

RÉSUMÉ.

Complétant leurs recherches antérieures, les auteurs ont étudié les consommations maximum d'oxygène de cyclitols en présence de cellules au repos d'*Acetobacter suboxydans* (souche originale *Kluyver & de Leeuw*). Les emplacements primaires d'oxydation avaient été précisés dans certains cas et de nouvelles substances ont été examinées. On a étudié 15 substrats (hexols, pentols, tétrols et triols) qui contiennent, dans leur conformation préférentielle, des hydroxyles axiaux ne satisfaisant pas aux règles 2 et 3 de *Magasanik & Chargaff*. A une exception près (cyclohexane-tétrol-1,4/2,3), on a constaté une *attaque de tous les hydroxyles axiaux sans restriction stéréochimique*.

Genève, Laboratoires de Chimie biologique
et organique spéciale de l'Université.

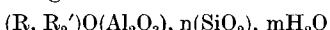
166. Über die Herstellung von künstlichen Zeolithen und ihre Eigenschaften als Molekelsiebe

von A. Guyer, M. Ineichen und P. Guyer.

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein zum 60. Geburtstag gewidmet.

(13. VI. 57.)

In den letzten Jahren wurden in verschiedenen Arbeiten die Sorption und die Okklusion an Mineralien untersucht, wobei wohl kein Sorbent die Beziehung zwischen Sorptionskraft und Gestalt sowie Grösse der sorbierten Molekülen eindrucksvoller zeigte als die entwässerten Zeolithe¹⁾. Die kristallinen Mineralien sind wasserhaltige Aluminosilikate der allgemeinen Formel



wobei: $3 < n < 10$ und $2 < m < 6$; $(R, R_2'): Al_2O_3 = 1:1$;
 $R = Ca, Sr$ oder Ba ; $(Al + Si): O = 1:2$.
 $R' = Na, K$ usw.

Auch die Zeolithe sind wie viele Silikate aus SiO_4^{4-} -Tetraedern aufgebaut, wobei einige davon durch AlO_4^{5-} -Tetraeder ersetzt sind, was dem Kristallgerüst eine negative Ladung verleiht. Die Kationen sind erforderlich, um die Ladung des Aluminosilikat-Gerüstes zu neutralisieren. Der kristallchemische Charakter wird vom Anionengerüst bestimmt, wobei praktisch 3 Typen unterschieden werden können, die Faser-, Blättchen- und Raumnetzstruktur. Letztere tritt dann auf, wenn keine Richtung des Anionengerüstes kräftemässig ausgezeichnet ist, wie bei Chabasit, Gmelinit, Mordenit und Analcim.

¹⁾ R. M. Barrer, Quart. Revs. **3**, 293 (1949); Ann. Reports chem. Soc. **41**, 31 (1944); J. Chim. phys. **47**, 82 (1950); Disc. Farad. Soc. **7**, 135 (1949).

Die einzelnen Zeolithe wirken dank ihrer einheitlichen Kristallstruktur als nahezu vollendete Molekelsiebe, d. h. eine bestimmte Molekelart wird stark sorbiert, wohingegen eine andere von etwas grösserer Dimension total exkludiert bleibt. Dieses Verhalten ist je nach Kristalltypus spezifisch und wird bedingt durch die Durchmesser der intrakristallinen Kanäle.

Unter den kristallinen Zeolithen wurde Chabasit²⁾), welcher die Trennung von normalen und verzweigten Kohlenwasserstoffen erlaubt, am meisten untersucht. Im Jahre 1956 gelangt ferner Breck³⁾ und Mitarbeitern die Synthese eines kristallinen Zeolithes mit einer offeneren Struktur als diejenige von Chabasit. Dieser synthetische Zeolithtypus A ermöglichte, gerade Ketten bis Tetradecan zu sorbieren, wo hingegen Chabasit n-Kohlenwasserstoffe nur bis zu einer Kettenlänge von C₇ adsorbiert hatte. Ebenfalls konnte an diesem Molekelsieb erstmals Cyclopropan aus Gemischen selektiv sorbiert werden. Ein noch lokkereres Gerüst besitzt der natürliche oder künstliche Faujasit. Von diesem werden alle iso-Paraffine, tiefersiedende Aromate und Naphthene leicht aufgenommen. Eine besondere Bedeutung kommt den Zeolithen in der in den letzten Jahren entwickelten Gas-Chromatographie zu.

Während Sorbentien mit grösseren Porendurchmessern weitgehend untersucht sind, wurde bisher noch recht wenig in das Gebiet der kleineren Poren vorgestossen, obwohl letzteres insbesondere für Gastrennungen von Interesse ist.

Die Sorptionseigenschaften eines Zeolithen können durch Änderung der Herstellungsbedingungen stark beeinflusst werden. So kann ein Chabasit durch Zurückhalten des Hydratwassers bei der Herstellung von einem Molekelsieb der Klasse C⁴⁾ sogar in ein solches des Typus E umgewandelt werden, d. h. der scheinbare Querschnitt der Kanäle im Kristallgitter wird kleiner. Anderseits gelingt es auch durch

²⁾ F. Pfister, Die Adsorption an Zeolithen als Methode zur Trennung isomerer Kohlenwasserstoffe. Diss. ETH, Zürich 1950. – R. M. Barrer, Brennst.-Chemie **35**, 325 (1954).

³⁾ D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed & T. L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5963 (1956).

⁴⁾ Klassen A—E = Molekellklassen mit von A—E immer feinporiger werdenden Molekelgerüsten.

Klasse A: Faujasit. Nimmt normal-, iso- und neo-Paraffine, Aromate und Naphtene leicht auf.

Klasse B: Synthetischer Zeolith Typus A, Calcium-Form. Okkludiert normal-Paraffine bis Tetradecan und Cyclopropan bei Zimmertemperatur. Exkludiert iso-Paraffine und Aromate.

Klasse C: Chabasit, Gmelinit. Nehmen normal-Paraffine von Propan bis Heptan langsam, Äthan, Methan und Molekeln mit kleinerem Querschnitt rasch auf. Exkludieren höhere Paraffine als Heptan und Cyclopropan.

Klasse D: Natriummordenit. Okkludiert Methan und Äthan langsam, Stickstoff und Molekeln mit kleinerem Querschnitt ziemlich rasch.

Klasse E: Kaliummordenit, Levynit. Nehmen Methan und Äthan nicht oder nur langsam auf. Okkludieren aber Stickstoff und Molekeln mit kleinerem Querschnitt.

Ionen austausch der Kationen, die sorptiven Eigenschaften der Molekelsiebe massgeblich zu verändern. Auf die sehr zahlreichen Molekelsiebe, die durch Austausch von Ionen erhalten wurden, soll hier nicht näher eingetreten werden^{5).}

Ausgehend von der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y\text{H}_2\text{O}$ wurden 5 kristalline Zeolithe mit $x = 2, 4, 6, 8$ und 10 hergestellt (Typen SX-2, SX-4, SX-6, SX-8 und SX-10).

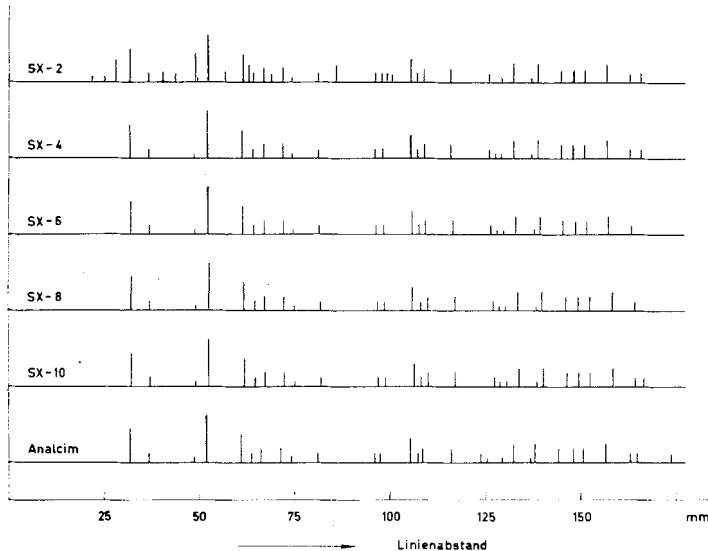


Fig. 1.
Debye-Scherrer-Diagramm der synthetischen Zeolithe.

Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben Pulverdiagramme, wie sie schematisch in Fig. 1 dargestellt sind. In allen Spektren sind die Analcimlinien eindeutig vorhanden, doch ist eine Auflockerung des Gerüstes von SX-10 zu SX-2 zu erkennen, was mit dem erhöhten relativen Gehalt an Tonerde zu erklären ist. In Silikaten und Aluminosilikaten liegt der Abstand zwischen Silicium- und Sauerstoff-Atomen bei $1,60$ bis $1,62$ Å, während derjenige zwischen Aluminium und Sauerstoff $1,70$ Å beträgt. Ein hohes Al/Si-Verhältnis bewirkt daher die Bildung eines lockeren Gerüstes.

Im Falle von SX-2 war das Anionengerüst so tonerdreich, dass neben der Analcimstruktur noch ein weiterer Strukturtypus vorhanden war, nämlich derjenige eines künstlichen Sodaliths $3\text{Na}_2\text{O}, 3\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{ SiO}_2, 2\text{ NaCl}$. Durch Variierung der Herstellungsbedingungen von SX-2 konnte erwirkt werden, dass nur Sodalith und überhaupt kein Analcim entstand.

⁵⁾ M. Ineichen, Die Sorption von Gasen und Dämpfen an Molekelsieben. Diss. ETH., Zürich 1957.

Die Überprüfung der Sorptionseigenschaften der selbst hergestellten Zeolithe für n-Hexan ergab eine vollkommene Exklusion dieses Kohlenwasserstoffes, was eindeutig darauf hinweist, dass die vorhandenen Poren kleiner als diejenigen der Klasse C sind und somit im gewünschten Gebiet (Klasse D und E) liegen.

Beim Übergang auf Stoffe von kleinerer Molekelgrösse wird das Gebiet der Gase erreicht. Die Bestimmung der kritischen Querschnitte aller in Frage kommender Gasmoleküle erfolgte anhand von Raummodellen. Bei der Wahl der zur Sorption gelangenden Stoffe ist aber nicht nur der kritische Durchmesser der Moleküle in Betracht zu ziehen, sondern auch deren Polarität und Polarisierbarkeit. Die *van der Waals'schen* Kräfte können durch ein grosses Dipolmoment in einem solchen Masse gesteigert werden, dass Moleküle, deren Durchmesser grösser ist als derjenige der Poren des Sorbenten, trotzdem noch sorbiert werden.

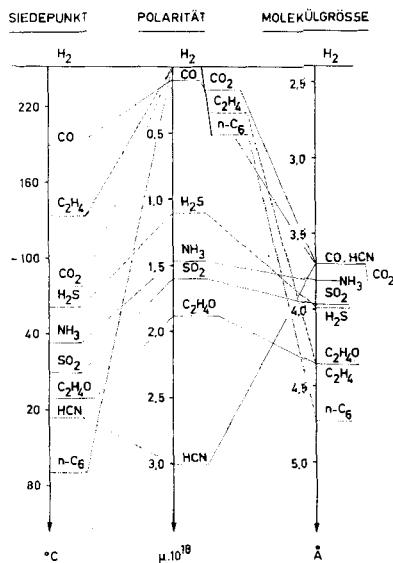


Fig. 2.
Physikalische Eigenschaften der Gase.

In Fig. 2 sind die physikalischen Eigenschaften einiger Adsorbate, wie sie als Einflussfaktoren für spätere Vergleiche benötigt werden, wiedergegeben. Anstelle der Siedetemperaturen wurden auch verschiedentlich die kritischen Temperaturen verwendet.

Die Resultate der Sorptionsuntersuchungen mit verschiedenen Zeolithen für eine Reihe von Gasen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Es ergibt sich daraus der Zusammenhang zwischen den 3 Einflussfaktoren und der prozentualen Sorbatmenge, die okkludiert wurde.

Tabelle 1.
Sorption von Gasen und Dämpfen an SX-Zeolithen.

Sorbat	SX-2	SX-4	SX-6	SX-8	SX-10
H_2	20°: 2,2%	20°: 1,9%		20°: 0,5%	20°: 2,0%
	200°: 4,6%	200°: 3,3%		200°: 2,8%	200°: 2,1%
CO	20°: 0,3%	20°: 1,0%		20°: 0,0%	20°: 0,0%
	200°: 4,4%	200°: 1,0%		200°: 0,0%	200°: 0,0%
$CH_2=CH_2$	20°: 10,3%	20°: 0,2%		20°: 0,0%	20°: 0,0%
	200°: 10,3%	200°: 1,2%		200°: 0,0%	200°: 0,0%
CO_2	20°: 68,3%	20°: 1,0%	20°: 1,4%	20°: 1,7%	20°: 1,5%
		200°: 6,6%	200°: 4,9%	200°: 4,2%	200°: 9,7%
H_2S	20°: 24,8%			20°: 1,2%	
	200°: 34,2%			200°: 1,2%	
NH_3	20°: 70,9%	20°: 5,8%	20°: 14,4%	20°: 17,0%	20°: 41,5%
		200°: 96,1%	200°: 92,7%	200°: 79,0%	200°: 98,4%
SO_2	20°: 44,6%			20°: 2,6%	
				200°: 4,3%	
CH_2CH_2O	20°: 93,0%			20°: 3,8%	
				200°: 6,4%	
HCN	20°: 96,0%			20°: 3,8%	
				200°: 14,1%	
n-C ₆ H ₁₄	20°: 0,0%	20°: 0,0%	20°: 0,0%	20°: 0,0%	20°: 0,0%
	200°: 0,0%	200°: 0,0%	200°: 0,0%	200°: 0,0%	200°: 0,0%

Alle Zeolithe der untersuchten Reihe zeigen schon bei Zimmer-temperatur eine relativ grosse Aufnahme von Ammoniak. Als Beispiel seien der zeitliche Verlauf der Sorption sowie die bestehenden Unterschiede zwischen den einzelnen Zeolithen anhand dieses Sorbates in der nachstehenden Fig. 3 näher veranschaulicht.

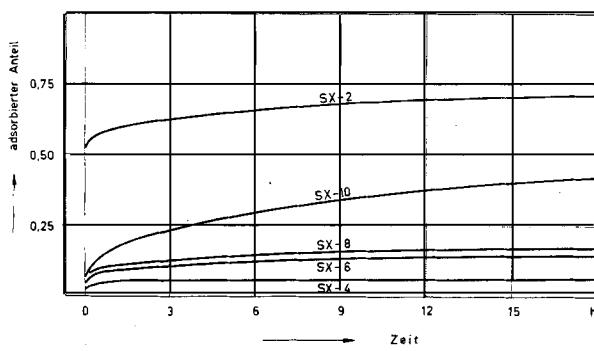


Fig. 3.
Sorption von Ammoniak an SX-Zeolithen.

Wird die Affinität der Ammoniakmolekel zum Kristall als Kriterium für die Porengröße und -verteilung des Adsorbenten angenommen, so erhält man eine Reihe von kleiner werdenden Poren nach $\text{SX-2} > \text{SX-10} > \text{SX-8} > \text{SX-6} > \text{SX-4}$. Die einzige Unregelmässigkeit, die hier auftritt, ist diejenige, dass SX-2 scheinbar am falschen Ende der Reihe anzutreffen ist. Bei röntgenographischen Untersuchungen (siehe Fig. 1) wurde aber festgestellt, dass SX-2 als einziger dieser selbstherstellten Zeolithe noch Linien aufweist, die auf die Bildung eines zusätzlichen Strukturtypus hinweisen. Diese neugebildete Struktur ist denn auch für die grössere Sorption verantwortlich. Ferner war durch die Betrachtung der *Debye-Scherrer*-Diagramme eine Auflockerung des Gerüstes in der Richtung SX-10 zu SX-2 festgestellt worden, welche auf den höher werdenden Tonerdegehalt zurückgeführt wurde. Die Diffusion durch ein Aluminosilikatgerüst hängt aber nicht nur von der Grösse des intrakristallinen Kanäle ab, sondern auch noch von den anwesenden Kationen. Wenn schon eine Anreicherung an AlO_4 -Tetraedern eine Lockerung des Anionengerüstes zur Folge hat, so wird dadurch auch dessen Elektronegativität erhöht, welche dann mit einer grösseren Zahl von Kationen neutralisiert werden muss. Nun wurde bei den vorliegenden synthetischen Zeolithen die feinabgestufte Erweiterung der Struktur durch die erhöhte Anzahl der anwesenden Kationen zu einer im entgegengesetzten Sinne auftretenden Wirkung kompensiert.

Der Zeolith SX-2 ist der einzige der Reihe, welcher im Stande ist, mit Ausnahme von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd alle untersuchten Gase in beträchtlichen Mengen zu okkludieren. Ein Vergleich der verschiedenen Sorptionsgeschwindigkeiten zeigt Fig. 4, wo die relative adsorbierte Menge in Funktion der Zeit aufgetragen wurde.

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur mit Einwaagen von ca. 20 ml und Partialdrucken von ca. 100 Torr durchgeführt. Versuchsdauer über 17 Std.

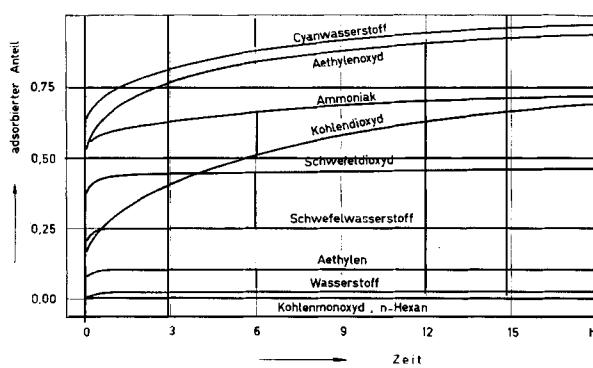


Fig. 4.
Sorption verschiedener Gase an Zeolith SX-2.

Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, dass die Zunahme der Sorptionsgeschwindigkeit mit den Sdp. der Adsorbate parallel verläuft. Ausnahmen bilden Ammoniak und Kohlensäure. Da auch Ammoniak von den andern Zeolithen in viel grösserem Mass sorbiert wurde als die übrigen Gase, darf hier auf die Möglichkeit einer Chemisorption hingewiesen werden.

Bei geringen Beladungen mit Kohlendioxyd verhalten sich diese Moleköl, wie es ihrem Sdp. entspricht, d. h. sie liegen zwischen den Werten von Äthylen und Schwefelwasserstoff. Da diese Moleköl aber nach ihren Dimensionen bereits in ein Gebiet geraten, wo ihre Querschnitte sich hindernd auswirken, erreichen die Sorptionswerte von Schwefelwasserstoff und Äthylen bald einen konstanten Wert, währenddem die kleinere Kohlendioxyd-Moleköl mühe los durch das Kristallgerüst diffundieren kann. Die Molekölgrösse, welche über Adsorption oder Exklusion entscheidet, liegt zwischen den Werten für Äthylen (4,36 Å) und für n-Hexan (4,73 Å). Die kleinere Äthylenmoleköl wird noch zu 10% sorbiert, n-Hexan bleibt ganz exkludiert. Die Äthylenoxyd-Moleköl besitzt denselben kritischen Durchmesser wie diejenige von Äthylen, doch besteht in den Sorptionsaffinitäten ein Unterschied, der die Trennung dieser beiden Gase ermöglicht. Der Grund ist in der hohen Polarität des Äthylenoxydes zu suchen, welche die *van der Waal'schen* Kräfte derart verstärkt, dass die hemmende Wirkung der grossen Querschnitte überwunden wird. Aus obigen Betrachtungen resultiert demzufolge für den Zeolith SX-2 ein Poren-durchmesser von ca. 4 Å.

Ein deutliches Beispiel, wie durch Änderung der Temperatur die Selektivität zwischen 2 Adsorbaten verändert werden kann, zeigen die Versuche mit Kohlendioxyd und Ammoniak an SX-8. Die entsprechenden Werte bei 20° und 200° sind aus Tab. 1 ersichtlich. Während bei 200° 79,0% sorbiert werden, kann bei 20° nur noch eine Aufnahme von 17% beobachtet werden. Auf Grund dieser Erkenntnisse wurde ein Versuch zur Erprobung einer praktischen Trennung eines Ammoniak-Kohlendioxyd-Gemisches nach dynamischem Prinzip durchgeführt.

Das Gasgemisch durchströmte eine 45 cm hohe Säule von SX-8 und wurde bei seinem Austritt aus der Kolonne fortlaufend auf seine Zusammensetzung analysiert. Versuchsbedingungen: Temperatur 300°; Verweilzeit 6,7 Min.; Gemisch: 84% NH₃/16% CO₂; Strömungsgeschwindigkeit 1,34 m/h entspr. 200 ml NH₃/h.

Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Fig. 5, in welcher der Ammoniakgehalt des aus der Säule austretenden Gemisches in Funktion der Zeit aufgetragen wurde, wiedergegeben.

Aus der erhaltenen Kurve ist ersichtlich, dass man unter den gegebenen Bedingungen während über 8 Std. reines Kohlendioxyd erhält. Nach ca. 16 Std. wird am Austritt der Adsorptionskolonne das Ursprungsgemisch erhalten. Das sorbierte Ammoniak lässt sich aus dem Zeolith durch eine Heissluftspülung vollständig austreiben.

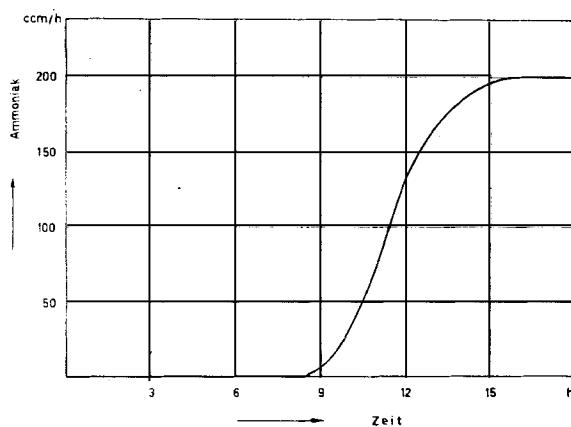


Fig. 5.

Dynamische Trennung von Ammoniak/Kohlendioxyd an Zeolith SX-8.

Experimentelles.

Herstellung der Zeolithe. Für die Herstellung des Gel-Zeolithes wurde die berechnete Menge Siliciumdioxyd durch Säure aus einer Wasserglaslösung gefällt und durch wiederholte Dekantation von den überschüssigen Ionen befreit. Anschliessend wurde die entsprechende Menge Natrium- und Aluminiumoxyd in Form einer Natriumaluminatlösung hinzugegeben und das Gemisch zur Trockne eingedampft. Die Kristallisation erfolgte mittels der hydrothermischen Methode: Man brachte das Gel in einen Autoklaven, fügte noch die gleiche Menge Wasser hinzu und erhielt ohne zu schütteln während 24 Std. auf 300° (85 at). Das kristalline Produkt wurde anschliessend mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet.

Adsorptionsapparatur. Die bei den statischen Adsorptionsversuchen verwendete Apparatur (Fig. 6) besteht im wesentlichen:

a) aus dem zylindrischen Adsorptionskölbchen A, das mit einem mit Quecksilber gegen aussen abgeschlossenen Schliff mit dem Dreiweghahn 1 verbunden ist;

b) aus der geeichten Gasbürette B (100 ml), die mit dem Manometer M kombiniert ist;

c) aus einer Hochvakumpumpe, die über die Dreweghähne 1 und 2 mit der Adsorptionsapparatur verbunden ist;

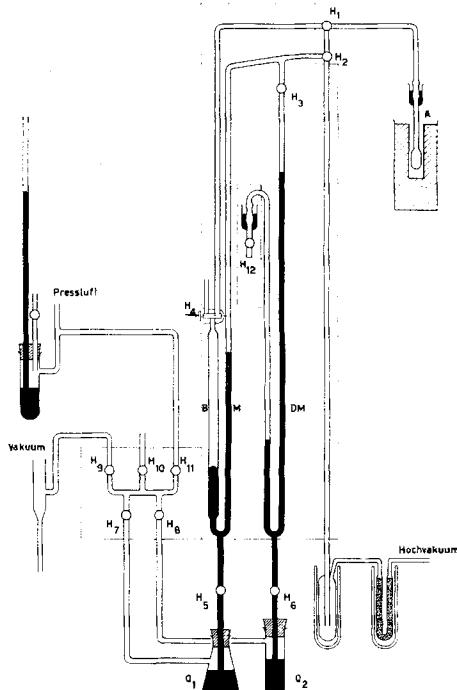


Fig. 6.
Apparatur.

d) aus dem Dampfdruckmanometer DM, mit dessen Hilfe während der Bestimmung des Adsorptionsvorganges der Dampfdruck des Sorbates bei der Versuchstemperatur kontrolliert werden kann;

e) aus den Quecksilbergefassen Q, die über die Hähne 5 und 6 mit den entsprechenden Apparateilen und über die Hähne 7 und 8 mit Aussenluft (Hahn 10), Pressluft (Hahn 11) und Vakuum (Hahn 9) zum Heben und Senken der Quecksilbersäule in Verbindung stehen.

Die Bürette B ist gleichzeitig Einfüll- und Messbürette. Sie ist durch den Hahn 4 mit dem Einfüllstutzen und dem System verbunden. Zur Einfüllung einer Probe wird das Gas oder die Flüssigkeit direkt auf den Quecksilbermanismus im Einfüllstutzen gebracht und durch Senken des Niveaus in die Bürette eingeführt. Das Volumen des Adsorptionsraumes neben der Messbürette wird mit Stickstoff bestimmt.

Der Hahn 12 ist nur auf einer Seite angebohrt und wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Nach dem Evakuieren des Manometers presst man das Quecksilber in die beiden Arme des Dampfdruckmanometers und öffnet den Hahn 12. Ein Teil der Flüssigkeit verdampft unter Erzeugung eines Dampfdruckes, der direkt abgelesen werden kann.

Gemeinsame Versuchsbedingungen. Der Sorbent wurde in einer Korngrösse von 0,75 bis 1,00 mm gewählt. Es wurde eine Menge von ca. 6–8 g, deren Volumen aus der reellen Dichte berechnet werden konnte, abgewogen und in das Adsorptionskölbchen A gefüllt. Nach dem sorgfältigen Evakuieren konnte das Produkt entwässert werden, was durch 16ständiges Erhitzen im Hochvakuum auf 350° geschah. Das nun versuchsbereite Produkt brachte man in Kontakt mit ca. 20 ml (0°, 760 Torr) des zu untersuchenden Gases oder Dampfes und bestimmte die Druckabnahme in Funktion der Zeit.

Da die Affinität des Sorbents nach mehreren Versuchen abnimmt, wurde jeder Versuch mit einer neuen, ungebrauchten Probe durchgeführt. Auf diese Weise erwirkte man gleiche Startbedingungen für alle Sorptionen.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Serie von 5 Zeolithen mit Anal cement-Struktur hergestellt, wobei es durch Änderungen in der chemischen Zusammensetzung gelang, eine feinabgestufte Reihe von Gerüst-Strukturen mit Porendurchmessern unter 4 Å zu erhalten.

Die Zeolithe wurden mit einer Anzahl von Gasen und Dämpfen auf ihr adsorptives Verhalten untersucht, wobei gezeigt werden konnte, dass bei der Sorption neben der Molekelpgrösse des Sorbates noch dessen kritische Temperatur bzw. Siedetemperatur und Polarität einen bedeutenden Einfluss ausüben können.

Eine relativ kleine Selektivität dieser Zeolithe für Kohlendioxyd und Ammoniak konnte durch Erhöhen der Temperatur stark vergrössert werden, und es gelang dabei, die beiden Gase vollständig zu trennen.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.