaugt, in einen Schlenckkolben überführt und bei 80 °C im Vakuum ausgiebig getrocknet. Wird eine Lösung benötigt, löst man entweder das dargestellte Produkt in Wasser oder man löst direkt DABCO mit Hilfe von eingestellter HCl in der stöchiometrisch richtigen Menge an Säure auf.

CHN-Analytik [%], (berechnet): C = 38,83 (38,93), H = 7,77 (7,62), N = 15,34 (15,13), Cl = 38,14 (38,31).

*MDABCO-I*HCl*: Die Synthese von MDABCO-I*HCl erfolgte in der gleichen Weise wie bei DABCO-2HCl, nur dass als Edukt MDABCO-I (siehe 9.4.2) in trockenem Ethanol mit HCl begast wurde. Nach Abfiltrieren über eine Schlenkfritte unter Stickstoff wurde das so erhaltene Produkt in einem Schlenkrohr bei 80 °C im Vakuum getrocknet.

CHN-Analytik [%], (berechnet): C = 31,1 (28,9), H = 6,0 (5,6), N = 10,3 (9,6), Cl = 15,2 (12,2), I = 37,7 (43,7). Die Abweichungen der gemessenen Werte von den idealen kommen wahrscheinlich zustande, weil durch das Begasen ein Teil des Iodids durch Chlorid ersetzt wurde. Verändert man den Chlorid/Iodid-gehalt auf 1,2 bzw. 0,8, so ergeben sich mit C = 31,1 (30,9), H = 6,0 (5,9), N = 10,3 (10,3), Cl = 15,2 (15,6), I = 37,7 (37,3) Werte, die deutlich besser mit den erwarteten Werten übereinstimmen. Da die Anionen für spätere Einlagerungsreaktionen letztlich nicht von Bedeutung sind, ist das Ergebnis dieser Synthese durchaus akzeptabel. Ein einfacherer Weg, wie bereits weiter oben erwähnt, würde sich durch Einwaage von MDABCO-I und Zugabe der äquivalenten Menge eingestellter HCl ergeben.

9.4.2. Synthese von 1-Methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-iodid (MDABCO-I) und 1,4-Dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-diiodid (DDABCO-2I)

Die Synthese von MDABCO-I erfolgte nach einer Veröffentlichung von Takewaki et al. [92], während DDABCO-2I nach einer alten Methode von Oae et al. [93] dargestellt wurde.

MDABCO-I: Für die Synthese wurden 3,1 ml (50 mmol) Iodmethan (Merck), in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur zu 5,6 g (50 mmol) DABCO (Merck), gelöst in 200 ml Tetrahydrofuran, getropft und über Nacht gerührt. Das ausgefallene farblose Produkt wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde aus 2-Propanol umkristallisiert, abfiltriert und im Vakuum bei Raumtemperatur für 3 Tage getrocknet.

CHN-Analytik [%], (berechnet): C = 30,69 (33,1), H = 6,40 (6,0), N = 10,25 (11,0). Wie die CHN-Analyse zeigt, stimmen die gemessenen Werte nicht exakt mit den erwarteten überein. Der nach Vakuumtrocknung erhaltene Feststoff hatte eine klumpige, leicht klebrige Konsistenz, was auf Restfeuchte hinweist. Korrigiert man die CHN-Werte mit einem Molekül Wasser pro Formeleinheit, so ergeben sich mit C = 30,9, H = 6,30 und N = 10,29 fast die gemessenen Werte. Folglich war die Trocknung bei Raumtemperatur im Vakuum nicht ausreichend, um ein völlig trockenes Produkt zu erhalten.

DDABCO-2I: Für die Synthese von DDABCO-2I wurden 6,2 ml (100 mmol) Iodmethan (Merck) zu 5,6 g (50 mmol) DABCO gelöst in 50 ml Methanol gegeben und 2 h am Rückfluss gekocht. Danach wurde der Reaktionsansatz am Rotationsverdampfer auf die Hälfte eingengt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde dann das auskristallisierte, farblose Produkt abfiltriert und durch Waschen mit Diethylether von unreaktierten Edukten befreit. Zur weiteren Reinigung wurde aus Methanol umkristallisiert und an Luft getrocknet.

CHN-Analytik [%], (berechnet): C = 24,22 (24,26), H = 4,57 (4,58), N = 7,00 (7,07).

9.5. ^{13}C -MAS-NMR Untersuchungen

Die ^{13}C -MAS-NMR-Spektren wurden an einem kommerziellen Festkörper-Fouriertransform-Spektrometer (DSX Avance, Bruker, Karlsruhe) aufgenommen, das mit Basisfrequenzen von $\nu_0 = 125,78$ MHz für ^{13}C und $\nu_0 = 500$ MHz für ^1H arbeitet. Für die Messungen wurde ein Doppelresonanz-MAS-Probenkopf (Bruker, Karlsruhe) verwendet, der mit 4 ZrO_2 -Rotoren betrieben wird. Die Rotationsfrequenz betrug für alle Messungen 6 kHz und während der Akquisitionszeit wurde die dipolare Kopplung zu den Protonen mit einer TPPM-Sequenz [94] unterdrückt. Optimale Spektren ergaben sich für eine ^1H -Impulslänge von $5,5 \mu\text{s}$ und einer Phasenvariation von 15° . Die Anregung der ^{13}C -Kerne erfolgte in der Regel mittels Kreuzpolarisation über das Protonenbad. Während der Kontaktzeit, die bei $500 \mu\text{s}$ zu maximalen spektralen Intensitäten führte, wurde die Leistung des Protonenhochfrequenzimpulses linear um 50 % variiert. Aufgrund der hohen Mobilität der eingelagerten Zwischenschichtkationen sind die Relaxationszeiten im Protonenbad recht kurz, so dass sich Wiederholzeiten von 2 s als ausreichend erwiesen.

Um an ausgewählten Proben neben Peakposition bzw. -anzahl auch die Intensitätsverhältnisse der Resonanzen bestimmen zu können, wurden zusätzlich Messungen mit direkter Anregung durchgeführt. In diesem Fall wurde für die ^{13}C -Kerne mit drei direkt aufeinander folgenden 90° -Impulsen eine transversale Magnetisierung erzeugt [95]. Durch geschickte Wahl der Impulsphasen (16-zähliger Zyklus) wird zum einen eine gleichförmige Anregung aller ^{13}C -Kerne gewährleistet und zum anderen der vom Probenkopf verursachte breite Untergrund, der bei derartigen Messungen von Bedeutung ist, eliminiert. Für die 90° -Impulslänge wurde ein Wert von $2,2 \mu\text{s}$ gewählt und die Wiederholzeit betrug 120 s. Um für die ^{13}C -Kerne eine vollständige Spin-Gitterrelaxation zu gewährleisten, wurde die dazu notwendige Zeitspanne zuvor mit Hilfe einer Sättigungsfrequenz bestimmt. Eine sich anschließende Integration wurde durch Entfaltung der Signale mit Lorenzkurven durchgeführt.

9.6. TG-MS Untersuchungen

Zur Konditionierung des Messgerätes vor dem Experiment wurde der Innenraum zweimal evakuiert und anschließend mit trockenem Inertgas belüftet, wodurch an den Oberflächen des Messgerätes haftendes Wasser weitestgehend entfernt wird. Die zu untersuchenden Proben wurden dann in einen Platintiegel mit gelochtem Deckel eingewogen (12,27 mg DDABCO-Hectorit bzw. 14,43 mg DDABCO-2I) und in das Messgerät eingesetzt. Danach wurde der Ofen in Messstellung gebracht und der Innenraum des Ofens ca. 2 min mit trockener, synthetischer Luft (20 % O₂, Rest N₂) gespült. Schließlich wurde die Waage tariert und die Messung gestartet. Die Heizrate wurde von 30 bis 1000 °C konstant auf 5 K/min und der Gasfluss an synthetischer Luft auf 70 ml/min eingestellt. Neben dem TG-Signal wurden mit dem Massenspektrometer einige ausgewählte Massespuren verfolgt, die zuvor aus einem vom Aufbau und Ablauf her identischen Vorversuch aus einer Vielzahl von Massespuren als die Interessantesten ermittelt wurden. Durch die Auswahl einzelner Massespuren lassen sich mit dem Massenspektrometer bessere Ergebnisse erzielen, da mehr Scanzeit pro detektierte Masseneinheit zur Verfügung steht und sich dadurch das Signal/Rauschverhältnis deutlich verbessert. Nach Erreichen von 1000 °C wurde die Messung gestoppt und der Ofen auf 30 °C abgekühlt, bevor die nächste Messung gestartet wurde. Abweichend von der beschriebenen Messprozedur wurde beim DDABCO-2I mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt.

9.7. Liste der in der Arbeit verwendeten Messgeräte

- Einkristalldiffraktometer:
Die Einkristalle in dieser Arbeit wurden mit einem Stoe IPDS-Einkristalldiffraktometer mit Graphitmonochromator mit Mo K_{α} gemessen.
- Pulverdiffraktometer:
Pulverdiffraktogramme wurde entweder in Flachträgern oder Markröhrchen präpariert und an einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer mit Ge-Monochromator und linearem PSD mit Cu $K_{\alpha 1}$ in Transmission gemessen.
- REM/EDX:
Für REM-Aufnahmen und EDX-Analysen wurde ein Rasterelektronenmikroskop „Zeiss DSM 950“ mit Röntgenanalysesystem „Link QX 200“ verwendet.
- TG/MS:
TG/MS-Untersuchungen wurden an einem Gerät der Firma NETZSCH-Gerätebau, Selb mit der Bezeichnung STA 449 gekoppelt mit einem QMS 403 C Aëolos durchgeführt.
- DTA:
Die Schmelzpunktbestimmungen der Schichtsilicate erfolgte in einem Gerät der Firma SETARAM mit der Bezeichnung MTG/DTA 9216 unter Verwendung der Auswertesoftware SETSOFT 2000, V. 1.5.
- ICP-AES:
Der Probenaufschluss erfolgte in geschlossenen Teflon-Druckaufschlussgefäßen in einem MLS Ethos plus Mikrowellengerät der Firma MLS, Mikrowellen-Labor-Systeme, Leutkirch. ICP-AES-Messungen wurden mit einem Varian Vista RL-pro mit einer Stunman-Masters-Zerstäuber-Kammer durchgeführt.
- ^{13}C -MAS-NMR:
 ^{13}C -MAS-NMR-Spektren wurden mit einem Festkörper-Fouriertransform-Spektrometer, DSX Avance der Firma Bruker, Karlsruhe vermessen.

10. Literaturverzeichnis

- [1] K. Jasmund, G. Lagaly, *Tonminerale und Tone, Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Steinkopff Verlag Darmstadt, **1993**.
- [2] S. Cheng, *Catal.Today* **1999**, *49*, 303-312.
- [3] A. Lerf, in *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Vol. 5: Organics, Polymers, and Biological Materials*, Ed.: H. S. Nalwa, Academic Press, San Diego, **2000**, 1-166.
- [4] T. E. Mallouk, J. A. Gavin, *Acc.Chem.Res.* **1998**, *31*, 209-217.
- [5] M. Ogawa, K. Kuroda, *Chem.Rev.* **1995**, *95*, 399-438.
- [6] J. K. Thomas, *Acc.Chem.Res.* **1988**, *21*, 275-280.
- [7] J. M. Thomas, *Angew.Chem.* **1988**, *100*, 1735-1753.
- [8] A. Vaccari, *Appl.Clay Sci.* **1999**, *14*, 161-198.
- [9] R. S. Varma, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1235-1255.
- [10] A. Stoll, *Synthese ladungshomogener Smectite aus der Schmelze zur Einlagerung von Trischelatmetall(II)-Komplekationen*, Universität Regensburg, **2000**.
- [11] R. M. Hazen, D. R. Wones, *Amer.Mineral.* **1972**, *57*, 103-129.
- [12] R. M. Hazen, D. R. Wones, *Amer.Mineral.* **1978**, *63*, 885-892.
- [13] H. Toraya, S. Iwai, F. Marumo, M. Hirao, *Z.Kristallogr.* **1977**, *146*, 73-83.
- [14] V. A. Drits, A. Plancon, B. A. Sakharov, G. Besson, S. I. Tsipursky, C. Tchoubar, *Clay Miner.* **1984**, *19*, 541-561.
- [15] G. Besson, R. Glaeser, C. Tchoubar, *Clay Miner.* **1983**, *18*, 11-19.
- [16] C. De La Calle, J. L. M. De Vidales, C. H. Pons, *Clays Clay Miner.* **1993**, *41*, 580-589.
- [17] J. Breu, A. Stoll, K. G. Lange, T. Probst, *PCCP Phy.Chem.Chem.Phys.* **2001**, *3*, 1232-1235.
- [18] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, M. W. Deem, *Proc.Royal Soc.A* **1991**, *433*, 499-520.
- [19] J. Breu, W. Seidl, A. J. Stoll, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **2003**, *629*, 503-515.
- [20] H. Jagodzinski, *Acta Cryst.* **1949**, *2*, 201-207.
- [21] R. C. Reynolds, in *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, Eds.: G. W. Brindley, G. Brown, Mineralogical Society, London, **1980**, 249-303.

- [22] D. M. Moore, R. C. Reynolds, *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, Oxford **1997**.
- [23] J. Méring, *Acta Cryst.* **1949**, 2, 371-377.
- [24] S. W. Bailey, *Amer.Mineral.* **1982**, 67, 394-398.
- [25] S. A. Solin, D. Hines, R. Haushalter, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.Sci.Tec.A.* **1994**, 244, 143-148.
- [26] G. Lagaly, in *Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals*, Ed.: A. R. Mermut, Clay Minerals Soc, **1994**, 1-46.
- [27] F. Muller, G. Besson, A. Manceau, V. A. Drits, *Phys.Chem.Mineral.* **1997**, 24, 159-166.
- [28] J. Breu, N. Raj, C. R. A. Catlow, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* **1999**, 835-845.
- [29] R. C. Johnson, H. R. Shell, *Fluorine Mica*, R.I. No.6235, Washington, D.C., U.S. Bureau of Mines, **1963**.
- [30] R. M. Barrer, D. L. Jones, *J.Chem.Soc.A* **1970**, 1531-1537.
- [31] K. Kitajima, F. Koyama, N. Takusagawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **1985**, 58, 1325-1326.
- [32] H. Takeda, G. Donnay, *Acta Cryst.* **1966**, 20, 638-646.
- [33] H. Toraya, S. Iwai, F. Marumo, M. Daimon, R. Kondo, *Z.Kristallogr.* **1976**, 144, 42-52.
- [34] H. Toraya, S. Iwai, F. Marumo, T. Nishikawa, *Mineral.J.* **1978**, 9, 210-220.
- [35] K. Kitajima, Y. Shinomiya, N. Takusagawa, *Chem.Lett.* **1984**, 1473-1476.
- [36] K. Kitajima, Y. Ihara, N. Takusagawa, *J.Ceram.Soc.Jp.* **1995**, 103, 1057-1062.
- [37] Y. Ihara, K. Kitajima, *J.Ceram.Soc.Jp.* **1997**, 105, 881-885.
- [38] D. G. Grossman, *J.Am.Ceram.Soc.* **1972**, 55, 446-449.
- [39] G. H. Beall, in *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*, Eds.: L. L. Hench, S. W. Freiman, American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, **1971**, 251-261.
- [40] K. Chyung, G. H. Beall, D. G. Grossman, in *10th Int. Congr. Glass, Part II*, Eds.: M. Kunugi, M. Tashiro, N. Saga, The Ceramic Society of Japan, Kyoto, **1974**, 33-40.
- [41] S. N. Hoda, G. H. Beall, *Adv.Ceramics* **1982**, 4, 287-300.
- [42] W. L. Ijdo, T. Lee, T. Pinnavaia, *Adv.Mater.* **1996**, 8, 79.
- [43] M. Soma, A. Tanaka, H. Seyama, S. Hayashi, K. Hayamizu, *Clay Sci.* **1990**, 8, 1-8.
- [44] M. Miyake, T. Suzuki, *Chem.Mater.* **1993**, 5, 1327-1331.

- [45] J. L. Miller, R. C. Johnson, *Amer.Mineral.* **1962**, *47*, 1049-1054.
- [46] W. H. Daniels, R. E. Moore, *J.Am.Ceram.Soc.* **1975**, *58*, 217-221.
- [47] A. Feltz, *Amorphous inorganic Materials and Glasses*, VCH, Weinheim **1993**.
- [48] V. McGahay, M. Tomozawa, *J.Non-Cryst.Solids* **1989**, *109*, 27-34.
- [49] J. H. Markis, K. Clemens, M. Tomozawa, *J.Am.Ceram.Soc.* **1981**, *64*, C-20.
- [50] J. Breu, W. Seidl, A. Stoll, K. G. Lange, T. U. Probst, *Chem.Mater.* **2001**, *13*, 4213-4220.
- [51] J. H. Carman, *Amer.Mineral.* **1974**, *59*, 261-273.
- [52] K. R. Franklin, E. Lee, *J.Mater.Chem.* **1996**, *6*, 109-115.
- [53] S. Komarneni, R. Pidugu, J. E. Amonette, *J.Mater.Chem.* **1998**, *8*, 205-208.
- [54] W. J. Paulus, S. Komarneni, R. Roy, *Nature* **1992**, *357*, 571-573.
- [55] A. Vahedi-Faridi, S. Guggenheim, *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 859-866.
- [56] V. Petricek, M. Dusek, *Jana2000. Structure Determination Software Programs*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2000**.
- [57] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.B* **1969**, *B 25*, 925-&.
- [58] *Hydratationsenthalpien von Ionen einiger Hauptgruppenelemente*, <http://www.tgs-chemie.de/hydratationsenthalpien.htm>, **2004**.
- [59] J. L. Miller, I. L. Turner, and H. R. Shell, *Lead and barium disilicic fluoromicas*, No. 6228, Norris TN, U.S. Bur. of Mines, **1963**.
- [60] H. Laudelout, R. van Bladel, G. H. Bolt, A. L. Page, *Trans.Farad.Soc.* **1968**, *64*, 1477.
- [61] P. G. Slade, P. K. Schultz, E. R. T. Tiekink, *Clays Clay Miner.* **1989**, *37*, 81-88.
- [62] J. Breu, C. R. A. Catlow, *Inorg.Chem.* **1995**, *34*, 4504-4510.
- [63] P. G. Slade, P. A. Stone, *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 200-206.
- [64] P. G. Slade, P. A. Stone, *Clays Clay Miner.* **1984**, *32*, 223-226.
- [65] P. G. Slade, P. A. Stone, E. W. Radoslovich, *Clays Clay Miner.* **1985**, *33*, 51-61.
- [66] P. G. Slade, C. Dean, P. K. Schultz, P. G. Self, *Clays Clay Miner.* **1987**, *35*, 177-188.
- [67] P. G. Slade, P. G. Self, J. P. Quirk, *Clays Clay Miner.* **1998**, *46*, 629-635.
- [68] P. G. Slade, W. P. Gates, *Clays Clay Miner.* **2004**, *52*, 204-210.
- [69] A. Vahedi-Faridi, S. Guggenheim, *Clays Clay Miner.* **1999**, *47*, 338-347.
- [70] A. Vahedi-Faridi, S. Guggenheim, *Clays Clay Miner.* **1999**, *47*, 219-225.

- [71] G. Bracke, M. Satir, P. Krauss, *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 732-737.
- [72] H. G. v. Reichenbach, C. I. Rich, *Clays Clay Miner.* **1969**, *17*, 23-29.
- [73] H. G. v. Reichenbach, *Exchange equilibria of interlayer cations in different particle size fractions of biotite and phlogopite*, (Ed.: Serratos JM.) Div de Ciencias, CSIC, Madrid **1973**, pp. 457-466.
- [74] A. Weiss, H. O. Becker, H. Orth, G. Mai, H. Lechner, K.-J. Range, *Particle size effects and reaction mechanism of the intercalation into kaolinite*, II ed. (Ed.: Heller L.) Israel Univ. Press, Jerusalem **1970**, pp. 180-186.
- [75] G. J. Ross, C. I. Rich, *Clays Clay Miner.* **1973**, *21*, 77-81.
- [76] I. L. Denry, A. M. Lejus, J. Thery, M. Masse, *Mater.Res.Bull.* **1999**, *34*, 1615-1627.
- [77] M. Kohler, *Fresenius Z.Anal.Chem.* **1953**, *138*, 9-18.
- [78] *Herstellung konstanter Luftfeuchtigkeit in geschlossenen Gefäßen*, <http://www.chemdat.de/mda/de/labtool/index.html>, **2004**.
- [79] L. Greenspan, *J.Res.NBS A Phys.Ch.* **1977**, *81*, 89-96.
- [80] J. B. Higgins, K. D. Schmitt, *Zeolites* **1996**, *16*, 236-244.
- [81] A. L. Spek, *Acta Cryst.A* **1990**, *46*, C34.
- [82] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, University of Göttingen, **1997**.
- [83] M. R. Bond, R. D. Willett, *Acta Cryst.C* **1991**, *47*, 1084.
- [84] Molecular Simulation, *Cerius*, 9658 Scranton Road, San Diego, CA 92121-2777, USA, **1996**.
- [85] J. Shabtai, N. Frydman, R. Lazar, *Synthesis and catalytic properties of a 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane-montmorillonite system - A novel type of molecular sieve*, (Eds.: G.C.Bond, P.B.Wells, F.C.Tompkins) Chem. Soc., London **1976**, pp. 660-667.
- [86] J. Breu, W. Seidl, J. Senker, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **2004**, *630*, 80-90.
- [87] P. Capkova, J. V. Burda, Z. Weiss, H. Schenk, *J.Mol.Model.* **1999**, *5*, 8-16.
- [88] A. Kornath, O. Blecher, R. Ludwig, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **2002**, *628*, 183-190.
- [89] W. Seidl, J. Breu, *Z.Kristallogr.* **2005**, *220*, 1-8.
- [90] G. Schwarzenbach, B. Maissen, H. Ackermann, *Helv.Chim.Acta* **1952**, *35*, 2333-2336.
- [91] H. Wondratschek, U. Müller, *International Tables for Crystallography, Volume A1: Symmetry relations between space groups*, **2004**.
- [92] T. Takewaki, L. W. Beck, M. E. Davis, *Microporous and Mesoporous Mater.* **1999**, *33*, 197-207.

- [93] S. Oae, B. Hovarth, C. Zalut, R. Harris, *J.Org.Chem.* **1959**, *24*, 1348-1349.
- [94] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshimi, R. G. Griffin, *J.Phys.Chem.* **1995**, *103*, 6951.
- [95] S. Zhang, X. Wu, M. Mehring, *Chem.Phys.Lett.* **1990**, *173*, 481.

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Außerdem erkläre ich, dass ich nicht diese oder eine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden habe.

Bayreuth, den 30.11.2004

Wolfgang Seidl