

# SBORNÍK NÁRODNÍHO MUZEA V PRAZE

ACTA MUSEI NATIONALIS PRAGAE

XL B (1984), No. 2

REDAKTOR: JIŘÍ ČEJKA

**DRAHOŠ RYKL – FRANTIŠEK PECHAR**

Institut für Geologie und Geotechnik der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften,  
CS-182 09 Praha 8, V Holešovičkách 41

## DIE INFRAROTSPEKTREN NATURLICHER ZEOLITE DER FAUJASITGRUPPE

### Zusammenfassung

Gemessen wurden die Infrarotabsorptionsspektren ( $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) von Zeoliten der 4. Strukturgruppe: Faujasit, Chabasit und Gmelinit, mit KBr-Technik (1:40), bei Zimmertemperatur. Der Verlauf der Infrarotspektren ist mit der Struktur und dem Charakter der Zeolite verglichen worden. Es wurde die theoretische Faktor-Gruppenanalyse durchgeführt.

### Einleitung

Die erste Arbeit über die Infrarotspektren von einigen natürlichen Zeoliten im Wellenzahlbereich  $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  wurde von MOENKE (1962) durchgeführt. Unsere Arbeit in diesen Gebieten bringt nicht nur die Auswertung von Infrarotspektren der Faujasit-Gruppe der natürlichen Zeoliten, sondern auch die theoretische Faktor-Gruppenanalyse.

In die 4. Strukturgruppe (MEIER 1971) gehören Zeolite mit dem größten freien Hohlraumvolumen und gleichzeitig mit dem höchsten Gehalt an schwach gebundenem Wasser (FORSTER 1965, BRECK 1974): Faujasit, Chabasit, Gmelinit und Herschelit. Charakteristische Baueinheiten ihres Aluminium-Silikatskeletts sind sechsgliedrige Tetraederkreise — D6R (BRECK 1974). Die Zeolite dieser Gruppe gehören vom Strukturgesichtspunkt aus zu den am meisten studierten. Ihre synthetischen Analoga haben in der Industrie eine breite Anwendung gefunden.

Faujasit (kubisch) — sein Aluminium-Silikatskelett ist aus abgeschrägten Oktaedern gebildet, die mit Tetraedern (Al, Si)  $O_4$  so verbunden sind, dass ein Kristallgitter mit Diamantcharakter entsteht. In den Hohlräumen sind Kationen und Wasser lokalisiert. Vom chemischen Gesichtspunkt aus ist ein komplizierter Stoff, insbesondere hinsichtlich des Kationengehalts, denn  $Na^{1+}$  und  $Ca^{2+}$  — Ionen enthält es eine veränderliche Menge  $K^{1+}$  und  $Mg^{2+}$  (BRECK 1974).

**Chabasit** (romboedrisch) — das Grundskelet dieses Zeolit ist aus doppelten Ringen (Al, Si) O<sub>4</sub> zusammengesetzt, die gegenseitig durch (Al, Si) O<sub>4</sub> Ringe verbunden sind, sodass grosse Hohlräume gebildet werden. In der Hohlräumen sind die Kationen mit fünf Molekülen koordiniert. Dieser Hydroxokomplex ist nicht mit Wasserstoffbrücken mit den Sauerstoffen des Skeletts verbunden (BRECK 1974), die in die Hohlräume weisen.

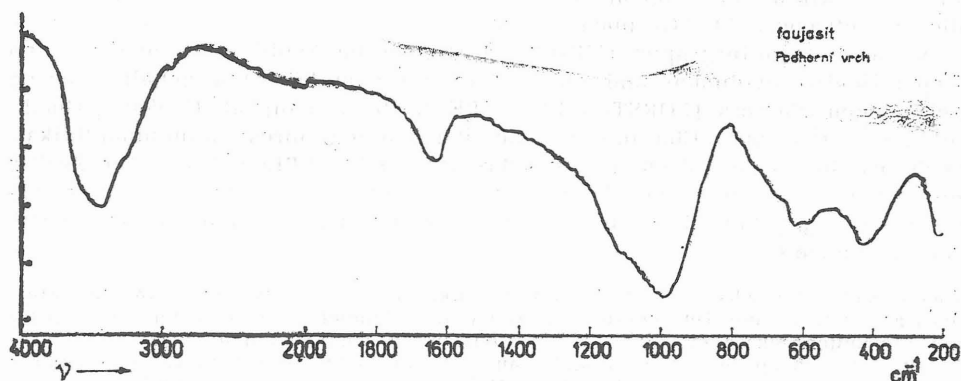
**Gmelinit** (hexagonal). Das Gmelinit-Skelett besteht aus sechsgliedrigen Tetraederkreisen, die ebene Schichten bilden, die untereinander durch viergliedrige Kreise (D6R-Einheiten) verbunden sind (BRECK 1974). Bei diesen sogenannten „mittleren Zeoliten“, nach dem Verhältnis  $Si/(Si+Al) = 0,62$  existiert noch eine ungeordnete Phase mit schwankenden H — Gehalt. Das bringt eine weitere Variation in den Kristallgruppen. Die Lokalisierung der Kationen und des Wassers war bisher nicht befriedigend bestimmt. Einen Überblick der Raumgruppen, der primären physikalischen Eigenschaften und der theoretischen Zusammensetzung der Zeolite dieser 4. Strukturgruppe führt Tabelle 1 an.

**Tabelle 1** — Physikalische und Chemische Eigenschaften von Zeoliten der Faujasitgruppe

Mineral	Raumgruppe	Dichte	Härte (Mohse)	Theoretische Zusammensetzung Gewicht %					
				Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Faujasit	Fd3m	1,91	5	1,89	3,43	2,26	30,13	40,73	21,56
Chabasit	R3m	2,10	4,5	—	10,88	—	19,78	46,64	22,70
Gmelinit	P6s/mmc	2,03	4,5	12,10	—	—	19,90	46,92	21,08
Herschelit	hexagonal	2,6	4,5	12,54	—	—	20,63	48,63	18,20

### Messenergebnisse

Die Infrarotspektren der polykristallinen Zeolitproben der 4. Strukturgruppe sind am Zweistrahl-Infrarotabsorptions-Spektrometer Perkin-Elmer, Modell 325 mit Gitter-



**Abb. 1.** Infrarotabsorptionsspektrum von Faujasit

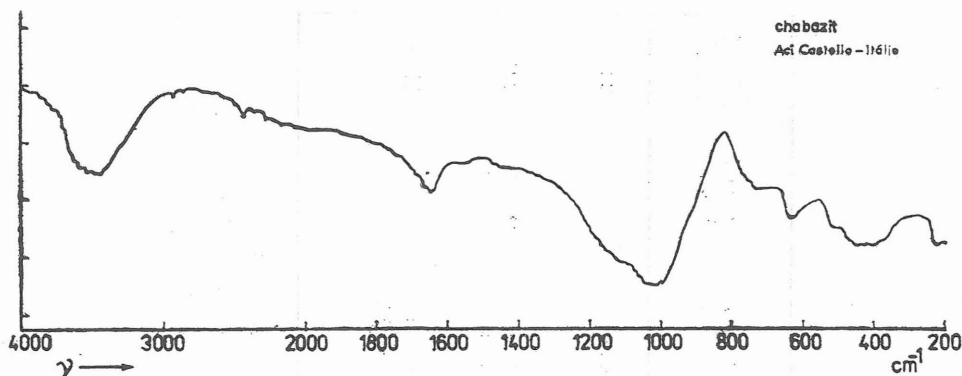


Abb. 2. Infrarotabsorptionsspektrum von Chabasit

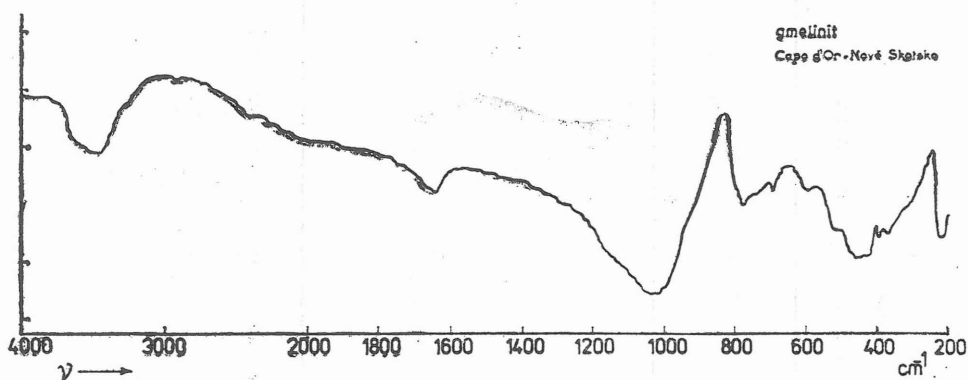


Abb. 3. Infrarotabsorptionsspektrum von Gmelinit

Monochromator, und mit KBr-Technik (1:40) gemessen worden. Die Absorptionsspektren der Minerale sind bei Normaltemperatur im Bereich der Wellenzahlen 200 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen worden. Auf Bild 1–3 sind die Verläufe und die Infrarot-Absorptionsmaxima in Tabelle 3 angeführt. Die Zuordnung einzelner Zonen zu einer bestimmten Vibration ist auf Grund der Literaturangaben (FLANINGEN et al. 1971, MILKEY 1964) vorgenommen worden. Zur Bestimmung der Anzahl und der Symmetrie der einzelnen Vibrationen ist eine theoretische Faktor-Gruppenanalyse (ROSS 1972) vorgenommen worden, deren Ergebnisse in Tabelle 2 angeführt sind.

In der Praxis können allerdings nicht die experimentell gemessenen Spektren alle vorausgesagten Banden bestimmt werden infolge der Entartung und der Wechselwirkungen zwischen den Bindungen.

Tabelle 2 — Repräsentation der Kristallfaktorgruppe

Faujasit $\Gamma$ vib. = 77 $A_{1g}$ (R) + 152 $E_g$ (R) + 229 $F_{2g}$ (R) + 228 $F_{1u}$ (IR)
Chabasit $\Gamma$ vib. = 22 $A_{1g}$ (R) + 44 $E_g$ (R) + 22 $A_{2u}$ (IR) + 44 $E_u$ (IR)
Gmelinit $\Gamma$ vib. = 19 $A_{1g}$ (R) + 38 $E_{1g}$ (R) + 19 $A_{2u}$ (IR) + 38 $E_{1u}$ (IR)

R = Aktiv in Ramanspektren, IR = Aktiv in Infrarotspektren

Tabelle 3 — Infrarotabsorptionsbänder von Zeoliten der Faujasitgruppe (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

Mineral	O-H Valenz	Höhere harmonische $\text{H}_2\text{O}$	Deformation $\text{H}_2\text{O}$	Valenz (Al, Si)-O	Valenz (Al, Si)-O	Libration $\text{H}_2\text{O}$	Deformation O-T-O	Doppel Rings	Translation des Gitters
Faujasit (Podhorní Vrch, ČSSR)	3480—3400s	2920s 2440s	1630m	990ss	—	630 sch	430m	—	220m
Chabazit (Aci Castello, Sicilia)	3620—3440s	2920s 2440s	1650m	1040—1000ss	760 sch	690 ssch 600 sch	420m 460m	395 ssch 370 ssch	220m
Gmelinit (Capo d'Or, New Scotland, Canada)	3600—3420s	2920s 2440s	1650m	1040—1010ss	—	640 sch	460 sch 380 sch	—	220m

ss = sehr stark, s = stark, m = middle, sch = schwach, ssch = sehr schwach

Aus den zugänglichen Quellen gelang es den Autoren nicht, das Mineral Herschelit zur Komplettierung dieser Gruppe zu gewinnen.

### Diskussion

Bei allen drei Zeoliten dieser Gruppe befindet sich eine relativ scharfe Zone mit feiner Struktur bei den Wellenzahlen  $3620\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ , die zur asymmetrischen Valenz-Schwingung der OH-Gruppen handelt, die nicht an die Sauerstoffe des Skeletts gebunden sind und nur einen Koordinationskomplex mit den Kationen und eine schwache Wasserstoffbindung im Aquo-Komplex  $\text{H}_2\text{O}$  bilden. Nach der Höhe der Zonen kann geschlossen werden, dass den grössten Wassergehalt Faujasit hat. Die feine Struktur zeugt von einer unterschiedlichen Orientation und Lokalisation der OH-Gruppen. Die sehr schwachen Zonen bei der Wellenzahl  $2920\text{ cm}^{-1}$  und bei  $2400\text{ cm}^{-1}$  gehören offenbar zu den Overton-Zonen „in plane bending“ Vibration  $\text{H—O—H}$ . Die mittelstarken Zonen bei  $1630\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  gehören zur fundamentalen Frequenz der Deformationsschwingung des Wassermoleküls. Die sehr starken Bande gleicher Höhe bei den Wellenzahlen  $1040\text{--}990\text{ cm}^{-1}$  entsprechen den degenerierten Valenzvibrationen der Bindungen  $(\text{Al, Si})\text{—O}$  in den Tetraedern. Die unterschiedliche Verschiebung dieser Zonen und ihrer Breite zeugt von einem unterschiedlichen Verhältnis der Al und Si Atome im Skellet, aber in geordneter Zusammensetzung. Hier tritt offenbar eine Überdeckung mit den Zonen der externen Vibration der Tetraeder  $(\text{Al, Si})\text{O}_4$  ein. Die symmetrische Valenz-Vibration der  $(\text{Al, Si})\text{—O}$  Bindung infolge der Symetrie äussert sich nur beim rhomboedrischen Chabasit bei  $780\text{ cm}^{-1}$ . Auch die Librationsmode des Wassers äussern sich infolge des isotropen Kraftfeldes und der Symmetrie durch eine einzige Zone bei Faujasit und Gmelinit, bei  $640$  und  $630\text{ cm}^{-1}$ . Das zeugt auch von einem einzigen Typ der Wasserstoffbindungen  $\text{H—O—H} \dots \text{O—H}_2$ . Chabasit hat zwei Zonen bei  $690$  und  $600\text{ cm}^{-1}$ , daraus kann auf zwei Freiheitsgrade beider Rotation nach den Achsen  $a$  und  $c$  der  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle und zwei Typen Wasserstoffbrücken oder die Koordination mit den Kationen geschlossen werden. Die „Bending“-Vibration  $\text{O—(Al, Si)—O}$  befindet sich bei Faujasit bei der Wellenzahl  $430\text{ cm}^{-1}$ . Gmelinit und Chabasit haben breite Zonen im Bereich von  $460\text{--}380\text{ cm}^{-1}$  infolge einer offensibaren Überlagerung mit „pore opening“-Vibrationen der Sauerstoffringe. Bei Faujasit äussert sich infolge der Symmetrie die „pore opening“-Vibration der Sauerstoffkreise nicht. Bei Chabasit äussert sich bei der Wellenzahl  $373$  und  $395\text{ cm}^{-1}$  eine Vibration der doppelten Aluminiumsilikatkreise — D6R. Der Translationsmode von Wasser äussert sich infolge der Symmetrie in den Infrarotspektren dieser Minerale nicht. Bei  $220\text{ cm}^{-1}$  befindet sich der Translationsmode des Gitters (TO + LO). Bei dieser Wellenzahl tritt auch eine Interaktion mit der Vibration der KBr-Matrixe auf.

### Schlussfolgerungen

Die gemessenen Absorptionsspektren der Zeolite der 4. Strukturgruppe können wir im Grunde in 4 Gruppen einleiten:

- 1 — Interne und externe Vibration von  $\text{H}_2\text{O}$  (Wellenzahlen  $3700\text{--}3200$ ,  $1620\text{--}1650$ ,  $420\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ )
- 2 — Interne Vibration der Bindungen  $(\text{Al, Si})\text{—O}$  (Wellenzahlen  $400\text{--}420$ ,  $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ )

3 — Externe Vibration zwischen den Tetraedern und in den sekundären Struktureinheiten (Wellenzahlen 1100—1250, 600—450  $\text{cm}^{-1}$ )

4 — Vibration des Kristallgitters (Wellenzahlen unter 300  $\text{cm}^{-1}$ )

Am wichtigsten zur Unterscheidung der einzelnen Typen sind die externen Vibrationen des Skelettes. Aus der Verschiebung der internen Vibrationen der Bindungen (Al, Si)—O können wir graphisch (nach den veröffentlichten Diagrammen) das Verhältnis Si/Al in der Struktur auswerten (BRECK 1974). Aus der Verschiebung der Wellenzahlen der Valenzvibrationen der OH-Gruppen gegenüber den Wellenzahlen von Wasser (im gasförmigen Aggregatzustand) können wir graphisch die Entfernung 0...0 auswerten, die für die Bildung der Wasserstoffbrücken im Betracht kommt, auswerten (BRECK 1974).

Aus den Messungen kann auf die Verhältnisse Si/Al bei Faujasit 1:1, bei Chabasit 2:1, Gmelinit 2:1 geschlossen werden. Die Längen 0...0 gehen aus diesen Messungen mit 0,28 nm hervor.

#### Danksagung

Die Autoren danken Dr. J. Kouřimský, CSc., Nationalmuseum Praha für die Bereitstellung des Studienmaterials und Ing. A. Kohoutová, Hochschule für Chemie, Praha, für die Messungen der Spektre.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- BRECK, D. W. (1974): Zeolite molecular sieves, pp. 20—160. Wiley, New York.
- FLANINGEN, E. M., KHATAMI, H., SZAMANSKI, N. A. (1971): Infrared structural studies of zeolite frameworks. *Advan. Chem. Ser.* **101**, pp. 201—208, Washington.
- FOSTER, M. D. (1965): *Geol. Surv. Prof. Paper*, 504—D—D10.
- MEIER, W. M. (1971): Zeolite framework. *Advan. Chem. Ser.* **101**, pp. 161—170, Washington.
- MILKEY, R. G. (1960): Infrared spectra of some tectosilicates. *Amer. Mineral.* **45**, 990—998.
- MOENKE, H. (1962): Katalog von Mineralspektren (No. 8.151). Akad. Verlag, Berlin.
- ROSS, S. D. (1972): Inorganic infrared and Raman spectra, pp. 30—80, McGraw Hill, London.
- WEDDER, W. (1964): Correlations between infrared spectra and chemical composition of mica. *Amer. Mineral.* **49**, 736—742.

#### F. PECHAR — D. RYKL

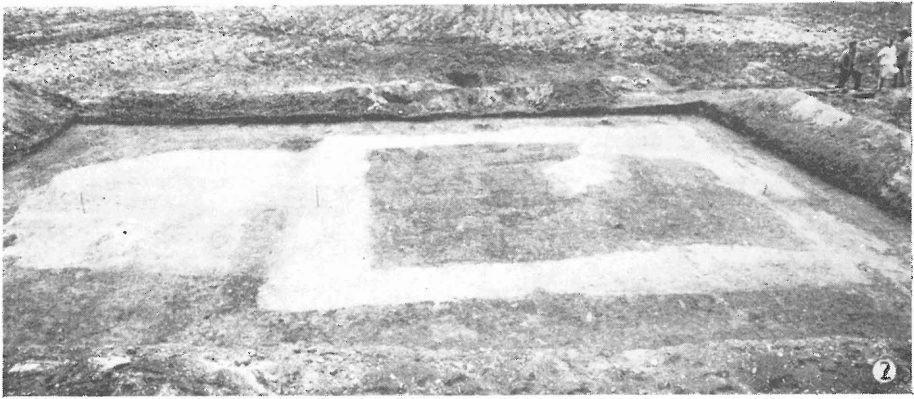
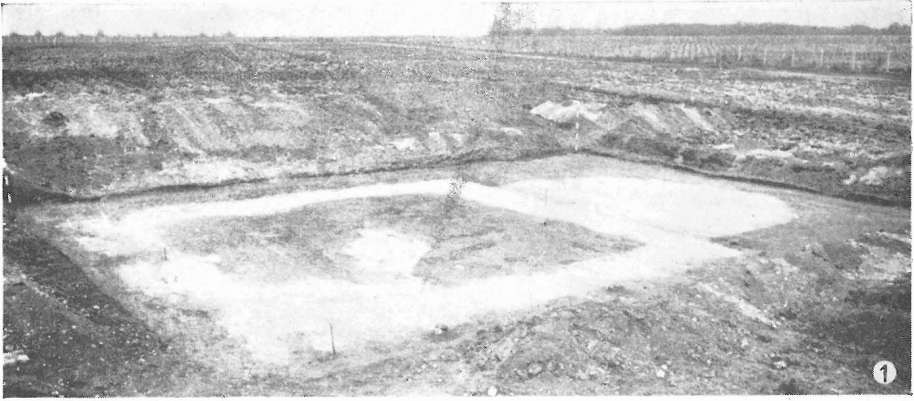
##### INFRAČERVENÁ SPEKTRA PŘÍRODNÍCH ZEOLITŮ SKUPINY FAUJASITU

Pomocí KBr techniky byla proměřena infračervená spektra IV. strukturní skupiny: faujasitu, chabazitu, gmelinitu, za normální teploty. Změřené absorpční pásy ve spektech lze rozdělit do 4 skupin:

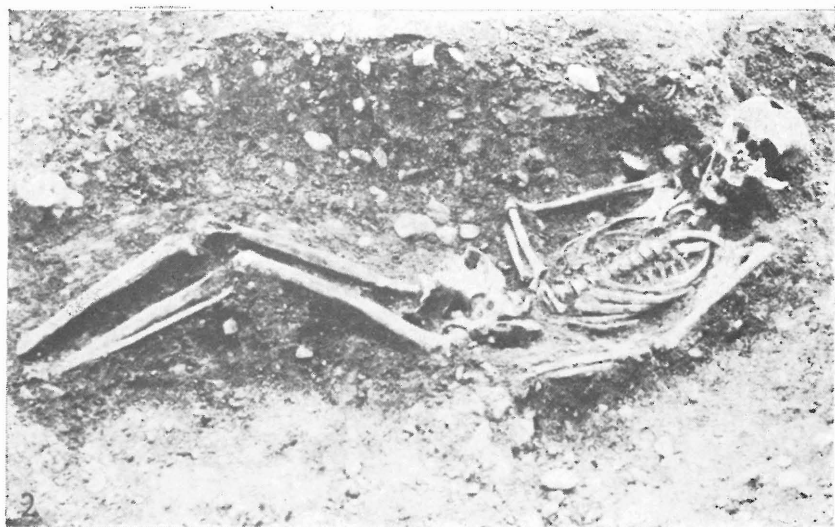
1. interní a externí vibrace  $\text{H}_2\text{O}$  (vlnočty 3700—3200, 1620—1650, 420—650  $\text{cm}^{-1}$ )
2. interní vibrace vazeb Al—O, Si—O, (vlnočty 400—420, 300—1100  $\text{cm}^{-1}$ )
3. externí vibrace mezi tetraedry a v sekundárních strukturních jednotkách (vlnočty 1100—1250, 450—600  $\text{cm}^{-1}$ )
4. vibrace krystalové mřížky (vlnočty pod 300  $\text{cm}^{-1}$ ).

Nejdůležitější pro odlišení jednotlivých typů jsou externí vibrace skeletu. Z posunu interních vibračních vazeb (Al, Si)—O lze graficky vyhodnotit poměr Si/Al ve struktuře, který vychází pro faujasit 1:1, chabazit 2:1 a gmelinit 2:1. Z posunu vlnočtů valenčních vibračních —OH skupin oproti vlnočtům vody (v plynném skupenství), lze graficky vyhodnotit vzdálenost 0...0, přicházející v úvahu pro tvorbu vodíkových můstek, která vychází na 0,28 nm.

Tab. I.

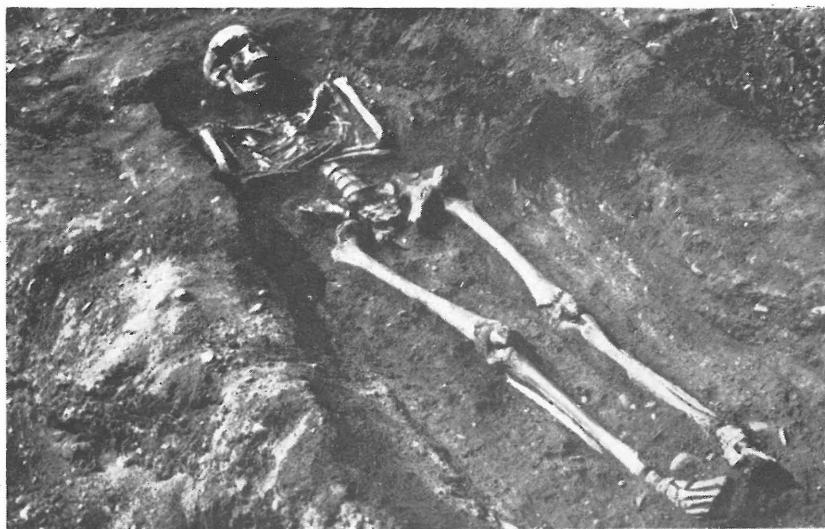


Tab. II.





Tab. III.

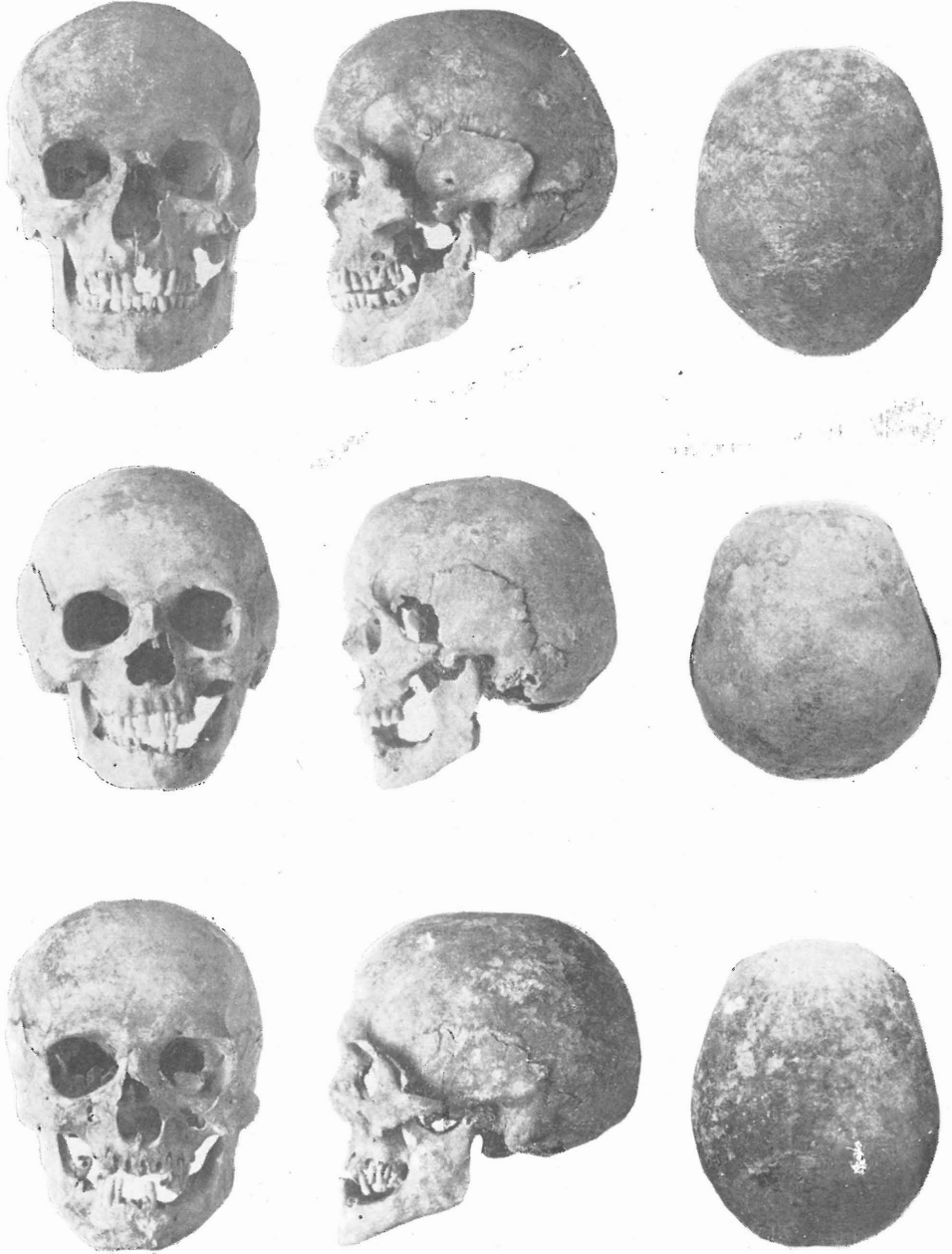


1

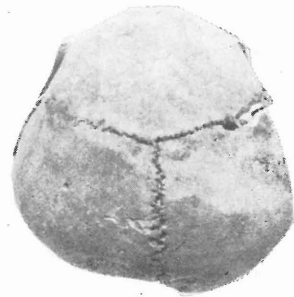
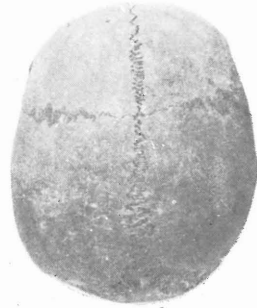
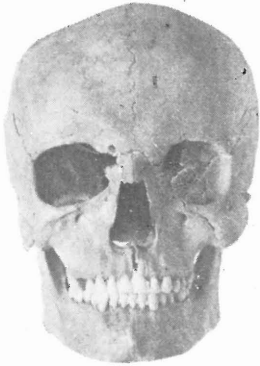
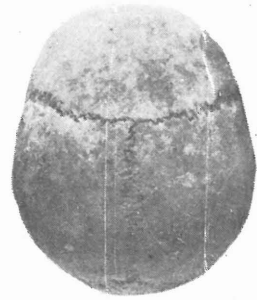


2

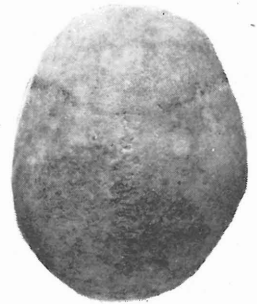
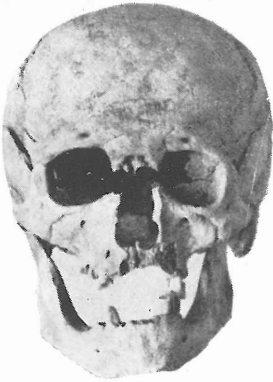
Tab. IV.



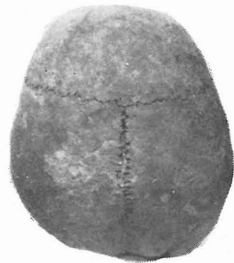
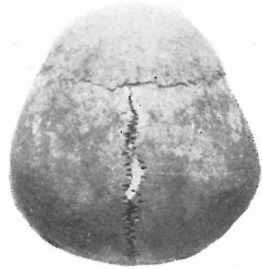
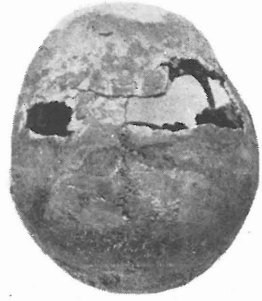
Tab. V.



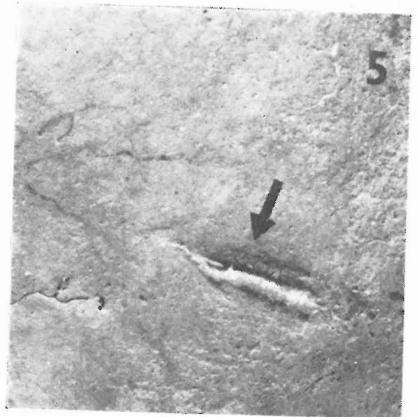
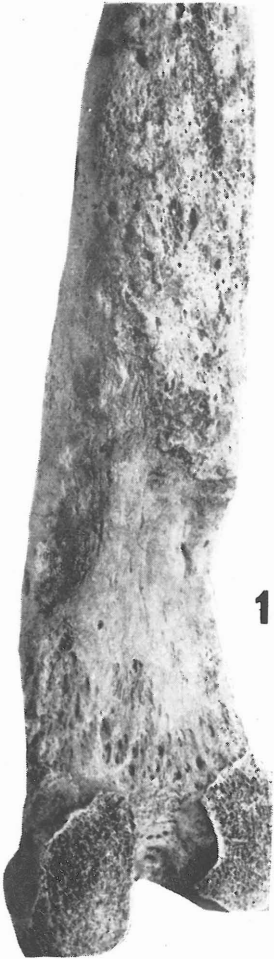
Tab. VI.



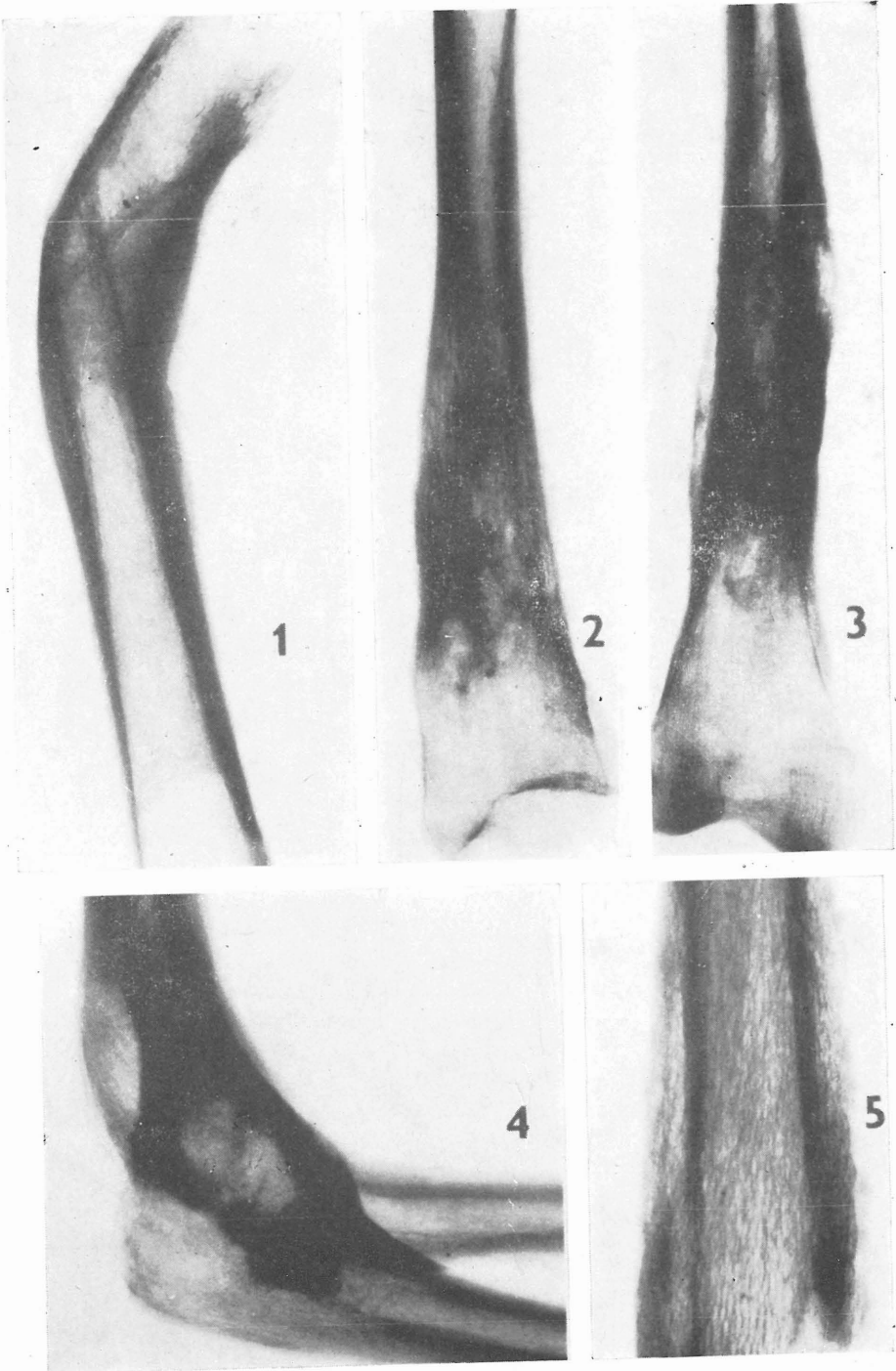
Tab. VII.



Tab. VIII.



Tab. IX.



## TEXT K TABULKÁM

- Tab. I.** Žabčice, okr. Brno-venkov. Zaniklá středověká vesnice Koválov. 1—2 začištěný negativní půdorys kostela, 3 pohled na presbyterium se zbytky zdíva a základové rýhy lodi kostela od východu. V pozadí mezi stromy je tvrziště „Kulatý kopec“.
- Tab. II.** Žabčice, okr. Brno-venkov. Zaniklá středověká ves Koválov. 1 — pohled na hroby 2, 3, 4; 2 — pohled na hrob 30.
- Tab. III.** Žabčice, okr. Brno-venkov. Zaniklá středověká ves Koválov. 1 — pohled na hrob 52; 2 — pohled na hroby 55, 54.
- Tab. IV.** Koválov, lebky z hrobů č. 44 (muž 40—50 let, eurybrachymorf), 51, (žena, 40—50 let, eurybrachymorf) a 11 (muž, 40—50 let, eurybrachymorf). Foto M. Kořínek.
- Tab. V.** Koválov, lebky z hrobů č. 44 (muž, 40—50 let, eurybrachymorf), 51, (žena, 30—40 let, leptobrachymorf) a 52 (muž [30—40 let, eurybrachymorf]). Foto M. Kořínek.
- Tab. VI.** Koválov, lebky z hrobů č. 54 (muž, 40—50 let, eurybrachymorf), 58 (muž, 40—50 let, leptobrachymorf) a 69 (žena, 50—60 let, eurybrachymorf). Foto M. Kořínek.
- Tab. VII.** Koválov, lebky nedospělých z hrobů č. 12 (7—8 let), 59 (8—9 let), 66 (6 let) a 67 (6 let).Foto M. Kořínek.
- Tab. VIII.** Koválov, patologické nálezy. 1 — chronická osteomyelitis, pravý femur č. S 8, pohled zezadu; 2 — chronická osteomyelitis, levá tibie č. S 3, pohled zřepředu; 3 — chronická osteomyelitis, levá tibie č. S 4, pohled z fibulární strany; 4 — stav po dvojitým sečném poranění kalvy, lebka č. S 22; 5 — detail jednoho ze sečných poranění lebky č. S 22. Foto M. Kořínek.
- Tab. IX.** Koválov, patologické nálezy v rtg snímcích. 1 — stav po dislokované zlomenině levého femoru č. S 11, bočná projekce; 2 — chronická osteomyelitis, levá tibie č. S 2, bočná projekce; 3 — chronická osteomyelitis, pravý femur č. S 8, a/p projekce; 4 — posttraumatická ankylóza loketního kloubu, levá horní končetina skeletu z hrobu č. 60, bočná projekce; 5 — osteomyelitis chronica, pravý femur č. S 1, detail rtg obrazu diafýzy.