

61. Synthetischer „Faujasit“.

I. Eigenschaften und Ionenaustauschcharakter

von R. M. Barrer, W. Buser und W. F. Grüttner.

(14. XII. 55.)

Natürlicher Faujasit. Faujasit, ein seltenes zeolithisches Mineral der Gruppe der Chabasite, wurde durch *de Drée & Adam*¹⁾ in der Nähe von Sasbach am Kaiserstuhl entdeckt.

*Damour*²⁾ benannte es nach dem französischen Geologen *Faujas de Saint-Fond. Des Cloizeaux*³⁾ hat gezeigt, dass die Kristalle dem regulären System angehören. Sie bilden kleine Oktaeder, die oft abgerundete Kanten aufweisen (Fig. 1). Faujasit ist häufig in

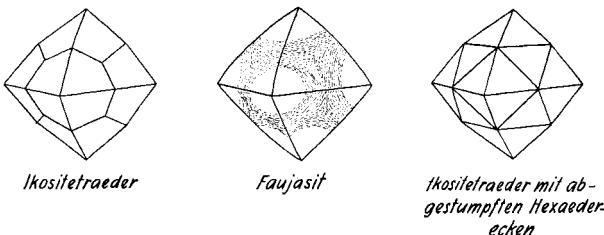


Fig. 1.

Kristallform von natürlichem Faujasit (nach *Knop*¹⁾).

Krusten von Phillipsit eingebettet. Gelegentlich findet man die Faujasitkristalle vollständig vom Phillipsit umschlossen, woraus hervorgeht, dass Faujasit das ältere Mineral ist. Die oktaedrischen Kristalle können klar und durchsichtig sein oder auch gefärbt (meist gelblich) und trüb. Ihre Dichte beträgt nach *Knop*¹⁾ 1,923. Das *Debye-Scherrer*-Diagramm von natürlichem Faujasit ist in Fig. 2 wiedergegeben, im Vergleich mit dem von synthetischem „Faujasit“⁴⁾. Die Dimension der kubischen Elementarzelle wurde zu $a = 24,7 \text{ \AA}$ ermittelt. Bestimmungen mit anderen Proben haben a -Werte von $24,74 \text{ \AA}$ ⁴⁾, $24,65 \text{ \AA}$ ⁵⁾ und die Zugehörigkeit zur Raumgruppe $O_h^7\text{-}Fd3m$ ⁴⁾ ergeben. Diese Proben stammten ebenfalls von Sasbach am Kaiserstuhl. Aus Tab. 1 geht hervor, dass diese Kristalle des natürlichen Faujasits einen hohen SiO_2 -Gehalt aufweisen.

¹⁾ A. Knop, Der Kaiserstuhl, Leipzig 1892.

²⁾ Des Cloizeaux, Sur l'Emploi des Propriétés optiques biréfringentes, 2ème Mémoire, 1859, 83; zitiert bei J. R. Blum, Lehrb. Mineralogie, Stuttgart, 1874, p. 14.

³⁾ Der Ausdruck „Faujasit“ wird in dieser Arbeit zur Bezeichnung der synthetischen Kristalle verwendet. Es soll damit angedeutet werden, dass zwischen dem natürlichen und dem synthetischen Aluminosilikat deutliche Unterschiede bestehen, wie es in der Arbeit dargelegt wird. So z. B. in Bezug auf die chemische Zusammensetzung und der damit zusammenhängenden Netzwerk-Ladung, Kationendichte und Ionenaustauschkapazität; wie auch in Bezug auf die Dimensionen der Elementarzelle, den Kristallhabitus usw.

⁴⁾ G. Bergerhoff & W. Nowacki, Mineralogisches Institut der Universität Bern, 1955.

⁵⁾ H. Strunz, Naturw. 42, 485 (1955).

Synthetischer „Faujasit“. Seit kurzem ist es in mehr als einem Laboratorium⁶⁾)⁷⁾ gelungen, ein dem Faujasit ähnliches Aluminosilikat synthetisch herzustellen, so dass sich Gelegenheit bot, diesen höchst ungewöhnlichen Kristall genauer zu untersuchen⁸⁾). Über einige Ergebnisse wurde in einer vorläufigen Mitteilung bereits berichtet⁹⁾). Faujasit enthält mehr Kristallwasser als jeder andere bekannte Zeolith. Wenn dieses Wasser durch Erhitzen und Evakuieren entfernt wird, kann sein Platz durch eine bemerkenswerte Anzahl anderer Molek尔arten eingenommen werden. Verschiedene Untersuchungen über solche nicht stöchiometrische Verbindungen sind im Gang¹⁰⁾, ebenso kristallographische Untersuchungen von Faujasit^{4–7)}.

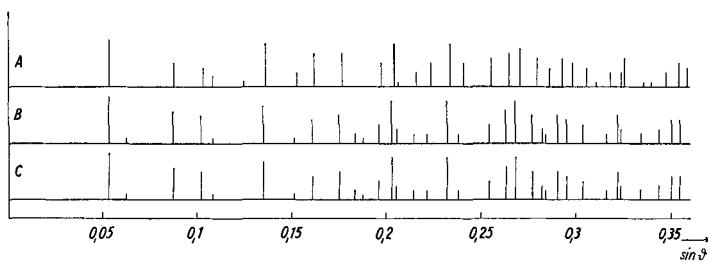


Fig. 2.

Debye-Scherrer-Diagramme von natürlichem und von synthetischem „Faujasit“.

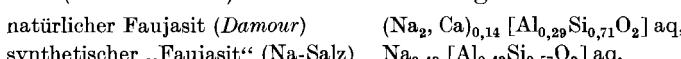
A: Natürliches Mineral.

B: Synthetischer „Faujasit“, Na-Form.

C: Synthetischer „Faujasit“, Na-Form, auf 700° erhitzt.

Eine mikroskopische Prüfung des mikrokristallinen Pulvers zeigte Kristalle von würfeleriger Gestalt mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 1–3 Mikron. Im Elektronenmikroskop sind z. T. gut ausgebildete Würfel zu sehen (Fig. 3). *Debye-Scherrer-Diagramm* s. Fig. 2. Analysendaten des synthetischen Produkts s. Tab. 1. Die Dichte beträgt 1,965 bei einem H₂O-Gehalt von 22,54%.

Zusammensetzung. Vom natürlichen Produkt scheint bisher nur von *Damour*¹¹⁾ eine Analyse vorzuliegen. Das synthetische Material wurde nach den Methoden von *Groves*¹²⁾ analysiert. Aus den Analysendaten (siehe Tab. 1) erhält man die folgenden Formeln:



⁶⁾ *Linde Air Products Co.* führte die erste Synthese aus. Eine Probe dieses Materials wurde uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

⁷⁾ *R. M. Barrer & F. W. Buttitude*, in Vorbereitung.

⁸⁾ Ein Teil der hier veröffentlichten experimentellen Arbeit ist 1953 im Department of Chemistry, Aberdeen University, ausgeführt worden.

⁹⁾ *R. M. Barrer, W. Buser & W. F. Grüter*, *Chimia* **9**, 118 (1955).

¹⁰⁾ *R. M. Barrer* und Mitarbeiter, in Vorbereitung.

¹¹⁾ Neues Jahrbuch f. Mineralogie, **1844**, 72, und *J. R. Blum*, Lehrb. Mineralogie, Stuttgart, 1874.

¹²⁾ *A. W. Groves*, Silicate Analysis, Allen & Unwin Ltd., London, 1951.

Tabelle 1.
Analysen von Faujasit und synthetischem Material.

| | | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | H ₂ O | Ref. |
|------------------------------|----|------------------------|------------------|--------------------------------|---------------|-------------------|-----------------------------|---------------|
| Natürliche Mineral | 1. | % Mol ^{c)} | 49,36 5,0 | 16,77 1,00 | 5,00 0,542 | 4,34 0,426 | 22,49 7,6 | ^{a)} |
| | 2. | % Mol | 46,12 4,66 | 16,81 1,00 | 4,79 0,52 | 5,09 0,50 | 27,02 9,09 | ^{b)} |
| Synthetisches Na-Salz | 3. | % Mol | 35,96 2,67 | 22,82 1,00 | — — | 14,10 1,01 | 27,12 ^{g)} 6,73 | ^{d)} |
| | 4. | % Mol | 37,90 2,66 | 24,14 1,00 | — — | 14,72 1,00 | 23,24 ^{g)} 5,45 | ^{e)} |
| Mittelwert von 3, 4 und 5 | 5. | % Mol | 37,40 2,68 | 23,72 1,00 | — — | 14,44 1,00 | 24,35 5,81 | ^{f)} |
| | | Mol | 2,67 | 1,00 | — | 1,00 | | |

^{a)} Ann. des Mines, I, 395; zitiert in Neues Jahrb. f. Mineralogie, 1844, 72 und
J. R. Blum, Lehrb. Mineralogie, Stuttgart, 1874.
^{b)} Berechnete Werte auf Grund der Formel (Na₂,Ca)Al₂Si₅O₁₄+10 H₂O, in *A. Knop*¹⁾,
S. 120.
^{c)} Durchwegs Mol pro Mol Al₂O₃.
^{d)} Kurz gewaschen, lufttrocken.
^{e)} Gut gewaschen, lufttrocken.
^{f)} Gut gewaschen, lufttrocken.
^{g)} Wasser aus Differenz berechnet.

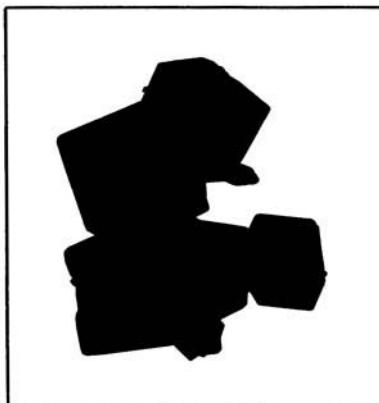


Fig. 3.

Elektronenmikroskopische Aufnahme von synthetischem „Faujasit“, Na-Form.
Vergrösserung 10000×.

Der Wassergehalt der Proben hängt stark von der Vorbehandlung und der relativen Luftfeuchtigkeit ab, worauf bereits *Damour* hingewiesen hat. Aus den Zahlen lässt sich ableiten, dass im alumino-silikatischen Netzwerk vom Faujasittyp ein gegenseitiger Ersatz

$\text{NaAl} \rightleftharpoons \text{Si}$ möglich sein kann, was mit den Ansichten von *Winchell*¹³⁾ und *Wyart*¹⁴⁾ im Einklang steht.

Wasserverlust beim Trocknen und Erhitzen. Nach den Beobachtungen von *Jannasch*¹⁵⁾ beträgt der Gewichtsverlust des natürlichen Faujasits beim Trocknen über P_2O_5 oder beim Erhitzen auf $105 - 110^\circ$ rund 11 %. Eine vollständige Wasserabgabe erfolgte erst beim Glühen. Im folgenden wird über Messungen an synthetischem Material berichtet.

In Fig. 4 ist der Wassergehalt des „Faujasits“ in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck der umgebenden Atmosphäre graphisch dargestellt. Der Wassergehalt bei einem gegebenen Dampfdruck ist für die Ca-Form grösser als für die Na-Form und geht somit parallel der polarisierenden Wirkung der Kationen.

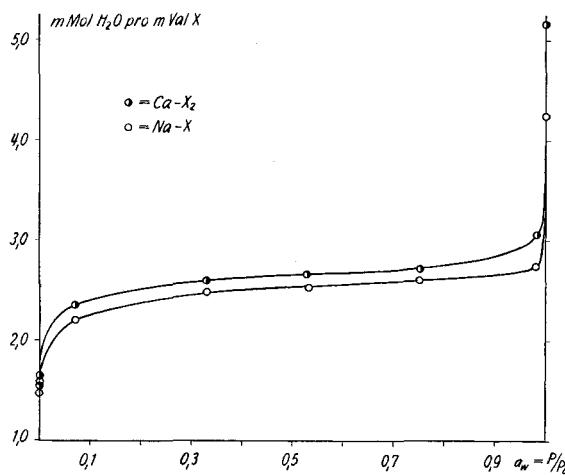


Fig. 4.
Dampfdruckisothermen von „Faujasit“-Salzen bei 25° (X = „Faujasit“).

Auf kleinen Silberblechschälchen eingewogene Portionen von 300 mg Na- und Ca-„Faujasit“ wurden in geschlossenen Gefäßen mit verschiedenem Wasserdampfdruck bis zur Einstellung des Gleichgewichts bei 25° stehengelassen. Der Wasserdampfdruck wurde mit gesättigten Salzlösungen, die gleichzeitig festes Salz als Bodenkörper enthielten, eingestellt¹⁶⁾¹⁷⁾. Die Aufnahme oder Abgabe von Wasser durch den „Faujasit“ wurde durch Wägung festgestellt. Die Gleichgewichtseinstellung erforderte mehrere Tage (die Luft im Gefäß wurde nicht bewegt). Der Anfangsgehalt der Kristalle an Wasser wurde durch Ausheizen bei 400° im Hochvakuum bestimmt.

Einige Angaben über den Wasserverlust des „Faujasits“ im Hochvakuum sind in Tab. 2 enthalten. Offensichtlich wird das H_2O vom Na-Salz im H.V. schon bei 200° praktisch vollständig abgegeben. Das Verhalten beim Erhitzen wird ferner durch die

¹³⁾ A. N. Winchell, Amer. Mineral. **10**, 145 (1925).

¹⁴⁾ J. Wyart, Bl. Soc. franc. Minéralogie **56**, 106 (1933).

¹⁵⁾ F. Rinné, Neues Jahrb. Mineralogie, **1887**, Band II, 17.

¹⁶⁾ R. H. Stokes & R. A. Robinson, Ind. Eng. Chemistry **41**, 2013 (1949).

¹⁷⁾ D. S. Carr & B. L. Harris, Ind. Eng. Chemistry **41**, 2014 (1949).

Kurvenbilder der Differentialthermoanalyse und der thermogravimetrischen Analyse in den Fig. 5 und 6 demonstriert. Die Kristallstruktur bleibt auch beim Erhitzen auf 700° unverändert, was durch Vergleich der Debye-Scherrer-Aufnahmen in Fig. 2 festzustellen ist.

Tabelle 2.
Wasserabgabe von Na-„Faujasit“ im H.V.

| Temp. (°C) . . . | 25 | 100 | 150 | 200 | 400 | 450 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| H ₂ O-Verlust (%) . | 12,6 | 23,8 | 25,1 | 25,4 | 25,6 | 25,8 |
| Dauer (Std.) . . . | 20 | 32 | 28 | 20 | 20 | 24 |

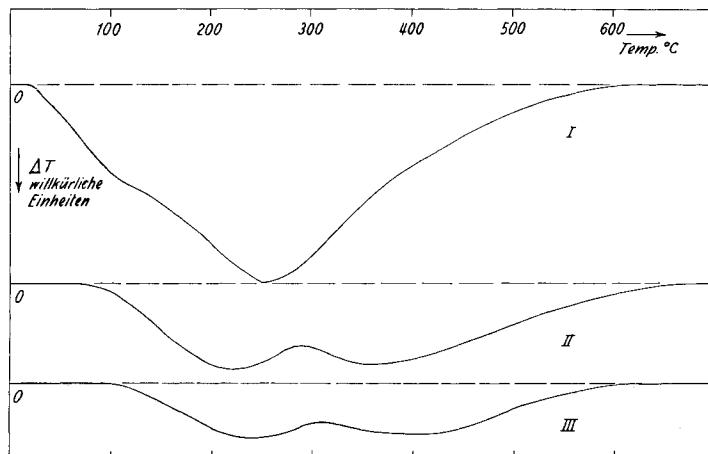


Fig. 5.
Differentialthermoanalyse von synthetischem „Faujasit“, Na-Form.

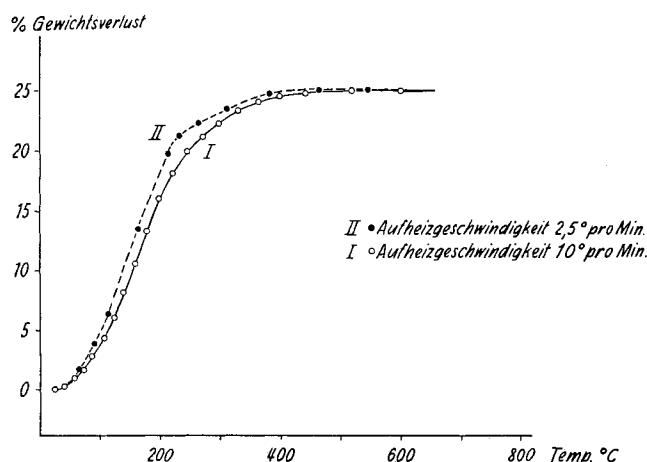


Fig. 6.
Thermogravimetrische Analyse von synthetischem „Faujasit“, Na-Form.

Die Differentialthermoanalysen in Fig. 5 wurden unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Die Temperatur stieg in den ersten 20 Min. von Zimmertemperatur auf 200° und anschliessend linear je 100° in je 7 Minuten. Die Aufheizzeit von 20° bis 700° erstreckt sich über ca. 1 Std. Die Einwage betrug 500 mg; als inerte Vergleichssubstanz wurde ge-glühtes Al₂O₃ benutzt. Die Kurve I wurde mit der lufttrockenen Probe erhalten. Das Experiment wurde bei 700° unterbrochen; die Probe wurde 15 Std. stehengelassen und darauf wurde das Experiment wiederholt (Kurve II). Nach nochmaligem Stehenlassen für 7 Std. wurde mit der gleichen Probe Kurve III erhalten.

Die beiden thermogravimetrischen Kurven in Fig. 6 wurden beide mit 200,0 mg NaX (X = „Faujasit“) aufgenommen. Kurve I wurde mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10° pro Min. und Kurve II mit einer solchen von 2,5° pro Min. erhalten. Kurve I in Fig. 6 mit gleicher Aufheizzeit wie bei der Differentialthermoanalyse ist nicht vollständig vergleichbar mit Kurve I in Fig. 5. Das Gewicht der Probe bei der Differentialthermoanalyse war mit 500 mg beträchtlich höher, so dass das Gleichgewicht innerhalb der Probe nicht gleich rasch erreicht wurde.

Stabilität des „Faujasits“ gegen Hydrolyse. Es ist zu erwarten, dass die H-Form des Faujasits (die Faujasit-Säure) eine schwache Säure ist. Das gilt allgemein für Zeolith-Säuren mit alumino-silikatischem Netzwerk. Eine Hydrolyse von Salzen solcher Säuren müsste in der umgebenden wässerigen Lösung eine alkalische Reaktion hervorrufen; umgekehrt erfolgt die hydrothermale Bildung der Salze (der Zeolithe) nur in alkalischem Milieu¹⁸⁾. Eine Untersuchung über die hydrolytische Stabilität des „Faujasits“ zeigte eine schwache, aber deutlich feststellbare Hydrolysereaktion.

Eine wässrige Aufschlammung von unbehandeltem NaX hatte ein pH von 11,1, was auf geringe Mengen von NaOH zurückgeführt werden kann, die von der Synthese her im NaX enthalten sind. Dieses überschüssige NaOH wurde durch Waschen entfernt: 10 g NaX wurden mit 200 cm³ destilliertem H₂O (pH 6,2) 1–2 Std. mechanisch geschüttelt. Dann wurde abzentrifugiert und in der überstehenden Lösung das pH mit einer Glaselektrode gemessen. Diese Behandlung wurde etwa 40 mal wiederholt. Das pH sank zunächst jedesmal um ca. 0,1 pH-Einheiten, bis es nach 20 Behandlungen bei einem Wert von 9,3 konstant blieb, was auf eine Hydrolyse des Na-Salzes zurückzuführen sein dürfte. Offensichtlich üben das feste Salz und die H-Form eine merkliche Pufferwirkung auf die Lösung aus.

Die Stabilität von „Faujasit“ in H₂O wurde auch bei erhöhter Temperatur geprüft. Eine Probe NaX wurde in einem Silbergefäß mit H₂O im Autoklaven 100 Std. auf 150° erhitzt. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen vor und nach der Behandlung waren identisch.

Ionen austausch-Eigenschaften. Als Zeolith mit extrem offenem anionischen Netzwerk lässt Faujasit schnelle Kationenaustauschreaktionen erwarten. In einer Suspension der Na-Form des „Faujasits“ in Silbernitratlösung wurde ein rascher Austausch beobachtet, wobei innert 5 Min. 85% des Na in den synthetischen Kristallen durch Silber ersetzt waren.

Zur Prüfung der Reversibilität wurde die Ag-Form in die Na-Form zurückverwandelt, indem AgX in NaCN-Lösung aufgeschlämmt wurde:



Auf diese Weise konnte alles Silber aus dem AgX wieder entfernt werden. Das Debye-Scherrer-Diagramm des regenerierten Produktes war identisch mit dem von unbehandeltem NaX.

¹⁸⁾ W. Lindgren, Mineral Deposits, McGraw Hill, 1919, p. 427.

Weitere Auskünfte über die Geschwindigkeit der Austauschreaktion wurden durch ein Selbstdiffusionsexperiment erhalten. Dabei wurde NaX mit einer NaCl-Lösung umgesetzt, die mit dem radioaktiven ^{24}Na markiert war. Das Resultat ist in Fig. 7 dargestellt und bestätigt die mit der Silberlösung beobachtete hohe Austauschgeschwindigkeit.

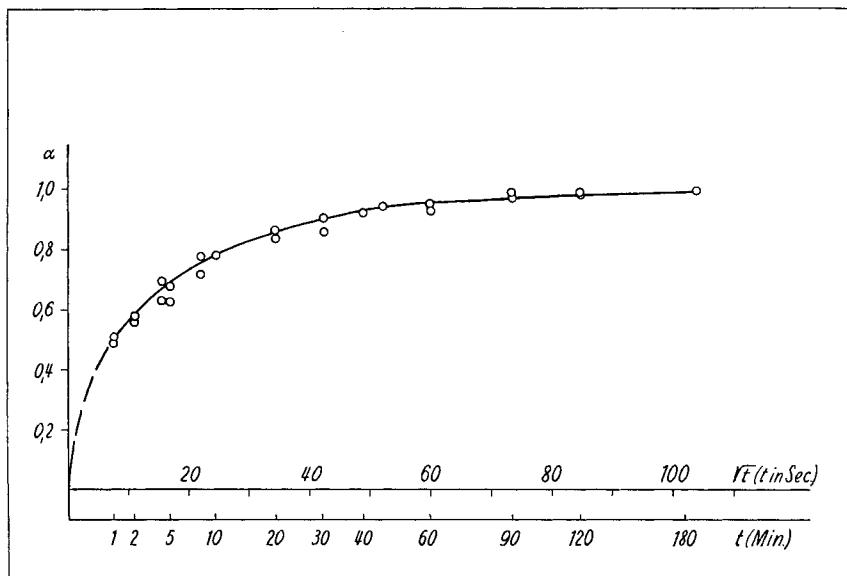


Fig. 7.

Kinetik der Selbstdiffusion von Na in synthetischem „Faujasit“, Na-Form, gemessen mit radioaktivem ^{24}Na (α = Austauschgrad = Anteil des am Austausch beteiligten Na).

Herstellung von „Faujasit“-Salzen. Aus synthetischem Na-„Faujasit“ wurde durch Ionenaustausch eine Reihe anderer Salzformen hergestellt (s. Tab. 3). Das NaX wurde in einer wässrigen Salzlösung mit dem gewünschten Kation aufgeschlämmt und 1–2 Std. geschüttelt. Die Lösung wurde abzentrifugiert und der Rückstand mit frischer Salzlösung versetzt. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis die überstehende Lösung praktisch Na-frei war. Neben anorganischen Kationen konnten so auch eine Anzahl organischer Kationen im Austausch gegen Na eingeführt werden. „Faujasit“ verhält sich in dieser Beziehung ähnlich wie Montmorillonit¹⁹⁾,²⁰⁾, Batavit²¹⁾ und gewisse basische Salze²²⁾.

Röntgenaufnahmen. In Tab. 4 sind die d-Abstände von natürlichem Faujasit zusammen mit denjenigen der synthetischen Na-, Ca- und Tl-Formen aufgeführt. Die sin θ -Werte der meisten hergestellten Salze sind in Fig. 8 eingezeichnet. Die Gitterkonstanten sind in Tab. 3 enthalten. Die Aufnahmen wurden mit einer Guinier-Kamera (Durchmesser 229,2 mm) mit CuK α -Strahlung ($\lambda = 1,5418$) ausgeführt.

¹⁹⁾ J. E. Giesecking, Soil Sci. **47**, 1 (1939).

²⁰⁾ J. W. Jordan, J. phys. Chemistry **53**, 294 (1949).

²¹⁾ A. Weiss & U. Hofmann, Z. Naturforsch. **6b**, 405 (1951).

²²⁾ W. Feitknecht & H. Bürki, Chimia **3**, 146 (1949); W. Feitknecht & F. Blatter, Chimia **8**, 261 (1954); W. Feitknecht, Fortschr. chem. Forschung **2**, 670 (1953); W. Feitknecht & H. Bürki, in Vorbereitung.

Tabelle 3.
Aus Na-„Faujasit“ hergestellte Salzformen.

| Austausch-kation | Austauschlösung | Zusammensetzung der Austauschform*) | Gitterkonstante |
|---|--|--|-----------------|
| Na ⁺ | | [Na _{1,0}]X | 24,9 |
| K ⁺ | 2-n. KNO ₃ | [K _{1,0}]X | 25,0 |
| Tl ⁺ | 0,18-n. Tl ₂ SO ₄ | [Tl _{0,87} Na _{0,13}]X | 25,0 |
| Ag ⁺ | 1-n. AgNO ₃ | [Ag _{1,0}]X | 24,9 |
| Mg ²⁺ | 2-n. MgCl ₂ | [Mg _{0,74} Na _{0,52}]X ₂ | 24,9 |
| Ca ²⁺ | 2-n. CaCl ₂ | [Ca _{0,98} Na _{0,04}]X ₂ | 24,9 |
| Sr ²⁺ | 1-n. SrCl ₂ | [Sr _{0,94} Na _{0,12}]X ₂ | 25,0 |
| Ba ²⁺ | 1-n. BaCl ₂ | [Ba _{0,85} Na _{0,3}]X ₂ | 25,0 |
| Co ²⁺ | 2-n. CoCl ₂ | [Co _{0,79} Na _{0,42}]X ₂ | 25,0 |
| Ni ²⁺ | 2-n. NiCl ₂ | [Ni _{0,77} Na _{0,46}]X ₂ | 25,0 |
| Cu ²⁺ | 2-n. CuCl ₂ | Zersetzung | — |
| Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ | 0,5-n. Cu(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ | [(Cu(NH ₃) ₄) _{0,46} Na _{1,08}]X ₂ | 24,8 |
| NH ₄ ⁺ | 2-n. NH ₄ Cl | [(NH ₄) _{0,92} Na _{0,08}]X | 24,9 |
| NH ₃ Me ⁺ | 2-n. NH ₃ MeCl | [(NH ₃ Me) _{0,58} Na _{0,42}]X | 24,9 |
| NH ₂ Me ₂ ⁺ | 1-n. NH ₂ Me ₂ Cl | [(NH ₂ Me ₂) _{0,37} Na _{0,63}]X | 24,9 |
| NHMe ₃ ⁺ | 2-n. NHMe ₃ Cl | [(NHMe ₃) _{0,25} Na _{0,72}]X | 24,9 |
| NMe ₄ ⁺ | 1-n. NMe ₄ Br | [(NMe ₄) _{0,23} Na _{0,77}]X | 25,0 |
| NH ₃ Et ⁺ | 2-n. NH ₃ EtCl | [(NH ₃ Et) _{0,50} Na _{0,50}]X | 24,9 |
| NEt ₄ ⁺ | 1-n. NET ₄ I | kein Austausch | — |

X = [Al_{1,0}Si_{1,33}O_{4,65}]aq Me = —CH₃; Et = —CH₂CH₃

*) Bei Hydrolyse kann z. T. H⁺ an Stelle der andern Kationen treten.

Diskussion.

Röntgenaufnahmen. Zwischen den verschiedenen „Faujasit“-Salzen sind Änderungen in den Intensitäten der Reflexe offensichtlich. Die Dimensionen der Elementarzellen sind jedoch ausserordentlich konstant. Unter den gewöhnlichen Kationen ändern die Dimensionen weniger als 0,5 %. In analogen Untersuchungen an natürlichem Chabasit²³⁾ betrugen die Änderungen der Elementarzelle ebenfalls nur 0,8 %. Beide Kristalle besitzen ein offenes, aber sehr stabiles und starres aluminosilikatisches Netzwerk. Im Gegensatz dazu wurde bei Ionenaustauschreaktionen an Ultramarin²⁴⁾ und Analcit²⁵⁾ eine Änderung der Dimensionen der Elementarzelle im Ausmass von einigen Prozenten festgestellt. Obschon auch den beiden letzteren Kristallen ein stabiles dreidimensionales anionisches Netzwerk zukommt, besitzen sie weniger freies intrakristallines Volumen; das Netzwerk von Ultramarin ist z.T. mit Polysulfidionen ausgefüllt und Analcit ist

²³⁾ R. M. Barrer & D. C. Sammon, J. chem. Soc. 1955, 2838.

²⁴⁾ R. M. Barrer & J. S. Raitt, J. chem. Soc. 1954, 4641.

²⁵⁾ R. M. Barrer, J. W. Baynham & N. McCallum, J. chem. Soc. 1953, 4035.

Tabelle 4.
Röntgendifferenzen.

| Natürlicher Faujasit | | | | Synthetischer „Faujasit“ | | | | hkl |
|----------------------|-----------|---------|---------|--------------------------|------------------|--------|------------------|----------|
| A.S.T.M. Index | Mineral*) | Tl-Salz | Na-Salz | Ca-Salz | | | | |
| d | d | d | d | d | I/I ₁ | d | I/I ₁ | |
| 15,02 | 100 | 14,375 | 100 | 14,385 | 100 | 14,315 | 100 | 111 |
| | | | | | 12,281 | 10 | | |
| 8,81 | 60 | 8,762 | 50 | 8,805 | 50 | 8,822 | 70 | 220 |
| 7,40 | 40 | 7,435 | 40 | 7,519 | 50 | 7,532 | 60 | 311 |
| | | 7,109 | 20 | 7,211 | 80 | | 7,181 | 10 |
| | | 6,151 | 10 | 6,249 | 70 | | 6,226 | 10 |
| 5,60 | 80 | 5,664 | 90 | 5,750 | 30 | 5,721 | 80 | 400 |
| | | 5,039 | 30 | 5,140 | 30 | 5,089 | 10 | 331 |
| 4,75 | 70 | 4,760 | 70 | 4,810 | 60 | 4,785 | 50 | 422 |
| 4,35 | 80 | 4,360 | 70 | 4,413 | 50 | 4,392 | 60 | 333/511 |
| | | | | 4,230 | 40 | 4,210 | 20 | 440 |
| | | | | 4,180 | 50 | | | 531 |
| | | 3,896 | 50 | | 3,930 | 40 | 3,930 | 40 |
| 3,75 | 90 | 3,769 | 90 | 3,822 | 80 | 3,792 | 90 | 620 |
| | | 3,715 | 10 | 3,769 | 100 | 3,752 | 30 | 533 |
| 3,476 | 20 | 3,562 | 30 | 3,609 | 50 | 3,590 | 20 | 622 |
| | | 3,448 | 50 | 3,501 | 40 | 3,485 | 20 | 444 |
| 3,278 | 80 | 3,294 | 90 | 3,340 | 40 | 3,320 | 90 | 551/711 |
| | | 3,197 | 50 | 3,255 | 70 | 3,234 | 20 | 642 |
| | | | | | | | 3,234 | 50 |
| | | | | | | | 3,160 | 30 |
| 3,008 | 40 | 3,009 | 60 | 3,031 | 70 | 3,037 | 40 | 800 |
| | | 2,900 | 70 | 2,942 | 70 | 2,930 | 70 | 644/820 |
| 2,860 | 80 | 2,844 | 80 | 2,887 | 40 | 2,873 | 90 | 660/822 |
| | | | | 2,870 | 50 | | | 555/751 |
| 2,741 | 30 | 2,755 | 60 | 2,799 | 90 | 2,782 | 60 | 662 |
| | | 2,707 | 40 | 2,747 | 80 | 2,733 | 30 | 840 |
| | | | | 2,730 | 40 | 2,715 | 20 | 911 |
| 2,602 | 60 | 2,629 | 60 | 2,666 | 40 | 2,652 | 60 | 842 |
| | | 2,582 | 50 | 2,624 | 50 | 2,609 | 50 | 664 |
| | | 2,518 | 40 | 2,554 | 70 | 2,539 | 40 | 931 |
| | | 2,478 | 10 | 2,514 | 60 | | 2,498 | 20 |
| | | 2,417 | 30 | 2,452 | 50 | 2,438 | 20 | 771/933 |
| | | 2,376 | 20 | 2,420 | 50 | | 2,438 | 30 |
| 2,371 | 60 | 2,367 | 60 | 2,408 | 70 | 2,394 | 60 | 862/1020 |
| | | 2,298 | 10 | 2,332 | 50 | 2,306 | 20 | 773 |
| | | 2,270 | 10 | 2,321 | 50 | | 2,403 | 20 |
| | | | | 2,284 | 10 | | | 666/1022 |
| | | 2,219 | 30 | 2,255 | 30 | 2,244 | 30 | 864/1040 |
| | | 2,178 | 50 | 2,211 | 80 | 2,199 | 50 | 960 |
| 2,167 | 30 | 2,151 | 40 | 2,186 | 50 | 2,173 | 50 | 1042 |
| | | | | | | | 2,173 | 40 |
| | | | | | | | | 880 |
| | | | | | | | | 882/1044 |

*) Probe vom Naturhistorischen Museum, Bern.

kompakter gebaut. Auf Grund aller dieser Messungen kommt der „Faujasit“ einem „idealen“ Ionenaustauscher im Sinne Barrer's²³⁾²⁶⁾ am nächsten. Über quantitative Messungen von Ionenaustauschgleichgewichten soll später berichtet werden²⁷⁾.

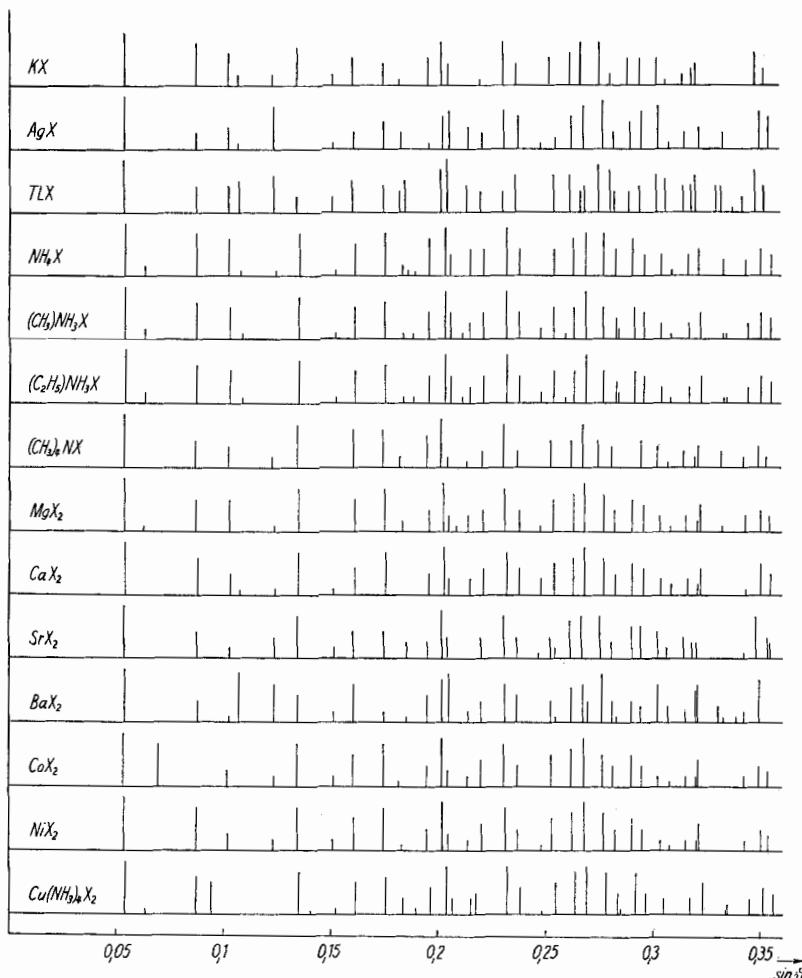


Fig. 8.

Debye-Scherrer-Diagramme von verschiedenen Salzformen des synthetischen „Faujasits“.

Vergleich von natürlichem und synthetischem Faujasit. Die äussere Form von natürlichem und von synthetischem Faujasit ist beträchtlich verschieden (Fig. 1 und 3). Modifikationen im Habitus sind bei synthetischem Analcit²⁸⁾ beobachtet worden (Würfel,

²⁶⁾ R. M. Barrer, Colloq. internat., „Réaction dans l'Etat Solide“, C.N.R.S., Paris 1948.

²⁷⁾ R. M. Barrer, W. Buser & W. F. Grüttner, in Vorbereitung.

²⁸⁾ R. M. Barrer, Faraday Soc. Discussion No. 5, 1949, 326.

Ikositetraëder und Sphärolithe), aber eine gesetzmässige Abwandlung des Habitus ist noch nicht erreicht worden. Unterschiede und Ähnlichkeiten der Kristallstrukturen von natürlichem (Na_2 , Ca)- und synthetischem Na- und Ca-„Faujasit“ sind aus dem Vergleich der *Debye-Scherrer*-Diagramme in Fig. 2 ersichtlich. Die Gitterkonstante des Si-reichen natürlichen Kristalls ist etwas kleiner, als die des Al-reichen synthetischen. Dieser Unterschied kann auf die direkte Auswirkung des isomorphen Ersatzes $\text{NaAl} \rightleftharpoons \text{Si}$ auf die Dimensionen des anionischen aluminosilikatischen Netzwerkes zurückgeführt werden. Entsprechend der höheren Ladung des Netzwerkes des Al-reichen synthetischen „Faujasits“ muss dieser eine höhere Ionenaustauschkapazität aufweisen als die Si-reichen natürlichen Kristalle.

Eigenschaften des synthetischen „Faujasits“. Die differentialthermoanalytischen und thermogravimetrischen Kurven von Na-„Faujasit“ in Fig. 5 und 6 sind ähnlich den Kurven, die *Koizumi*²⁹⁾ beim Ptilotit, Chabasit und Analcit erhalten hatte. Die Wasserabgabe im lufttrockenen NaX ist kontinuierlich und das Wasser wird beim Erhitzen bis 250° zum grossen Teil schon ausgetrieben. Die Reaktion ist aber erst bei 500° praktisch beendet (Fig. 6). Im H.V. ist die Wasserabgabe schon beträchtlich unter 400° so gut wie vollständig (Tab. 2). Die entwässerten Proben sind äusserst hygroskopisch und nehmen beim Stehen an der Luft wieder Wasser auf. Die Differentialthermoanalyse zweier solcher entwässerter Proben, die beim Stehen einen Teil des H_2O wieder aufgenommen haben, ergibt Kurven mit zwei Minima (Fig. 5, Kurven II und III), was auf eine stufenweise Wasserabgabe hindeutet. Bei der langsam aufgenommenen thermogravimetrischen Kurve (Fig. 6, Kurve II) kommt das allerdings nur schwach zum Ausdruck. Die *Debye-Scherrer*-Diagramme zeigen keine merkliche Änderung der Kristallstruktur beim Erhitzen bis gegen 700° .

Ionenaustausch. Es konnte ein Siebeffekt gegenüber grossen Ionen festgestellt werden. Während das NMe_4^+ -Ion ($\text{Me} = \text{CH}_3$), das sich durch eine Kugel vom Radius von ca. $6,3 \text{ \AA}$ Durchmesser umschreibt, leicht in den Kristall eindringen kann und eine beträchtliche Austauschreaktion zeigt, ist das für NEt_4^+ -Ionen ($\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) mit einem Durchmesser der umschriebenen Kugel von ca. 8 \AA offenbar nicht mehr möglich; es zeigt praktisch keine Austauschreaktion. Wenn dieser Unterschied in der Austauschreaktion dem Siebeffekt zugeschrieben wird, dann zeigen die engsten Stellen der Kanäle im Kristallgitter des „Faujasits“ etwas weniger als 8 \AA Durchmesser. Immerhin kann durch Rotation um eine Einfachbindung das NEt_4^+ -Ion aus einer tetraedrischen in eine längliche Konfiguration transformiert werden³⁰⁾, die in den Kristall sollte eindringen können.

²⁹⁾ *M. Koizumi*, Mineralogical J. 1, 36 (1953).

³⁰⁾ *R. M. Barrer & D. M. MacLeod*, Trans. Far. Soc. 51, 1290 (1955).

Das Ausmass der in Tab. 3 angegebenen Austauschreaktionen nimmt ab in der Reihenfolge:



Zum Teil kann dies der abnehmenden Affinität der Kristalle für die weniger hydrophilen Kationen zugeschrieben werden. Zum Teil kann es auf einem zunehmenden Platzmangel mit zunehmendem Ionen-durchmesser beruhen, was durch die folgende approximative Berechnung gezeigt werden soll:

Volumen des entfernbaren Wassers pro cm^3 Kristall³¹⁾ = 0,53 cm^3 = Zwischengittervolumen des Kristalls pro cm^3 .

Dichte des Kristalls (für ca. 22% H_2O) = 1,97.

∴ freies Zwischengittervolumen pro Formeleinheit

$$\text{Na}_{0,43}[\text{Al}_{0,43}\text{Si}_{0,57}\text{O}_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}: \frac{0,53 \times 96,46}{1,97} = 26,0 \text{ cm}^3$$

Volumen der $0,43 \times 6,02 \times 10^{23}$ Na-Ionen (als umschriebene Würfel mit einer Kante von 1,9 Å gerechnet) pro Formeleinheit = 6,9 cm^3 .

Volumen einer gleichen Anzahl NMe_4^+ -Ionen (als umschriebene Würfel einer Kugel von 3,1 Å Radius gerechnet) = 61,9 cm^3 .

∴ Zusätzlich benötigtes Volumen für vollständigen Austausch von Na^+ durch NMe_4^+ = 55 cm^3 .

∴ Da nur 26,0 cm^3 effektiv verfügbar sind, muss der Austausch auf 47% beschränkt bleiben.

Eine ähnliche Rechnung für NET_4^+ (wobei das Volumen pro Ion als umschriebener Würfel von einer Kugel von 4 Å Radius genommen wird) ergibt einen maximalen Austausch von nur 21%.

Diese maximalen Austauschzahlen können weiter herabgesetzt werden, wenn aus sterischen Gründen Teile des Zwischengittervolumens, die für die kleinen H_2O -Molekülen und Na-Ionen zugänglich sind, den grossen organischen Ionen verschlossen sind. Ausserdem werden die zurückbleibenden Na-Ionen Hydratwasser zurückhalten, was den für die grossen organischen Kationen verfügbaren Raum weiter reduziert. Es scheint daher verständlich, dass das Ausmass des Austausches von Na^+ gegen NMe_4^+ begrenzt ist. In diesem Zusammenhange ist es von Interesse, dass Neopentan (CMe_4) nahezu dieselben Abmessungen aufweist wie das NMe_4 -Ion. Es wurde gefunden, dass dieser Kohlenwasserstoff von entgastem Faujasit in beträchtlichem Masse aufgenommen wird³¹⁾. Etwa 30 Neopentan-Moleküle füllen nebst den 82 Na-Ionen das ganze Zwischengittervolumen aus. Die Analogie zeigt, dass mit NMe_4^+ nur ein begrenzter Austausch erfolgen kann.

Auf Grund von Sorptionsmessungen wurde die Reihenfolge abnehmender Porengröße einiger Zeolithe wie folgt festgelegt³²⁾:

„Faujasit“ > Chabasit > Mordenit > Levynit > Harmotom > Analcit.

„Faujasit“ besitzt in der Tat ein so offenes aluminosilikatisches Netzwerk, dass er in einigen Eigenschaften an die Harzaustauscher

³¹⁾ R. M. Barrer & J. W. Sutherland, in Vorbereitung.

³²⁾ Vgl. R. M. Barrer, Proc. Int. Symposium on the Reactivity of Solids, Gothenburg, 1952, 373.

erinnert. So liegt z.B. seine Halbwertzeit, die beim Selbstdiffusions-experiment mit radioaktivem Na zu ca. 1 Min. bestimmt wurde, in einer Größenordnung, die mit den Austauschgeschwindigkeiten von Harzaustauschern vergleichbar ist^{33).}

Wir danken Herrn *J. Gard*, Aberdeen University, für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, den Herren Dr. *J. Bohnenblust* und Dr. *M. Heise*, *Brown Boveri & Co.*, Baden, für die Thermogravimetrie und Fr. Dr. *E. Jäger*, Mineralog. Inst. der Universität Bern, für die Differentialthermoanalyse. Wir danken ebenfalls den Naturhistorischen Museen in Bern und Basel für die Überlassung von Proben von natürlichem Faujasit und Herrn PD. Dr. *T. Hügi*, Mineralog. Inst. der Universität Bern, für seine Bemühungen in diesem Zusammenhange. Die Arbeiten mit radioaktiven Isotopen wurden aus Mitteln der Schweiz. Studienkommission für Atomenergie unterstützt. Der eine von uns (*W. B.*) dankt der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* für ein Stipendium, das die Ausführung der vorliegenden Arbeit ermöglicht hat.

SUMMARY.

An investigation has been made of some properties of faujasite-like crystals. This rare zeolite has cubic symmetry and is based upon a remarkably open but sturdy aluminosilicate framework. From the compositions of natural and synthetic crystals it appears that isomorphous replacements of the type $\text{Na}^+\text{Al}^{+++} \rightleftharpoons \text{Si}^{++++}$ are possible. In addition replacements by ion exchange were readily effected involving the ions Na^+ , K^+ , Tl^+ , Ag^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Co^{++} , and Ni^{++} , and the ions NH_4^+ , NH_3Me^+ ³⁴⁾, NH_3Et^+ ³⁴⁾, NH_2Me_2^+ , NHMe_3^+ , NMe_4^+ . In this latter series the extent of exchange diminishes with increasing alkyl content in the order given. NEt_4^+ ions did not exchange.

X-ray powder photographs were compared and unit cells were determined for many of the exchange salts. Unit cell dimensions remained remarkably constant among the exchange products examined. The water loss from the crystals was determined under conditions of heat and evacuation and some differential thermal analyses carried out. The sodium exchanged from was stable thermally up to 700°, but underwent some hydrolysis in contact with aqueous solutions, on which it exerted a buffering effect.

Imperial College London
Physical Chemistry Laboratories,
Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie der Universität Bern.

³³⁾ Vgl. Ref. bei *W. Buser, P. Graf & W. F. Grüter*, Chimia **9**, 73 (1955), p. 82.

³⁴⁾ Me = —CH₃; Et = —CH₂CH₃.