

sont représentés par la droite (B) de la fig. 4 dont les 6 points sont chacun la moyenne de six essais.

Détermination de la demi-durée de décroissance. La demi-durée de décroissance de la phosphorescence du complexe DBM- H_3BO_3 établie à l'aide de l'enregistreur (HOUSTON Omnigraph model HR-96) nous a donné une valeur moyenne de $0,69 \pm 0,03$ s (fig. 5).

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. S. MCCARTHY & J. D. WINEFORDNER, *Analyt. Chemistry* **38**, 848 (1966).
- [2] M. MARCANTONATOS, A. MARCANTONATOS & D. MONNIER, *Helv.* **48**, 194 (1965).
- [3] H. A. MOYE, Ph. D. Thesis, University of Florida, Gainesville, Florida 1965.
- [4] S. FREED & W. SALMRE, *Science* **128**, 1341 (1958).

60. Reaktion von Kaolinit mit Kaliumhydroxid

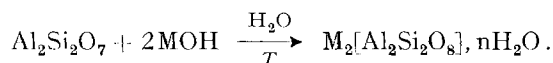
von H. Sticher und R. Bach

Agrikulturchemisches Institut, Eidg. Techn. Hochschule, 8006 Zürich

(10. I. 69)

Summary. The reaction of kaolinite with potassium hydroxide (1 to 9N) was investigated between 70 and 90°C. During a first period of the reaction the content of Si and Al in solution increased and reached a maximum in 100 to 240 minutes, depending on KOH concentration and temperature; then an amorphous aluminosilicate gel formed. After an induction period, again depending on KOH concentration and temperature, the concentrations of Si and Al decreased rapidly, due to the formation of a crystalline potassium aluminosilicate.

Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) wird beim Erhitzen auf ca. 600°C durch die Abspaltung von Wasser in den amorphen Metakaolinit ($Al_2Si_2O_7$) umgewandelt. Dieser kann mit Alkalihydroxiden in Zeolithe (Molekularsiebe) übergeführt werden [1]:



Ebenso reagiert auch Kaolinit selbst mit Alkalihydroxiden [2], wenn auch viel langsamer. Die Kristallisationsprodukte aus den Systemen NaOH-Kaolinit und KOH-Kaolinit wurden von BARRER und Mitarb. [3] im Detail untersucht. Dagegen blieb der Reaktionsverlauf dieser Umsetzungen bisher noch wenig erforscht. In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion von Kaolinit mit KOH (1–9N) im Temperaturbereich zwischen 70 und 90°C untersucht.

Material und Methoden. – Der Kaolinit wurde von ENGLISH CLAYS, LOVERING AND POCHIN Co. zur Verfügung gestellt. Die Analyse dieses Produktes ist in [3] angegeben. Die Umsetzungen wurden in thermostatierten Teflonzylindern durchgeführt, die mit Rührer, Rückflusskühler und Entnahmerohr versehen waren.

Die Lauge wurde im Reaktionsgefäß auf die gewünschte Temperatur vorgewärmt; dann wurde der Kaolinit (4,3% bezogen auf die Lauge) zugefügt (Zeit null) und dem Gemisch in angemessenen Zeitabständen aliquote Proben entnommen. Die Proben wurden filtriert, und im Filtrat wurden Si und Al bestimmt.

Der Rückstand wurde dreimal mit dest. Wasser gewaschen, getrocknet und anschliessend mit einem PHILIPS-Diffractometer ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) geröntgt. Einige Proben wurden auch chemisch und mit einem METTLER-Thermoanalyzer thermogravimetrisch untersucht.

Si wurde photospektrometrisch, Al komplexometrisch (Rücktitration mit CuSO_4) und K flammenphotometrisch bestimmt.

Resultate und Diskussion. – a) *Reaktionsprodukte.* In Übereinstimmung mit BARRER und Mitarb. [3] wurden die in Tabelle 1 wiedergegebenen Produkte erhalten.

b) *Reaktionsverlauf.* Der Reaktionsverlauf lässt sich anhand der Si- und Al-Konzentration in der Lösung sowie der Analyse der Produkte verfolgen. Die Si/Al-

Tabelle 1. *Produkte der Reaktion von Kaolinit mit 1–9N KOH bei 70, 80 und 90°C*

KOH-Konzentration	70°C	80°C	90°C
1 N	–	A	–
2 N	–	K–G	K–G
3 N	K–I (K–G)	K–G (K–I)	K–G (K–I)
4 N	–	K–I (K–G)	–
5 N	–	K–I (K–F)	–
6 N	K–F (K–I)	K–F (K–I)	–
9 N	–	K–F	–

in Klammern Nebenprodukte;

A amorphes Gel

K–G [4] chabasitähnlicher Zeolith, K_2O , Al_2O_3 , $m\text{SiO}_2$, $n\text{H}_2\text{O}$ ($m \geq 2$)

K–I [5] hexagonaler Zeolith, K_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 , $3,5\text{H}_2\text{O}$, $a = 13,51 \text{ \AA}$, $c = 13,5 \text{ \AA}$, Struktur noch nicht bestimmt

K–F [4] Zeolith, K_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 , $3\text{H}_2\text{O}$, Symmetrie und Struktur noch unbekannt

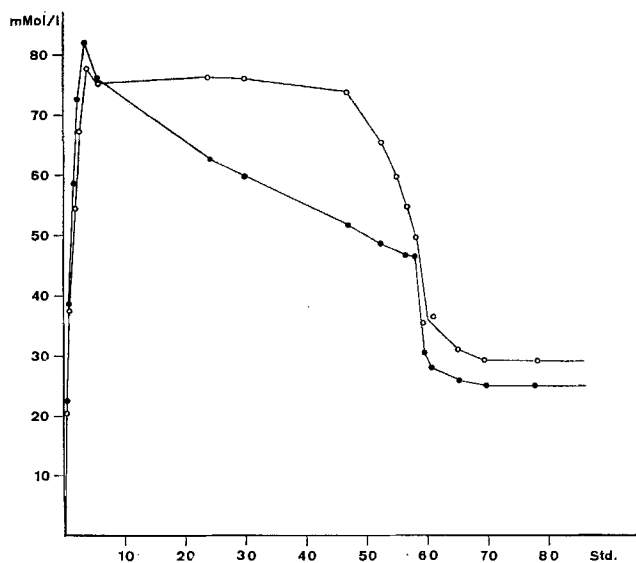


Fig. 1. *Reaktion von Kaolinit mit 3N KOH bei 80°C*
Konzentration von Si (—●—) und Al (—○—) in der Lösung

Konzentrationskurven durchlaufen drei charakteristische Abschnitte, bedingt durch folgende drei Vorgänge (Fig. 1–3): Abbau des Kaolinitis, Gelbildung und Kristallisation der Zeolithe.

I. *Abbau des Kaolinitis*: Kaolinit wird im stark alkalischen Milieu rasch abgebaut. Silicium und Aluminium gehen als Silicat bzw. Aluminat in Lösung. Die Geschwindigkeit des Abbaus wächst linear mit der KOH-Konzentration und exponentiell mit der Temperatur.

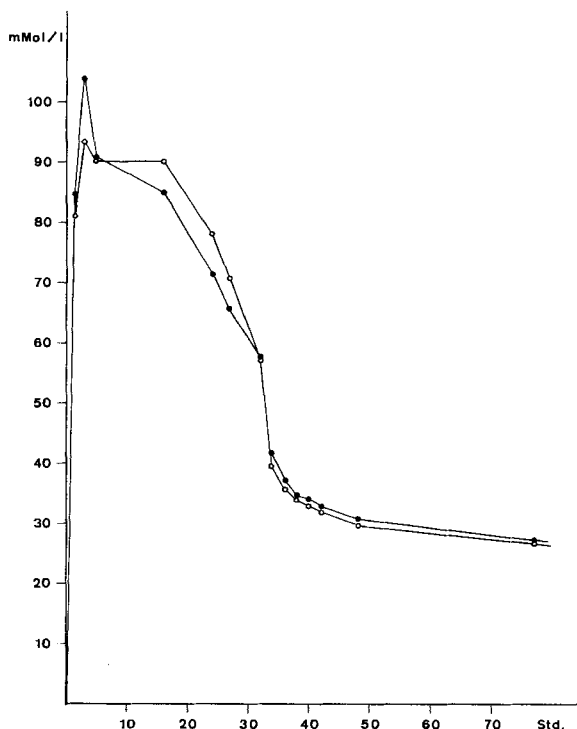


Fig. 2. Reaktion von Kaolinit mit 4N KOH bei 80°C
Konzentration von Si (—●—) und Al (-○-) in der Lösung

II. *Ausfällung eines Aluminosilicat-Gels*: Die Löslichkeit von Kaliumsilicat in Anwesenheit von Kaliumaluminat ist gering. Da der Kaolinit jedoch weiter abgebaut wird, bildet sich nach der Erreichung der Löslichkeitsgrenze ein amorphes Aluminosilicat-Gel, dessen Zusammensetzung der Oxidformel $K_2O, Al_2O_3, 2SiO_2, nH_2O$ entspricht (vgl. dazu auch [6]). Während der Gelbildung und bis zur Kristallisation der Zeolithe bleibt die Al-Konzentration in der Lösung konstant. Die Si-Konzentration dagegen sinkt langsam, besonders bei niedrigen KOH-Konzentrationen (siehe unten). Der Reaktionsabschnitt von der Gelbildung bis zum Beginn der Kristallisation wird als Induktionsperiode bezeichnet.

III. *Kristallisation des Zeoliths*: Nach der Induktionsperiode, die gut reproduzierbar ist, kristallisieren ein oder mehrere Zeolithe aus. Als Folge davon sinkt die

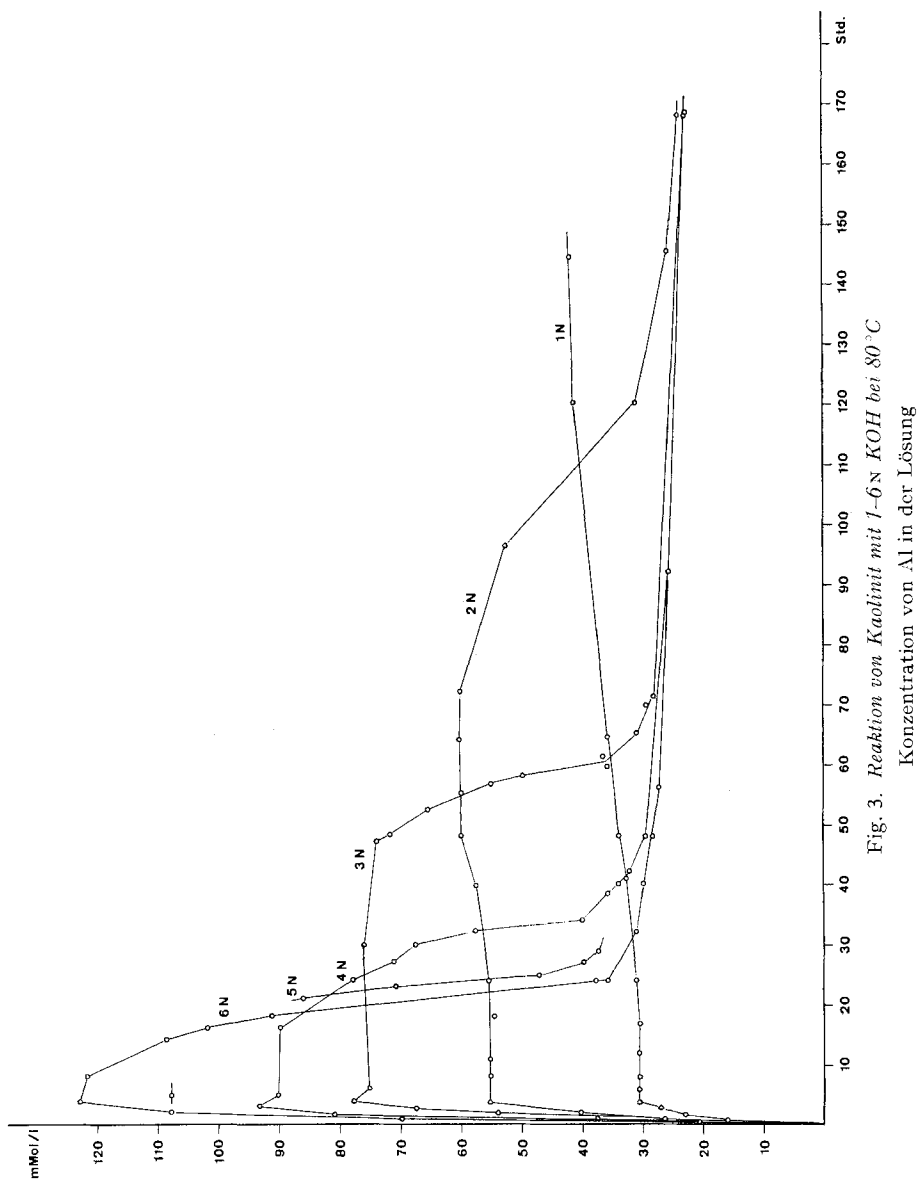


Fig. 3. Reaktion von Kaolinit mit 1–6 N KOH bei 80°C
Konzentration von Al in der Lösung

Konzentration von Si und Al in der Lösung rasch ab. Das Gel verschwindet in dem Masse, als der oder die Zeolithe erscheinen.

Die Dauer der Induktionsperiode wird durch die KOH-Konzentration und die Temperatur bestimmt. Da der Beginn der Kristallbildung nicht einfach festzustellen ist, wurde für den Vergleich der einzelnen Kurven jener Zeitpunkt gewählt, bei dem die Al-Konzentration in der Lösung auf den halben Wert zwischen Maximalwert (Gellöslichkeit) und Endwert (Zeolithlöslichkeit) abgesunken ist; die Zeitdauer vom

Beginn der Reaktion bis zu diesem Zeitpunkt wurde als Kristallisationshalbwert (t_K) bezeichnet. Diese Bezeichnung ist berechtigt, da nach röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen halber Konzentrationsabfall und halbe Kristallisation einander entsprechen.

Für den untersuchten Bereich von 2–9N KOH und 80°C gilt:

$$\log t_K = 2,505 - 1,625 \cdot \log(\text{KOH}) \quad (\text{Fig. 4})$$

oder:

$$t_K = 320 \cdot (\text{KOH})^{-1,625}.$$

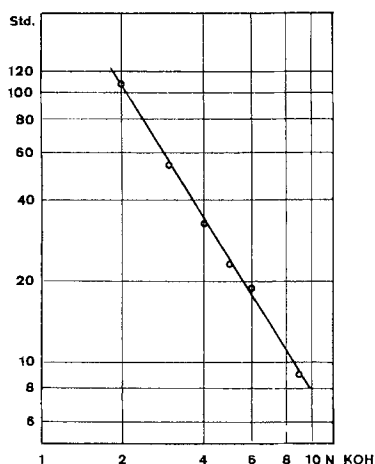


Fig. 4. Abhängigkeit der Kristallisationshalbwert (t_K) von der KOH-Konzentration.

Reaktionstemperatur 80°C

Durch Erhöhung der Temperatur wird die Kristallisationshalbwert verkürzt. Bei der Reaktion von Kaolinit und 3N KOH beträgt sie bei einer Reaktionstemperatur von 70° 84 Stunden, bei 80° 54 Stunden und bei 90° 40 Stunden.

Bei den Reaktionsgemischen mit KOH-Konzentration < 4N sinkt während der Induktionsperiode die Si-Konzentration in der Lösung gleich nach dem Erreichen der Sättigung wieder ab, während die Al-Konzentration konstant bleibt (Fig. 1). Da im Kaolinit das Si/Al-Verhältnis genau gleich 1 ist, muss das ausgefallte Gel einen dementsprechenden Überschuss an Si aufweisen. Nachdem die Kristallisationskeime für die Zeolithe vermutlich im Gel vorgebildet werden [6], überrascht es nicht, dass aus einem solchen System bevorzugt ein Produkt kristallisiert, dessen Si/Al-Verhältnis normalerweise > 1 ist. Dies ist bei K-G der Fall [4].

Wird das Reaktionsgemisch vor dem Beginn der Zeolithbildung filtriert und die Lösung allein weiterreagieren gelassen, so verlaufen Konzentrations- und Kristallisationskurven anders als in Anwesenheit des Gels [7]. Dies ist ein weiterer Hinweis für die Keimbildung im Gel.

Das Si/Al-Verhältnis in der Lösung und reziprok dazu im Gel entfernt sich um so weiter von 1, je höher die Temperatur ist. Dementsprechend kristallisiert bei 70° und 3N KOH vorwiegend K-I, bei 80 und 90° vorwiegend K-G. Bemerkenswerterweise nähert sich das Si/Al-Verhältnis während der Bildung des Zeoliths wieder 1. Vielleicht findet im Laufe der Kristallisation eine Umkristallisation der zuerst gebildeten Kristalle statt.

Interessant ist der Vergleich mit der Reaktion von Metakaolinit mit 3N KOH. Wie Fig. 5 zeigt, verlaufen die Kurven sehr ähnlich. Lediglich die Sättigungskonzentration wird wegen des amorphen und daher reaktionsfähigeren Zustandes von Metakaolinit bedeutend schneller erreicht. Die Kristallisationshalbzzeit ist nur unwesentlich kürzer. Dagegen ist die Abweichung des Si/Al-Verhältnisses von 1 in Lösung und Gel noch ausgeprägter. Das Reaktionsprodukt ist reiner K-G, wie bereits früher festgestellt wurde [3].

Aus den Analysendaten lässt sich für jede KOH-Konzentration ein Zustands-Zeit-Diagramm berechnen. Fig. 6 zeigt ein solches Diagramm für die Reaktion von Kaolinit

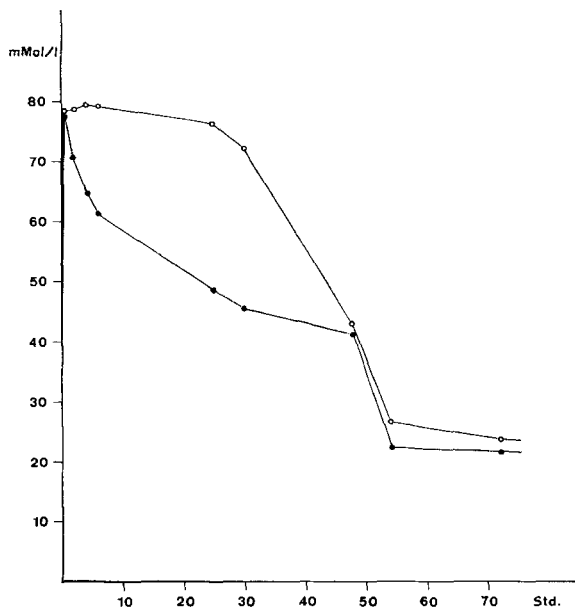


Fig. 5. Reaktion von Metakaolinit mit 3N KOH bei 80°C
Konzentration von Si (—●—) und Al (—○—) in der Lösung

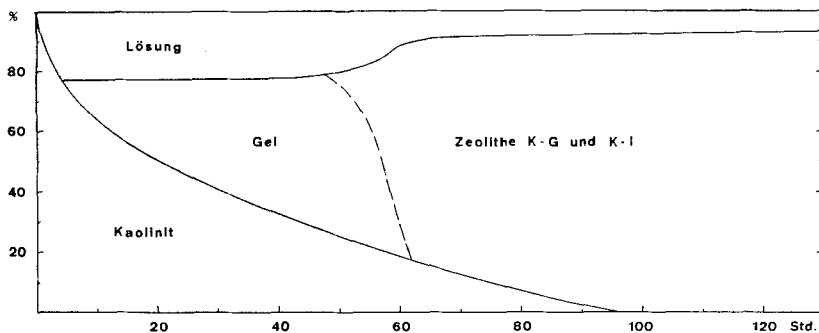


Fig. 6. Zustandsdiagramm für die Reaktion von Kaolinit mit 3N KOH bei 80°C,
berechnet auf Grund der prozentualen Verteilung des Aluminiums

mit 3 N KOH bei 80 °C. Aus dem Diagramm wird deutlich, dass die Zeolithe anfangen zu kristallisieren, bevor der gesamte Kaolinit abgebaut ist. Dies ist auch der Fall bei erhöhter KOH-Konzentration und Temperatur. Wohl wird dann der Kaolinit rascher abgebaut, doch wird gleichzeitig auch die Induktionsperiode verkürzt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. L. HADEN & F. J. DZIERZANOVSKI, U.S. Pat. 2992068 (1961); 3112176 (1963).
 [2] R. B. MASON, U.S. Pat. 3037843 (1962); R. M. BARRER & D. J. MARSHALL, J. chem. Soc. 1965, 6621.
 [3] R. M. BARRER, J. F. COLE & H. STICHER, J. chem. Soc. A 1968, 2475.
 [4] R. M. BARRER & J. W. BAYNHAM, J. chem. Soc. 1956, 2882.
 [5] M. E. OVSEPYAN & S. P. ZHDANOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1965, 11.
 [6] B. FAHLKE, W. WIEKER & E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. 347, 82 (1966).
 [7] J. A. NEYROUD & H. STICHER, unveröffentlicht.

61. Sur la composition de l'arôme de thé, III

Identification de deux cétones apparentées aux ionones

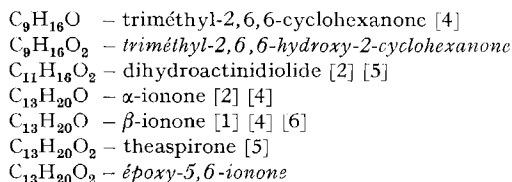
par F. Müggler-Chavan, R. Viani, J. Bricout, J. P. Marion, H. Mechtler,
 D. Reymond et R. H. Egli

Laboratoire de recherches des PRODUITS NESTLÉ, Vevey

(7 II 69)

Résumé. La triméthyl-2,6,6-hydroxy-2-cyclohexanone et l'époxy-5,6-ionone ont été identifiées dans l'arôme de thé noir.

Poursuivant notre étude de l'arôme de thé noir [1] [2], nous avons identifié la *triméthyl-2,6,6-hydroxy-2-cyclohexanone* et l'*époxy-5,6-ionone*. Ces deux substances proviennent probablement de la dégradation des carotènes [3] au cours des traitements subis par le thé, de même que les cinq autres composés ci-dessous, déjà décrits:



Partie expérimentale. – La préparation de l'arôme ainsi que les techniques d'analyse ont été précédemment décrites [1] [2].

a) La fraction 7 de notre première séparation (cf. Fig. 2 de [1]) a été rechromatographiée, et le schéma de séparation donné dans notre deuxième publication [2] peut être complété de la manière suivante: