

Veszprémi Egyetem
Mérnöki Kar
Föld- és Környezettudományi Tanszék



DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

KRISTÁLYSZERKEZET-MEGHATÁROZÁS ÉS FINOMÍTÁS RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓVAL

Készítette:

Pilter Zoltán

Környezettudomány program, *KK2: Diszperz rendszerek tanulmányozása a környezet megismerése és védelme céljából* alprogram

Konzulens:

dr. Hartyáni Zsuzsanna, *egyetemi docens*

Veszprémi Egyetem, Föld- és Környezettudományi Tanszék

Veszprém, 2001.

**KRISTÁLYSZERKEZET-MEGHATÁROZÁS ÉS FINOMÍTÁS RÖNTGEN
PORDIFFRAKCIÓVAL**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:

Pilter Zoltán

Készült a Veszprémi Egyetem Környezettudomány program, Diszperz rendszerek
tanulmányozása a környezet megismerése és védelme céljából (KK2 jelű) alprogramja
keretében

Konzulens: dr. Hartyáni Zsuzsanna

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton: %-ot ért el,

Veszprém,

.....
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen /nem)

Első bíráló (Dr.) igen /nem

(aláírás)

Második bíráló (Dr.) igen /nem

(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján %-ot ért el

Veszprém,

a bíráló bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése

Az EDT elnöke

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	4
Kivonat	6
Abstract	7
Zusammenfassung	8
Bevezetés	9
1. Irodalmi áttekintés	11
1.1. Röntgensugaras szerkezet-meghatározás	11
1.1.1. <i>A szerkezeti tényező (struktúr faktor)</i>	11
1.1.2. <i>A kristálytani fázisprobléma</i>	13
1.1.3. <i>A szerkezet-meghatározás módszerei</i>	13
1.2. A Rietveld módszer	15
1.3. Kísérleti eljárások	19
1.3.1. <i>Rendszeres és véletlen hibák</i>	19
1.3.2. <i>Mintával kapcsolatos problémák, előkészítési technikák</i>	20
1.3.3. <i>A röntgen pordiffrakcióban használatos referencia anyagok</i>	22
1.4. A zeolitok	23
1.4.1. <i>A zeolitok szerkezete, tulajdonságai</i>	24
1.4.2. <i>A NaA zeolit szerkezete</i>	25
1.5. Na rétegszilikátok	29
1.5.1. <i>Az oktoszilikát</i>	31
2. Kísérleti anyagok és berendezések	35
3. Zeolit alapú királis kromatográfiás állófázis vizsgálata	37
3.1. Bevezetés	37
3.2. Az enantiomerek elválasztása	38
3.3. A zeolit kiválasztása	38
3.4. A zeolit szerkezetének módosítása	39

3.4.1. <i>A zeolit ioncseréje</i>	40
3.4.2. <i>A zeolit hőkezelése</i>	40
3.4.3. <i>A H-formájú zeolit további módosítása</i>	41
3.5. Királis kromatográfiás hordozó előállítása	41
3.5.1. <i>Királis reagens előállítása</i>	41
3.5.2. <i>A királis reagens rögzítése</i>	42
3.6. Mintaelemzések	43
3.6.1. <i>Szemcsejellemzők vizsgálata</i>	43
3.6.2. <i>A hidratált zeolit röntgendiffrakciós elemzése</i>	46
3.6.3. <i>A végtermék elemzése</i>	49
3.7. Összefoglalás	55
4. Mikrohullámmal kezelt NaA zeolit vizsgálata	57
4.1. Előzmények	57
4.2. A zeolit hagyományos hőkezelése	58
4.3. A zeolit mikrohullámú hőkezelése	60
4.4. Összefoglalás	64
5. Szintetikus rétegszilikát szerkezetének meghatározása	66
5.1. Szerkezeti modellek	66
5.2. Az elemi cella meghatározása	69
5.3. A tércsoport meghatározása	72
5.4. Az oktoszilikát szerkezeti modellje	75
5.5. A modell finomítása Rietveld módszerrel	78
5.6. Összefoglalás	83
Új tudományos eredmények	85
New scientific results	87
Irodalomjegyzék	89
Tudományos közlemények, konferenciák	93
Köszönetnyilvánítás	95

Kivonat

Kristályszerkezet-meghatározás és finomítás röntgen pordiffrakcióval

A szerző munkája során porminták röntgendiffrakciós meghatározását végezte el. Mintái mesterségesen előállított, szervesetlen kristályos anyagok voltak, melyek egymástól eltérő kutatási céllal készültek.

Elsőként az elválasztási felület rendezettsége érdekében kristályos hordozón (NaA zeolit) kialakított, királis tulajdonságú folyadékkromatográfiás állófázis röntgendiffrakciós elemzését végezte el. Megállapította, hogy a minta előállítása során a zeolit kristályos tulajdonságát megőrizte. A kezelés hatására kísérő fázisként N, N'-Diciklohexil-karbamidot azonosított a mintában, míg a felülethez kötött monomolekuláris réteg nem hozott létre diffrakciós képet. Összességében elmondható, hogy az állófázis kristályos hordozón való kialakítása lehetséges a rendezettség kellő mértékének megtartásával. A felületi réteg vizsgálatára a diffrakciós módszer nem volt alkalmas.

Kutatási munkájában a szerző megvizsgálta a mikrohullámú energiaközlés kristályszerkezetre gyakorolt hatását, NaA zeolit modell anyagon. A szerkezet átalakulása a közölt energia intenzitásával és az energiaközlés időtartamával arányosan, folyamatosan ment végbe; ellentétben a hagyományos hőközléssel, az átalakulás nem az eredeti szerkezet összeomlása után, hanem azzal párhuzamosan történt. Az új kristályos fázis szinte azonnal megjelent (alacsony-karnegit), míg a zeolit egyre csökkenő intenzitással volt detektálható. A hagyományos hőközlés során 800 °C körül nefelin alakult ki stabil fázisként, jelentős mennyiségű amorf hányad mellett. Röntgendiffrakciós szerkezetelemzéssel bizonyította, hogy mikrohullámú kezelés hatására a zeolit egy hasonló szerkezeti elemekből építkező, alacsony szimmetriájú szerkezetté alakult át és stabilizálódott.

Meghatározta egy laboratóriumban előállított rétegszilikát (oktoszilikát vagy Ilerit) szerkezetét. A tércsoport szimmetriát ($P4_1$) elektron diffrakciós mérésekkel állapította meg. Az ismert kémiai összetétel és analóg szerkezeti elemek segítségével elkészítette a lehetséges szerkezeti modellt, melynek érvényességét Rietveld szerkezetfinomítással igazolta.

Abstract

Crystal structure determination and refinement by x-ray powder diffraction

In this work, x-ray diffraction study of powder samples was carried out. The model materials were synthetic inorganic crystals, prepared for different scientific purpose.

X-ray diffractrion analysis of a chiral liquid chromatographic stationary phase - prepared on a crystalline material (NaA zeolite), using its well ordered outer surface – was performed first. It was stated that the amorphous material content increased during the preparation as compared to the original NaA zeolite; however, the characteristic crystallinity of the whole material was preserved. Owing to the presence of 3,5-dinitrobenzoyl-L-leucine, new reflections appeared in the XRD pattern obtained from the prepared CSP. These reflections were different from those of pure DNB-L-leucine. As it was thought before, the organic monolayer is not crystalline, so it did not produce XRD pattern. The phase identification showed the presence of a second independent phase in the sample. It was determined as N,N'-Dicyclohexylurea.

The effect of microwave irradiation on NaA zeolite has been studied in comparison with classical heat treatment. The thermal behavior and the structural transformations of the zeolite were investigated by X-ray powder diffraction. The structure of NaA zeolite changed concurrently with microwave treatment. The longer the irradiation period, the larger amount of zeolite transformed into another crystalline phase (low-carnegieite), while a decreasing zeolite content remained detectable. On the other hand, during classical heat treatment at 400-800 °C, NaA zeolite went through subsequent structural changes; at about 800 °C nepheline (NaAlSiO_4) crystallized as a stable phase along with a considerable amount of amorphous material.

The crystalline structure of a synthetic layer silicate was determined using indirect methods. The space group symmetry ($P4_1$) was identified using electron diffraction data. Based on accurate chemical composition and analogous structural units, a possible framework model has been prepared and refined by Rietveld method. Results confirmed good statistical agreement with observed data.

Zusammenfassung

Kristallstrukturanalyse und -Feinanalyse durch Röntgenpulverdiffraktion

Die Arbeit befasst sich mit der röntgendiffraktometrischen Analyse von Pulverproben. Die Proben waren künstlich hergestellte, kristalline anorganische Stoffe, die für unterschiedliche Forschungszwecke hergestellt worden sind. Damit waren Ziel und Grenzen der Strukturanalyse vorgegeben.

Zunächst wurde die röntgendiffraktometrische Analyse einer chiralen Trennfüllung für die Flüssigkeitschromatographie durchgeführt, die zur Erzielung der Ordnung der Trennfläche auf einem kristallinen Träger (Na-A-Zeolith) angeordnet wurde. Dabei wurde festgestellt, dass der Zeolith während der Präparation der Probe seine kristallinen Eigenschaften bewahrt hat. Als Ergebnis der Behandlung ist in der Probe N,N'-Dicyclohexylharnstoff erschienen; die mit der Oberfläche verbundene monomolekulare Schicht hat kein Diffraktionsbild gezeigt. Insgesamt lässt sich sagen, dass die Ausbildung einer Standphase auf einem kristallinen Träger unter Beibehaltung des Ordnungsgrades in erforderlichem Maße möglich ist, obwohl die Diffraktionsmethode für die Prüfung der Oberflächenschicht nicht geeignet ist.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Einfluß des Energietransfers mittels Mikrowellen auf die Kristallstruktur untersucht. Als Modellsubstanz diente auch diesmal der Na-A-Zeolith. Die Strukturumwandlung erfolgte kontinuierlich, proportional der Intensität und der Dauer der Energieübertragung; im Gegensatz zur konventionellen Erwärmung erfolgte allerdings die Umwandlung nicht nach dem Zusammenbruch der Originalstruktur, sondern simultan mit dem Energietransfer. Mit Hilfe der röntgendiffraktometrischen Strukturanalyse konnte gezeigt werden, dass der Zeolith unter Einfluss der Mikrowellenbehandlung zu einer Struktur niedriger Symmetrie – gebildet aus Bausteinen mit ähnlichen Strukturelementen – umgewandelt und dabei stabilisiert werden kann.

Schließlich wurde die Struktur eines unter Laborbedingungen hergestellten Schichtsylikats (Oktosilikat oder Ilerit) bestimmt. Die Raumgruppensymmetrie ($P4_1$) wurde mit Hilfe von Elektronendiffraktionsmessungen festgestellt. Aus der bekannten chemischen Zusammensetzung und der analogen Strukturelemente wurde ein mögliches Strukturmodell konstruiert, dessen Gültigkeit durch eine Strukturverfeinerung nach Rietveld bewiesen werden konnte.

Bevezetés

A röntgenkristallográfia 1912-től, a röntgensugarak kristályokon való szóródásának felfedezése óta létező fogalom. Ezt az évet tekinthetjük a kísérleti kristályszerkezet-meghatározás kezdetének. Napjainkban a röntgen módszerek segítségével betekintheünk a kristályok belső szerkezetébe, és nagy bizonyossággal meghatározhatjuk az atomok térbeli elrendeződését.

A mikropórusos szilikátok tetraéderes egységekből építkező, alapvetően nyílt vázú szerkezetek, melyek (1, 2 vagy 3 dimenziós) pórusrendszereken keresztül hozzáférhetők. Ezek a merev szilikát vázak a szilárd anyag csontvázát képezik, s mivel a csatornák mérete a molekulák mérettartományába esik, kiváló „molekulaszűrő”-ként működhetnek, valamint széles körben alkalmazott szorbensek, ioncserélők ill. katalizátorok. A vázszerkezetű szilikátok mellett a rétegszilikátok olcsó előállíthatóságuk, nagyfokú ioncserélő szelektivitásuk és kapacitásuk, valamint tulajdonságaik módosíthatóságának (pillérezés) lehetősége révén kerültek az ipari alkalmazások érdeklődési körébe.

A kristályszerkezet ismerete tehát kulcs a mikropórusos anyagok fizikai és kémiai tulajdonságainak megértéséhez. Általában a zeolitvázú anyagok jól kristályosodottak, de többnyire mikrométeres tartományba eső mikrokristályok formájában jelennek meg. Az egykristály diffrakciós elemzések helyett ezért a pordiffrakciós technikák kerültek előtérbe. A mikropórusos rétegszilikátok esetében nem csupán a kristallitok mérete, hanem gyenge kristályosodottságuk is behatárolja az értékelhető diffrakciós tartomány méretét.

Az elmúlt időszakban számos olyan neutron és röntgendiffrakciós technikát fejlesztettek ki, amely a kristálytani fázisprobléma ellenére is használható szerkezet-meghatározásra. Sajnos, ezek a módszerek a röntgen pordiffrakciós adatok gyenge felbontása miatt csak ritkán alkalmazhatók. Megoldásként a próba-hiba módszerek körébe tartozó profilillesztéses eljárás, ill. az egyre szélesebb körben alkalmazott Rietveld szerkezet finomítási technika kínálkozik.

Kutatási munkám során az egyik legrégebben ismert és használt szintetikus zeolit, a 4 Å ablakmérettel rendelkező Na formájú „A zeolit” szolgált alapul szerkezet módosító kísérletekben. A kiindulási anyag ismert szerkezete lehetővé tette a változások nyomon követését és modellezését röntgen pordiffrakcióval.

Az ismert kémiai összetételű, először 1952-ben előállított mesterséges rétegszilikát (ilerit vagy más néven oktoszilikát) kristályos szerkezetére irodalmi ismeretek alapján számos elképzelés született. Megnyugtató bizonyossággal azonban mostanáig nem sikerült tisztázni ezt a kérdést. A rendelkezésre álló adatok felhasználásával szerkezeti modellt készítettem, melynek érvényességét röntgen pordiffrakciós adatokon alapuló Rietveld szerkezetfinomítási módszerrel igazoltam.

1. Irodalmi áttekintés

1.1. Röntgensugaras szerkezet-meghatározás

1.1.1. A szerkezeti tényező (struktúr faktor)

A szerkezeti tényező $F(hkl)$ a röntgensugárnak az elemi cellában elhelyezkedő atomokon való kombinált szóródását fejezi ki egy elektronra viszonyítva. Amplitúdóját $|F(hkl)|$ elektronokban mérik. A hkl síkokon szóródott kombinált hullám alkotói $g_{j,\theta}$ és $\phi_j(hkl)$, rövidítve g_j és ϕ_j . Az elemi cella j atomjáról szóródó egyedi hullámok vektorok formájában adhatók meg, melyek eredője:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N g_j \exp(i\phi_j) = \sum_{j=1}^N g_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

A szerkezeti tényező – célszerűen komplex számként kezelve - felbontható valós és imaginárius részekre (Argand diagram 1. ábra),

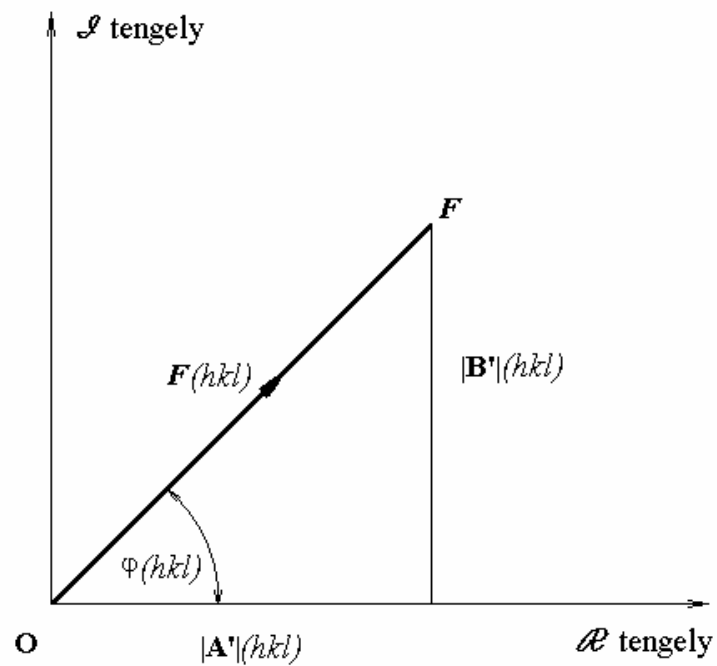
$$F(hkl) = A'(hkl) + iB'(hkl)$$

amiben $A' = |A'|$ és $B' = |B'|$. Eszerint:

$$A'(hkl) = \sum_{j=1}^N g_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + ly_j)$$

és

$$B'(hkl) = \sum_{j=1}^N g_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + ly_j)$$



1. ábra A szerkezeti tényező Argand diagramban ábrázolva; $\varphi(hkl)$ az eredő fázisszög, az amplitúdó $|F(hkl)|$ az OF pontok távolságával egyenlő.

Az Argand diagramból leolvasható az eredő vektor:

$$\mathbf{F} = |F| e^{i\phi}$$

Ez alapján a szerkezeti tényező:

$$\mathbf{F}(hkl) = |F(hkl)| e^{i\phi(hkl)}$$

alakban adható meg, melyben az amplitúdó:

$$|F(hkl)| = [A'^2(hkl) + B'^2(hkl)]^{1/2}$$

míg a fázis:

$$\tan \phi(hkl) = B'(hkl) / A'(hkl).$$

A 1. ábra alapján tehát:

$$\begin{aligned} A'(hkl) &= |F(hkl)| \cos\phi(hkl) \\ \text{és} \\ B'(hkl) &= |F(hkl)| \sin\phi(hkl) \end{aligned}$$

1.1.2. A kristálytani fázisprobléma

A szerkezet-meghatározást alapvetően gátolja az a tény, hogy a szerkezeti tényező teljes vektoriális alakja kísérletileg nem határozható meg. A modulus $|F(hkl)|$ becsülhető az intenzitás adatokból, de a hozzátartozó fázis nem mérhető közvetlenül. A fizikai magyarázat egyszerűen belátható. A fázis meghatározása annak az időnek a mérését jelenti, amely általában 2π törtrészéhez tartozik. Réz $K\alpha$ sugárzás esetén ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) a frekvencia hozzávetőleg $2 \times 10^{18}\text{Hz}$. Így például $2\pi/5$ radiánra eső idő kb. 10^{-19} s. Ebben a tartományban ma még nem léteznek hozzáférhető időmérő eszközök.

Mikroszkópokban a képalkotás mechanikus fókuszáló lencserendszerekkel történik. A röntgensugarak sajnos kísérletileg nem fókuszálhatók. Ha azonban az amplitúdók és a hozzájuk tartozó fázisok minden egyes reflexióra ismertek, a kristály elektronsűrűség eloszlása matematikailag előállítható. A fázisszögek problémája a röntgenes szerkezetelemzés központi kérdése. Megoldására sokféle módszer ismert, azonban alkalmazhatóságuknak minden esetben szigorú feltételei vannak.

1.1.3. A szerkezet-meghatározás módszerei

A szerkezet-meghatározás módszerei alapvetően két csoportra oszthatók. Direkt módszerekre és próba-hiba elven működőkre. Általában többféle eljárás kombinációja adja a végső megoldást.

A korai szerkezet-meghatározások a próba-hiba módszerre épültek. Lényege, hogy a vizsgált szerkezetről más módszerekkel (kémiai elemzés, TEM, TG) nyert többféle információ alapján elképzelt modellt építettek. A modell által adott atompozíciókból

előállították a számított diffrakciós képet, és összehasonlították a kísérletileg mért képpel. Az összehasonlítás sikerét, ha úgy tetszik a modell helyességét az

$$R = \frac{\sum \Delta}{\sum |F_0|}$$

összefüggés segítségével fejezték ki, melyben $\Delta = |F_0| - |F_c|$, a megfigyelt és a számított amplitúdók különbsége.

Próba szerkezetek származtatására többféle lehetőség is kínálkozik. Egyszerű szerkezetek esetén, pl. szoros illeszkedés ill. kation koordináció alapján.

A Fourier elmélet és a röntgen diffrakció közti kapcsolat felfedezése 1915-re tehető. A korabeli számítástechnika azonban nem tette lehetővé e felismerésnek a fázisprobléma megoldásában való gyakorlati alkalmazását. 1934-ben Patterson egy új Fourier sor előállításáról számolt be, melyet a fázisok mellőzésével, közvetlenül a diffrakciós képből számolt. Mivel a Patterson sor fázisokat nem tartalmaz, az eredménye nem tekinthető atomi pozícióknak. A Patterson-függvény az elemi cellában elhelyezkedő összes (N) atom között irány szerint kijelölhető $N(N-1)$ távolság (azaz vektor) egy közös origóba csúsztatott szuperpozíciója. Ezen belül az egyes távolságok súlyfaktora a végpontjukban elhelyezkedő atomok elektronsűrűségének szorzata.

Sok könnyű atom és néhány nehéz atom esetén lehetőség nyílik az ún. nehézatom módszer alkalmazására. Ennek lényege, hogy a röntgensugár legjobban a nehézatomokon szóródik. Patterson térkép szimmetriái segítségével a nehéz atomot lokalizálni lehet. Azt feltételezve, hogy a nehéz atomok szórása járul hozzá legnagyobb mértékben a diffraktált sugár kialakításához, a nehéz atom fázisával létrehozható egy elektronsűrűségi térkép. Ennek segítségével újabb atomi helyek, majd ezekből jobb fázisok lokalizálhatók, melyek újabb elektronsűrűségi térkép számítását teszik lehetővé. A folyamat addig tart, míg az összes atom pozíciója ismertté nem válik.

Analóg szerkezetek meghatározására használhatók az izomorf helyettesítéssel előállított szerkezeti modellek. Pl. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ és $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ esetén. A fázisok algebrai úton határozhatók meg.

A számítástechnika rendkívül gyors fejlődésével egyre inkább teret nyernek a direkt módszerek. Ezek lényege, hogy próba szerkezetek és nehéz atomok nélkül képesek a fázisok meghatározására úgy, hogy véletlenszerűen generált fázisokból becsült elektronsűrűségi térképet számítanak. Azok a kombinációk, amelyek negatív elektronsűrűséget adnak, kimaradnak a számításból. Az elektronsűrűségi térképen

megjelenő atomi helyként elfogadott maximumok szolgálnak az újabb térkép elkészítéséhez, egészen addig, míg az összes atom pozícióját fel nem fedik. A nagyfelbontású egykristály diffraktométerek adatait felhasználva, a direkt módszerekkel ma már rutinszerűen lehet a kristályok szerkezetét meghatározni. A problémát azok az anyagok jelentik, amelyek valamely okból nem alkalmasak egykristály növesztésére. Léteznek pordiffrakciós adatokat felhasználó direkt módszer programok is, de ezek eredményessége erősen függ a diffraktogramból kinyerhető információk minőségétől és felbontásától.

1.2. A Rietveld módszer

A porfelvételi eljárások új jelentőséget nyertek azáltal, hogy az egykristály eljárások végrehajtásához szükséges nagyméretű egykristályok sok esetben nem találhatók, ill. előállításuk (pl. zeolitok, agyagásványok, vasoxidok, stb.) nehézségekbe ütközik.

Rietveld 1969-ben publikálta ezt a szerkezet finomítási módszert [1], melyet eredetileg neutron pordiffrakcióhoz használtak. Az eljárást csak 1977-ben tették alkalmassá röntgen pordiffrakcióhoz [2,3], mivel itt a diffrakciós csúcs alakja eltér a Gauss-görbétől, így komplexebb és bonyolultabb a modellezése. Ezt a hátrányt azonban ellensúlyozzák a könnyű hozzáférhetőség és a mintával szemben támasztott kevésbé szigorú követelmények.

A módszer alkalmazása során a teljes diffraktogramot felhasználjuk, ezáltal kiküszöböljük a csúcsok átlapolódásából eredő problémákat, és lehetővé tesszük a maximális mennyiségű információ kinyerését. Alkalmazásának azonban határt szab, hogy a tényleges szerkezet megközelítéséhez egy kiindulási modell ismerete szükséges.

A finomítás során, a program a szerkezeti paramétereket (atom pozíciók, hőmérsékleti tényezők, betöltöttségi faktorok), skála faktort, elemi cella paramétereket és a háttér leíró tényezőket, a csúcsok alakját és szélességét leíró profil paraméterekkel együtt addig változtatgatja a legkisebb négyzetek módszerével, míg az elméleti modell alapján kiszámolt pordiagram a lehető legjobban le nem fedí a megfigyelt diffrakciós képet.

A finomítás akkor végezhető el megfelelően, ha az alábbi alapvető követelmények teljesülnek:

- megbízható pordiffrakciós intenzitás adatok állnak rendelkezésre,
- a tényleges szerkezetet megközelítő kiindulási modell ismert,
- létezik a csúcs alak, szélesség és a rendszeres hibák leírására alkalmas modell.

A mintáról a diffrakciós adatokat lépcsős módszerrel, optimális lépésszám (kisebb lépésszélesség) és mérési idő alkalmazásával célszerű összegyűjteni.

A spektrumon megfigyelt intenzitások két részből tevődnek össze, a Bragg reflexióból és a háttér komponensből, így a számított intenzitás:

$$Y_{ic} = Y_{ib} + \sum_{k=k1}^{k=k2} G_{ik} I_k$$

ahol:

Y_{ib} háttér intenzitás,

G_{ik} normalizált csúcsalak tényező,

I_k $k1$ -től $k2$ -ig az i . pontban diffraktálódó reflexiók intenzitásai.

A diffrakciós csúcs alakját a minta és a készülékhatás komplex konvolúciója adja meg, ezért jelentősen függ az adatgyűjtés geometriájától és a minta típusától.

A Bragg csúcs félértékszélessége $\tan\theta$ függvényében egy másodfokú egyenlettel írható le:

$$H^2 = U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W$$

ahol U, V, W - finomítható paraméterek, melyek értéke adott minta esetén függ a készülék beállítástól, a profil-alaktényező választástól.

Ez az egyszerű formula figyelembe veszi a szemcseméret hatásból származó csúcskiszélesedést, valamint a félértékszélességnek a szóródási szögtől függő változását.

A legkisebb négyzetek módszerével végzett finomítási eljárás során a paramétereket két csoportba lehet sorolni. Az első csoportba tartoznak a profil paraméterek, amelyek meghatározzák a csúcs pozíciókat, a félértékszélességeket és a diffrakciós csúcsok lehetséges aszimmetriáját. A másik csoportba a szerkezettől függő

paraméterek tartoznak, amelyek meghatározzák az elemi cella szimmetria mentes egységének tartalmát.

1. csoport:

- U, V, W félértékszélesség paraméterek,
- Z számláló nullpont,
- A, B, C, D, E, F cellaparaméterek,
- P aszimmetria paraméter,
- G kitüntetett orientációs paraméter.

2. csoport:

- c általános skála faktor ($y_{\text{számított}} = c \cdot y_{\text{mért}}$),
- Q általános izotróp hőmérséklet faktor,
- x_i, y_i, z_i az i-edik atom koordinátái az aszimmetrikus cellában,
- B_i atomi izotróp hőmérséklet tényező ($B_i = 8\pi^2 U^2$, ahol U a hőmozgási amplitudó),
- n_i a betöltöttségi szám (az aktuális pozíció betöltöttségének és az adott tércsoportbeli multiplicitásának hányadosa).

A kristályszerkezetet iterációs eljárással finomítjuk. Ez úgy történik, hogy az előző iterációs lépésben kapott atompozíciókból javított szerkezeti tényezőket számítunk, majd ezekkel új elektronsűrűség térképet készítünk. Ha a kiindulási atompozíciók nagyjából helyesek, az eljárással egyre pontosabb atompozíciók határozhatók meg.

A finomítást addig célszerű végezni, amíg a mért és a számított diffraktogram közötti eltérés statisztikailag már nem szignifikáns. Ezt a fedettség mértékével jellemezhetjük, ami a finomítás jóságát jellemző tényező. Mérésére különböző faktorok használhatók, melyek közül a legáltalánosabban használtak:

$$R_p = \sum |Y_{io} - Y_{ic}| / \sum Y_{io}$$

és

$$R_{wp} = \left[\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 / \sum w_i Y_{io}^2 \right]^{0,5}$$

ahol:

- Y_{i0} - mért intenzitás,
- Y_{ic} - számított intenzitás,
- $w_i = 1/y_i$ - súlyozó faktor.

Túl azon, hogy olyan kristályos anyagok szerkezetéről nyújt információkat, melyek valamilyen okból egykristály diffrakciós technikával nem vizsgálhatók, a röntgen pordiffrakciós technika és a Rietveld módszer számtalan vonzó lehetőséget kínál. A pordiffrakciós adatgyűjtés lényegesen gyorsabb az egykristály-diffrakciós kísérleteknél. A Rietveld módszer kiválóan használható fázis átalakulási, melegítési vagy hűtési, stb. kísérletekben. Az ikresedés elősegíti a minta véletlen orientációját és a szerkezet meghatározható a módszerrel.

A Rietveld módszer egyik előnye, hogy nemcsak pontos elemi cella paramétereket szolgáltat, hanem többfázisú rendszerek mennyiségi elemzésére is alkalmas [4, 5]. Mivel nem szükséges a diffraktogram fázisok szerinti felbontása, ezért erre a célra ez a leggyorsabb eljárás. További előnye, hogy többfázisú minták diffrakciós csúcsait modellezi és összegzi, ezzel egyidejűleg az elemi cella paraméterek valamennyi fázisra meghatározhatók. A mért és számított diffrakciós vonalak összehasonlításával a finomítás végén felfedi az addig nem detektált fázisok jelenlétét. Ugyanakkor, lévén elsősorban finomítási technika, az atomi szerkezeti paraméterek (különösen a hőmérsékleti tényezők) általában nem határozhatók meg olyan pontosan, mint egykristály diffrakciós mérésekkel. Szintén a mintával összefüggő problémák, mint pl. a szerkezeti rendezetlenség vagy az orientációs effektus, kedvezőtlenül befolyásolhatják a Bragg intenzitások értékét, ezáltal gyenge minőségű vagy helytelen szerkezetfinomítást eredményezhetnek.

1.3. Kísérleti eljárások

1.3.1. Rendszeres és véletlen hibák

Egy pordiffraktogramból háromféle lényeges információ nyerhető:

- a) A diffrakciós vonalak szögpozíciója (az elemi cella geometriájától és tartalmától függ).
- b) A diffrakciós vonalak intenzitása (az atomok milyensége, az elemi cellában elfoglalt relatív helyzete, továbbá a makroszkópikus kristályrészecskék orientációja (véletlen vagy kitüntetett) határozza meg).
- c) A diffrakciós vonalak (csúcsok) alakja (a készülékre jellemző kiszélesedés, a részecskék mérete és a bennük lévő feszültség függvénye).

Mint minden készülékfüggő módszer, a röntgen pordiffrakciós módszer is szisztematikus és véletlen hibákkal terhelt.

A pordiffrakciós kísérletek során felmerülő jelentősebb hibaforrások a következők:

- a) A diffrakciós vonalak helyzetében mutatkozó szisztematikus hibák örökletes rendellenességek, beleértve a minta nem tökéletes sík felületéből származó hibát és az axiális divergenciát. Ezek a hibák a diffrakciós szög csökkenésével arányosan a diffrakciós vonalak „d” értékének növekvő eltérésében jelennek meg.
- b) A kísérleti 2θ maximumban megjelenő szisztematikus hiba, melyet a minta felületének a goniométer fókuszköréből való elmozdulása, ill. a minta „átlátszósága” okoz. További hibák adódhatnak a goniométer helytelen kalibrációjából is.

- c) A vonal profilok kis 2θ szögértékeknél aszimmetrikusan kiszélesedhetnek a Soller rések által ki nem szűrt axiális divergencia miatt. A torzulások mértéke arányosan növekszik a kollimátorok axiális divergenciájával.
- d) A vonalak relatív intenzitása nagyban függ a minta részecskék orientációjától, mert a goniométer optikai elrendezése azt feltételezi, hogy a felfogó rés állandó mértékben pásztáz két dimenzióban, keresztezve az Ewald gömbön [6] elhelyezkedő diffrakciós gyűrűket. Mivel a gyűrűk körül az intenzitás eloszlása önmagában orientációfüggő, ezért a felfogó rés által a diffrakciós gyűrűből keresztezett hányad lehet jó és akár rossz mérőszáma is az átlagos intenzitás eloszlásnak.
- e) Az intenzitások eltérhetnek a divergencia rés méretének függvényében. Fix rés esetében a relatív intenzitások nem függenek a rés méretétől. Azonban változtatható méretű rés használatával a nagyobb szögtartományokban akár háromszorosára is nőhetnek az intenzitások a fix réssel mértékhez viszonyítva.

1.3.2. Mintával kapcsolatos problémák, előkészítési technikák

Az analitikai módszerek legtöbb bizonytalansággal terhelt művelete a mintaelőkészítés. Kifejezetten érvényes ez a röntgen pordiffrakcióra. A vizsgálat céljától függően a mintaelőkészítés lehet lényegtelen vagy éppen meghatározó jelentőségű.

Az ásványi anyagok természetének és a pordiffraktométerek közötti különbségeknek köszönhetően számos mintaelőkészítési probléma ismeretes. Ezek közül néhány a minta megfelelő por formájának elkészítése során merül fel, míg mások a por mintának a mintatartóban való elhelyezéséből adódnak.

A por minta elkészítésekor jelentkező leggyakoribb probléma a minta őrléséből adódik. Attól függően, hogy a mintát alkotó fázisok a Mohs skála szerint milyen keménységűek, a mintát rövidebb vagy hosszabb ideig kell őrölni. A legtöbb esetben kívánatos, hogy a részecskék mérete 1 és 10 μm között legyen. Néhány esetben előfordulhat túlörlés, ami a tapasztalatok szerint szilárd fázisú reakciók révén fázisátalakuláshoz vezethet [7].

Ha az egyedi krisztallitok mérete nagyon kicsi, ($< 0.2 \mu\text{m}$) a diffrakciós csúcsok kiszélesedése az átlagos krisztallit méret (D), a diffrakciós szög (θ), és a sugárzás hullámhosszától (λ) függ. Scherrer [8] a következő összefüggést adta meg:

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

ahol β a készülékre jellemző kiszélesedéssel (b) korrigált, megfigyelt szélességből (B) származtatott kiszélesedés. B (általában) a csúcs félérték szélessége. K az úgynevezett alak tényező, melynek értéke többnyire 0.9. Az egyenletből látható, hogy kb. $0.2 \mu\text{m}$ alatt a csúcshélesség jelentősen kezdi meghaladni a készülék által okozott kiszélesedés mértékét. Ilyen esetekben már nem érvényes az a feltételezés, hogy a diffrakciós vonal intenzitása arányos a csúcs alatti területtel.

A mintaelőkészítés egyik legfontosabb része a mintatartó kiválasztása. Lényeges, hogy a besugárzás mindig a mintára essen. Különösen fontos ez olyan mintáknál, amelyek rétegszilikátokat, pl. kloritokat, csillámokat, stb. tartalmaznak, ezeknek ugyanis legerősebb reflexióik a kis szögtartományokba esnek. Ha a mintatartó nyílása túlságosan kicsi, a diffraktogramban téves, nem a mintából, hanem a tartóból származó vonalak jelenhetnek meg.

A pordiffrakciós módszer végtelen mintavastagságot feltételez. Fontos, hogy a teljes beeső röntgensugár érje a mintát, de ne tudjon keresztül hatolni rajta. A megfelelő vastagság kiszámításához az úthossz és a lineáris sugárgyengítési együttható (μ) ismerete szükséges. A behatolási mélység függ a beesési szögtől, ill. a minta betöltési sűrűségétől. A mintán áthaladó röntgensugár intenzitása, a mintavastagság és a sugárgyengítési együttható közötti összefüggés a következő:

$$I_X = I_0 e^{-\mu x}$$

ahol I_X a röntgensugár intenzitása az x vastagságú mintán való áthaladás után, I_0 pedig a beeső sugár intenzitása.

A mintatartó megtöltése is lényeges, mert a diffrakció a minta belsejét is érinti, nem csak a felszínét. Laza töltés esetén a minta átlátszóvá válhat a röntgensugár számára, míg nagy sugárgyengítési együtthatóval rendelkező anyagok esetén, mint pl. a hematit, ez nem túlságosan fontos.

A minta felülete ideális esetben sík. A gyakorlatban törekedni kell ennek minél jobb közelítésére. A minta felületén lévő bármilyen egyenetlenség vagy dőlés rendszeres hiba kialakulásához vezethet a vonalpozíciókban ill. a vonalkiszélesedésben.

1.3.3. A röntgen pordiffrakcióban használatos referencia anyagok

Az 1. táblázat összefoglalva mutatja a röntgen pordiffrakcióban használatos nemzetközileg elfogadott referencia anyagokat [9] a felhasználás célja szerinti rendszerezésben.

„d” érték referenciák		Intenzitás referenciák		Vonal profil referenciák	
Elsődleges:	Si, fluoroflogopit	Mennyiségi elemzéshez:	α -Al ₂ O ₃ , α és β szilícium nitrid	Vonal kiszélesedés kalibrációhoz:	LaB ₆
Másodlagos:	W, Ag, kvarc, gyémánt, stb.	Intenzitáshoz:	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ és ZnO		

1. táblázat A röntgen pordiffrakcióban használt referencia anyagok.

A táblázatban látható anyagok mindegyike használható külső standardként, analitikai mérőgörbe felvételére. Alkalmazásukkal a kapott jelek korrigálhatók. A módszer hátránya, hogy a minta elhelyezkedésből és átlátszóságából eredő hibákat nem javítja ki.

Különlegesen pontos d értékek meghatározására a belső standardok használata (pl. a szilícium) előnyös. Mivel a standard vegyület a mintával együtt kerül előkészítésre, betöltésre és mérésre, azonnal kompenzálja a minta helyzetéből adódó hibát is. Hátránya, hogy meghosszabbítja a mintaelőkészítési időt, további reflexiók találhatók a diffraktogramban és gyakorlatilag szennyezi a mintát.

1.4. A zeolitok

A zeolitok $M_{2/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot z H_2O$ általános képlettel jellemezhető aluminoszilikátok [10], ahol:

M - kation: Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Ba^{2+} , lehet változó mennyiségben,

n - a kation vegyértéke,

z - az elemi cellákban lévő vízmolekulák száma,

x - az elemi cellákban lévő Al-oxidok száma,

y - az elemi cellákban lévő Si-oxidok száma.

Az Al sohasem lehet feleslegben a Si-hoz képest, azaz y/x mindig nagyobb, mint 1. Általában $y/x = 1-5$, de egyes zeolitokban $y/x = 10-100$ is lehet.

A zeolitnak több mint 40 természetes és több mint 150 mesterséges módosulata ismert. A zeolit ásványok a föld felszínétől a tengerfenéig mindenütt megtalálhatóak. Legismertebb típusaik: kabazit, mordenit, nárolit, szodalit, erionit, klinoptilolit, phillipsit, faujasit.

A természetes zeolitok nagy része vulkáni kőzetek belső üregeiben található meg más zeolitokkal és kalcitokkal összekapcsolódva. A kristályok általában kicsik, színtelenek, gyakran üvegszerű vagy gyöngyös csillogásúak. A vulkáni üveg módosulatának termékeként a zeolit tipikusan fehér és rózsaszínes. Zeolitok ezen kívül még mélytengeri üledékekben, metamorf kőzetekben fordulnak elő.

Barrer 1940-es évek vége felé folytatott kutatásai inspirálták a Union Carbide Linde részlegét, hogy zeolit szintézissel keressen új lehetőségeket levegő szétválasztására és tisztítására. 1949 és 1954 között Milton és Breck számos kereskedelmi szempontból fontos zeolitot, pl. A, X és Y típusokat, fedeztek fel. Az 1980-as években kiterjedt kutatások folytak a ZSM-5 és a magas Si tartalmú zeolitok szintézisére és alkalmazására. 1982-ben kristályos mikropórusos alumínofoszfát előállításáról számolt be a Union Carbide. Összességében a 80-as éveket az új összetételű és szerkezetű molekulaszűrők robbanásszerű elterjedése jellemzi.

1.4.1. A zeolitok szerkezete, tulajdonságai

A zeolitok szerkezetileg komplex szervesetlen kristályos polimerek, melyek háromdimenziós kiterjedésű vázszerkezetét sarok oxigénjeiken keresztül kapcsolódó SiO_2 és AlO_4 tetraéderek alkotják.

A zeolit ásványok és a szintetikus zeolitok egymástól az összegképletükön kívül a háromdimenziós hálózatban elhelyezkedő tetraéderek konfigurációjában és az általuk létrehozott csatornák és üregek méretében és alakjában különböznek. Ezek a csatornák és üregek elég nagyok ahhoz, hogy kationokat és molekuláris vizet foglaljanak magukba. A csatornák alakja általában egyszerű, kör vagy ellipszis keresztmetszetű, az üregek alakja pedig nagyon változatos lehet, a szerint, hogy a 4, 6, és 8 tagú gyűrűk hogyan kapcsolódnak egymáshoz. A természetes és mesterséges zeolitoknak 56 féle szerkezeti típusa ismert napjainkig. A leggyakoribb zeolit típusokban a csatornák átmérő adatait az 2. táblázatban foglaltam össze.

Szerkezeti típus (IUPAC)	Pórus átmérő [Å]	Csatornák kiterjedése (dimenzió)	Izotíp vázszerkezetek
HEU	7.6, 3.0, 4.7, 2.6	2	Heulandit,
	4.7, 2.6, 4.6, 3.3	2	Klinoptilolit, LZ-219
FAU	7.4	3	Linde X, Linde Y SAPO 37, CSZ-3, LZ-210
AFI	7.3	1	AlPO ₄ -5, SAPO-5
MOR	7.0, 6.5, 5.7, 2.6	2	Mordenit típusok, Ca-Q Zeolon LZ-211
MFI	5.6, 5.3, 5.5, 5.1	2	ZSM-5, Szilikalit
LTA	4.1	3	Linde A, SAPO 42, ZK 4 Alpha, LZ-215, NA, ZK-21 Gallogermanát A, ZK-22

2. táblázat A zeolitok legismertebb típusai és azok pórusméretei [11].

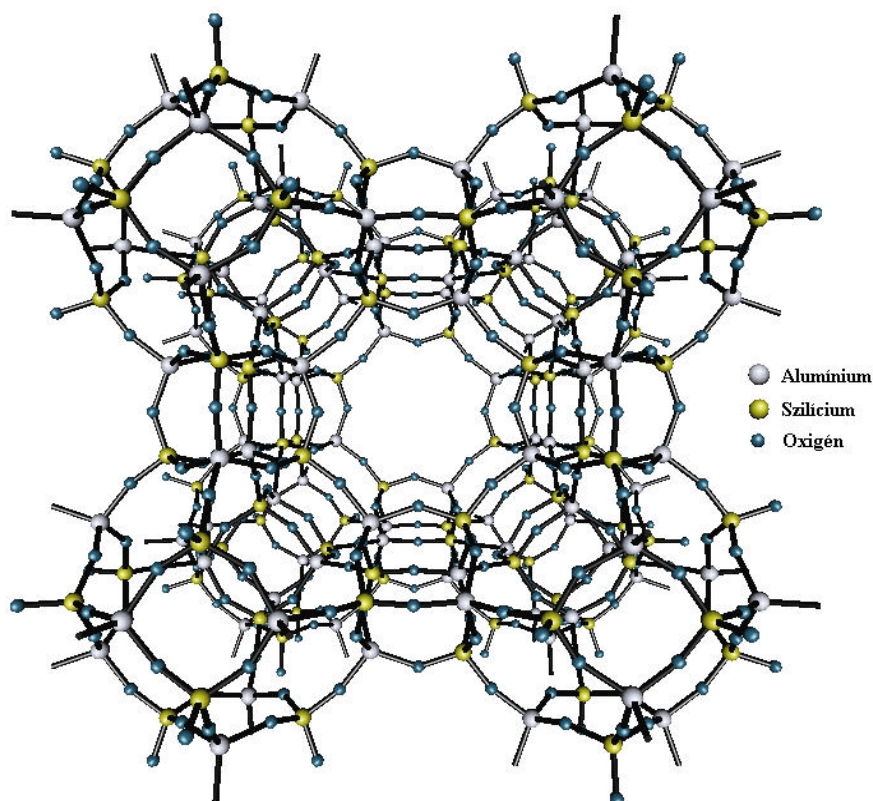
Hőkezeléssel a zeolitból eltávozik a molekuláris víz. A dehidratált zeolit olyan molekulákat képes adszorbeálni, melyek mérete és geometriája a csatornák, üregek méretének megfelel, ill. más fizikai tulajdonságuk, pl. permanens dipólus momentumok alapján is kölcsönhatásba léphetnek bizonyos molekulákkal. Ezek a tulajdonságaik teszik alkalmassá a zeolitokat adszorbensként, ioncserélőként kereskedelmi felhasználásra. Molekulaszűrőként alkalmazzák gázok, folyadékok dehidratálásához, CO_2 , S-vegyületek (H_2S) eltávolításához, szerves vegyületek szétválasztásához, a levegőből O_2 kinyeréséhez. Mosóporokban detergensként alkalmazzák, valamint megvalósítható vele radioizotópok elválasztása és ammónium-ionmentesítés is.

1.4.2. A NaA zeolit szerkezete

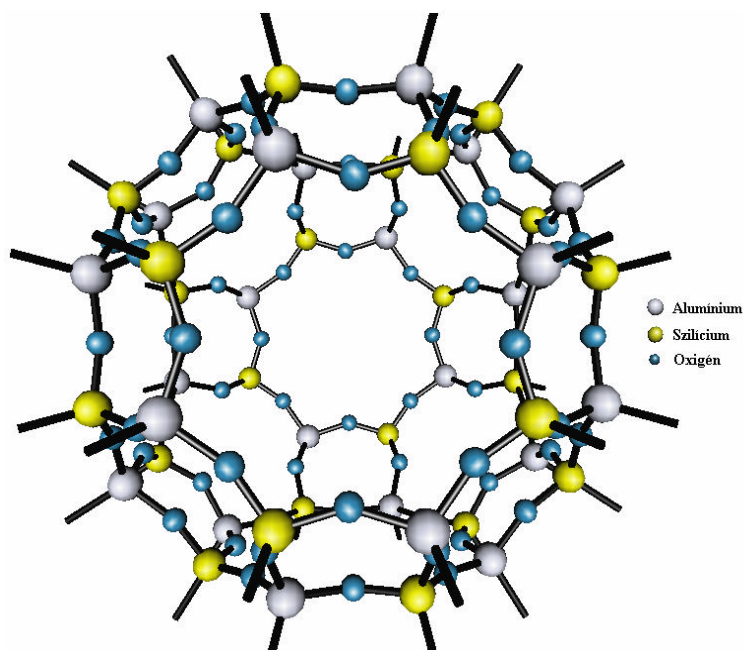
Ezt a mesterséges zeolitot először 1956-ban Breck [10] írta le. A vázmolekulák alapvető tulajdonságait Reed és Breck adták meg [12] ill. további tanulmányokban Howell [13], Broussand és Shoemaker [14] vizsgálták. Feltételezéseik alapvetően pordiffrakciós adatokon alapultak és csak a vázatomok átlagos helyzetét és néhány Na^+ ion helyzetét adták meg.

A köbös szimmetriájú vázszerkezetet a 2. ábrán látható kubooktaédereket feltételezve írták le. Ezek a β -rácsok, melyek 24 vázatom által kialakított 6 és 4 tagú gyűrűkből épülnek fel. A kubooktaéderek négyzetes oldalukon keresztül kapcsolódnak egymáshoz, ezáltal kialakítva a nagyobb α -rácsot (3. ábra), melyet 48 vázatom alkotta 8 tagú gyűrűk határolnak.

Az első szerkezeti leírásban [15] az 1:1 arányban jelenlévő Al és Si atomokat nem különböztették meg, a nagy szimmetriájú $Pm\bar{3}m$ tércsoportot pedig feltételezték. Felismerték a szerkezet pszeudoszimmetriáját, de pordiffrakciós adatokra alapozva a mérhető reflexiók felhasználásával a tényleges szerkezetet nem állapították meg. A zeolit vázában a Si Al arányára, a víz és más szorbens komplexek szerkezetére vonatkozó pontos információkat csak egykristály adatokból, az abból mérhető plusz reflexiók felhasználásával, finomítások segítségével lehetett meghatározni.



2. ábra A NaA zeolit szerkezete

3. ábra Az α cella.

A tényleges szerkezetet Gramlich és Meier 1971-ben, a NaA zeolit tökéletesen tiszta kocka alakú kristályaiból határozta meg [16]. Az idealizált nagy szimmetriájú szerkezet helyett a tényleges elrendezés értelmében a kuboctaéderekben a Si és az Al

tetraéderek szigorúan felváltva helyezkednek el. Ez a kocka cellaállandójának megkettőzéséhez vezetett, és csökkentette a maximálisan lehetséges szimmetriát.

A röntgen diffrakciós vizsgálat során kapott reflexiók feldolgozása során megállapították a cellaparamétert: $a = 24,61 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

A pontos tércsoport meghatározása során csak a $Pm\bar{3}m$ tércsoport alacsonyabb szimmetriájú alcsoportjai jöhettek számításba, mégpedig az $Fm\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$, $Fm\bar{3}c$ tércsoportok. Az indexelés során csak páros vagy csak páratlan hkl indexeket kaptak, ami minden lapon centrált F rácsra utal, ezért a tércentrált $Im\bar{3}m$ tércsoport kizárható. Az $Fm\bar{3}m$ tércsoport pedig azért zárható ki, mert egyenlőtlen Si Al arányt igényelne, azaz néhány β -rács csak Si-ot, míg mások csak Al-ot tartalmaznának és a reflexiók statisztikája alapján nincs jel az kis Laue szimmetriára. Ennek alapján a tényleges tércsoport az $Fm\bar{3}c$, azaz a Nemzetközi Krisztallográfiai Táblázatok szerinti 226-os.

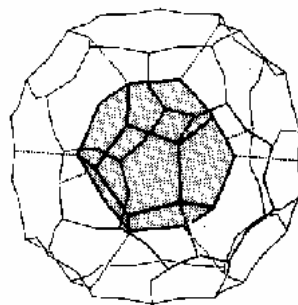
14 atom pozíciót különböztetnek meg: két vázatom (Si, Al), 3 oxigén, 2 kation (Na) ill. 7 víz (I, I', II, III, III', IV, V) pozíciót. A "vesszős" pozícióban lévő atomok a "normál" atomok egyenértékű párjai a $Pm\bar{3}m$ tércsoportban.

A kapott adatok alapján csak a vázatomok és a Na(1) helyzete azonosítható biztosan. A Na(1) a 6 tagú gyűrű középpontjához közeli 3 értékű tengelyen helyezkedik el. A négy legközelebbi szomszédja 3 víz oxigén atom, O(3) és egy II-es pozíciójú H_2O .

A többi kation és a víz pozícióját a szerkezetfinomítás eredményeinek felhasználásával kapott idealizált modell segítségével lehet meghatározni.

Az I. pozíció a kicsi β üregek belsejében található és 4 vízmolekula tölti ki, bár a térkitöltési tényező 5,5 oxigén atomnak felelne meg. A I. és I' pozíciók részhalmaza egy torzított tetraédert alkot. A Na(1)-től való kis távolság az I. pozícióban a Na jelenlétét kizárja.

A II. és III. pozícióban, az α üreg belsejében 22,9 oxigén atomot találunk. Ideálisan ez összefüggésben lehet azzal, hogy kb. 20 vízmolekula egy $3,85 \text{ \AA}$ sugarú poliédert alkot, mely egy enyhén torzult pentagon-dodekaéderre hasonlít (4. ábra). Az atomok közti távolságok és más megfontolások jelzik, hogy ez valószínűleg csak vizet tartalmaz. A vízmolekulák mindegyike összekapcsolódik egy Na^+ ionon vagy H-hídon keresztül egy O(3) atommal.



4. ábra A vízmolekulák elhelyezkedése az α üreg belsejében

A IV. pozíció a 8-as gyűrű ablakaiban biztosítja a váz poliéderek közti kapcsolatot. A pozíció ideálisan 1 Na^+ . Ez lehet a Na(2) pozíció, ahogy Smith és Dowell [17] a dehidratált NaA zeolitban feltételezte.

Az V. pozíció diffúz elektronsűrűség maximumként jelentkezik (a dodekaéderek középpontjában) az elektronsűrűségi térképben. A legközelebbi szomszédoktól (II. és III.) való viszonylag nagy távolság ($3.85\text{\AA}$), a valószínűtlen termikus paraméterek és térkitöltési tényezők arra utalnak, hogy ez a pozíció egy kevésbé szimmetrikus elrendeződésből alakult ki, amely több mint 1 atomot tartalmazott; talán egy Na^+ -iont és egy vízmolekulát. Az V. pozíció viszonylag nagy pontszimmetriája miatt egy ilyen páros nem bontható fel egyértelműen röntgendiffrakciós analízissel.

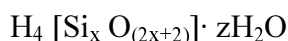
1.5. Na rétegszilikátok

1967-ben Eugster [18] két ritka Na szilikát ásványt fedezett fel, a magaditot $\text{Na}_2\text{O} \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ és a kenyaitot $\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a kenyai Magadi tó üledékében. Később Sheppard és társai 1970-ben [19] újabb ásványt találtak a Magadi tóban, a makatitot.

Az elmúlt néhány évtizedben több olyan Na rétegszilikátot állítottak elő laboratóriumban, közöttük a fent említett ásványok szintetikus változatát [20, 21, 22, 23, 24] melyek összetételükben, szerkezetükben, ill. kémiai viselkedésükben feltűnő hasonlóságot mutatnak. Kémiai összetételük a következő általános képlettel írható le:



Vázszerkezetüket közös csúcs-oxigénjeiken keresztül összekapcsolódó $\text{SiO}_{4/2}$ tetraéderek alkotják, melyek így egyedi elrendezésű szilikát rétegeket hoznak létre. Ezek lehetnek csupán egyetlen szilikát síkot magába foglaló rétegek (makatit és kanemit), vagy több közvetlenül összekapcsolódó szilikát réteg kombinációi (oktoszilikát, magadit, kenyait). A szilikát rétegek jól kristályosodottak, de kristálytani szempontból kétdimenziósak, mivel a szilikát rétegekre merőleges „c” irányban a periodicitás véges. A Na szilikát kristályok az egyedi szilikát rétegek „c” irányú összekapcsolódásával épülnek fel, amit a rétegek közötti térben a szomszédos rétegek oxigénjeihez kötött, kristálytanilag jól meghatározott pozíciókban lévő Na kationok tesznek lehetővé. Az elemi cellában található rétegek száma a szilikát típusától és a szintézis körülményeitől függ. A 4. táblázat a szilikátrétegben összekapcsolódó egyedi rétegek száma szerint rendezve mutatjuk be a Na szilikátokat. Számos kutató megállapította [25, 26, 27], hogy a rétegek közötti térbe könnyen beépíthetők különböző méretű szerves vegyületek, ill. a rétegek közötti Na ionok szerves kationokra cserélhetők. Mindkét eljárás a rétegek bázislaptávolságának megváltozását okozta, a bevitt szerves vegyület méretétől függő mértékben. A 3. táblázatban felsorolt Na szilikátok gyenge savas mosással H-formára alakíthatók. Ezek kémiai összetételét a következő tapasztalati képlet írja le:



Ezekben a származékokban a szilikát rétegeket gyengébb hidrogénkötések kapcsolják össze, ami a „c” irányú periodicitás és a bázistávolság lecsökkenésében mutatkozik meg. A szilikátrétegek belső elrendezését (a-b síkban meglévő kristályosságát) a változás nem érinti. Ezt a Na formára való visszacserélés után megjelenő, Na formára jellemző röntgendiffrakciós kép megjelenése igazolja.

Na szilikát neve	Kémiai összetétele	Szilikát réteget alkotó egyedi rétegek száma
Makatit	$(\text{Na } 2\text{H}_2\text{O})_2 \text{ H}_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	1
Kanemit	$(\text{Na } 2\text{H}_2\text{O})_2 \text{ H}_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 1.1 \text{ H}_2\text{O}$	1
Oktoszilikát	$(\text{Na } 2\text{H}_2\text{O})_2 \text{ H}_2 [\text{Si}_8\text{O}_{18}] \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$	2
Magadit	$(\text{Na } 2\text{H}_2\text{O})_2 \text{ H}_2 [\text{Si}_{14}\text{O}_{30}] \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$	3
Kenyait	$(\text{Na } 2\text{H}_2\text{O})_2 \text{ H}_2 [\text{Si}_{20}\text{O}_{42}] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	5

3. táblázat A Na rétegszilikátok kémia összetétele és a szilikát rétegekben összekapcsolódó egyedi rétegek száma.

A kísérletek során összegyűjtött adatok alapján a Na rétegszilikátok összetétele és kémiai viselkedése jól jellemezhető. Az anyagszerkezeti vizsgálatok IR, MAS-NMR, XRD, SEM eredményeiből a térszerkezet számos részletét ismerjük. Egy kivétellel azonban [28] e szilikátok háromdimenziós szerkezetét nem ismerjük.

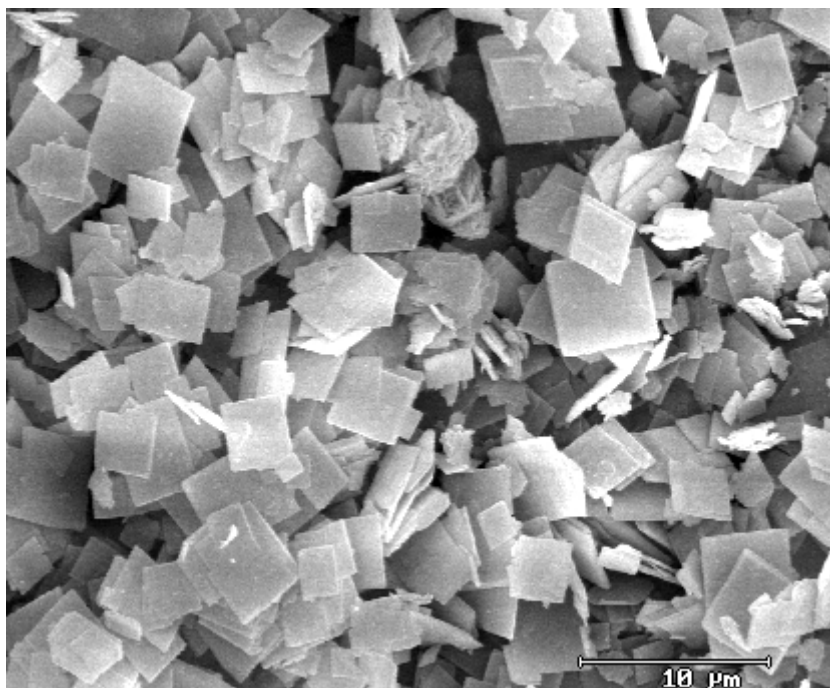
1.5.1. Az oktoszilikát

McCulloch 1952-ben [29] egy új, kristályos Na szilikát előállításáról számolt be, melynek összetételére a $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ formulát találta ($x = 9.4 - 13.1$). Később, Iler [22] hasonló módszerrel állított elő kristályos, hidratált Na poliszilikátot: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ vegyületet. Az így előállított anyagnak nincs a természetben előforduló ásványos formája. Iler beszámolt arról is, hogy a Na^+ ionok a szilikátban lecserélhetők Li^+ , ill. Mg^{2+} ionokra. Ugyanakkor savas mosással H-forma állítható elő.

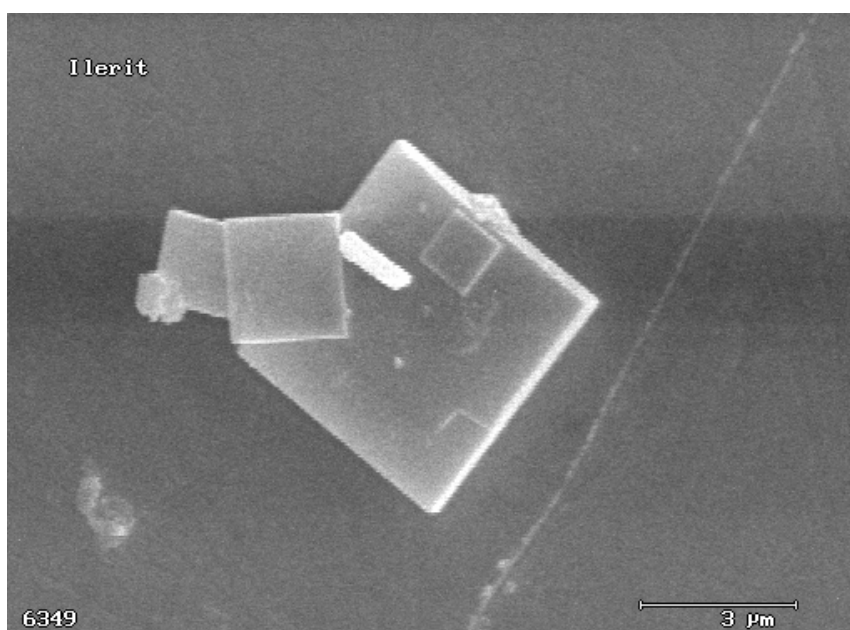
Schwieger és társai [30] ^{29}Si szilárdfázisú NMR vizsgálatokkal kimutatták, hogy a kémiai környezetet tekintve a vegyület két különböző Si-ot tartalmaz. Ezek egyenlő arányban fordulnak elő. Az egyik (Q4 vagy $\text{Si}\{4\text{Si}\}$) csak szilíciumot tartalmazó tetraéderekhez kapcsolódik, míg a másik (Q3 vagy $\text{Si}\{3\text{Si}, \text{O}^-\}$), három Si középpontú tetraéderrel és egy OH^- vagy O^- csoporttal koordinálódik. A vegyületet Schwieger és társai [30] „oktoszilikátnak” nevezték el, mivel kémiai összetételében a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ arány nyolcnak adódik. Korábban Wolf és Schwieger [31], első előállítójáról az „ilerit” nevet adták neki. Mindkét elnevezés félrevezető lehet. Az első azért, mert szerkezeti tulajdonságra utal; az utóbbi pedig a természetben előforduló ásványra enged következtetni, tévesen. Az irodalomban e két elnevezés elfogadott, s mivel megfelelőbb nem ismert, jelen munkában is ezeket használom.

Az oktoszilikát minta az MTA KKKI Röntgendiffrakciós Osztályán, a Szilikátszerkezeti Csoport laboratóriumában, Beyer Hermann vezetésével készült. Az általuk végzett kémiai és egyéb szerkezeti elemzések eredményeit [32] rendelkezésemre bocsátották, ezeket a vegyület szerkezetének felderítése során felhasználtam.

A mintáról pásztázó elektronmikroszkópos felvételek készültek. Morfológiáját tekintve, 3-10 μm élhosszúságú, néhány száz Å vastagságú lapocskákból áll (5. és 6. ábrák). A kristályok külső megjelenése (habitusa) gyakran tükrözi a belső szimmetriát. Ez esetben a közel 90°-os szögek és a szabályos négyzet alakú kristályok nagyobb, esetleg tetragonális szimmetriára engednek következtetni. Ugyanakkor a lapok oldal hosszúságához képest csekély vastagság a rétegszilikát felépítéséről alkotott elképzeléseket támasztja alá.



5. ábra Az oktoszilikát (ilerit) elektronmikroszkópos felvétele.



6. ábra Az oktoszilikát (ilerit) elektronmikroszkópos felvétele.

A KKKI-ban készült Na és H formájú oktoszilikát kémiai összetételét vizsgálva, Borbély és társai a 4. táblázatban látható adatokat kapták [32].

Minta	Mértékegység	Na ₂ O ^a	SiO ₂ ^a	Al ₂ O ₃ ^a	H ₂ O		T ^d	Na ^{Q3e}	Szerkezeti víz
					Teljes ^b	Mol. Víz ^c			
Na-oktoszilikát	mmol/g	1.50	11.20	0.10	12.65	11.27	11.3	2.90	1.38
H-oktoszilikát	mmol/g	0.05	15.14	0.08	4.89	~0.83	15.24	0.02	~4.06

^a Atomabszorpciós méréssel meghatározva.

^b Termogravimetriával meghatározva.

^c Karl Fischer titrálással meghatározva.

^d A Si és a tetraéderesen koordinált Al tartalom ²⁷Al MAS NMR mérés alapján becsülve (kb. a teljes Al tartalom fele).

^e A Q3-as pozíciókhoz kapcsolódó Na (teljes Na tartalom, a tetraéderesen koordinált Al mennyiségével egyenértékű Na-al csökkentve).

4. táblázat A Na és H-oktoszilikát kémiai összetétele.

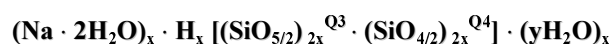
A Na-oktoszilikát termikus tulajdonságainak vizsgálatával két folyamat lejátszódása valószínűsíthető. A két reakció részben egyidejűleg játszódik le, de a DTA és DTG adatok alapján egyértelműen megkülönböztethetők. Mindkét folyamat endoterm, de a másodikhoz szükséges hőmennyiség alapvetően nagyobb az elsőnél. A szerkezeti hidroxil csoportok eltávolítását nem lehet kizárólagosan sem az egyik, sem a másik folyamathoz rendelni; az eltávozott víz mennyisége mindkét esetben meghaladja a dehidroxilációtól várt tömegvesztés mértékét. Míg az első lépcső a fizikailag kötött víz deszorpciójára utal, addig a második lépcsőben távozó öt vízmolekula (nyolc T atomra vagy két Na ionra vonatkoztatva) a Na kationok koordinációs terében kötött vízmolekulák (2 H₂O/1 Na⁺) és a szerkezeti hidroxil csoportok (1 OH/ 4 T atom) egyidejű eltávolításával magyarázható.

A fenti értelmezés összhangban van a Na-oktoszilikát kristályos tulajdonságainak hevítés során megfigyelt változásával. A kristályosság mértéke nem változott az első tömegvesztési lépcső végéig (kb. 400 K-ig), majd fokozatosan csökkent a második folyamat során.

A Na-oktoszilikátról készített ²⁹Si MAS NMR spektrumban két azonos intenzitású vonal alapján Borbély és munkatársai azt a következtést vonták le, hogy a váz szilíciumok kétféle kémiai környezetben fordulhatnak elő [32]. Az egyik vonal

$\text{Si}\{3\text{Si},\text{O}^-\}$, míg a másik $\text{Si}\{4\text{Si}\}$ pozíciók jelenlétére utal. Az egyenlő intenzitások továbbá megerősítik, hogy a kétféle Si aránya egy. A kémiai és NMR vizsgálatok alapján a mintában található Al-atomoknak nagyjából a fele foglal el vázatom pozíciót, míg a fennmaradó mennyiség a rétegek közötti térben helyezkedik el. Mivel $\text{Si}\{2\text{Si},\text{Al},\text{O}^-\}$ típusú pozícióra jellemző vonal nem jelent meg az NMR spektrumban, a Si-ok Al helyettesítése a vázban nagy valószínűséggel mindig a Q4-es pozíciókba történik.

Figyelembe véve a kémiai elemzés, a termikus és NMR vizsgálatok eredményeit, valamint elhanyagolva az aránylag csekély Al tartalmat, a Na oktoszilikát idealizált elemi összetétele a következő formában írható fel:



ahol x egész és ≥ 1 ; a teljesen hidratált állapot esetén $y=2$ értékig növekedhet. Q3 és Q4 a kétféle Si vázatom pozíciót jelöli. Az adszorbeált víz ($x \cdot y$) reverzibilisen eltávolítható. Ugyanakkor a víznek a Na^+ ionok koordinációs teréből való távozása a szerkezet összeomlásával, ill. ezzel párhuzamosan végbemenő dehidroxileződéssel jár.

2. Kísérleti anyagok és berendezések

A kísérletek során modell anyagként (Ajakai Alumíniumipari Kft.) ipari célokra gyártott NaA zeolitot használtunk fel. A zeolitnak a gyártó által megadott kémiai összetétele a következő:

32-34% SiO_2

28-30% Al_2O_3

16-18% Na_2O

20% H_2O

A mikrohullámú kezelésekhez egy laboratóriumi célokra kialakított, 2,45 GHz frekvenciájú, 700 W maximális kimenő teljesítményű mikrohullámú kemencét használtunk fel. A kísérletek során a készülék teljesítménye 300 W volt, miközben a kezelés időtartamát 0 és 600 s között változtattuk. A kísérletben szereplő mintákat és a kezelések pontos időtartamát a 3. táblázat tartalmazza.

A zeolit hagyományos termikus kezelését elektromosan fűtött kályhában végeztük. A hőkezelés programozott $10^\circ\text{C}/\text{min}$ felfűtés után, 450°C -on 1 órás kezelést jelentett. Az ioncsere során az eredeti Na^+ tartalom $<40 \text{ m/m}\%$, $\sim 40 \text{ m/m}\%$, $>40 \text{ m/m}\%$ -át cseréltük H^+ ionokra. A zeolit szerkezetét röntgen pordiffrakcióval vizsgáltuk.

A termikus vizsgálatokat Paulik-Paulik-Erdey típusú, MDM gyártmányú derivatográffal végeztük el.

Mérési paraméterek:

TG: 200

DTA: 1/5

DTG: 1/5

T: 1000°C

felfűtési sebesség: $10^\circ\text{C}/\text{min}$

A szemcseméret meghatározás MALVERN 2601 1c típusú lézeres berendezéssel történt. Vizes vagy nem vizes közegben kétféle cella alkalmazásával a szuszpendált részecskék szemcsemérete meghatározható. A berendezést a szemcsék összetapadásának megakadályozására ultrahang generátorral szerelték fel. A száraz pormintát vibrációs adagoló juttatta a porlasztóba, amely a fénysugár útjába szállította a

mérendő anyagot. A zeolit szemcseméretének meghatározása kis méretű cellában, 63 mm-es fókusztávolsággal történt.

A röntgen pordiffrakciós méréseket PW 1710 típusú PHILIPS gyártmányú készülékkel végeztük az alábbi paraméterek mellett:

Csőfeszültség:	50 kV
Csőáram:	40 mA
Sugárforrás:	$\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1,54059 \text{ \AA}$ és $\lambda(\text{CuK}\alpha_2) = 1,54433 \text{ \AA}$
Intenzitás arány:	$\text{CuK}\alpha_2 / \text{CuK}\alpha_1 = 0.5$
Goniométersebesség:	$2^\circ/\text{min}$
Monokromátor:	hajlított grafit egykristály
Divergencia rés:	1°
Fogadó rés:	1°

A felvételek beállítási paraméterei:

Mérési tartomány: $4 - 100^\circ 2\theta$

Felvételi technika:

- A. Lépcsőzetes (lépésköz: $0.02^\circ 2\theta$, lépésenkénti várakozási idő: 5s)
- B. Folyamatos (lépésköz: $0.035^\circ 2\theta$, lépésenkénti várakozási idő: 1s)

Mintatartóként speciális oldaltöltésű rázott mintatartót használtunk.

Az adatgyűjtés ill. a fázisok meghatározása a Philips PC APD, míg a diffraktogramok értékelése és a szerkezetek modellezése a GSAS [33] ill. LHPM Rietica [38] programok segítségével történt.

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek JSM-50A típusú berendezéssel készültek. Az elektrondiffrakciós vizsgálatokat TESLA BS540B típusú készülékkel végeztük.

3. Zeolit alapú királis kromatográfiás állófázis vizsgálata

3.1. Bevezetés

Az analitikai kémiában használatos királis oszloptölteteket, királis adszorbenseket többnyire úgy állítják elő, hogy homodiszperz, gömb alakú szilikagél szemcsék felületi hidroxil csoportjaihoz kémiai úton optikailag aktív vegyületet (SO) kötnek, amely az elválasztást végzi. Az amorf szilikagél felületén rendezetlenül elhelyezkedő reaktív szilanol csoportokhoz kötött másodlagos felület is rendezetlen lesz. A felületen megkötött optikailag aktív vegyületek ezért zavarhatják egymást az elválasztáshoz szükséges kölcsönhatás kialakulásában, így egy részük sztérikus okokból nem vesz részt az elválasztásban. Előnyösnek tűnik tehát egy rendezett szerkezetű, nagy szabad felülettel, és sok aktív centrummal rendelkező kristályos anyagot használni erre a célra. Ilyen tulajdonságokkal rendelkeznek a zeolitok.

A zeolit bázisú hordozó esetében nem a jól meghatározott geometriájú belső pórusokat, hanem a felületi, külső kristálylapok szabályos szerkezetét hasznosítjuk. A zeolit kristályszimmetriájából adódóan a kristályos felületen periodikusan váltakozó, különböző reakciókészségű funkciós csoportokhoz rögzíthető a királis elválasztó ágens. Az így kialakuló egységesebb struktúrájú királis felület révén szelektívebb elválasztó vegyület kialakulását várjuk. Ezt az előnyös tulajdonságát csupán akkor tarthatja meg a zeolit, ha a kémiai módosítás során nem veszti el kristályos szerkezetét, azaz az anyag belső rendezettsége megmarad. Mivel az anyagot kromatográfiás hordozóként alkalmazzák, az oszlopba való betöltéskor préselik, az ezzel járó megterhelést, nagy nyomást is ki kell bírnia.

3.2. Az enantiomerek elválasztása

A kémiai szintézis során azonos mennyiségben keletkező enantiomereknek az ún. racémből aktív formába való elválasztását rezolválásnak nevezzük.

Az elválasztás csak valamilyen másik optikailag aktív anyag közreműködésével oldható meg, mivel minden olyan behatással szemben, amely királis jellegű a két enantiomer eltérő módon fog viselkedni. Az elválasztás megvalósítható indirekt és direkt módszerrel egyaránt.

Indirekt módszer esetén akirális kromatográfiás oszlopot alkalmaznak. Az elválasztás ebben az esetben származékképzéssel vihető végbe úgy, hogy a királis vegyületeket egy optikailag tiszta reagenssel reagáltatva diasztereomer párokat, diasztereomer molekula asszociátumokat képeznek, és a kapott diasztereomerek már a nem királis állófázison is elválaszthatók.

Direkt módszer esetén nincs szükség származékképzésre, mivel állófázisként királis kromatográfiás hordozókat (CSP) használnak, melyek enantio specifikus kölcsönhatásra képesek az elválasztandó komponenssel (SP). A királis oszloptöltetek előállításánál során egy hordozó felületén rögzítik az optikailag aktív vegyületet. A hordozó többnyire amorf szilikagél. Az amorf szilikagél felületén rendezetlenül elhelyezkedő reaktív szilanol csoportokhoz kötött másodlagos felület is rendezetlen lesz. A felületen megkötött optikailag aktív vegyületek ezért zavarhatják egymást a rezolváláshoz szükséges kölcsönhatás kialakulásában, így lehetséges, hogy egy részük sztérikus okokból nem vesz részt az elválasztásban. Ezért előnyösnek tűnik egy rendezett szerkezetű kristályos anyagot használni erre a célra. Ezen kívül a kristályos anyag előnye, hogy annak szerkezete röntgendiffrakcióval vizsgálható. Ilyen kristályos anyagok lehetnek a zeolitok.

3.3. A zeolit kiválasztása

A kutatás során a zeolit kristály rendezett felületét használtuk fel az elválasztás szelektivitásának növelésére, és olyan pórusméretű zeolitot használtunk, melynél az elválasztandó szerves vegyületek nem hatoltak be a csatornába. Ez a kikötés az 2. táblázat adatai alapján a NaA zeolit esetében teljesült a leginkább, mivel a felület

módosításához használt anyagok molekulamérete, ill. az elválasztandó szerves anyagok (általában aminosavak és származékaik) mérete is nagyobb mint $4\text{\AA}$. Ahhoz, hogy a kísérlet során felhasznált NaA zeolit szerkezetének változását a királis adszorbens előállításakor követni tudjuk, szükséges a zeolit alapvető struktúrájának ismerete.

3.4. A zeolit szerkezetének módosítása

A zeolitok szerkezetének módosítására gyakran alkalmazott módszer a dealumináció, mely a vázépítő Al-ok egy részének eltávolítását jelenti. A Si/Al arány növelésével nő a szerkezet stabilitása. Kísérleti adatok mutatják, hogy ha a Si/Al arány 100 fölé nő, a zeolit erőteljes hidrophil tulajdonsága hidrofóbbá alakulhat, így már vízből szerves vegyületeket is képes megkötni [34], ezáltal a kromatográfiás hordozók széles skáláját (fordított ill. normál fázisú) lehet létrehozni.

A zeolit átalakítása királis adszorbenssé több egymást követő lépésen keresztül történhet. Ezek közül talán a legfontosabb az ioncsere..

Az ioncsere módját adja arra, hogy a királis vegyület (SO) számára rendelkezésre álló kapcsolódási lehetőségek számát módosítsuk ill. növeljük. Ezzel gyorsabb, hatékonyabb elválasztás valósítható meg, kisebb oszlop méret, kevesebb az eluens igény, azonos mintamennyiség mellett. A kémiai kötés biztosításához a fémkationok (Na^+) helyébe OH-csoportokat célszerű beépíteni. Ez a kationok lecserélésével történhet, azaz kémiai eljárásokkal és hőkezeléssel, pl. savakkal (HCl , HNO_3), bázisokkal (NaOH), sókkal (CrCl_3 , SiCl_4 , NH_4 -sók) vagy gázokkal (F_2) való reagáltatással [35]. Ezek közül az NH_4^+ ioncsere az általánosan alkalmazott eljárás [34]. Az ioncsere valamilyen ammónium-sóval történhet, pl. NH_4 -acetáttal több napig való reagáltatással [36], vagy ammónium-kloriddal való fél órás refluxáltatással [35]. A Na-ionok 75-90%-a lecserélhető, anélkül, hogy az alapvető zeolit struktúra összeomlana [35]. Az NH_3 eltávolítása a szerkezetből hőkezeléssel oldható meg.

3.4.1. A zeolit ioncseréje

A cél a NaA zeolit 20 %-os Na^+ tartalmának 40 %-át NH_4^+ ionra cserélni. A NaA zeolitot 30 percig 1 mol/l-es NH_4Cl -oldatban refluxáltattuk. Dekantálás után a műveletet friss NH_4Cl -oldattal többször megismételtük. A NH_4Cl felesleg eltávolítása többszörös desztillált vizes mosással történt. A Cl^- ionok kimosásának hatékonyságát Ag^+ ionok hozzáadásával ellenőriztük.

Az ioncserélt anyagból az adszorbeálódott vizet előbb szobahőmérsékleten, majd 105°C -on szárítószekrényben súlyállandóságig történő szárítással távolítottuk el.

3.4.2. A zeolit hőkezelése

A cél a zeolit NH_4^+ tartalmának eltávolítása, H-formájú zeolit előállítása. Az ioncserélt zeolitot kvarccsőbe helyeztük, úgy hogy vékony rétegben, lehetőleg azonos vastagságban borítsa a cső falát, a jobb, egyenletesebb hőátadás érdekében.

A kvarccsövet egy fűthető csőkemencébe helyeztük amelyben a mintát a következő program szerint hevítettük:

felmelegítés 200°C -ra $10^\circ\text{C}/\text{min}$ -es sebességgel,

hőntartás 1 órán keresztül,

felmelegítés 450°C -ra $10^\circ\text{C}/\text{min}$ -es sebességgel,

hőntartás 1 órán keresztül.

A fűtést folyamatos levegőátszívás mellett végeztük, amit vízszugár szivattyú biztosított. A felszabaduló ammóniát 0.01 mólos kénsav oldatban nyeltük el. Az oldatot lúggal titráltuk az ioncsere mértékének ellenőrzésére. Az eljárás H-formájú zeolitot eredményezett.

3.4.3. A H-formájú zeolit további módosítása

Az ioncsere és hőkezelés során kialakított H-formájú zeolit felületi OH-csoportjaihoz a szakirodalomban leírt módon [36], kémiai úton, közvetett módszerrel kapcsolható a királis vegyület. A reagáltatás során első lépésben az OH-csoportokat Cl-csoportokra kell lecserélni, majd ezeket etilén-diamin csoportokkal (spacer) helyettesíteni, melyek a zeolit savas centrumaihoz kapcsolódva bázikus kapcsolódási pontokat alakítanak ki a királis reagens számára.

A hőkezelt zeolitot, inert N₂ áramban 100 g SOCl₂-al való egy órás refluxáltatás után, 3 x 100 ml kloroformmal mostuk, majd lombikban gyűjtöttük össze 10-10 g-os részmintaként. Az elegyet megfelelően (több lépésben) szárított N₂ gáz segítségével tartottuk szárazon, ill. klórkálciumos csővel zártuk le a lombik száját. A 100 g zeolitot tartalmazó elegyet 1 órán keresztül a visszacsepegő hűtővel és klórkálciumos csővel ellátott lombikban refluxáltattuk. Ezután az elegyet megszűrtük, majd háromszor 50 ml kloroformmal és kétszer 50 ml vízmentes etil-alkohollal átmostuk.

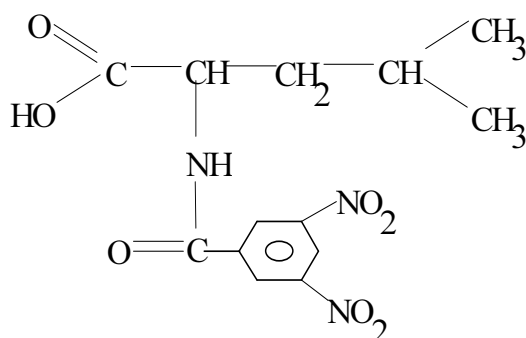
A tisztított és vízmentesített elegyhez 100 g etilén-diamint (spacer), 20 g piridint és 100 ml vízmentes etil-alkoholt adtunk. Az elegyet 1 órán át tartó refluxáltatást követően leszűrtük és háromszor 50 ml vízmentes etil-alkohollal mostuk.

3.5. Királis kromatográfiás hordozó előállítása

A bázikus karakterű spaceren keresztül, diciklohexil-karbodiimid (DCC) vízelvonószer jelenlétében a megfelelően előkészített zeolit felületére kémiai kötéssel kapcsolható a savas karakterű királis reagens.

3.5.1. Királis reagens előállítása

Királis reagensként az L-aminosavak közül az L-leucint alkalmaztuk. A molekula enantioszelektivitásának növelése érdekében Chem és Benriton alapján [37] az L-leucin dinitro-benzoilezett (DNB) származékát állítottuk elő, melynek képlete:



360 ml vízben feloldottunk 120 mmol = 16 g L-leucint és 120 mmol = 4,8 g NaOH-ot. Az így előkészített elegyet erős kevertetés mellett jég-só keverék vízfürdőben 0°C-ra hűtöttük. Mikor az oldat lehűlt, kb. 30 perc alatt kis adagokban, váltakozva belecsepegtettünk 132 mmol = 28,8 g előzőleg tetrahidrofuránban feloldott dinitrobenzoil-kloridot (DNB-COCl) és 132 mmol = 132 ml 1N-os NaOH-oldatot. Az adagolás befejezése után a hűtőfolyadékot eltávolítottam, és kb. 30 percig tovább folytattuk a kevertetést. Ezután az elegyet ismét 0°C-ra hűtöttük, majd az oldat pH-ját 6N-os HCl-oldattal 2-re állítottuk be. Az elváló olajos anyagot etilacetáttal többször extraháltuk. Az extraktumot 1N-os HCl-oldattal mostuk, majd MgSO₄-on szárítottuk egy éjszakán át. Az oldószert rotadeszten eltávolítottuk. A maradékot 60ml CCl₄-dal felforraltuk, 23°C-ra lehűtöttük, és a kiváló, benzoilezett kristályokat leszűrtük. A kristályok CCl₄ alatt tárolhatók.

3.5.2. A királis reagens rögzítése

A 100g 4.1. potban leírtak szerint előkészített zeolithoz hozzáadtuk a fentieknek megfelelően előállított L-leucin származékot, ezen kívül 50 g diciklohexilkarbodiimidet (DCC-t) és 150 ml vízmentes etil-alkoholt. Az elegyet 1 órán keresztül refluxáltattuk klórkalciumos cső alkalmazásával. Ezután leszűrtük és a reagens felesleget alapos mosással eltávolítottuk. A mosás során törekedtünk az el nem reagált anyagok eltávolítására, ezért a következő vegyszerekkel mostuk poláris elegytől az apoláris felé haladva, majd vissza polárisig: etil-alkohol, etilacetát, kloroform, hexán, kloroform, etilacetát, etil-alkohol, metil-alkohol:víz=60:40. A kapott végtermék MeOH:H₂O=60:40 elegyben tárolható.

3.6. Mintaelemzések

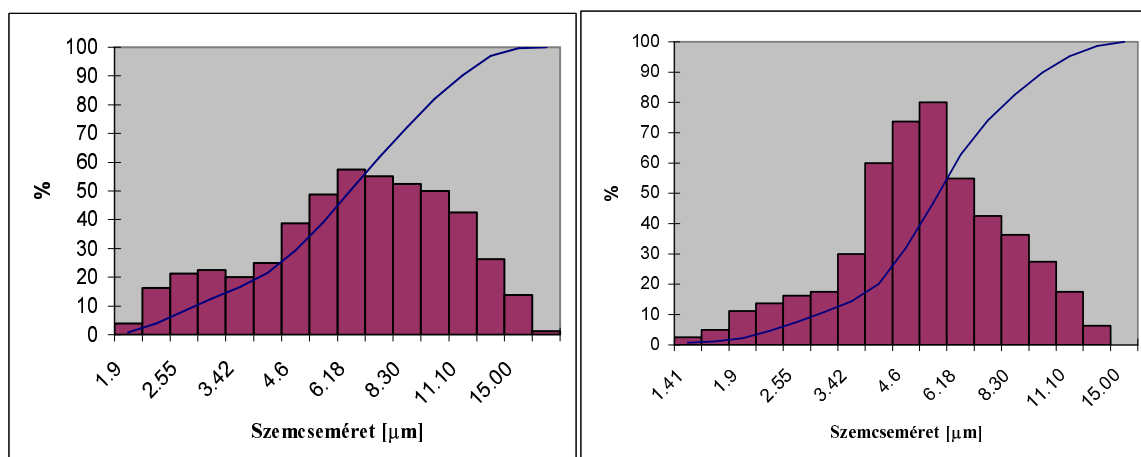
A királis kromatográfiás állófázis előállítása során, a folyamat egyes lépéseinek eredményeként kapott mintákat – beleértve a kiindulási anyagként használt NaA zeolitot - különböző szempontok szerint vizsgáltuk. Az alapanyag és a hőkezelésen átesett zeolit szemcsejellemzőinek meghatározásán túl, a részlépésekhez tartozó mintákat röntgen pordiffrakcióval elemeztük. Ez utóbbi mérések a hordozó fázis – fizikai és kémiai kölcsönhatásokra bekövetkező - kristálytani szempontból lényeges változásainak kimutatását célozták. A következő módosított zeolit mintákat vizsgáltuk röntgendiffrakcióval:

1. hidratált NaA zeolit
2. hőkezelt H forma A zeolit
3. Cl forma A zeolit (klórozás után)
4. NH₂ forma A zeolit (aminálás után)
5. DNB-L-leucin-A zeolit (királis ágens rögzítése után)

3.6.1. Szemcsejellemzők vizsgálata

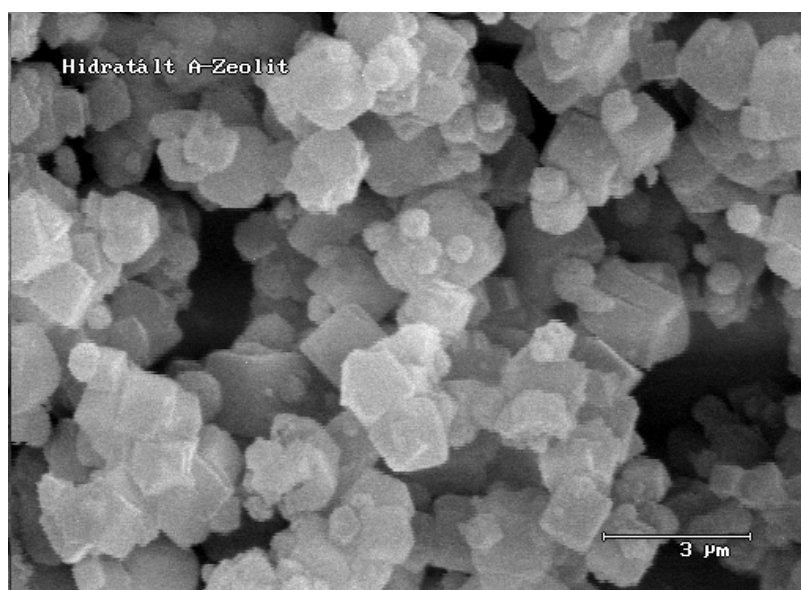
A kísérletben alkalmazott hőkezelés mind a zeolit makroszkópikus tulajdonságait, mind kristályos szerkezetének rendezettségét befolyásolhatja. Ennek eldöntésére elvégeztük az eredeti, hidratált Na formájú zeolit és a hőkezelésen átesett H formájú zeolit szemcsejellemzőinek vizsgálatát. A makro-szerkezetbeli változásokra a szemcsék átlagos méretének (a szemcsék méreteloszlásának) meghatározása segítségével lehet következtetni.

A differenciális és integrális szemcseméret eloszlások eredményeit táblázatban és grafikonos formában a 7. *a* és *b* ábrákon összefoglaltuk. A diagramokról leolvasható, hogy a zeolit szemcsék átmérője a hidratált Na A zeolit esetében az 1,2-15 µm-es, míg a H forma zeolitnál a 1,2-12,9 µm-es tartományba esik. A kezeletlen minta szemcséinek 50 %-a 6,13 µm-nél, 90 %-a 11,04 µm-nél, míg a módosított anyag szemcséinek 50 %-a 5,48 µm-nél, 90 %-a 9,67 µm-nél kisebb.

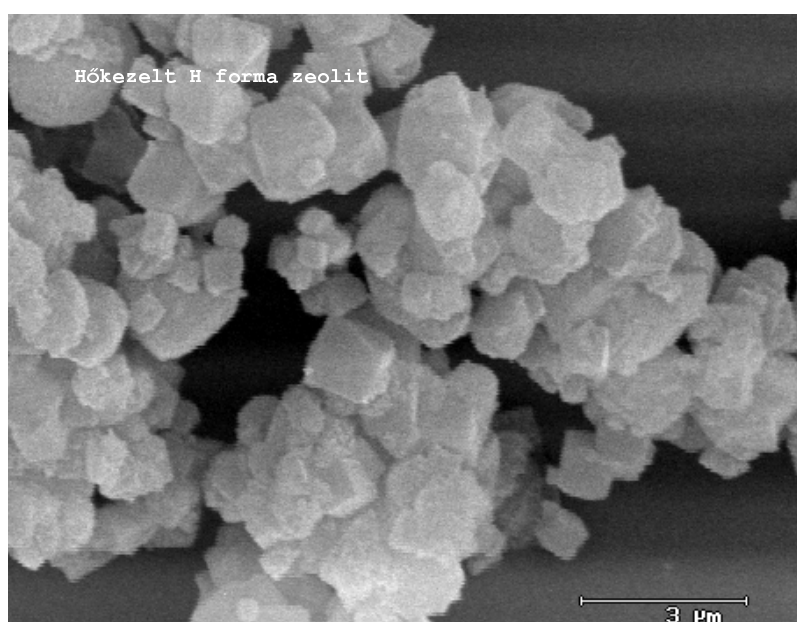
*a,**b,*

7. ábra *a*, A hidratált NaA zeolit szemcseméret eloszlás és sűrűségfüggvénye. *b*, A hőkezelt, H forma A zeolit szemcseméret eloszlás és sűrűség függvénye.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a két halmaz szemcseméret eloszlása statisztikai szempontból nem különbözik egymástól. A mintákról pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételek (8. és 9. ábrák) is ezt a tényt erősítették meg. Ugyanakkor az egyes tartományok kis mértékű eltolódása arra utalt, hogy a hőkezelés során a zeolit szemcsék egy része felaprózódott, ezáltal az esetünkben fontos aktív felület is megnövekedett.



8. ábra A hidratált Na A zeolit SEM fotója.



9. ábra A hőkezelt, H forma zeolit SEM fotója.

3.6.2. A hidratált zeolit röntgendiffrakciós elemzése

A királis kromatográfiás állófázis kísérleti előállításához a 2. fejezetben már ismertetett NaA zeolitot (Ajka) használtuk fel. A zeolit állófázissá való alakítása során bekövetkező szerkezeti változásait, ill. a minta egyéb kristályos anyag tartalmát röntgen pordiffrakciós módszerrel ellenőriztük.

Első lépésként, a Gramlich és Meier [16] által egykristály diffrakciós módszerrel meghatározott szerkezeti adatokat felhasználva, elvégeztük a modell anyagként használt eredeti hidratált NaA zeolit Rietveld elemzését. A szerkezeti modell adatait a 5. táblázat tartalmazza.

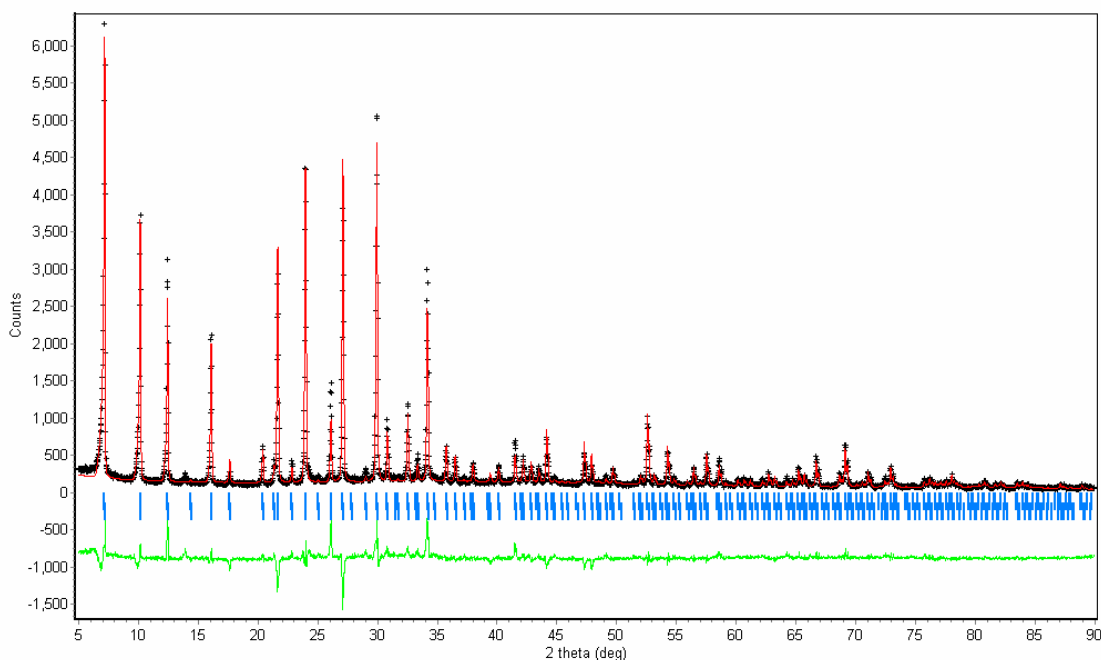
Atom	pozíció	betöltöttség	x	y	z	B _{iso} [Å ²]
Na	64g	1	0,1064	0,1064	0,1064	7.74
Si	96i	1	0	0,0929	0,1844	1.16
Al	96i	1	0	0,1864	0,0902	1.0)
O1	96i	1	0	0,1116	0,2473	2.55
O2	96i	1	0	0,1463	0,1476	2.08
O3	192j	1	0,0538	0,0538	0,1704	2.45
I	192j	0,115	0,0200	0,0300	0,0640	25
I'	192j	0,115	0,0300	0,0200	0,0640	25
II	64g	0,910	0,1598	0,1598	0,1598	18.16
III	192j	0,325	0,1155	0,1670	0,2620	33.43
III'	192j	0,325	0,1670	0,1155	0,2620	33.43
IV	192j	0,220	0,0410	0,2100	0,2350	34.74
IV'	192j	0,220	0,2100	0,0410	0,2350	34.74
V	8a	1,880	1/4	1/4	1/4	61.59

5. táblázat A hidratált Na A zeolit szerkezeti modell adatai [16]

A kísérleti adatok minősége alapvetően meghatározza a további elemzések sikerét. Mivel a NaA zeolitnak a kis szögterületben vannak a legerősebb intenzitású reflexiói, a jelentős mértékű csúcskiszéledés kiküszöbölésére 0.2° divergencia rést választottunk. A szűkebb rés alkalmazása jelentős mértékben javítja a felbontást, ugyanakkor nagymértékű intenzitás veszteséget okoz. A nagyobb szögek esetében

elveszhet a hasznos információ, mely a szerkezeti paraméterek stabil modellezéséhez, főként a pontos hőmozgás tényezők és betöltöttségek megállapításához szükségesek. Az intenzitás veszteség csökkentése érdekében a mintáról két, azonos körülmények között készített felvétel intenzitás adatait összegeztem. Sajnos a gondos előkészítés ellenére sem volt problémamentes az első, és egyben 100%-os intenzitású csúcs modellezése.

A Rietveld finomítást az LHPM-Rietica program [38] segítségével végeztem. A háttér modellezésére a hatparaméteres, elcsúsztatott Chebisev I. függvényt használtam. A csúcsalak leírására a Pseudo Voight (FCJ) függvény bizonyult a legalkalmasabbnak.



10. ábra A NaA zeolit kísérleti (fekete „+” jel), számított (folytonos piros vonal) és különbség (zöld folytonos vonal) diffraktogramja.

A Na A zeolit modelljének finomítása a 6. táblázatban látható szerkezeti adatokat eredményezte. Az elemi cella paraméterei a következők: $a=b=c=24.5888(2)\text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. A modell alapján számított sűrűség $2.009\text{ [Mg/m}^3\text{]}$. Benzolban mért sűrűsége $2.2050\text{ [Mg/m}^3\text{]}$, amíg vízben mérve $1.6891\text{ [Mg/m}^3\text{]}$ -nek adódott. A különbségeket nagy valószínűséggel a folyadékok eltérő nedvesítési tulajdonsága okozta. A számított sűrűség magában foglalja a modell hibáját is.

A számított és megfigyelt diffraktogramok a 10. ábrán láthatók. Az egyezés statisztikai jellemzői a következők:

$$R_{wp} = \left[\sum_i w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 / \sum_i w_i Y_{io}^2 \right]^{1/2} = 0.1443$$

$$R_{exp} = \left[N - P / \sum w_i Y_{io}^2 \right]^{1/2} = 0.0649$$

$$\chi^2 = \left[\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 / N - P \right]^{1/2} = 4.941$$

$$GoF = R_{wp}/R_{exp} = 2.22$$

(N = megfigyelt adatok száma, P = finomított paraméterek száma.)

Atom	pozíció	betöltöttség	x	y	z	B _{iso} [Å ²]
Na	64g	1	0,1064	0,1064	0,1064	8.57(25)
Si	96i	1	0	0,0929	0,1844	0.0(1)
Al	96i	1	0	0,1864	0,0902	2.1(1)
O1	96i	1	0	0,1116	0,2473	6.08(27)
O2	96i	1	0	0,1463	0,1476	2.05(19)
O3	192j	1	0,0538	0,0538	0,1704	3.28(14)
I	192j	0,111(1)	0,0200	0,0300	0,0640	16(1)
I'	192j	0,111(1)	0,0300	0,0200	0,0640	16(1)
II	64g	0,8715(1)	0,1598	0,1598	0,1598	26.6(8)
III	192j	0,3231(9)	0,1155	0,1670	0,2620	23.5(6)
III'	192j	0,3231(9)	0,1670	0,1155	0,2620	23.5(6)
IV	192j	0,206(4)	0,0410	0,2100	0,2350	28.68(94)
IV'	192j	0,206(4)	0,2100	0,0410	0,2350	28.68(94)
V	8a	2.04	1/4	1/4	1/4	45(1)

6. táblázat A finomított szerkezeti modell adatai.

A Rietveld analízis eredményeként elmondható, hogy az általunk vizsgált minta jól kristályosodott NaA zeolitot tartalmazott. A zeolitról készült röntgen pordiffraktogramot a szakirodalom által közölt szerkezeti modell alapján kielégítő mértékben reprodukálni (számítani) lehetett. A finomítás a modellben szereplő atomkoordinátákat nem érintette. Az irodalomban közölt értékektől csak az atomi hőmozgás tényezők és a pozíciók betöltöttsége tér el, nem jelentős mértékben. A finomítás eredményeképpen a következő kémia összetétel adódott:

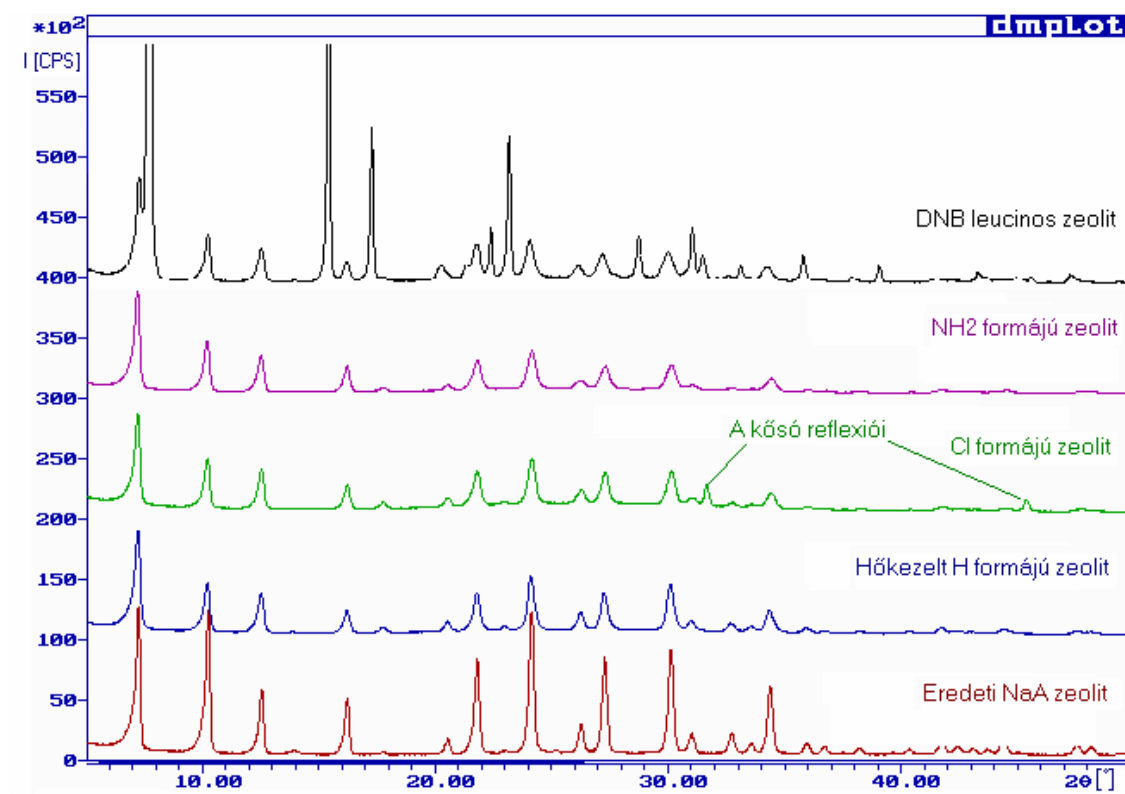


Ezen képletet tekintve megállapítottuk, hogy az általunk elemzett minta és az irodalomban talált adatok alapját képező NaA zeolit statisztikailag nem különbözik egymástól.

3.6.3. A végtermék elemzése

A királis állófázis előállítása során a hordozóként használt zeolitot számos fizikai és kémiai hatás érte. A zeolit szerkezet rendezettségének mértékére, a vázszerkezet esetleges módosulására, ill. az egyfázisú rendszerből kiindulva, újabb kristályos összetevők megjelenésére a röntgen pordiagramok megváltozásából következtettem. A minta előállítása során, az egyes lépésekben készített diffraktogramok egymásra helyezésével megfigyeltem az eredeti zeolit reflexióinak d érték és intenzitásbeli változásait. A hőkezelt H forma zeolit, a Cl-forma zeolit, az NH_2 forma és a kész királis állófázis pordiffraktogramját a 11. ábra mutatja. Látható, hogy az első három preparációs lépés nem okozott alapvető szerkezeti változást a zeolitban. Megállapítható azonban, hogy az aktív centrumokhoz kémiaiilag kötött klór ill. etilén-diamin csoportok nem változtatják meg a zeolit reflexiók helyzetét. Az intenzitások kis mértékben lecsökkentek, az amorf anyagtartalom kis mértékben megnőtt, amit a hőkezelés által előidézett felaprózódásnak tudhatunk be.

A Cl-t tartalmazó minta esetében megjelent a felvételen a NaCl két jellegzetes vonala $d=2,82 \text{ \AA}$ ill. $d=1,99 \text{ \AA}$ értéknél. Ebben a mintában a NaCl önálló fázisként jelentkezik. A Cl-csoportok etilén-diaminokra való lecserélésével a kősó reflexiói teljesen eltűnnek, ami azt mutatja, hogy a kezelés során sikerült kimosni a mintából. Mivel a pordiffrakciós felvételek alapján a klór ill. etilén-diamin csoportoknak a zeolithoz való kémiai kötésével nem történt szerkezetváltozás, ezért ezekkel a mintákkal nem végeztem további szerkezet vizsgálatokat.

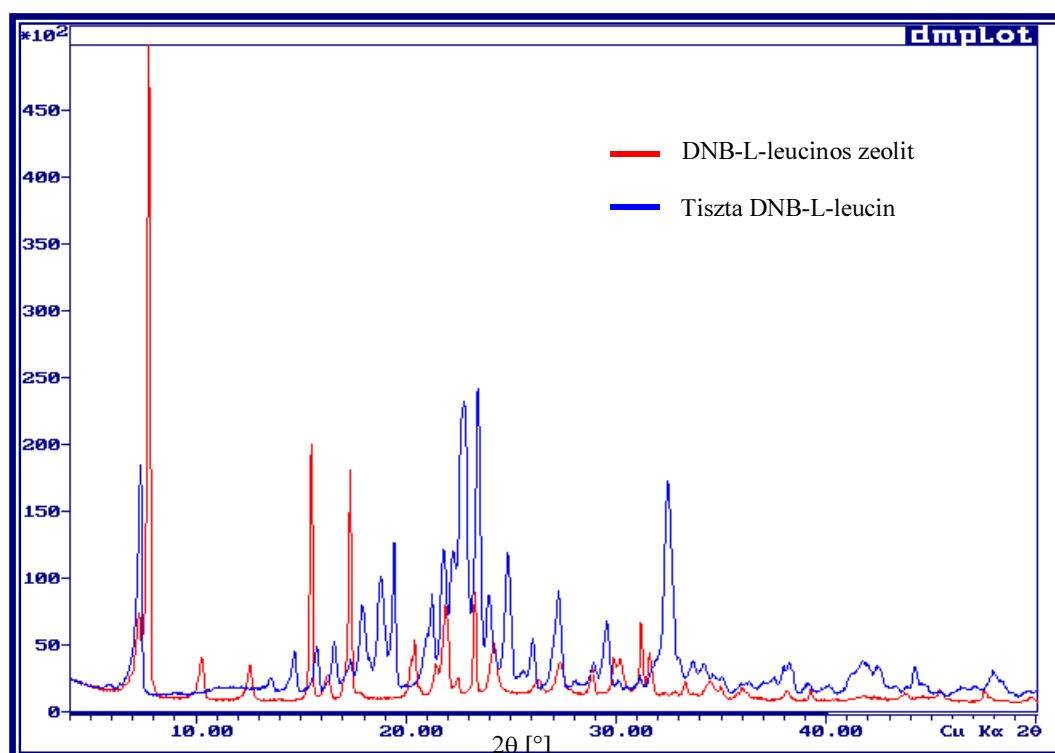


11. ábra Az állófázis előállítási folyamat egyes lépéseinek eredményeként kapott minták pordiagramjai.

A fenti ábrán látható, hogy az aminosav (DNB-L-leucin) hozzáadása után megváltozott a diffraktogram. A NaA zeolitra jellemző minden csúcs megmaradt, de nagyon erős intenzitású új reflexiók jelentkeztek, melyek egy második fázis megjelenésére utaltak.

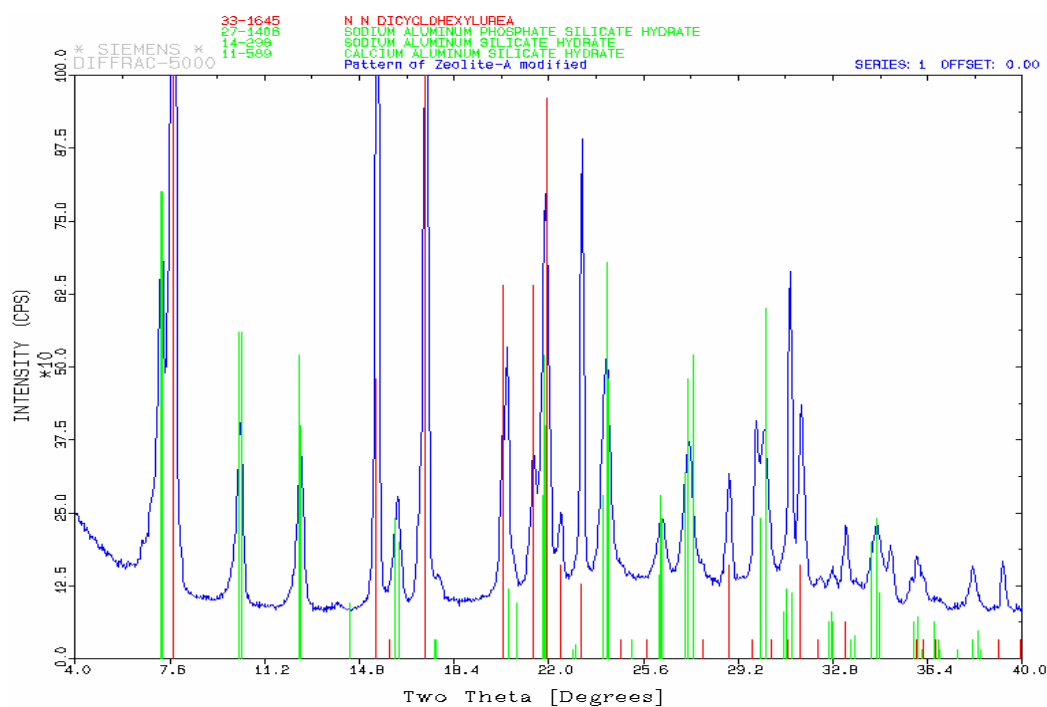
Mivel a kísérlethez felhasznált tiszta egyfázisú DNB-L-leucin nem található meg a rendelkezésre álló szerves kristályokról rendelkezésre álló adatbázisban, ezért röntgendiffrakciós felvételt készítettem róla.

A kapott felvételt a módosított királis adszorbensről készített röntgendiffrakciós felvétellel összehasonlítva (12. ábra) megállapítható, hogy a zeolitos mintában található ismeretlen reflexiók nem a DNB-L-leucintól származnak, hanem valamely más, nagy valószínűséggel szintén a reakció során felhasznált, másik vegyület kristályos formában megmaradt részétől erednek.



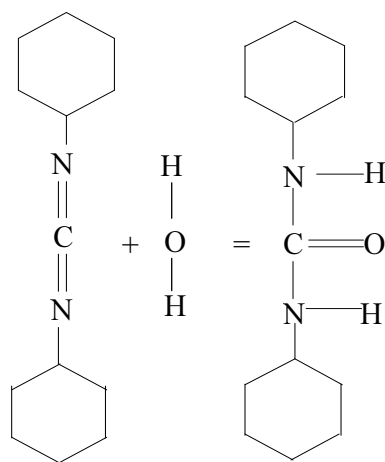
12. ábra A DNB-L leucinos zeolit és a tiszta, egyfázisú DNB-L-leucin pordiagramja.

Az új reflexiók azonosítását a JCPDS/ICDD szerves adatbázis segítségével végeztük el. Az azonosítás a zeolit mellett második fázisként a N,N'-diciklohexilkarbamid jelenlétét mutatta ki az anyagban (13. ábra). Az N,N'-diciklohexilkarbamid eltávolítását a zeolit még erőteljesebb mosásával végeztük. A mintáról ismét röntgendiffrakciós felvételt készítettünk, melyet összehasonlítottuk az eredeti, kevésbé mosott mintáról készült diffraktogrammal. A tisztítás eredményeként az intenzitások lecsökkentek ugyan, de a legerősebb vonalak nem tűntek el teljes mértékben, tehát az anyagot nem sikerült maradéktalanul kimosni.

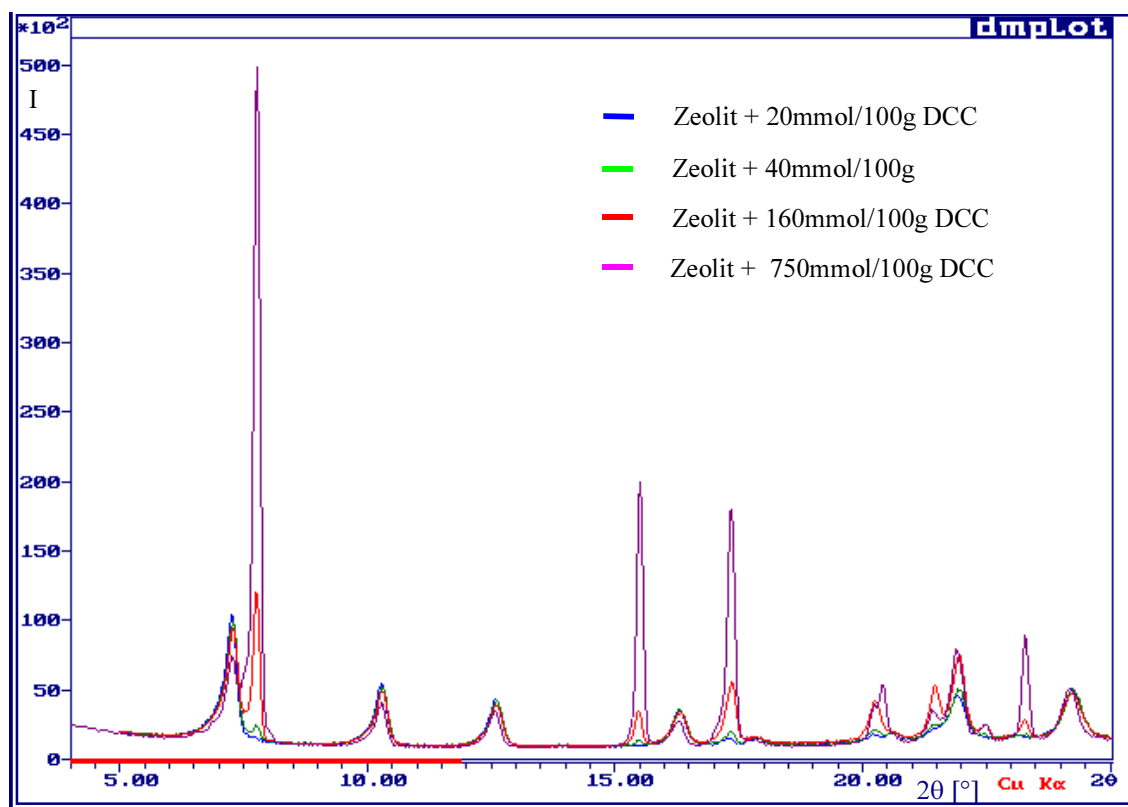


13. ábra Az N,N'-diciklohexilkarbamid röntgendiffrakciós vonalainak azonosítása.

Az N,N'-diciklohexilkarbamid keletkezésével és szerepével kapcsolatban ismét áttekintettük a minta előállításának egyes lépéseit, különös tekintettel az aminosavas kezelésre. Ennek a eredményeként arra a következtetésre jutottunk, hogy új fázisként a DNB-L-leucin és az etilén-diamin reakciójakor felszabaduló víz megkötésére használt DCC-ből víz felvételével keletkezhethet, a következő egyenletnek megfelelően:

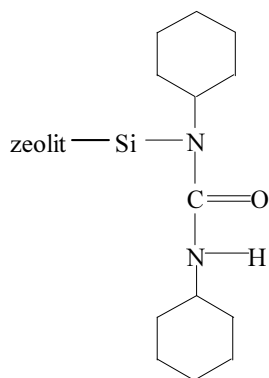


Az előbbi elképzelést azzal igazoltuk, hogy hőkezelt H forma zeolithoz egyre növekvő mennyiségben DCC-t adagoltunk, majd röntgen diffrakciós felvételt készítettünk róla. A 14. ábrán látható, ahogy a zeolit pordiagramja átalakul kétfázisú zeolit + N,N'-diciklohexilkarbamid rendszerré.



14. ábra A zeolit + DCC kétfázisú rendszer kialakulása.

A fentieknek értelmében a bázikus N,N'-diciklohexilkarbodiimidnek a zeolit savas karakterű pozícióihoz való kötődése is valószínű:



Mivel a termékből többszöri intenzív mosással sem sikerült az N,N'-diciklohexilkarbamidot eltávolítani, feltételezhető, hogy a hozzáadott DCC a zeolit szabadon maradt aktív helyeihez kötődve szorosabb kapcsolatot alakít ki. Tapasztalataink szerint a felületen létrehozott monomolekuláris réteg önmagában nem mutat kristályos tulajdonságokat. Ebben az esetben azonban önálló kristályos fázist kell kialakítania, mert diffrakciós képe csak így jelentkezhett.

3.7. Összefoglalás

A királis folyadékkromatográfiás állófázis előállításához a NaA zeolit módosítása során megállapítottam, hogy a zeolit alapvető kristályos tulajdonságát megtartva minimális szerkezeti változást szenvedett. A felületéhez kötött monomolekuláris DNB-L-leucin réteg nem mutat kristályos tulajdonságokat, ezért a röntgendiffraktogramon sem észlelhető. Az ioncsere és a hőkezelés eredményeként kapott anyag röntgendiffrakciós felvételének azonosítása a várt eredményt adta, azaz egy nátriumban szegényebb, kisebb krisztallit mérettel rendelkező zeolit kialakulására utalt. A hőkezelés a makroszerkezet bizonyos fokú degradációját eredményezte, mely a külső felület, ezáltal az aktív helyek számának megnövekedésével járt.

Az átlagos szemcseméret lecsökkenése szintén a hőkezelés hatására bekövetkezett degradációt, ezáltal az adszorpciós felület növekedését bizonyítja. A zeolit módosítás hatására bekövetkező szerkezet változást a derivatogramokon látható 700°C körüli szerkezet átalakulás különbségből is észlelhető, mivel a kezelt és a módosított zeolit más-más anyaggá alakult át. A klór és az etilén-diamin csoportoknak a zeolit felületéhez való kapcsolása nem járt szerkezet változással, további kristályos fázis nem jelent meg. (A klórozás során kialakult második fázist (NaCl) a Cl lecserélése során intenzív mosással sikerült eltávolítani.) Ez arra enged következtetni, hogy a kísérlet során felhasznált vegyületek az ioncsere és a hőkezelés hatására létrejött aktív OH-csoportokhoz kötődtek. Ez alapján az etilén-diaminhoz kovalens kötással kapcsolt DNB-L-leucin is az OH-csoportok szabályos felületi elrendeződésének megfelelően helyezkedik el. Mivel a nagy méretű szerves molekula nem tudott behatolni a zeolit szerkezet belsejébe, a zeolit alapvető felépítését nem befolyásolta. Ezt a feltételezést a röntgendiffrakciós felvétel is alátámasztja, mivel az DNB-L-leucin nem jelent meg új kristályos fázisként, ill. a zeolit vonalai is megmaradtak. A minta erőteljes mosásával sem tűnethető el a második fázisként jelenlévő N,N'-diciklohexilkarbamid. Ez a vegyület a DNB-L-leucin és az etilén-diamin reakciójakor felszabaduló víz megkötésére használt DCC-ből keletkezhett. A bázikus N,N'-diciklohexilkarbodiimid zeolithoz való kötődése is valószínű, ami nem csökkenthette a kromatográfiás hordozó elválasztó képességét, mivel a szintén bázikus karakterű etilén-diamin csoportokhoz nem, hanem a zeolitban szabadon maradt savas OH-csoportokhoz kapcsolódhatott.

A mérési és számítási eredmények alapján arra következtethetünk, hogy a kémiai módosítások nem változtatták meg a zeolit alapvető struktúráját, így megmaradt a királis állófázis szabályos kristályos szerkezete. A bekövetkezett amorfizáció nem volt nagy mértékű, viszont a cellák ill. a szemcsék felaprózódása előnyösen a királis reagens rendelkezésére álló aktív felület megnövekedését eredményezte. Az előállított királis adszorbenst kromatográfiás oszlopba töltötték, és királis aminosavak elválasztása kapcsán már sikeresen kipróbálták. Az előkísérletek az eredeti feltételezést látszanak igazolni, miszerint egy rendezett szerkezetű kromatográfiás állófázisnak nagyobb az enantioszelektivitása, azaz alkalmazásával hatékonyabb elválasztás valósítható meg, mint amorf szilikagél alapú állófázisokon.

4. Mikrohullámmal kezelt NaA zeolit vizsgálata

4.1. Előzmények

Kristályos anyagok hőkezelése során lényeges szerkezeti változások mehetnek végbe, beleértve a fázisátalakulásokat és az amorffá válást. A kezelés célja gyakran a szerkezet irányított átalakítása valamely kitüntetett tulajdonságokkal rendelkező vegyületté, vagy teljesen új fázissá. Hagyományos hőkezelés során előfordulhat, hogy az előállítani kívánt szerkezetű anyag valamilyen instabil közti terméként jelenik meg, ezért szükségessé válhat más energiaközlési eljárások, mint pl. a mikrohullámú besugárzás alkalmazása. A szerkezeti átalakulások röntgendiffrakciós módszerrel lépésről lépésre nyomon követhetők.

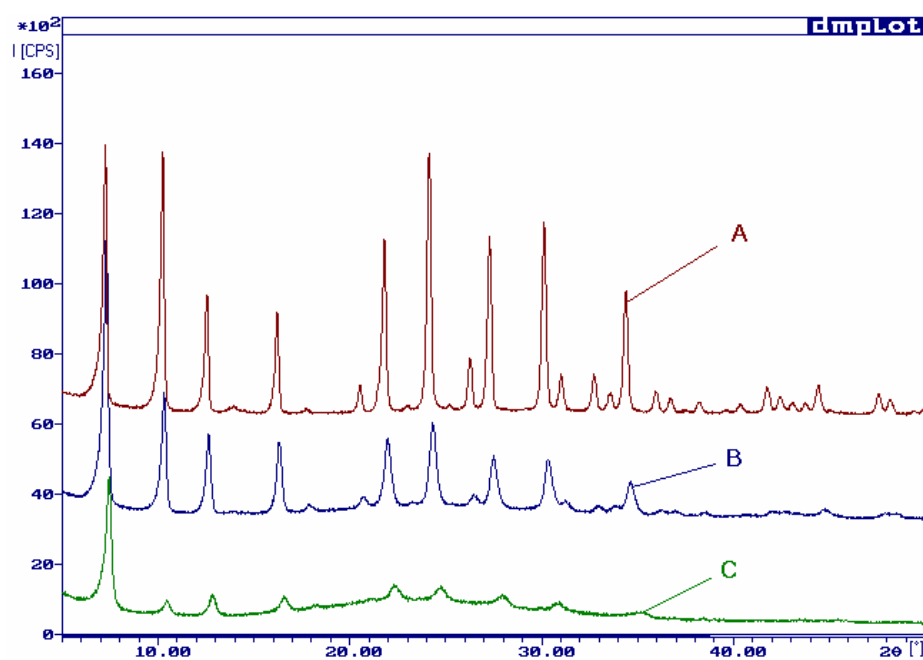
A mikrohullámmal való kezelés a kémia tudomány számos területén használatos, a mikrohullámú technikák pedig ipari alkalmazásokban jelennek meg. A mikrohullámú kezelést egyaránt használják fizikai és kémiai folyamatokban, úgymint szilárd anyagok (pl. zeolitok) víztelenítése és regenerálása [39], ill. hőérzékeny anyagok mikrohullámmal történő szárítása [40, 41, 42]. Majetich [43] szerves anyagok szintéziséhez, míg Arafat és társai [44] Y zeolit és ZSM 5 zeolit előállításához használták fel a mikrohullámú kezelést.

Az elnyelt elektromágneses energia eredményeként az anyag hőmérséklete megemelkedik. Az energia átalakítása különböző mechanizmusok révén mehet végbe; a leggyakoribbak közülük az ionos vezetés és a dipólus forgás [45]. Zeolitokban az energia abszorpciója összetett folyamat. Whittington szerint jelentősen befolyásolhatja a fémionok jelenléte, elsősorban a nátriumé. Mind a Na^+ , K^+ vagy akár más ionok által keltett ionos vezetés, mind a víz molekulák dipólus forgása nagy valószínűséggel kialakulhat, de a teljes folyamat és a kristályos szerkezetben lejátszódó változások mindmáig nem tisztázottak. Ismert szerkezete, jó ioncserélő és adszorpciós tulajdonságai miatt az A-zeolit gyakran használt modell anyag új technikák bevezetési és értékelési kísérleteiben.

4.2. A zeolit hagyományos hőkezelése

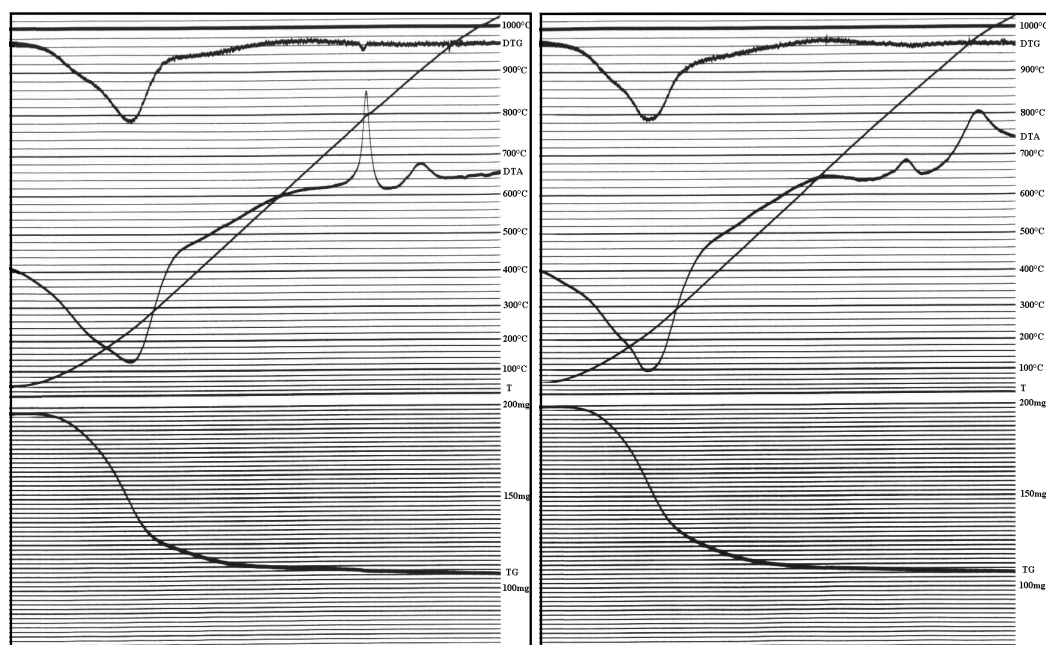
A zeolit hagyományos hőkezelése során, a csökkenő Na^+ tartalommal növekvő szerkezeti rendezetlenséget figyelhattunk meg. A jól kristályosodott és a rendezetlen rész aránya összhangban van az eltávolított Na^+ mennyiségével. A minta, amelynek Na^+ tartalmát 40 %-ot meghaladó mértékben cseréltük H^+ ionokra, nagyrészt amorf fázissá alakult. Ez látható a 15. ábrán az „A” jelű görbe jelentősen lecsökkent csúcs intenzitásaiból. Mivel a minták között az egyedüli különbség az ioncsere mértékében volt, a csökkenő Na tartalommal fokozódó szerkezet leépülés a Na^+ -ok vázstabilizáló szerepét látszik alátámasztani.

A 40 %-ban ioncserélt zeolitot 1000 °C-ra hevítve, 820 °C-on egy tömegváltozással nem járó exoterm ill. 980 °C-on egy erősebb exoterm szerkezetváltozásra utaló folyamat figyelhető meg a mintáról készített DTA felvételen (6/b. ábra). Az eredeti Na zeolit DTA görbéjén (16/a. ábra) 750-800°C-on látszik egy tömegváltozással nem járó, erősen exoterm ill. 900°C-on egy kevésbé exoterm folyamat. A DTA elemzés után a mintákat röntgendiffrakciós módszerrel vizsgálva megállapítottuk, hogy míg az előkezelt zeolit két jól azonosítható kristályos ill. egy amorf fázissá ($\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ általános képletű mullit és $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, korund) módosult, addig az eredeti minta kristályos nefelinné $((\text{Na,K})\text{AlSiO}_4)$ ill. egy amorf fázissá alakult.



15. ábra. 450 °C-on hőkezelt zeolit minták röntgen pordiffrakciós felvételei; Na^+ tartalmuk egy részét ioncserével eltávolítottuk. A, B, és C sorrendben a zeolit <40 m/m%, ~40 m/m%, >40 m/m%-os ioncserélt változatai.

1.



a,

b,

16. ábra a, Az eredeti hidratált zeolit termo-analitikai görbéi. b, A hőkezelt zeolit T, TG, DTA és DTG görbéi.

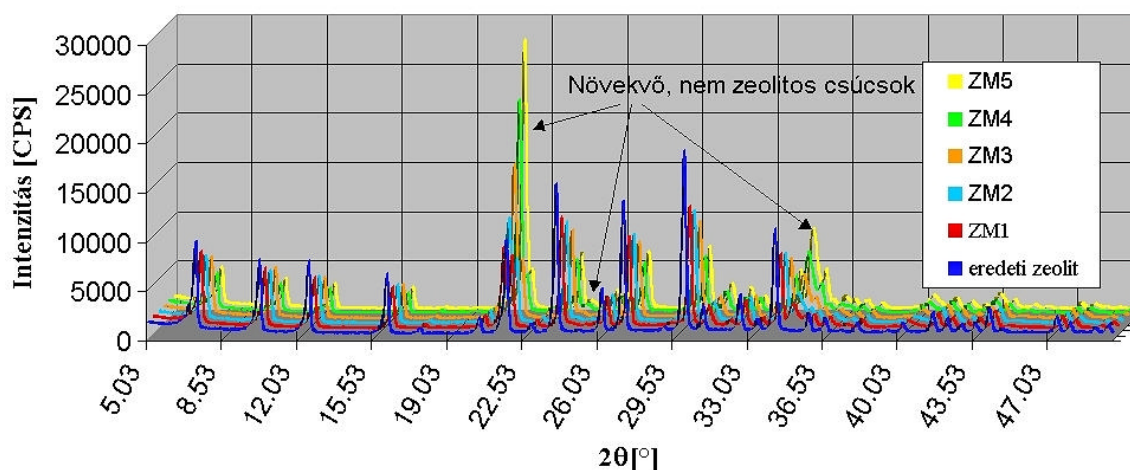
4.3. A zeolit mikrohullámú hőkezelése

A kísérletek során összesen hét minta röntgen pordiffrakciós vizsgálatát végeztük el: az eredeti, egy hagyományos módon hőkezelt és öt mikrohullámmal besugárzott zeolitét. A 7 táblázatban a mintákról készült diffraktogramokat az A-zeolitra jellemző 002-es, 022-es és 222-es reflexiók „d” értékei és intenzitásai, valamint a számított „a” cellaparaméterek alapján hasonlítottuk össze. Látható, hogy a mikrohullámú kezelés időtartamával arányosan a reflexiók intenzitása szignifikánsan csökken, míg a hagyományos módon hőkezelt minta e reflexiói nem csökkentek számottevő mértékben. Az összehasonlítás alapját a Nemzetközi Kristálytani Adatbankban (JCPDS) 39-222-es számon nyilvántartott hidratált NaA zeolit adatai képezték.

Minta	ZM-1	ZM-2	ZM-3	ZM-4	ZM-5	Hagyományos an kezelt zeolit (450°C)	kezeletlen zeolit	Hidratált Na A zeolit JCPDS# 39-222
Kezelés ideje [s]	14	35	60	300	600	3600	-	-
Síkháló távolság 002 síkok [Å]	12.20(2)	12.21(3)	12.18(2)	12.21(4)	12.20(4)	12.27(4)	12.22(2)	12.305
Csúcs Intenzitás [cps]	7293	6304	5520	3505	3648	8040	8780	-
Rel. Intenzitás [%]	58	54	55	60	57	100	100	99
Síkháló távolság 022 síkok [Å]	8.64(2)	8.65(3)	8.63(3)	8.66(4)	8.64(5)	8.65(2)	8.66(3)	8.701
Csúcs Intenzitás [cps]	5975	5300	4872	2921	2916	3996	7293	-
Rel. Intenzitás [%]	47.5	46.2	30.7	16.48	10.6	49.71	39.1	54
Síkháló távolság 222 síkok [Å]	7.06(3)	7.07(2)	7.06(1)	7.06(3)	7.06(2)	7.06(3)	7.07(4)	7.104
Csúcs Intenzitás [cps]	5242	4597	4147	2483	2460	3402	7225	-
Rel. Intenzitás [%]	41.7	40.1	26.2	13.73	8.9	42.33	38.7	25.4
Számított cellaállandó „a” (tes. Fm3c) [Å]	24.45(3)	24.46(4)	24.42(4)	24.47(4)	24.45(3)	24.44(5)	24.48(2)	24.61

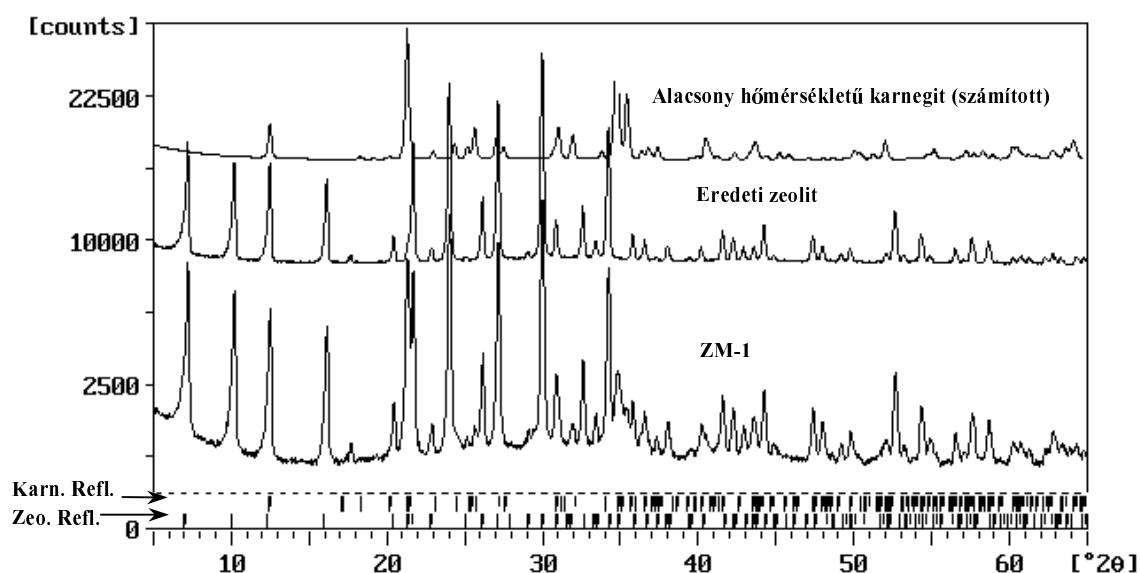
7 táblázat Az eredeti, a hagyományos hőkezelt és az öt mikrohullámmal besugárzott zeolitminta 002, 022, és 222 reflexióinak összehasonlítása.

A mikrohullámú kezelés hatását a röntgen pordiffraktogramokon figyelhetjük meg (17. ábra). A kezelési idő szerint sorba állított felvételeken látható, hogy az eredeti zeolit csúcsok csökkenésével párhuzamosan új, gyorsan növekvő reflexiók jelennek meg, melyek egy vagy több utód fázis kialakulására utalnak.



17. ábra Mikrohullámmal kezelt zeolit minták röntgen pordiffraktogramjai
(lásd még: 7. táblázat).

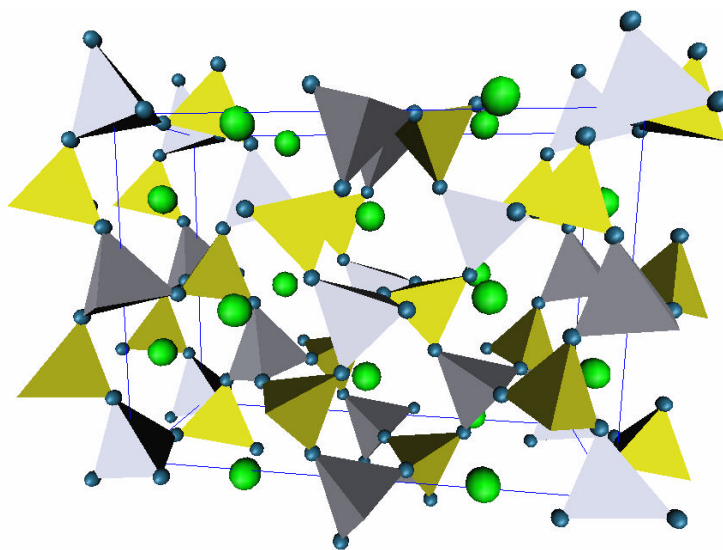
A fáziselemzés, melyet a leghosszabb ideig besugárzott mintán végeztünk el, a zeolit mellett új fázisként az „alacsony karnegit” nevű láncsilikátot azonosította. A felvételen található, a két előbbi fázis egyikére sem jellemző, kis intenzitású csúcsok további fázisok megjelenésére utalnak. A kis számú értékelhető vonal és a jelentős mértékű csúcs átlapolódások miatt ezek nem azonosíthatók (18 ábra).



18. ábra A ZM1 jelű mikrohullámmal kezelt zeolit (alul), az eredeti zeolit (középen) és az „alacsony karnegit” (felül) röntgen pordiffraktogramjának összehasonlítása.

Az energia abszorpció hatására bekövetkező szerkezeti átalakulás során a zeolit mennyiségi fogyásával az alacsony karnegit jelenik meg fő alkotó fázisként. A hagyományos hőközlés hatására dehidratálódott zeolitból a szerkezetileg kötött OH csoportok távozása a szerkezet teljes amorfizációjához vezetett. A kialakult rendezetlen szerkezetű anyagból a képződési hőmérséklet révén jól meghatározott diszkrét fázisok alakultak ki. A mikrohullámú energia abszorpciója ezzel szemben lehetővé tette, hogy ne a teljes szerkezeti összeomlás után, hanem a fokozatosan felbomló kötések mentén azonnal új kristályos fázis alakulhasson ki. Míg a hagyományos hevítés során jól meghatározott lépésekben alakultak ki a nagy hőmérsékletű utód fázisok, addig a mikrohullámú energia a szerkezet folyamatos átalakulását eredményezte.

Az „alacsony karnegit” elemi cellája primitív rombos, tércsoportja $Pb2_1a$. Térbeli szerkezete alumíniumot és szilíciumot szabályosan váltakozva tartalmazó tetraéderekből épül fel (19. ábra). Poliéderez váza a 6- és 8-tagú gyűrűk speciális kombinációja. Az üregekben töltés-kiegyenlítő Na^+ ionok találhatók.

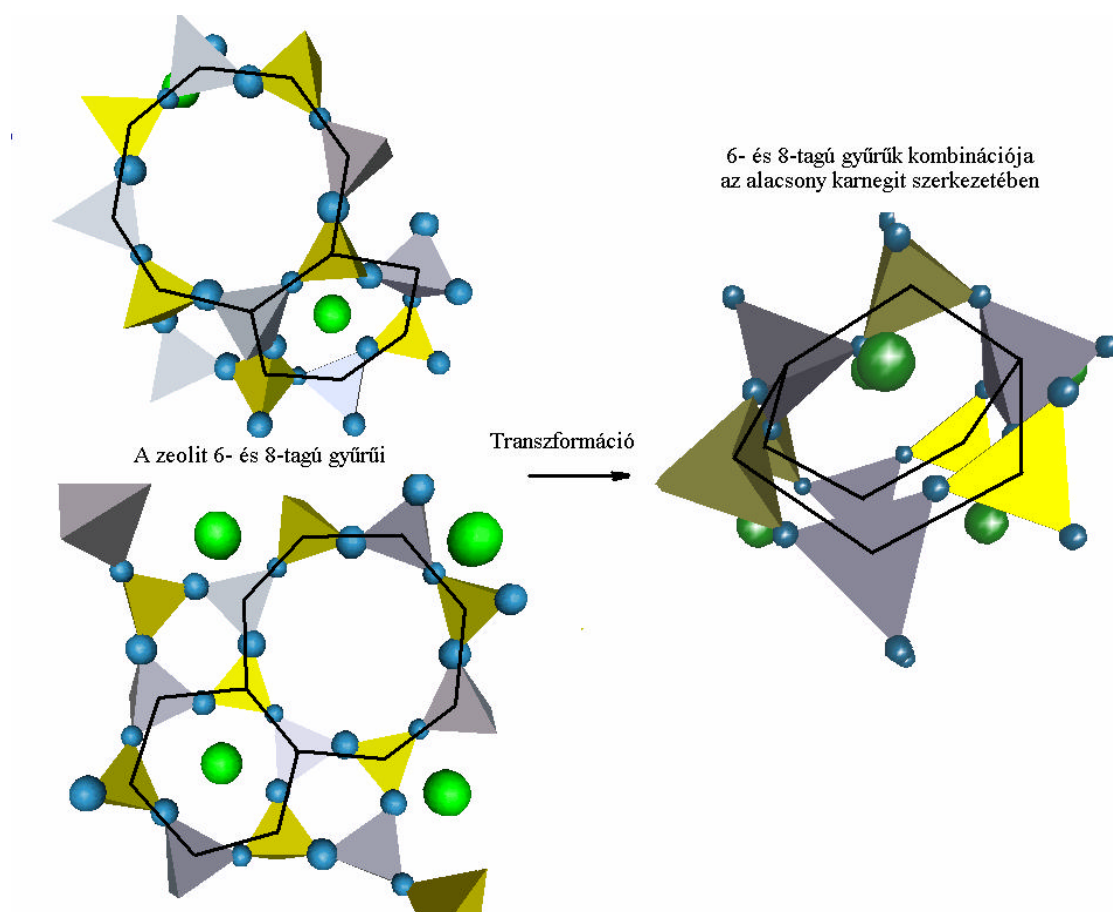


19. ábra Az „alacsony karnegit” elemi cellája (a szürke tetraéderekben Al, a sárgákban Si a központi atom; a Na^+ ionokat zöld szín, az O atomokat kék jelöli).

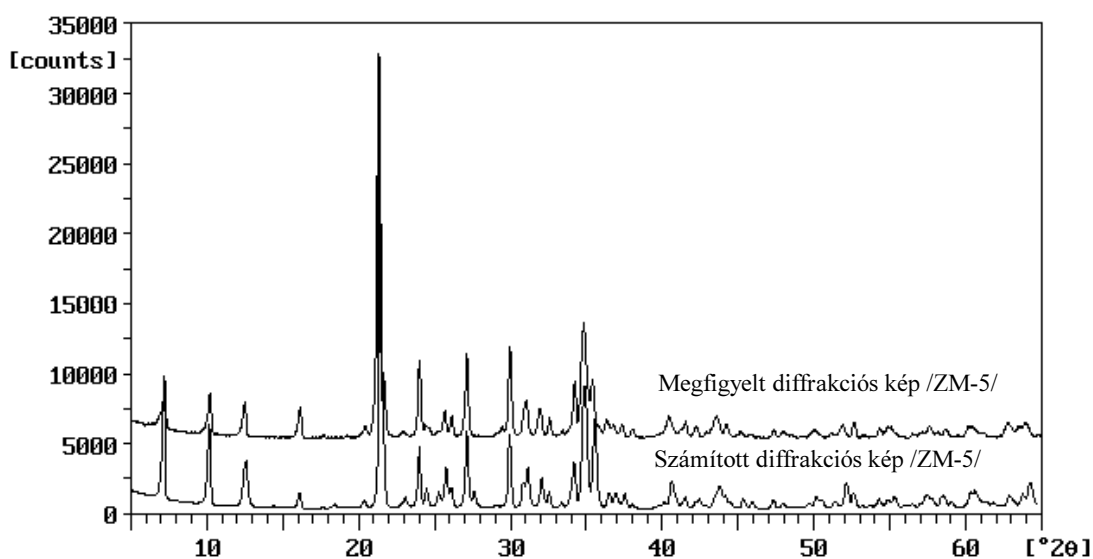
A zeolit poliéderez vázát alkotó szodalit rács (β cella) négy és hat tagú gyűrűkből épül fel; ezek összekapcsolódásával alakul ki az α cella, melynek 4- 6- és 8 tagú ablakai vannak. A építő elemek hasonlósága miatt valószínű, hogy a zeolit szerkezet részleges felbomlásával egyidejűleg (egyes kötések felszakadnak) egy stabilabb, kisebb szimmetriájú szerkezet alakul ki. A transzformáció egyik lehetséges módját a 20. ábra

mutatja. Eszerint, miután az üregekből a koordinációs víz eltávozik, a zeolit nagy szimmetriájú szuperszerkezete egyszerűbb felépítésű láncsilikátba alakul át a hatos és nyolcas gyűrűk rekombinációjával. A váz elektromos semlegességét a Na^+ ionok biztosítják.

A szakirodalom által megadott szerkezeti adatok [46, 47] segítségével elkészítettük a karnegitet és zeolitot tartalmazó kétfázisú rendszer számított röntgen pordiffrakciós diagramját (21. ábra). A szimulációban, a mintában egyidejűleg jelenlévő „alacsony karnegit” és NaA zeolit 1:4-es tömegarányát vettük figyelembe. Tekintve, hogy a diffraktogramban található kis intenzitású azonosíthatatlan csúcsok is, a szerkezeti adatok Rietveld finomítását nem lehetett elvégezni. A számított és mért diffraktogramok jó egyezése azonban így is megfigyelhető.



20. ábra A zeolit szerkezetének transzformációja.



21. ábra A ZM5 minta megfigyelt és számított diffraktogramja.

4.4. Összefoglalás

A kísérleti eredmények igazolták azt a feltevést, miszerint egy kristályos természetű anyag, ha energiát közlünk vele, képes az energia fajtájától függően eltérő szerkezetekké átalakulni. A mikrohullámú sugárzás kristályokban való elnyelődésének folyamata még nem teljesen tisztázott. Ennek ellenére, az elvégzett kísérletek alapján megállapítható, hogy a szerkezetmódosítási, ill. előállítási kísérletekben értékes kiegészítője vagy alternatívája lehet a hagyományos hevítési módszereknek.

Modell anyagunk vizsgálata megmutatta, hogy a normál melegítés során a szerkezeti rendezetlenség először növekedett, majd egymást követő lépésekben kristályos fázisok kialakulása követte egymást. Ezek a köztes fázisok könnyen újra amorffá váltak, míg végül kialakult egy stabil fázis, amely mellett azonban az anyag tekintélyes része rendezetlen állapotban maradt meg.

A mikrohullámú kezelés hatására a modellszerkezet azonnal változni kezdett. A minta felmelegedésével és dehidratálódásával párhuzamosan szerkezeti átrendeződések indultak meg, melyek közvetlenül egy új, főtömegben kialakuló fázist eredményeztek. Az a tény, hogy sokkal rövidebb idő alatt, a szerkezet amorffá válása nélkül is kialakulhatott stabil utódfázis, az energia megkötésének eltérő módjára enged következtetni. A röntgen pordiffrakciós elemzés feltárta a kísérlet során kialakult

kristályos fázisok többségét, segítségével megmutattam, hogy az eltérő mechanizmusok szerint működő szerkezeti transzformációk milyen lépéseken keresztül jutnak stabil állapotba. A mikrohullámú kezeléshez hasonló impulzus jellegű energiaátvitel, az itt elvégzett kísérlet alapján, fontos szerepet játszhat új típusú adszorbensek, katalizátorok előállításában, ill. korábbi módszerekkel instabil formában előállított kristályos vegyi anyagok szintézisében.

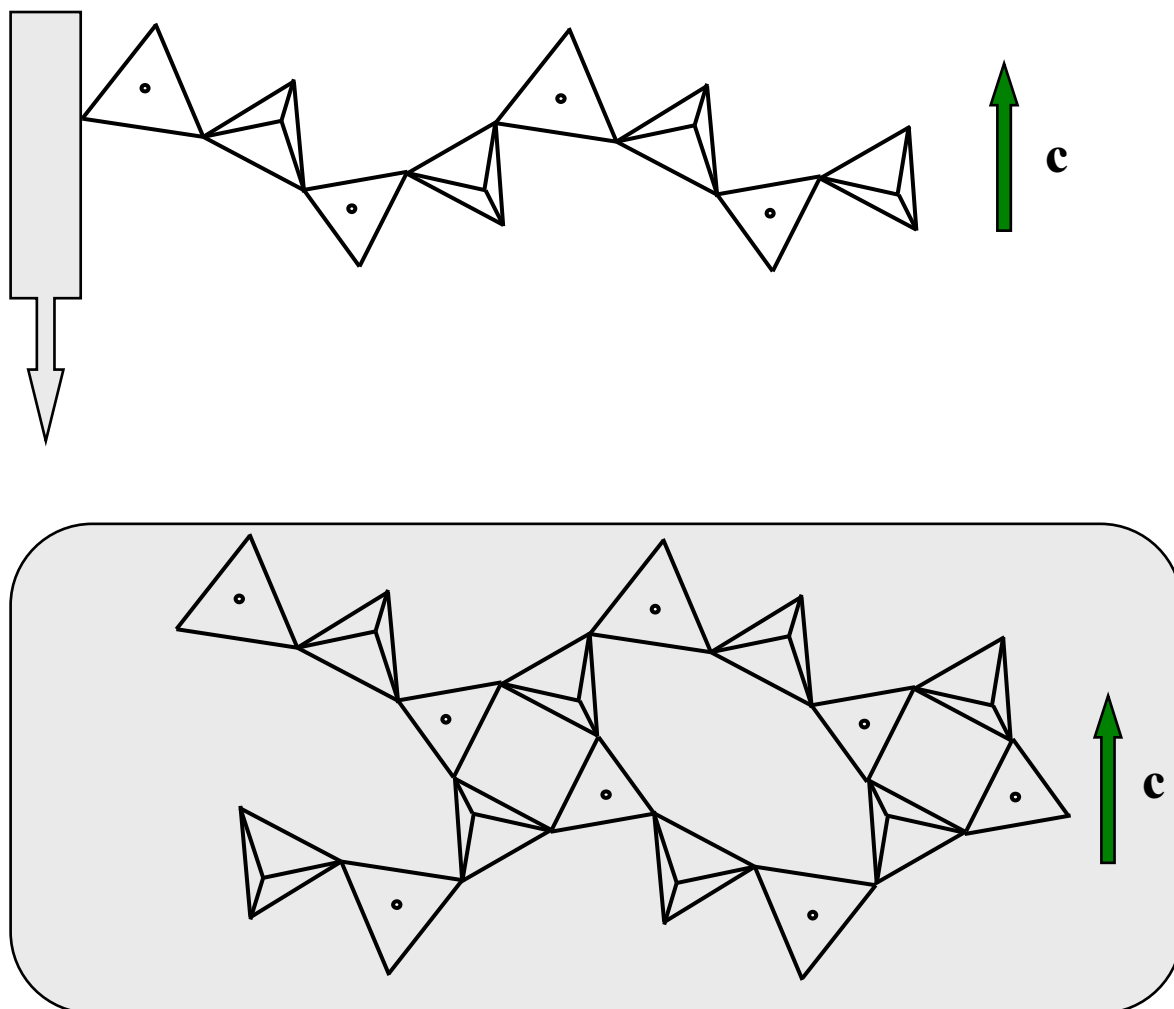
5. Szintetikus rétegszilikát szerkezetének meghatározása

5.1. Szerkezeti modellek

A KKKI munkatársai, az általuk készített Na-oktoszilikátról röntgen diffrakciós felvételt készítettek. A reflexiókat monoklin rendszerben indexelték, mely alapján az elemi cella paraméterei $a=7.345 \text{ \AA}$, $b=12.74 \text{ \AA}$, $c=11.25 \text{ \AA}$ és $\beta=99.3^\circ$. A 001-es reflexiók sorozata, ami általában a rétegszilikátok jellemzője, ebben az esetben is réteges felépítésre utal, ahol a bázistávolság $11.10 \text{ \AA}$. Ezt a feltevést támasztja alá az észrevétel is, mely szerint a Borbély és munkatársai által szerves kationokkal végzett ioncserés kísérletek [32] során a bázistávolság megnőtt.

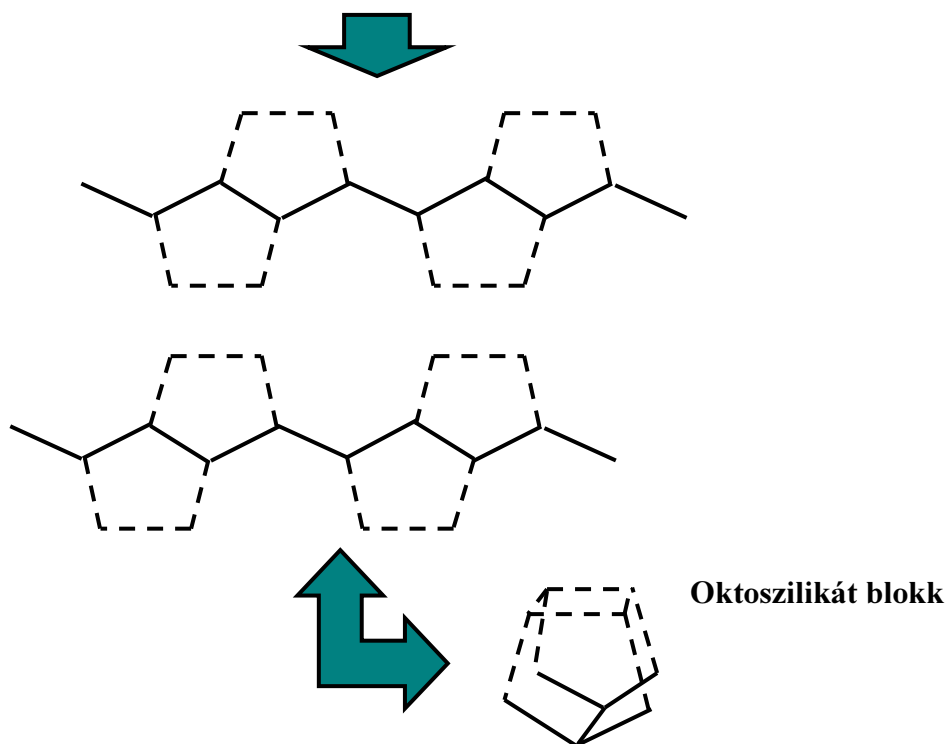
Modelljük szerint a monoklin cella az a irányban - a szintén monoklin szimmetriájú rétegszilikát - a magadit megfelelő cellaparaméterével megegyező hosszúságú [27]. Továbbá, a bázistávolság és a monoklin szög szoros kapcsolatban állnak mindkét szerkezetben oly módon, hogy az elemi cella bázislapjainak eltolódása – az ortorombos elrendezéshez képest – pontosan az a rácsállandó egynegyedével egyenlő. Schwieger és társai [30] szintén utaltak az oktoszilikát és a magadit szerkezeti hasonlóságaira, bár az általuk vázolt szerkezeti modell cellaparaméterei eltérnek a Borbély és társai által meghatározottól. A kísérleti adatok alapján azonban mindkét modell ortorombos elrendezést ajánl a szilikát rétegeken belül, és egy átfogó monoklin szimmetriát, mely a rétegek egymáshoz képest - az a paraméter 25%-ával - való elcsúszásának tulajdonítható.

Schwieger és társai [30], alapvetően kémiai összetétel és NMR vizsgálatok eredményeit felhasználva olyan elméleti szerkezeti modellt készítettek, melyben az Annehed és társai [28] által meghatározott makatit rétegek (22. ábra) kapcsolódnak össze. A modell szerint két makatit réteget köt össze formulánként négy Si-O-Si híd.

Annehed és társai (1982) - makatit

22. ábra Schwieger és társai (1985) - két rétegű ilerit szerkezet

Egy másik elméleti modell szerint, melyet Garcés és társai 1988-ban publikáltak [48], az oktoszilikát rétegei – a dachiardit zeolit szerkezetéből származtatva - hattagú tetraéder gyűrűkből, és a rétegek mindkét oldalán hozzájuk kapcsolódó öttagú gyűrűkből épülnek fel (23. ábra).

Garcés és társai (1988) - dachiardit szerkezet

23. ábra A dachiardit szerkezetből származtatott modell.

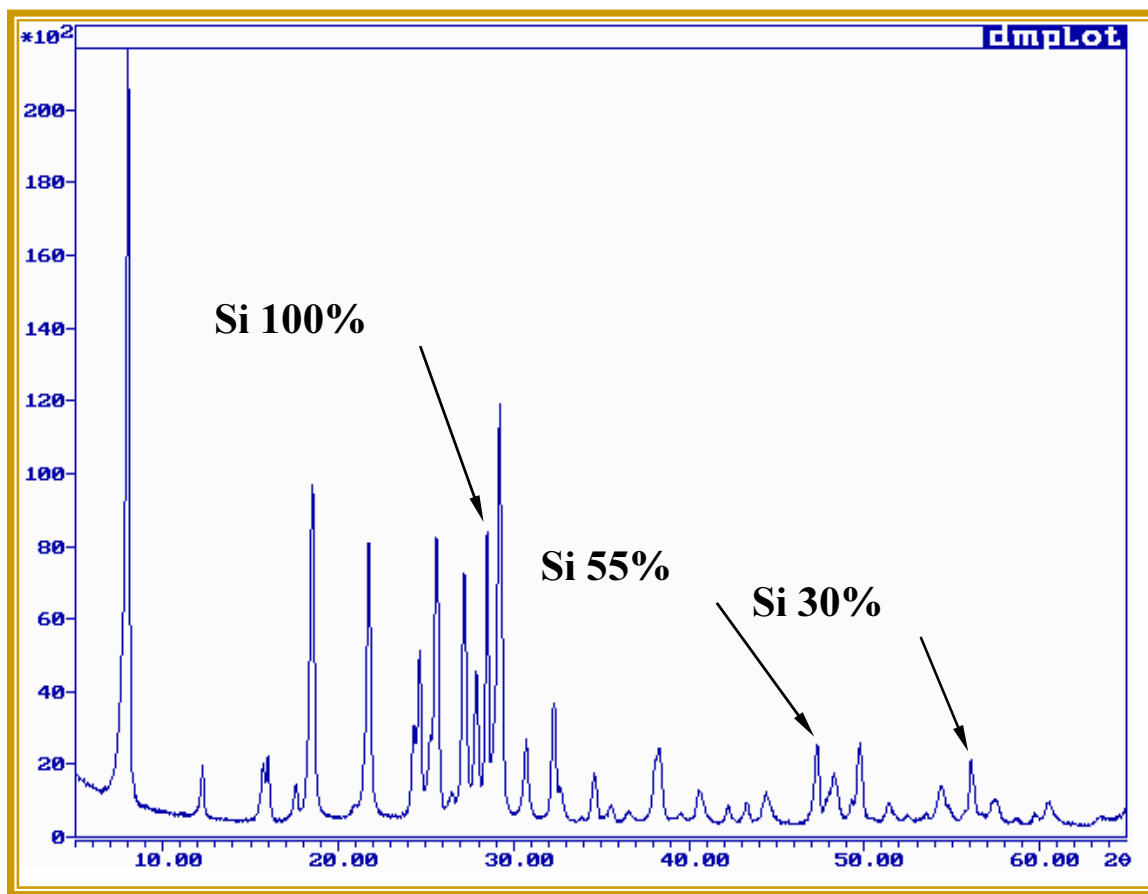
Az iménti szerkezeti modellek mindegyike származtatott, elméleti modell. Érvényességük nem bizonyított egzakt szerkezet meghatározási módszerekkel. Általában a zeolit vázú anyagok jól kristályosodottak, de legtöbbször mikrométeres nagyságrendű részecskék formájában. A megállapítás az oktoszilikátra is igaz és ez kizárja a napjainkban már rutinszerűen alkalmazott egykristály diffrakciós „ab-initio” szerkezet-meghatározás lehetőségét. Helyette a sokkal korlátozottabb képességű röntgen pordiffrakciós módszerek kerülnek előtérbe. Bár az utóbbi időben számos új eljárás született röntgen és neutron diffrakciós szerkezet meghatározásra, ezek mindegyike a diffrakciós adatok közel atomi felbontását igénylik, a reflexiók integrált intenzitásával, egészen $d = 1 \text{ \AA}$ értékig. A kis felbontású intenzitás adatok ezt nyilvánvalóan nem teljesítik. Az egyetlen módszer, amely segítséget nyújthat a közvetlen megismerésben, a Patterson függvény. Az oktoszilikát esetében azonban ez a módszer sem jelent megoldást, mert a minta kizárólag könnyű elemeket tartalmaz, és a jelenlévő fémionok meglehetősen rendezetlenül helyezkednek el. Végül az elméleti modellek szimulációs

analízise maradt a meghatározás elfogadott módszerül. A próba-hiba elven működő szerkezet meghatározásnak (validálásnak) számos válfaja van. Ezek közül a legelterjedtebb a Rietveld által kifejlesztett és róla elnevezett Rietveld módszer. Természetesen e módszereknek alapfeltétele az, hogy a mintáról számos általános és részlet információval kell rendelkezünk, ami alapján az adatokkal összhangban lévő hipotetikus modellt elkészíthetjük.

A modell elkészítésének alapvető feltétele az elemi cella paramétereinek meghatározása és a valódi pontszimmetria eldöntése. A kísérleti munka során a mintáról összegyűjtött előzetes információk és speciális eljárással készült röntgen prodiffrakciós adatok segítségével kiindulási modellt készítettem. E modell finomítását és értékelését Rietveld módszerrel végeztem el.

5.2. Az elemi cella meghatározása

Az elemi cella meghatározásához az előző kísérleti fejezetben részletezett módon röntgen pordiffrakciós felvételt készítettem (24. ábra). A felvétel tartalmazta a mintáról a Cu $K\alpha_1$ és $K\alpha_2$ reflexiókat, valamint a belső standardként alkalmazott Si vonalait. A reflexiók Miller indexeinek azonosításához pontos „d” értékekre volt szükség, ezért a berendezés rendszeres hibáját Si belső standard segítségével korrigáltam. A korrekcióhoz a Si három legerősebb vonalát használtam fel. A felvételen látható diffrakciós csúcsokból az egyedi reflexiók pozíciójának pontosabb meghatározása céljából, a Cu $K\alpha_2$ vonalakat számítógép segítségével eltávolítottam a felvételből. A kapott diffraktogramból simítás után csúcsokhoz tartozó „d” értékeket meghatároztam.



24. ábra Az oktoszilikát + Si röntgen diffrakciós képe

A korrekció és simítás után nyert „d” értékek felhasználásával, elvégeztem az indexelést és a legvalószínűbb elemi cella felderítését. A műveletet két független módszer, az ITO és a TREOR programok segítségével is végrehajtottam. Mindkét eljárás ugyanarra az eredményre vezetett (8. táblázat). A paraméterek finomítása után a legvalószínűbb elemi cella paraméterei a következők:

- tetragonális rendszerű
- $a=b=7.340(1)\text{\AA}$, $c=44.43(1)\text{\AA}$
- $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- térfogata $V=2383.95\text{\AA}^3$

2 Θ	d	h	k	l	2 Θ	d	h	k	l	2 Θ	d	h	k	l	2 Θ	d	h	k	l
3.93	22.472	0	0	2	25.13	3.54	1	0	11	32.73	2.734	1	2	9	39.45	2.283	3	0	7
7.91	11.163	0	0	4	25.13	3.54	0	1	11	33.06	2.708	1	1	14	39.64	2.272	1	3	4
7.92	11.154	Megfigyelt			25.53	3.487	0	2	4	34.38	2.606	2	0	12	39.64	2.272	3	1	4
11.91	7.426	0	0	6	25.53	3.487	2	0	4	34.38	2.606	0	2	12	40.22	2.24	2	2	10
12.18	7.263	Megfigyelt			25.53	3.486	Megfigyelt			34.53	2.595	Megfigyelt			40.45	2.228	1	1	18
12.18	7.262	0	1	1	26.36	3.379	Megfigyelt			34.53	2.595	2	2	0	40.46	2.228	Megfigyelt		
12.18	7.262	1	0	1	26.37	3.377	1	1	10	34.78	2.578	2	2	2	40.46	2.227	1	0	19
13.42	6.592	0	1	3	27.08	3.29	0	2	6	35.2	2.547	2	1	11	40.46	2.227	0	1	19
13.42	6.592	1	0	3	27.08	3.29	2	0	6	35.2	2.547	1	2	11	40.59	2.221	0	0	20
15.62	5.669	1	0	5	27.1	3.288	Megfigyelt			35.5	2.527	2	2	4	40.7	2.215	Megfigyelt		
15.62	5.669	0	1	5	27.21	3.275	1	2	1	35.51	2.526	Megfigyelt			40.71	2.214	1	3	6
15.62	5.669	Megfigyelt			27.21	3.275	2	1	1	36.37	2.468	0	0	18	40.71	2.214	3	1	6
15.92	5.563	0	0	8	27.8	3.207	Megfigyelt			36.47	2.462	1	0	17	40.72	2.214	2	0	16
15.92	5.562	Megfigyelt			27.8	3.206	1	2	3	36.47	2.462	0	0	17	40.72	2.214	0	2	16
17.04	5.198	1	1	0	27.8	3.206	2	1	3	36.49	2.461	Megfigyelt			41.01	2.199	Megfigyelt		
17.51	5.062	1	1	2	28.09	3.174	0	0	14	36.67	2.449	2	2	6	41.02	2.198	2	1	15
17.51	5.061	Megfigyelt			28.78	3.099	1	0	13	36.68	2.448	1	1	16	41.02	2.198	1	2	15
18.44	4.808	Megfigyelt			28.78	3.099	0	1	13	36.76	2.443	3	0	1	41.15	2.192	0	3	9
18.44	4.807	1	0	7	28.79	3.098	Megfigyelt			36.76	2.443	0	3	1	41.15	2.192	3	0	9
18.44	4.807	0	1	7	28.97	3.08	2	1	5	37.22	2.414	3	0	3	42.17	2.141	Megfigyelt		
18.83	4.708	1	1	4	28.97	3.08	1	2	5	37.22	2.414	0	3	3	42.17	2.141	1	3	8
19.95	4.448	0	0	10	29.13	3.063	Megfigyelt			37.44	2.4	2	0	14	42.17	2.141	3	1	8
20.85	4.257	Megfigyelt			29.13	3.063	2	0	8	37.44	2.4	0	2	14	42.52	2.124	2	1	12
20.86	4.254	1	1	6	29.13	3.063	0	2	8	37.98	2.367	2	1	13	43.21	2.092	0	3	11
21.65	4.102	Megfigyelt			29.61	3.015	1	1	12	37.98	2.367	1	2	13	43.21	2.092	3	0	11
21.66	4.1	1	0	9	30.62	2.918	Megfigyelt			38	2.366	Megfigyelt			43.24	2.091	Megfigyelt		
21.66	4.1	0	1	9	30.63	2.916	2	1	7	38.12	2.359	3	0	5	43.99	2.057	3	1	10
23.42	3.795	1	1	8	30.63	2.916	1	2	7	38.12	2.359	0	3	5	43.99	2.057	1	3	10
24	3.705	0	0	12	31.59	2.83	2	0	10	38.26	2.351	Megfigyelt			44.2	2.047	2	0	18
24.22	3.672	0	2	0	31.59	2.83	0	2	10	38.26	2.351	2	2	8	44.2	2.047	0	2	18
24.22	3.672	2	0	0	32.21	2.777	Megfigyelt			38.77	2.321	1	3	0	44.27	2.044	Megfigyelt		
24.23	3.67	Megfigyelt			32.21	2.777	0	0	16	38.77	2.321	3	1	0	44.28	2.044	2	1	17
24.55	3.624	Megfigyelt			32.57	2.747	1	0	15	38.99	2.308	1	3	2	44.28	2.044	1	2	17
24.55	3.623	0	2	2	32.57	2.747	0	1	15	38.99	2.308	3	1	2	44.34	2.041	1	1	20
24.55	3.623	2	0	2	32.58	2.746	Megfigyelt			39.44	2.283	Megfigyelt			44.53	2.033	Megfigyelt		
25.13	3.541	Megfigyelt			32.73	2.734	2	1	9	39.45	2.283	0	3	7	44.53	2.033	3	2	1

8. táblázat Az ITO módszerrel végzett indexelés eredménye

Az indexelés minőségének jellemzésére szolgáló de Wolff féle jósági mutató [49] (Figure of Merit) értéke $M_{20} = 32.7$ -nek adódott. Az első húsz indexelt vonal között maradt azonosítatlan reflexiók száma $X_{20} = 0$. A huszadik indexelt vonalig számított reflexiók száma, $N_{20} = 51$. Az számított összes reflexiók száma 126. Az így meghatározott cella paraméterek további finomítására a modell szerkezet Rietveld finomítása során került sor.

5.3. A tércsoport meghatározása

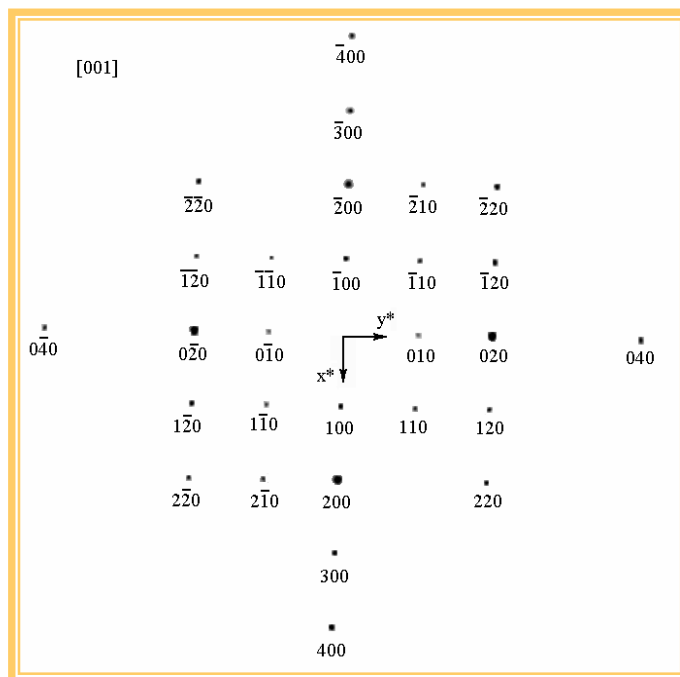
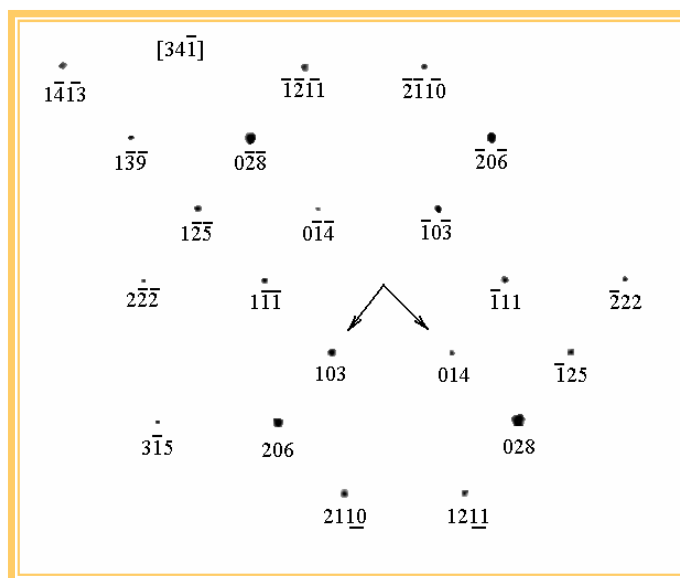
A kristályszerkezet elemzésének alapvető feltétele a tércsoport ismerete. A pontos térszimmetria meghatározása döntő fontosságú a szerkezet részletes megismeréséhez.

Az elemi cella paramétereinek meghatározásával a megfelelő kristályrendszer is kiválasztásra került. A tetragonális rendszert egy négyessel jellemezhetjük (rotáció vagy inverzió a z tengely (és c) mentén; a cellára jellemző hogy $a = b \neq c$ és $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Kétféle Bravais rács típusa létezik, P (primitív) és I (tércentrált); a C (C lapon centrált) és F (minden lapon centrált) elemi cellák transzformálhatók P, ill. I cellákba. Az egyes elemi cella típusokra érvényes korlátozó feltételeket a 9. táblázat mutatja.

Elemi cella típusa	Korlátozó feltételek	Az elemi cellára jellemző translációk	$G(hkl)$ (tömegpontok száma)
P	nincs	nincs	1
A	$hkl: k + l = 2n$	$b/2 + c/2$	2
B	$hkl: h + l = 2n$	$a/2 + c/2$	2
C	$hkl: h + k = 2n$	$a/2 + b/2$	2
I	$hkl: h + k + l = 2n$	$a/2 + b/2 + c/2$	2

9. táblázat Az elemi cellák típusát meghatározó feltételek

Az oktoszilikát esetében, az 6. táblázatban megadott Miller indexek, a fenti táblázatban látható feltételek közül az „I” típusú elemi cellára vonatkoznak felelnek meg. A tércsoport helyes meghatározásához azonban a röntgen pordiffrakciós módszer felbontása nem minden esetben elégséges. A pordiffraktogramban nem azonosítható, kis d értékű vonalak felderítésére a minta mikrokristályairól elektron diffrakciós módszerrel felvételeket készítettünk (24. a és b ábrák).


 24. a, Az oktoszilikát kristályról készült $[001]$ vetület.

 24. b, A minta $[34\bar{1}]$ vetülete.

Az elektrondiffrakciós kép, mindkét vetületben a korábban tapasztalt tetragonális szimmetriát erősíti meg. Azonban, a röntgendiffrakciós felvétel alapján készített indexeléshez képest megjelennek olyan reflexiók is, melyek a tércsoport meghatározás során figyelembe vett feltételeknek nem felelnek meg. A $[001]$ vetületű felvétel alapján

a minta szimmetriájára csak a négyfogású csavartengely (helikotetragir) érvényes. Továbbá, mivel minden $hk0$ reflexió megtalálható, ezért a csavartengelyre merőleges csúszósíkok létezése is kizárható. Az 100, 300, 010, 030 reflexiók, ill. a $[34\bar{1}]$ vetületben észlelt 014, $0\bar{1}4$, $\bar{1}11$, $1\bar{1}\bar{1}$ stb. reflexiók az I centrálás kioltásának teljes hiányára utalnak. Az elektrondiffrakció esetében előfordulhat a többszörös diffrakció jelensége (a diffraktált sugarak a mintában, mint a direkt sugár, újra diffraktálódnak), elsősorban a tengelyeken. Jelen esetben azonban, pl. a $2\bar{1}0$ reflexió is erős, ami a korábbi feltételezést erősíti meg.

A tetragonális rendszerben 68 tércsoportot különböztethetünk meg (10. táblázat). Fentiek alapján az oktoszilikát elemi cellája primitív, tércsoportja pedig $P4_1$ (a Nemzetközi Krisztallográfiai Táblázatokban a 76-os számú).

P4	$P4_1$	$P4_2$	$P4_3$	I4
$I4_1$	$P\bar{4}$	$I\bar{4}$	$P4/m$	P_2/m
$P4/n$	$P4_2/n$	$I4/m$	$I4_1/a$	$P422$
$P42_12$	$P4_122$	$P4_12_12$	$P4_222$	$P4_22_12$
$P4_322$	$P4_32_12$	$I422$	$I4_122$	$P4mm$
$P4bm$	$P4_2cm$	$P4_2nm$	$P4cc$	$P4nc$
$P4_2mc$	$P4_2bc$	$I4mm$	$I4cm$	$I4_1md$
$I4_1cd$	$P\bar{4}2m$	$P\bar{4}2c$	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1c$
$I\bar{4}m2$	$P\bar{4}c2$	$P\bar{4}b2$	$P\bar{4}n2$	$P\bar{4}m2$
$I\bar{4}c2$	$P\bar{4}2m$	$I\bar{4}2d$	$P4/mmm$	$P4/mcc$
$P4/nbm$	$P4/nnc$	$P4/mbm$	$P4/mnc$	$P4/nmm$
$P4/ncc$	$P4_2/mmc$	$P4_2/mcm$	$P4_2/nbc$	$P4_2/nnm$
$P4_2/mbc$	$P4_2/mnm$	P_2/nmc	P_2/ncm	$I4/mmm$
$I4/mcm$	$I4_1/amd$	$I4_1/acd$		

10. táblázat A 68 tetragonális tércsoport

Az elektrondiffrakciós vizsgálatok során a minta mikrokristályos egyedeiről készültek felvételek. Ez felvetheti azt a kérdést, hogy vajon az így kapott eredmények

menyire reprezentálják az egész mintát. (A röntgen pordiffrakciós méréssel a minta tömegéről kapunk információt.) Természetesen, teljes mértékben nem lehetünk biztosak benne, hogy a mintában található összes egykristály azonos mértékben rendezett szerkezettel bír. A felvételek véletlenszerűen kiválasztott 25-30 db kristályról készültek, s mivel a diffrakciós kép minden esetben ugyanolyan volt, a tapasztaltakat az egész mintára nézve érvényesnek tekintettem.

5.4. Az oktoszilikát szerkezeti modellje

Az oktoszilikát esetében - a korábban már részletezett okokból - direkt módszer alkalmazása nem volt lehetséges. A fázisok meghatározását, vagyis az elemi cellában elhelyezkedő atomok térbeli pozícióját, indirekt, azaz próba-hiba módszerrel oldottam meg.

A szakirodalomban számos elméleti elképzelés, szerkezeti modell található, melyek az egzakt kémiai elemzésen és az anyag szerkezetéről rendelkezésre álló egyéb információkon túl szerkezeti analógiákon alapulnak. A szerkezeti modellek mindegyike csupán a szilikát váz elképzelt térbeli szerkezetét mutatta be.

Vortmann és munkatársai 1997-ben publikálták [50], egy általuk „Rub-18”-nak elnevezett szintetikus rétegszilikát szerkezetét. A meghatározást nagyfelbontású röntgen pordiffrakciós adatok segítségével, direkt módszerrel végezték. Mivel az alkalmazott technika nem tudta biztosítani a szükséges atomi felbontást, ennek áthidalására Rius és társai [51, 52] a direkt módszerek új megközelítését dolgozták ki. Lényege, hogy a váz szerkezet elemi egységeit, mint pl. a $[\text{SiO}_4]$ tekintették önálló, meghatározó szórási centrumoknak, ezáltal az atomos állapotra vonatkozó feltétel, még mérsékelt felbontás mellett is teljesült. Az eljárás segítségével meghatározták a tetraéderek középpontjainak helyzetét, majd ezek ismeretében vázolták a szilikát réteg kötés hálózatát.

A Rub-18, Vortmann és munkatársai [50] által közölt tulajdonságai (kémiai összetétele, szerkezete), ill. a Borbély és munkatársai [32] által az oktoszilikátról megállapítottak között nagymértékű hasonlóság fedezhető fel. E megfigyelések alapján azonban a szerkezetek azonosságát nem lehet egyértelműen kijelenteni, a kötelező óvatosság a nagyfokú hasonlóság kijelentését azonban megengedi. A Rub-18 szimmetriája szintén tetragonális, ám magasabb szintű, $I4_1/amd$ tércsoporttal jellemezhető. Elemi cellája $a_0=7.3276(1)\text{\AA}$, $c_0=44.3191(6)\text{\AA}$, továbbá a kémiai

összetétel nyolcszorosát tartalmazza ($Z=8$). A Vortmannék által meghatározott atompozíciók és izotróp hőmozgástényezők a 11. táblázatban láthatók.

A korábban említett hasonlóságok alapján, a Rub-18 Vortmannék által meghatározott szerkezeti adatait használtam fel az oktoszilikát kiindulási modelljének elkészítéséhez.

Atom	Wyckoff szimmetria	x	y	Z	B_{eq}
Si1	16 g	0.289(1)	0.039(1)	1/8	1.5
Si2	16 h	0	0.544(1)	0.074(1)	1.5
O1	32 i	0.171(1)	0.987(1)	0.096(1)	3.1
O2	16 h	0.253(1)	1/4	0.134(1)	3.1
O3	8 e	0	3/4	0.062(1)	3.1
O4	16 h	0	0.093(1)	0.045(1)	3.5
Na	8 e	1/2	1/4	0.002(1)	6.0
O5	16 f	0.254(1)	1/2	0	4.0
O6	8 e	1/2	3/4	0.053(1)	4.0
O7	8 e	1/2	1/4	0.051(1)	4.0

11. táblázat A Rub-18 atomkoordinátái és izotróp hőmozgás tényezői [$\text{\AA}^2$]. Az O5, O6 és O7 pozíciók a vízmolekulák oxigénjeit tartalmazzák.

Mivel a Rub-18 esetében az atompozíciók a 141-es, $I4_1/amd$ (choice 2) tércsoportnak megfelelően kerültek meghatározásra, az oktoszilikát modelljének elkészítéséhez az atomkoordinátákat át kellett számítani az általam talált alacsonyabb szimmetriájú, 76-os sorszámú $P4_1$ tércsoportnak megfelelően. Vortmann és társai [50], az adott tércsoporton belül, az atomkoordináták megadásához a kiindulópontot a $2/m$ szimmetria elem középpontjába, a $\bar{4}m2$ szimmetria elemtől indulva a $(0, -1/2, 1/4)$ vektor végpontjába helyezték. Ebben a tércsoportban az általános helyzetű atompozíciót a szimmetria elemek harminckétszer ismétlik meg. Az aszimmetrikus egység mérete $0 \leq x \leq 1/2$, $-1/4 \leq y \leq 1/4$, $0 \leq z \leq 1/8$.

A $P4_1$ tércsoportban a kiindulópont a 4_1 -es csavartengelyen van. Az aszimmetrikus egység mérete $0 \leq x \leq 1/2$, $0 \leq y \leq 1/2$, $0 \leq z \leq 1$. A helikotetragirnek megfelelően minden tömegpont négyszer ismétlődik meg az elemi cellában. A kiindulópont megváltozásával

és a speciális pozíciók eltűnésével kapott modell atomkoordinátái és izotróp hőmozgási paraméterei a 12. táblázatban láthatók.

atom	töltés	x	y	z	B	n	atom	töltés	x	y	z	B	n
Si1	Si+4	0.039	0.039	0.125	1.5	1	O11	O-1	0.25	0.497	0.116	3.1	1
Si2	Si+4	0.461	0.461	0.125	1.5	1	O12	O-1	0.25	0.003	0.116	3.1	1
Si3	Si+4	0.039	0.461	0.125	1.5	1	O13	O-1	0.25	0.25	0.562	3.1	1
Si4	Si+4	0.461	0.039	0.125	1.5	1	O14	O-1	0.25	0.25	0.688	3.1	1
Si5	Si+4	0.25	0.044	0.574	1.5	1	O15	O-1	0.25	0.093	0.455	3.5	1
Si6	Si+4	0.25	0.456	0.574	1.5	1	O16	O-1	0.25	0.407	0.455	3.5	1
Si7	Si+4	0.456	0.25	0.676	1.5	1	O17	O-1	0.093	0.25	0.795	3.5	1
Si8	Si+4	0.044	0.25	0.676	1.5	1	O18	O-1	0.407	0.25	0.795	3.5	1
O1	O-1	0.421	0.487	0.596	3.1	1	Na1	Na+1	0.25	0.25	0.002	6	1
O2	O-1	0.079	0.013	0.596	3.1	1	Na2	Na+1	0.25	0.25	0.248	6	1
O3	O-1	0.013	0.079	0.654	3.1	1	W1	O-1	0.004	0.5	0	4	1
O4	O-1	0.487	0.421	0.654	3.1	1	W2	O-1	0.496	0	0	4	1
O5	O-1	0.421	0.013	0.596	3.1	1	W3	O-1	0.496	0.5	0	4	1
O6	O-1	0.079	0.487	0.596	3.1	1	W4	O-1	0.004	0	0	4	1
O7	O-1	0.013	0.421	0.654	3.1	1	W5	O-1	0.25	0.25	0.947	4	1
O8	O-1	0.487	0.079	0.654	3.1	1	W6	O-1	0.25	0.25	0.303	4	1
O9	O-1	0.003	0.25	0.134	3.1	1	W7	O-1	0.25	0.25	0.051	4	1
O10	O-1	0.497	0.25	0.134	3.1	1	W8	O-1	0.25	0.25	0.199	4	1

12. táblázat Az oktoszilikát atompozíciói, izotróp hőmozgás tényezői és betöltöttségi paraméterei. A W1-W8 pozíciók a vízmolekulák oxigénjeit tartalmazzák.

5.5. A modell finomítása Rietveld módszerrel

A szerkezeti modell Rietveld finomításához a 2.4-es pontban részletezett feltételek mellett, 0-100° 2 θ szögtartományban készített röntgen pordiffrakciós felvétel adatait használtam fel. Mivel az előzetes vizsgálatok alapján a minta tisztán egyfázisú rendszernek mutatkozott, a kísérleti adatokat teljes egészében felhasználtam az analízisben.

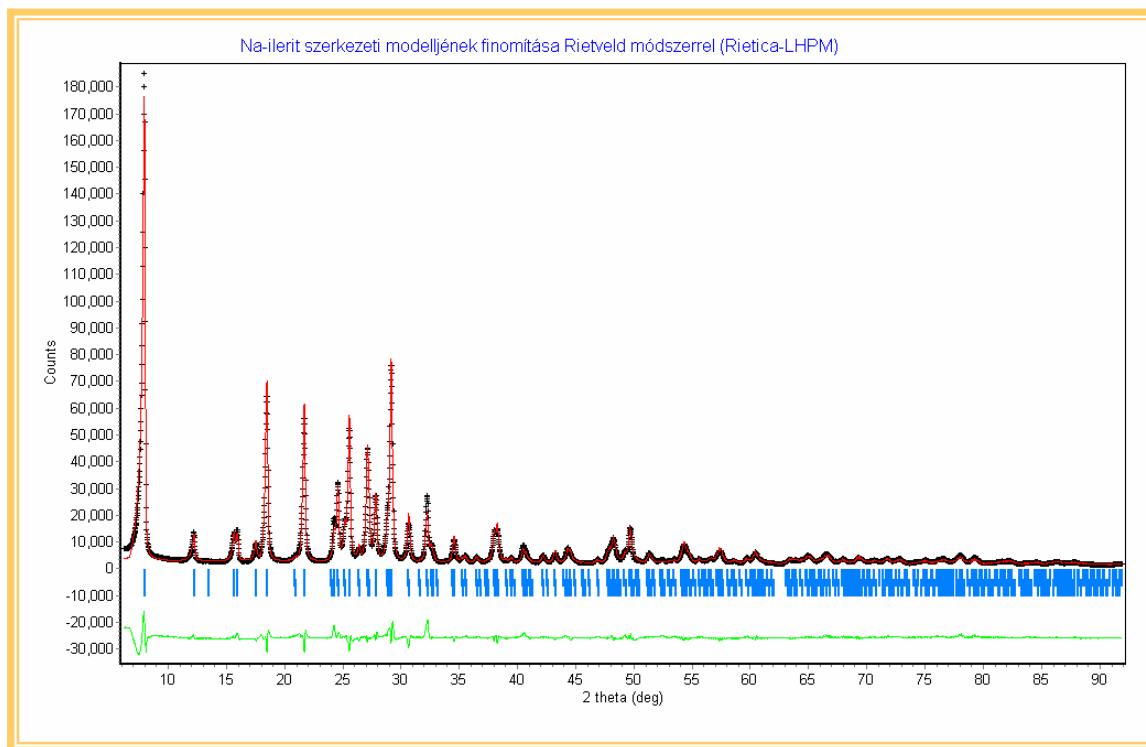
A modell finomítását az LHPM-Rietica [38] nevű program segítségével végeztem, melynek eredménye a 13. táblázatban látható.

Atom	Töltés	x	y	z	B	N	Atom	Töltés	x	y	z	B	N
Si1	Si+4	0.04113	0.04113	0.125	-0.21908	1	O11	O-1	0.25	0.49503	0.11698	2.61079	1
Si2	Si+4	0.45887	0.45887	0.125	-0.21908	1	O12	O-1	0.25	0.00497	0.11698	2.61079	1
Si3	Si+4	0.04113	0.45887	0.125	-0.21908	1	O13	O-1	0.25	0.25	0.56374	2.61079	1
Si4	Si+4	0.45887	0.04113	0.125	-0.21908	1	O14	O-1	0.25	0.25	0.68626	2.61079	1
Si5	Si+4	0.25	0.04256	0.574	-0.21908	1	O15	O-1	0.25	0.08786	0.45249	2.88325	1
Si6	Si+4	0.25	0.45744	0.574	-0.21908	1	O16	O-1	0.25	0.41214	0.45249	2.88325	1
Si7	Si+4	0.45744	0.25	0.676	-0.21908	1	O17	O-1	0.08786	0.25	0.79751	2.88325	1
Si8	Si+4	0.04256	0.25	0.676	-0.21908	1	O18	O-1	0.41214	0.25	0.79751	2.88325	1
O1	O-1	0.42448	0.48319	0.59638	2.61079	1	Na1	Na+1	0.25	0.25	0.99725	2.5447	1
O2	O-1	0.07552	0.01681	0.59638	2.61079	1	Na2	Na+1	0.25	0.25	0.25275	2.5447	1
O3	O-1	0.01681	0.07552	0.65362	2.61079	1	W1	O-1	0.00473	0.5	0	3.45656	1
O4	O-1	0.48319	0.42448	0.65362	2.61079	1	W2	O-1	0.49527	0	0	3.45656	1
O5	O-1	0.42448	0.01681	0.59638	2.61079	1	W3	O-1	0.49527	0.5	0	3.45656	1
O6	O-1	0.07552	0.48319	0.59638	2.61079	1	W4	O-1	0.00473	0	0	3.45656	1
O7	O-1	0.01681	0.42448	0.65362	2.61079	1	W5	O-1	0.25	0.25	0.94417	3.45656	1
O8	O-1	0.48319	0.07552	0.65362	2.61079	1	W6	O-1	0.25	0.25	0.30583	3.45656	1
O9	O-1	0.00497	0.25	0.13302	2.61079	1	W7	O-1	0.25	0.25	0.05047	3.45656	1
O10	O-1	0.49503	0.25	0.13302	2.61079	1	W8	O-1	0.25	0.25	0.19953	3.45656	1

13. táblázat Az oktoszilikát finomított modellje. $B_{\text{overall}} = 1.5758 [\text{\AA}^2]$.

A Rietveld finomításból kapott modellből számított röntgen diffrakciós képet a 25. ábrán mutatjuk be. Napjainkban a röntgen diffrakciós laboratóriumokban sok helyen alkalmaznak a goniométer szögelfordulásával folyamatosan változó divergencia rést. Ez a teljes 2 θ szög tartományon egyforma minta-megvilágítást, ezáltal egyenletes háttérrel és a nagyobb szögeknél kisebb intenzitás veszteséget eredményez. Hátránya, hogy a diffraktogram modellezése szempontjából fontos intenzitás adatokhoz újabb komplexitás járul. A bizonytalanság elkerülése érdekében fix divergencia rést

használtam. A számított diffraktogramban az alapvonalat ötödrendű finomított polinommal illeszttem. A profil alak leírására a Finger, Cox és Jephcoat által bevezetett, és Howard [53] által igazolt aszimmetrikus tagot tartalmazó Pseudo-Voight függvényt alkalmaztam. Az orientációs effektus modellezésére a Dollase modellt [54] használtam fel.



25. ábra Az oktoszlikát kísérleti (fekete „+” jel), számított (folytonos piros vonal) és különbség (zöld folytonos vonal) diffraktogramja.

Mivel a $P4_1$ tércsoportban nincsenek speciális pozíciók, így az atomkoordinátákra nem lehetett geometriai megkötéseket tenni. A finomításban 160 független paramétert használtam fel, melyből 147 a szerkezetet leírására szolgált (cella paraméterek, atom koordináták, általános és atomi hőmozgás tényezők). A fennmaradó 13, a skála faktort ill. a háttér, a normalizált csúcs alakot és a kísérleti geometriát leíró paramétereket tartalmazta. Az anizotróp hőmozgás tényezők bevezetésével, az egyidejűleg aktív paraméterek nagy száma miatt a finomítás instabillá vált, melyet a Marquart algoritmus alkalmazásával sem sikerült kiküszöbölni. A probléma oka a kísérleti felvétel gyenge intenzitás felbontására vezethető vissza, mely különösen a nagyobb szögterományokban jelenik meg. Az anizotróp hőmozgás valóságához modellezéséhez ez

az információ elengedhetetlen, így a rendelkezésre álló adatok alapján csak az izotróp hőmozgás tényezőket adtam meg.

A finomítás minőségét a következő maradványtényező és jósági kritérium jellemezte:

$$R_{wp} = \left[\sum_i w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 / \sum_i w_i Y_{io}^2 \right]^{1/2} = 0.0969$$

$$R_{exp} = \left[N - P / \sum w_i Y_{io}^2 \right]^{1/2} = 0.0496$$

$$\chi^2 = \left[\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 / N - P \right]^{1/2} = 3.8025$$

$$GoF = R_{wp}/R_{exp} = 1.95$$

(N = megfigyelt adatok száma, P = finomított paraméterek száma.)

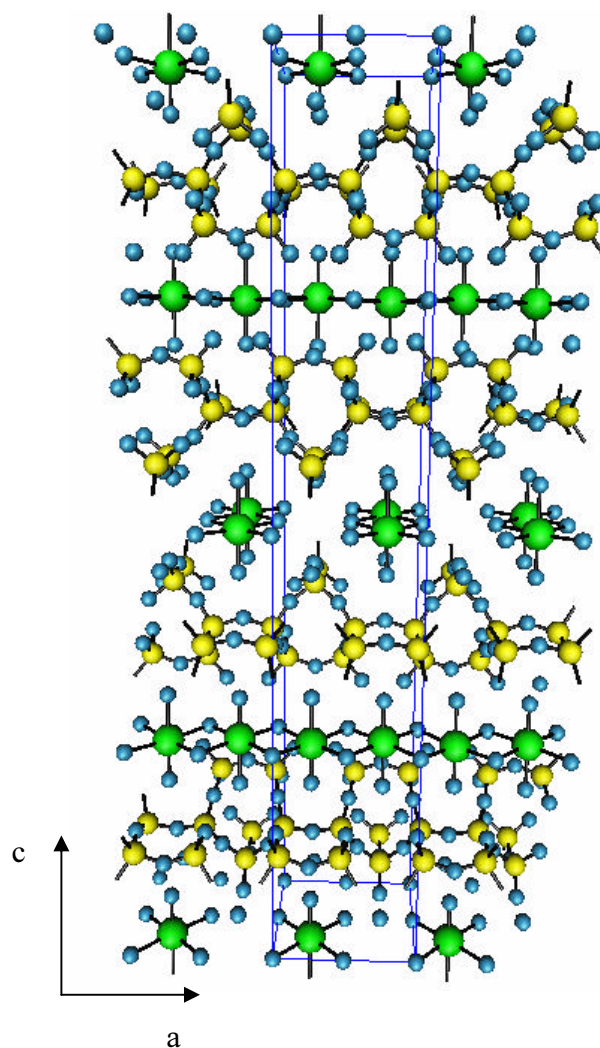
A végleges cellaparaméterek a következők: $a = 7.3374(1)$ Å, $c = 44.413(1)$ Å. Az oktoszilikát szerkezetére jellemző atomtávolságokat a 14. táblázat tartalmazza.

ATOM1	ATOM		Távolság [Å]	Hiba	ATOM	ATOM2		Távolság [Å]	Hiba
Si1	-	Si3	3.0651	0.0001	O1	-	O18	2.6344	0.0001
Si1	-	Si5	3.1735	0.0001	O1	-	W6	3.4462	0.0001
Si1	-	O2	1.5903	0	O1	-	W7	3.7007	0.0001
Si1	-	O5	3.6699	0.0001	O9	-	O10	3.5958	0.0001
Si1	-	O6	3.8119	0.0001	O9	-	O10	3.7417	0.0001
Si1	-	O9	1.5956	0	O9	-	O11	2.6405	0.0001
Si1	-	O10	3.6834	0.0001	O9	-	W5	3.2979	0.0001
Si1	-	W7	3.9566	0.0001	O9	-	W8	3.4581	0.0001
Si5	-	Si6	3.0442	0.0001	O13	-	O17	2.5817	0.0001
Si5	-	O1	3.6166	0.0001	O13	-	W1	3.8565	0.0001
Si5	-	O2	1.6318	0	O13	-	W6	3.6855	0.0001
Si5	-	O3	3.9358	0.0001	O15	-	O16	2.3794	0.0001
Si5	-	O9	3.8703	0.0001	O15	-	W2	2.8916	0.0001
Si5	-	O13	1.5888	0	O15	-	W8	3.859	0.0001
Si5	-	O17	1.5166	0	Na1	-	Na2	3.6768	0.0001
Si5	-	O18	3.5377	0.0001	Na1	-	W1	2.5727	0.0001
Si5	-	W2	3.7938	0.0001	Na1	-	W5	2.3575	0.0001
O1	-	O4	2.6142	0.0001	Na1	-	W7	2.3637	0.0001
O1	-	O5	3.9154	0.0001	W1	-	W3	3.5993	0.0001
O1	-	O5	3.422	0.0001	W1	-	W3	3.7381	0.0001
O1	-	O6	2.5605	0.0001	W1	-	W4	3.6687	0.0001
O1	-	O7	3.9492	0.0001	W1	-	W5	3.571	0.0001
O1	-	O10	2.6133	0	W1	-	W7	3.41	0.0001
O1	-	O11	2.5627	0	W5	-	W8	3.6764	0.0001
O1	-	O13	2.5823	0					

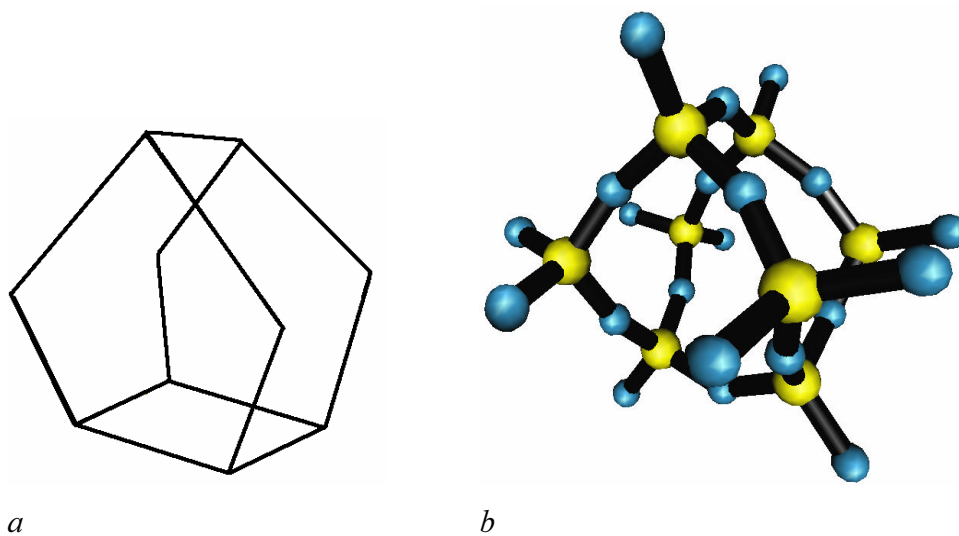
14. táblázat Az oktoszilikát atom távolságai.

A szerkezeti modell további finomítása szinkrotron röntgen, ill. neutrodiffrakciós módszerrel lehetséges. A elemzések pontosabb atomkoordinátákat adhatnak, és lehetővé teszik az anizotróp hőmozgás paramétereknek, ill. a kristálytani pozíciók betöltöttségének meghatározását. A korszerű szerkezetmeghatározási eljárásokban gyakran finomítják a modellt szimultán röntgen és neutrodiffrakciós adatok segítségével. Az oktoszilikát esetében röntgen szinkrotron mérésekre nem volt lehetőség. A neutrodiffrakciós mérések egyik alapvető feltétele, hogy a mintát a hidrogén atommagok inkoherens szórásának csökkentésére deuterálni kell. A KKKI munkatársai kérésre előállították az oktoszilikát deutériumos változatát, mellyel a KFKI neutron diffraktométerén kísérletet végeztünk. A hosszú felvételi eljárás során a minta a környezettel érintkezett és ismét H formára alakult. A kapott diffraktogram az említett okból nem volt alkalmas szerkezelelemzésre.

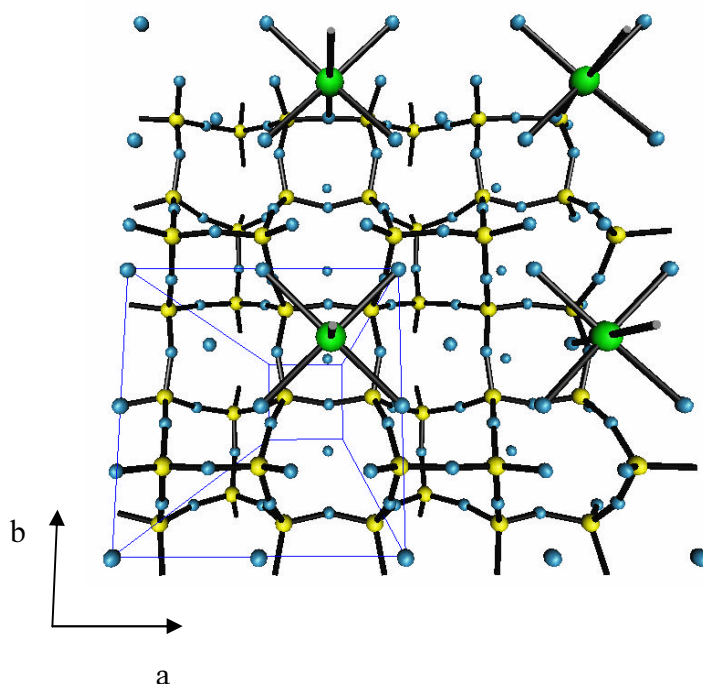
Az oktoszilikát atomi szintű térbeli elrendezését a 26. ábrán mutatjuk be. Mint látható, az oktoszilikát szilikátváza a rétegszilikátokban eddig még nem tapasztalt, ellenben számos zeolit szerkezetben jól ismert (pentaszil zeolitok), ötagú gyűrűket tartalmazó blokkokból építkezik. Ez a felépítés megerősíti a Garcés és társai [48] által tett észrevételt, mely alapján az általuk elképzelt elméleti modellben a dachiardit mintájára öt, hat és négytagú gyűrűkből álló cellát javasoltak (27. *a* és *b* ábrák). A Vortmann és társai [50] által meghatározott Rub-18 szerkezet analógiájára, az oktoszilikátban minden blokk négy szomszédos blokkhoz kapcsolódik szimmetrikusan (28. ábra). A blokkot a nyolc $[\text{SiO}_4]$ tetraéder közül négy, nyolc oxigén hídon keresztül kapcsolja a szomszédos blokk Si atomjaihoz (27. *b* ábra). A fennmaradó négy Si hordozza a hidroxil csoportokat, vagy a Na pozitív töltésének kiegyenlítésére szolgáló negatív töltést.



26. ábra Az oktoszilikát kristályszerkezetének „b” irányú perspektivikus nézete. A szilícium atomokat sárga, az oxigéneket kék, a nátriumokat pedig zöld színnel jelöltük.



27. *a*, A Garcés és társai által a dachiardit analógiájára készített oktoszilikát blokk. *b*, A szilikátváz építő eleme, melyet négy öttagú gyűrű alkot.



28. ábra Az oktoszilikát szerkezetének „c” irányú perspektivikus nézete. A szilícium atomokat sárga, az oxigéneket kék, a nátriumokat pedig zöld színnel jelöltük.

A töltéshordozó Na^+ kationok a rétegek közti térben helyezkednek el. A közbe rétegzett vízmolekulák oxigénjei a kationok körül oktaéderesen koordinálódnak, oly módon, hogy a $[\text{NaO}_6]$ oktaéderek közös éllel rendelkeznek és egydimenziós láncot alkotnak (28. ábra).

5.6. Összefoglalás

A napjainkig ismert Na-tartalmú rétegszilikátokat és azok szintetikus formáit számtalan vonatkozásban megtalálhatjuk az irodalomban. Egzakt módon meghatározott szerkezetet azonban csak a makatit esetében találhatunk. Szerkezete alapjául szolgált más anyagok, mint pl. az oktoszilikát, származtatott modell szerkezeteinek elkészítésében. A röntgendiffrakciós, ^{29}Si NMR és egyéb anyagszerkezeti vizsgálati módszerekkel nyert adatokra támaszkodva számos elképzelés jelent meg a szakirodalomban. Ezek a szerkezeti modellek azonban közvetett információk és következtetések útján születtek, érvényességüket nem igazolja kristálytani, szerkezet elemzési munka.

Dolgozatomban a korábban közölt oktoszilikát modellek, ill. kémia-szerkezeti analógiák alapján végeztem elemzést. Az oktoszilikát kémiai összetételének

ismeretében, a nagymértékű hasonlóság alapján, a Rub-18 néven meghatározott szintetikus rétegszilikát szerkezeti adatait felhasználva készítettem modellt. Röntgen pordiffrakciós módszerrel meghatároztam az elemi cellát, majd a szimmetria elemek ismeretében a tércsoportot. A minta kísérleti röntgendiffrakciós adatainak birtokában elvégeztem az elméleti modell finomítását Rietveld módszerrel. Az eredmények statisztikai elemzése azt mutatta, hogy a megfigyelt és a modell alapján számított diffrakciós képek között nincs szignifikáns eltérés. A maradó hiba jórészt a kis mértékű orientáció, ill. a kísérleti felvétel korlátozott intenzitás felbontásának köszönhető. Ezt egyrészt a rendelkezésre álló berendezés képessége, másrészt a minta mikrokristályos tulajdonsága határozza meg.

A szerkezeti adatok ismeretében ábrázoltam az oktoszilikát térbeli atomi elrendezését. A szilikátréteg felépítése hasonlóságot mutat egyes zeolitokra jellemző, öttagú gyűrűkből álló cellarendszerrel. Az alapcellák négyes kapcsolódású kétdimenziós réteget hoznak létre. A rétegek közötti teret Na^+ kationok, és őket körülvevő vízmolekulák töltik ki. A vízmolekulák oxigénjei oktaédereket alkotnak melyek középpontjában a Na^+ ionok helyezkednek el. A szomszédos oktaéderek közös éllel rendelkeznek és egydimenziós láncot alkotnak.

Az oktoszilikát szerkezetének direkt meghatározásához a technikai feltételek nem álltak rendelkezésre. Az általam vázolt szerkezeti modell alapjául a Rub-18 szerkezeti adatai szolgáltak, melynek fizikai és kémiai tulajdonságai az oktoszilikáttal (ílerit) való azonosságára engednek következtetni. Ennek bizonyítását, ill. a fennálló eltérések felderítését Rietveld módszerrel végeztem el. Az eljárás akkor alkalmazható, ha a valódi szerkezetet jól közelítő modellel rendelkezünk. A vizsgálatok során a térszimmetriában tapasztalt különbség ellenére, a származtatott modell alapján számított röntgen pordiffrakciós kép jól illeszkedett a megfigyelt diffraktogramhoz. Az eredmények alapján elmondható, hogy az oktoszilikát és a Vortmannék által Rub-18-nak elnevezett minta nagy valószínűséggel azonos szerkezettel rendelkezik. A megfigyelt különbségek abból adódhatnak, hogy a kristályosítási eljárás során a két minta belső rendezettsége eltérő mértékben alakult ki. Pordiffrakciós eljárásokban a minta tömegéről kapunk információt, melyben egyaránt részt vesznek a jól és a rosszabb mértékben kristályosodott egyedek is. Az oktoszilikát tércsoportját nagy számú egykristály elektrondiffrakciós elemzésével határoztam meg, melynek eredményét az egész mintára érvényesnek tekintettem.

Új tudományos eredmények

1. Mikrohullámú energiaközlés kristályszerkezetre gyakorolt hatását NaA zeolit modell anyagon vizsgáltam. Megállapítottam, hogy a szerkezet átalakulása a közölt energia intenzitásával és a közlés időtartamával arányosan, folyamatosan ment végbe. Ezzel ellentétben a hagyományos melegítés során, az átalakulás az eredeti szerkezet összeomlása után és nem azzal párhuzamosan történt. Röntgendiffrakciós módszerrel megállapítottam, hogy az új fázis az energia közlése után azonnal megjelent (alacsony-karnegit), míg a zeolit jellemző reflexióit csökkenő intenzitással azonosítottam. A hagyományos hőközlés során 800 °C körül stabil fázisként nefelin alakult ki jelentős mennyiségű amorf rész mellett. A röntgendiffrakciós szerkezetelemzéssel megmutattam, hogy mikrohullámú kezelés hatására a zeolit egy hasonló szerkezeti elemekből építkező, alacsony szimmetriájú szerkezetté alakult és stabilizálódott.
2. Laboratóriumban előállított mesterséges rétegszilikát (oktoszilikát vagy Ilerit) kristályos térszerkezetének röntgen pordiffrakciós elemzését végeztem el. Az oktoszilikát tércsoportját ($P4_1$) nagy számú egykristály elektrondiffrakciós elemzésével határoztam meg, melynek eredményét az egész mintára érvényesnek tekintettem. Az ismert kémiai összetétel és analóg szerkezeti elemek segítségével elkészítettem a lehetséges szerkezeti modellt, melynek érvényességét Rietveld-féle szerkezetfinomítással igazoltam. Az eredmények statisztikai elemzése azt mutatta, hogy a megfigyelt és a modell alapján számított diffrakciós képek között nincs szignifikáns eltérés. A maradó hiba jórészt a kis mértékű orientáció, ill. a kísérleti felvétel korlátozott intenzitás felbontásának köszönhető.
3. A szerkezeti adatok ismeretében ábrázoltam az oktoszilikát térbeli atomi elrendezését. A szilikátréteg felépítése hasonlóságot mutatott egyes zeolitokra jellemző, öttagú gyűrűkből álló cellarendszerrel. A szerkezeti modell alapjául a Rub-18 elnevezésű szintetikus rétegszilikát szerkezeti adatai szolgáltak, melynek fizikai és kémiai tulajdonságai az oktoszilikáttal (ilerit) való nagyfokú hasonlóságra engednek következtetni. Ennek bizonyítására, ill. a fennálló eltérések felderítésére a Rietveld módszert alkalmaztam. A vizsgálatok során, a térszimmetriában tapasztalt

- különbség ellenére, a felállított modell alapján számított röntgen pordiffrakciós kép jól illeszkedett a megfigyelt diffraktogramhoz. Az eredmények alapján elmondható, hogy az oktoszilikát és a Vortmannék által Rub-18-nak elnevezett minta nagy valószínűséggel azonos szerkezettel rendelkezik.
4. Új, királis tulajdonságú folyadékkromatográfiás állófázist állítottunk elő NaA zeolit kristályos hordozón. Röntgendiffrakciós módszerrel megállapítottam, hogy a minta előállítása során a zeolit kristályos tulajdonságát megőrizte. Azt találtam, hogy a kezelés hatására kísérő fázisként N,N'-Dicyclohexilkarbamid jelent meg a mintában, míg a felülethez kötött monomolekuláris réteget a diffraktogramban nem azonosítottam. Megállapítottam, hogy az állófázis a kristályos hordozón a rendezettség kellő mértékének megtartásával kialakítható. A felületi réteg azonban a röntgendiffrakciós módszerrel nem tanulmányozható.

New scientific results

1. The effect of microwave irradiation on NaA zeolite has been studied in comparison with classical heat treatment. The structure of NaA zeolite changed concurrently with microwave treatment. The longer the irradiation period, the larger amount of zeolite transformed into another crystalline phase (low-carnegieite), while a decreasing zeolite content remained detectable. On the other hand, during classical heat treatment at 400-800 °C, NaA zeolite went through subsequent structural changes; at about 800 °C nepheline (NaAlSiO_4) crystallized as a stable phase along with a considerable amount of amorphous material. The probability of reorganization of zeolite structural sub-units to form lower symmetry framework due to microwave treatment has been established based on x-ray diffraction data.
2. The crystalline structure of a synthetic layer silicate was determined using indirect methods. The space group symmetry ($P4_1$) was identified using electron diffraction data. Based on accurate chemical composition and analogous structural units, a possible framework model has been prepared and refined by Rietveld method. Results confirmed good statistical agreement with observed data.
3. The three dimensional model of octosilicate has been prepared using structural data resulted by the Rietveld analysis. The framework structure of the silicate layer contains cells composed by 5 membered rings, already observed as secondary building unit of some zeolites. The initial structural model was made based on the structural data of Rub-18, a synthetic layer silicate. Chemical composition and physical properties of Rub-18 denoted structural analogy. Despite the difference in space group symmetry, the calculated pattern gave a good fit of the observed data, therefore, it can be stated that statistically Rub-18 and octosilicate have the same structure.

4. X-ray diffraction analysis of a chiral liquid chromatographic stationary phase - prepared on a crystalline material (NaA zeolite), using its well ordered outer surface – was performed first. It was stated that the amorphous material content increased during the preparation as compared to the original NaA zeolite; however, the characteristic crystallinity of the whole material was preserved. Owing to the presence of 3,5-dinitrobenzoyl-L-leucine, new reflections appeared in the XRD pattern obtained from the prepared CSP. These reflections were different from those of pure DNB-L-leucine. As it was thought before, the organic monolayer is not crystalline, so it did not produce XRD pattern. The phase identification showed the presence of a second independent phase in the sample. It was determined as N,N'-Dicyclohexylurea.

Irodalomjegyzék

- [1] Rietveld, H. M., (1969), A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71.
- [2] Malmros, G., Thomas, J. O., (1977), Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic micro densitometer. *J. Appl. Cryst.*, 10, 7-11.
- [3] Young, R. A., Mackie, P. E., Von Dreele, R. B., (1977), Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Cryst.*, 10, 262-269.
- [4] Bish, D.L., Howard, S.A. (1988), Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *J. Appl. Cryst.*, 21, 86-91.
- [5] Bish, D.L., Post, J.E. (1988), Quantitative analysis of geological materials using X-ray powder diffraction data and the Rietveld refinement method. *Geol. Soc. Amer. Abstr. Programs*, 20, A233.
- [6] Ewald, P.P., (1921) Das reziproke gitter in der strukturtheorie. *Z. Kristallogr.* (A) 56, 148-150.
- [7] Jenkins, R., (1986) Sample preparation methods in X-ray powder diffractometry. Report of JCPDS Task Group. *Powder Diff.* 1, 51-63.
- [8] Scherrer, P., (1918) Bestimmung der grosse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlung. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.* September, 98-100.
- [9] Dragoo, A.L., (1986), Standard reference materials for powder diffraction, Part I – Overview of current and future standard materials. *Powder Diff.* 1, 294-298.
- [10] Breck, D.W., Eversole, W.G., Milton, R.M., Reed, T.B., Thomas, T.L., (1956), Crystalline zeolites I. The properties of a new synthetic zeolite, Type A., *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 5963-5971.
- [11] Van Bekkum, H., Flanigen, E. M., Jansen, J. C., Introduction to zeolite science and practice, van Dam, H. E.: Appendix II., Elsevier Science Publishers B. V. 735-739 (1991).
- [12] Reed, T.B., Breck, D.W., Crystalline zeolites II. Crystal structure of synthetic zeolite type A., *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 5972-5977 (1956).

- [13] Howell, P.A., A refinement of the cation positions in synthetic zeolite type A., *Acta Crystallogr.* 22, 639-648 (1960).
- [14] Broussard, L., Shoemaker, D.P. (1960), The structures of synthetic molecular sieves, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 1041-1051.
- [15] Barrer, B.M., Meier, W.M., (1958), Structural and ion sieve properties of a synthetic crystalline exchanger *Trans. Faraday Soc.* 54, 1074-1085.
- [16] Gramlich, V., Meier, W.M., The crystal structure of hydrated NaA: A detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure, *Z. Kristallogr.*, Bd. 133, S. 134-149 (1971).
- [17] Smith, J.V., Dowell, L.G., Revised crystal structure of dehydrated Na-typed zeolite, *Z. Kristallogr.* 26, 135-142 (1968).
- [18] Eugster, H. B., *Science*, (1967), 157, p.1177.
- [19] Sheppard, R. A., Gude, A., *J. Am. Miner.*, (1970), 55, p. 358.
- [20] Lagaly, G., Beneke, K., *Am. Miner.*, (1975), 60, p. 642.
- [21] Lagaly, G., Beneke, K., Weiss, A., *Z. Naturforsch.*, (1973), 283, p. 234.
- [22] Iler, R. K., (1964), *J. Colloid Science*, 19, p. 648.
- [23] Ilin, V. G., Kiricenko, L. F., Ivanov, V. Ju., Kondracuk, V. J., Vysockij, Z. Z., (1967), *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 174, p. 880.
- [24] Micjuk, B. M., (1974), *Geokhimija*, p. 1641.
- [25] Lagaly, G., Beneke, K., Weiss, A., (1975), *Am. Miner.*, 60, p. 642.
- [26] Lagaly, G., Beneke, K., *Am. Miner.*, (1977), 62, p. 763.
- [27] Brindley, G. W., (1969), *Am. Miner.*, 54, p. 1583.
- [28] Annehed, A., Falth, L., Lincoln, F. C., (1982), *Z. Kristallogr.*, 159, p. 203.
- [29] McCulloch, L., (1952), *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, p. 2453.
- [30] Schwieger, W., Heidemann, D., Bergk, K.-H., (1985), *Rev. Chim. Miner.*, 22, p 639.
- [31] Wolf, F., Schwieger, W., (1979), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 457, p. 224.
- [32] Borbély, G., Beyer, H.K., Karge, H. G., Schwieger, W., Brandt, A., Bergk, K.-H., (1991), *Clays and Clay Minerals*, 39, p. 490.
- [33] Larson, A.C., Von Dreele, R.B. (1988) GSAS Generalized Structure Analysis System. Laur 86-748. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos.
- [34] Othmer, K., *Encyclopedia of chemical technology*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1984).

- [35] Van Bekkum, H., Flanigen, E. M., Jansen, J. C., Introduction to zeolite science and practice, Szostak R.: Modified zeolites Elsevier Science Publishers B. V. 153-200 (1991).
- [36] Pyle, D. L., Separation for Biotechnology 3, (Szabó, L. P., Kalló, D., Szotyory, L., Laboratory scale resolution of short chain chiral carboxylic acid) Royal Society of Chemistry, London, (1994).
- [37] Chem, F. M. F., Benriton, N. L., (1987), *Can. J. Chem.* 65, p. 1224.
- [38] Hunter, B. A., Howard, C. J., (1997), LHPM, A Computer program for Rietveld Analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns.
- [39] G. Roussy, A. Zoulalian, M. Charreyre and Jean-Marie Thiebaut, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5702.
- [40] T. Szentmarjay, A. Szalay, F. Zagrouba and M.A. Roques, in A.S. Mujumdar (Editor), Drying of Heat Sensitive Materials on Inert Particles with Combined (Convective and Microwave) Heat Transfer: Drying '92 (Proc. of the 8th Int. Drying Symp., IDS'92, Montreal), Part A, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 650.
- [41] F. Zagrouba, M.A. Roques, T. Szentmarjay and A. Szalay, *Hung. J. Ind. Chem.*, 21 (1993) 149.
- [42] P. Perré, Drying Technology, 13 (5-7) (1995) 1077.
- [43] G. Majetich, *Radiat. Phys. Chem.*, 45 (4) (1995) 567.
- [44] Arafat, J.C. Jansen, A.R. Ebaid and H. van Bekkum, *Zeolites*, 13 (1993) 162.
- [45] B.J. Whittington, *Zeolites*, 12 (1992) 815.
- [46] Pluth, J.J., Smith, J.V., Accurate redetermination of crystal zeolite A. Absence of near zero coordination of sodium. Refinement of Si, Al-ordered superstructure, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4704-4708 (1980).
- [47] Withers, R. L., Thompson, J. G., *Acta Cryst.*, 49, Section B, (1993) 614.
- [48] Garcés, J. M., Rocke, S. C., Crowder, C. E., Hahn, D. L., (1988), *Clays and Clay Minerals*, 36, p. 409.
- [49] De Wolff, P. M., (1968), *J. Appl. Cryst.*, 1, p. 108.
- [50] Vortmann, S., Rius, J., Siegmann, S., Gies, H., (1997), *J. Phys. Chem. B*, 101, p. 1292.
- [51] Rius, J., (1993), *Acta Crystallogr.*, A49, 475-480.
- [52] Rius, J., Sanyé, J., Miravittles, C., Gies, H., Marler, B., Oberhagemann, U., (1995), *Acta Crystallogr.*, A51, 840-845.

- [53] Howard, C. J., (1982), *J. Appl. Cryst.* 15, 615.
- [54] Dollase, W. A., (1986), *J. Appl. Crystallogr.* 19, 267.

Tudományos közlemények, konferenciák

1. Z. Pilter, S. Szabó, M. Hasznos-Nezdei, E. Pallai-Varsányi, (2000), X-ray diffraction study of the effect of microwave treatment zeolite Na-A, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 40, p. 257.
2. L. P. Szabó, Selmeczi, K., Z. Pilter, A. Szécsi, J. Bodnár, É. H. Lippai, D. Kalló, L. Szotyory, Mechanism of Enantioseparation on Zeolite Supported Chiral Stationary Phases, (1998), *Chromatographia*, Vol. 48, No. 1/2, p. 140.
3. G. Barkó, Z. Pilter, B. Beáta, J. Hlavay, (1997), Development of a thermal precipitator for sensitive mass measurement of aerosol particles, *J. Aerosol Sci.* Vol. 28, Suppl. 1, pp. S135-S136.
4. R. Fábián, I. Kotsis, Z. Pilter, (1999), Comparison of properties of flourapatites prepared by solid state reaction and precipitation, *Hung. J. Ind. Chem*, Vol. 27, pp. 259-263.
5. Z. Pilter, L. P. Szabó, (2001), X-ray study of a NaA zeolite based high resolution liquid chromatographic chiral stationary phase, *Microporous and Mesoporous Mat.*, közlésre beküldve.

Tudományos előadások, posztterek

1995. november 6-8., Szeged, Kémiai Előadói Napok, előadás,

"Szerkezetmeghatározás és szerkezetfinomítás röntgendiffrakciós porfelvételi adatokból".

1996. április 23-26., Veszprém, Műszaki Kémiai Napok'96, előadás, "NaA-zeolit módosítása királis adszorbens előállításához".

1996. április 23-25., Veszprém, Bulgarian-Hungarian Workshop'96, előadás, "Modification of the molecular sieve Na-zeolite-A for the preparation of chiral selector".

1996. július 2-4., Eger, Vegyészkonferencia, MKE szervezésében, poszter, "NaA-zeolit módosítása királis adszorbens előállításához".

1997. május 4.-7., Firenze, Olaszország, Első Európai Vegyészmérnöki Konferencia, poszter, "X-ray study of a Na-zeolite based high resolution liquid chromatographic chiral stationary phase".

1997. szeptember 3-5., Siófok, Balaton Szimpózium '97, poszter, " Mechanism of Enantioseparation on Zeolite Supported Chiral Stationary Phases".

1997. október 8., Veszprém, Mikrohullámú Szimpózium '97, előadás, "4A zeolit mikrohullámú kezelés hatására lejátszódó szerkezetváltozásának vizsgálata röntgen pordiffrakcióval".

Köszönetnyilvánítás

Első helyen szeretnék köszönetet mondani **Felségemnek** és **Családomnak**, türelmükért és támogatásukért, amellyel átsegítették a nehéz időszakokon.

Szeretném köszönetemet kifejezni konzulensemnek, **dr. Hartyáni Zsuzsannának** értékes szakmai tanácsaiért, támogatásáért amellyel a mindennapi munkám során segített.

Ezúton szeretném megköszönni **Dr. Hlavay Józsefnek** azt a rengeteg segítséget és bátorítást melyet a dolgozat elkészítéséhez nyújtott.

Köszönöm a **Veszprémi Egyetem, Föld- és Környezettudományi tanszékén dolgozó valamennyi oktatónak, kutatónak, barátaimnak**, hogy közöttük ösztönző és alkotó légkörben dolgozhattam.

Veszprém, 2001-április-08.

Pilter Zoltán