

BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG DER SORPTION AN DURCH IONENAUSTAUSCH MIT NICKEL(II)- UND CADMIUMKATIONEN MODIFIZIERTEN MOLEKÜLSIEBEN

V. NAVRÁTIL

Forschungsinstitut für Nichteisenmetalle, Panenské Břežany

Dem Andenken an Prof. Dr J. Hanuš anlässlich seines 100. Geburtstags gewidmet.

Eingegangen am 14. Oktober 1970

Es wurde die Wasser- und Argonadsorption an durch Ionenaustausch mit Nickel- und Cadmiumkationen modifizierten Zeolithen vom Typ A, X und Y untersucht. Wie festgestellt wurde, entsprechen die in Millimolen auf 1 g Sorbens für Zeolithe vom Typ X und Y ausgedrückten Änderungen in der Höhe der Sorptionskapazität den Änderungen des Molekulargewichts beim Ionenaustausch.

Bei der Untersuchung der Sorptions- und katalytischen Eigenschaften von Zeolithen war in letzter Zeit die Aufmerksamkeit mehr und mehr auf die durch Ionenaustausch modifizierten Molekülsiebe gerichtet¹⁻⁷. Zweck dieser Arbeit war die Überprüfung der Sorptionseigenschaften der Zeolithe vom Typ A, X und Y, in deren Gitter ein Teil der Natriumkationen mittels Ionenaustausches durch Nickel- und Cadmiumkationen ersetzt war.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Versuche wurden in einer laufend verwendeten Sorptions-Vakuumwäageapparatur durchgeführt. Die Empfindlichkeit der Waage betrug 2,162 mg/mm und 1,882 mg/mm. Sowohl die Spiralenverlängerung als auch der mit einem U-Manometer und im Bereich unter 5 Torr mit einem McLeodschen Manometer gemessene Druckunterschied wurden mittels Kathetometers, dessen Exaktheit sich auf $\pm 0,01$ mm belief, abgelesen. Sämtliche Messungen wurden reproduziert und es wurde festgestellt, daß der maximale Fehler, mit dem die absorbierte Menge bestimmt wurde, bei den Versuchen mit Argon 2% und beim Wasser 5% beträgt.

Die Messungen wurden an Molekülsieben vom Typ Ni-NaA, Ni-NaX, Ni-NaY und Cd-NaX durchgeführt. Die verwendeten Proben und ihre Zusammensetzung sind in Tabelle I angegeben. Bei den Cadmium enthaltenden Proben ist nur die annähernde Zusammensetzung angeführt.

Zur Verhütung der Zeolithdestruktion beim Pressen der Tabletten⁸ und damit der Verzerrung der Ergebnisse wurden für alle Messungen Proben in pulverförmigem Zustand herangezogen. Ihre Dehydratisierung wurde direkt mit Bezug auf das Adsorptionsgewicht bei 250°C im Vakuum von der Größenordnung 10^{-6} Torr während 10–12 Stunden durchgeführt. Zur Vermeidung von Thermalstörungen des Kristallgitters, die besonders bei der Versuchsreproduktion bei eine größere Nickelmenge enthaltenden Proben erfolgt, wurde keine höhere Temperatur bei der Akti-

vierung eingesetzt. Die im Kristallgitter auch hohe Cadmiumkationenkonzentrationen enthaltenden Zeolithe X sind nach Cicišvili⁹ bei diesen Bedingungen stabil. Zu den Versuchen diente spektralreines Argon, das Wasser wurde im Vakuum durch mehrmaliges Ausfrieren und Erhitzen von gelösten Gasen befreit.

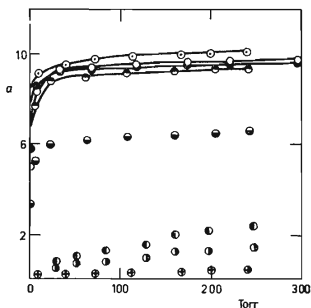


ABB. 1

Adsorptionsisothermen des Argons bei 90 K für die Zeolithe NiNaA und NiAX

○ NaXO, ⊕ NaAO, ○ NiNaX1, ⊕ NiNaA1
 ● NiNaX2, ⊕ NiNaA2, ⊖ NiNaX3, ⊖ NiNaA3. *a* adsorbierte Menge, mmol/g.

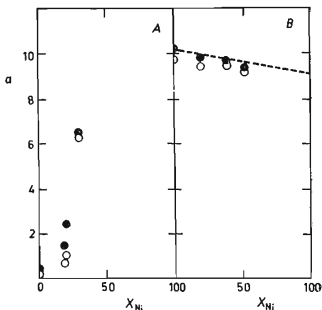


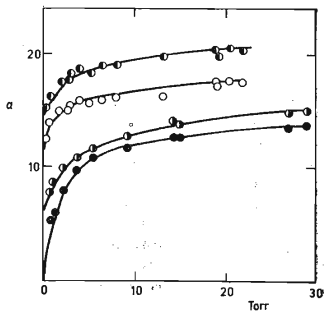
ABB. 2

Adsorption des Argons *a* in Abhängigkeit vom Gehalt an Kationen (x_{Ni} mol %)

A NiNaA, B NiNaX; ○ 50, ● 250 Torr. *a* adsorbierte Menge, mmol/g.

Isothermen des Wassers an den Zeolithen NiNaA3 und NiNaX3

NiNaA3 : ○ 301,6, ● 360,6 K; NiNaX3 :
 ○ 301,6 K, ● 360,6 K. *a* adsorbierte Menge, mmol/g.



Die Isothermen des Argons wurden für alle Zeolithreihen im Bad von flüssigem Sauerstoff bei einer Temperatur von 90 K gemessen. Das Wasser wurde bei zwei Temperaturen, und zwar bei 301,6 K, und 360,6 K, an Zeolithen vom Typ A und X, welche die maximale Nickelmenge ($\text{NaA3} - 0,29 \text{ mol } \% \text{ Ni}^{2+}$ und $\text{NaX3} - 0,52 \text{ mol } \% \text{ Ni}^{2+}$) enthielten, gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Adsorptionsisothermen des Argons (90 K) für die Reihe Ni—NaA und Ni—NaX sind in Abb. 1 angeführt. Die Adsorptionswerte, die den Drücken von 50 und 250 Torr für diese gegen den molaren Kationengehalt im Gitter aufgetragenen Proben entsprechen, sind in Abb. 2 veranschaulicht. Für sämtliche Proben, ausgenommen die Reihen Ni—NaA, wurden die Argongrenzadsorptionen bei 90 K auf Grund der Dubinischen Gleichung¹⁰ berechnet (Tab. I).

Beim Zeolith vom Typ X und Y stellt sich das Sorptionsgleichgewicht des Argons schnell ein, die Adsorptionsisothermen sind im Gleichgewichtszustand. Die aus der Dubinischen Gleichung berechneten Sorptionsgrenzwerte zeigen ein gleichmäßiges

TABELLE I

Zusammensetzung der Zeolithe (mol %) und ihre Sorptionskapazitäten (ml flüssiges Argon auf 1 g Zeolithe bei 90 K)

Probe	Zusammensetzung	Sorptionskapazität
NaAO	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,92 \text{ SiO}_2$	—
NiNaA1	$0,18 \text{ NiO} \cdot 0,82 \text{ NaO} \cdot 1,92 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	—
NiNaA2	$0,20 \text{ NiO} \cdot 0,80 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,92 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	—
NiNaA3	$0,29 \text{ NiO} \cdot 0,71 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,92 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	—
NaXO	$0,93 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,32 \text{ SiO}_2$	0,297
NiNaX1	$0,19 \text{ NiO} \cdot 0,74 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 2,32 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,285
NiNaX2	$0,38 \text{ NiO} \cdot 0,55 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 2,32 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,283
NiNaX3	$0,52 \text{ NiO} \cdot 0,41 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 2,32 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,276
NaXI	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,80 \text{ SiO}_2$	0,299
CdNaXII	$0,40 \text{ CdO} \cdot 0,60 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,80 \text{ SiO}_2$	0,280
CdNaXIII	$0,50 \text{ CdO} \cdot 0,50 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,80 \text{ SiO}_2$	0,273
CdNaXIV	$0,55 \text{ CdO} \cdot 0,45 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,80 \text{ SiO}_2$	0,271
CdNaXV	$0,70 \text{ CdO} \cdot 0,30 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 2,80 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,262
CdNaXVI	$0,80 \text{ CdO} \cdot 0,20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,80 \text{ SiO}_2$	0,260
CdNaXVII	$0,90 \text{ CdO} \cdot 0,10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,80 \text{ SiO}_2$	0,253
NaYO	$1,01 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,57 \text{ SiO}_2$	0,289
NiNaY1	$0,49 \text{ NiO} \cdot 0,52 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,57 \text{ SiO}_2$	0,272
NaY2	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,10 \text{ SiO}_2$	0,287
NaY3	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,2 \text{ SiO}_2$	0,299

Absinken. Dieses Absinken steht mit der Abnahme der Zahl der Hohlräume im Kristallgitter eines Gramms Zeolith infolge Erhöhung des Molekulargewichtes beim Übergang von der Natriumform sowohl in die Nickel- als auch in die Cadmiumform in Zusammenhang. Dies wird in Abb. 2b, in der zufolge der Änderung des Molekulargewichtes für Zeolith Na—NiX der theoretische Verlauf der Sorptionskapazität durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet ist, anschaulich dargestellt. Durch Experimentalpunkte der Sorptionswerte bei 250 Torr wird im Rahmen der Versuchsfehler der Verlauf dieser berechneten Kurve verfolgt.

Die erhebliche Erhöhung der Argonsorption, besonders bei der Probe NiNaA₃, für Zeolithe vom Typ Ni—NaA mit steigendem Grad des Nickelaustausches für Natrium wird wahrscheinlich dadurch verursacht, daß mit steigender Nickelmenge im Gitter Verringerung der Gesamtzahl der Kationen und damit sukzessives Öffnen der Eintrittsmaschen in den Hohlraum des Kristalls erfolgt, die für die Argonmoleküle, beginnend mit dem Gehalt von ungefähr 20 mol% Nickel, zugänglicher sind. Dieser Fall ist analog dem beim Molekülsieb vom Typ 4A und 5A beobachteten Übergang, und zwar auf Grund der Beschreibung von Breck¹¹ und weiteren¹², von denen gefunden wurde, daß bei allen von ihnen verwendeten Sorbaten (Stickstoff, Propan, Butan) jähes Ansteigen der Sorption im Austauschbereich von 20–30 mol% Ca²⁺, für Na⁺ im Zeolith NaA erfolgt. Mit Rücksicht darauf, daß die Kinetik der Argonsorption bei der niedrigen Temperatur von 90 K an Zeolithen vom Typ Ni—NaA, besonders bei Proben mit kleinem Nickelgehalt, sehr langsam vor sich geht, handelt es sich bei diesen gemessenen Adsorptionswerten um keinen Gleichgewichtszustand. Aus diesem Grund kann für Zeolithe auch die Argongrenzsorption auf Grund der Dubininschen Gleichung nicht berechnet werden.

Die Isothermen des Wassers sind auch bei Zeolithen vom Typ A mit Rücksicht auf die beim kleinen Wassermolekül herrschende rasche Adsorptionskinetik (kritischer Durchmesser 2,6 Å gegenüber Argon 3,83 Å)²⁻⁴ im Gleichgewicht. Ihre Diagramme für die Proben NaX3 und NaA3 bei Temperaturen von 301,6 K und 360,0 K sind in Abb. 3 veranschaulicht. Der Verlauf der Wasserisothermen deutet darauf hin, daß an der Probe NiNaX3 (mit 52 mol% Ni) fast die Grenzsorption bei niedrigerer Wassertension als an der Probe NiNaA3 (mit 29 mol% Ni) der Grenzsorption erreicht wird. Beim Druck von 5 Torr wird an Ni—NaX3 bei der Temperatur von 301,6 K ungefähr 90% und bei der Temperatur von 360,6 K 74%, für die Probe Ni—NaA3 hingegen nur 85% und 70% erreicht. Bei einem Druck von 15 Torr betragen diese Werte 97% und 94%, bzw. 91% und 88%. Diese Erscheinung steht wahrscheinlich mit dem höheren Ni²⁺-Gehalt im Gitter und mit der höheren Bindungsenergie der H₂O-Moleküle in Zusammenhang. Die Wassergrenzsorption an Zeolithen vom Typ Ni—NaX sind höher als die Wassergrenzsorption bei den Ni—NaA-Zeolithen, eine Erscheinung, die qualitativ dem Unterschied in den Sorptionskapazitäten der Ausgangs-Zeolithen NaX (17,96 mmol H₂O/g) und NaA (13,55 mmol H₂O/g) entspricht⁷.

Abgeschlossen spreche ich dem Akademiker T. V. Cicišvili, Grusinische Akademie der Wissenschaften, für die Zusendung der Molekülsiebe CdX und Dr. V. Penčev, Bulgarische Akademie der Wissenschaften, für die Überlassung der Zeolite NiA, NiX und NiY, meinen Dank aus.

LITERATUR

1. Barrer R. M.: Chem. Brit. 2, 380 (1966).
2. Barrer R. M.; Rees L. V. C., Ward D. J. Proc. Roy. Soc. (London) A 273, 180 (1963).
3. Barrer R. M., Meier W. M.: Trans. Faraday. Soc. 54, 1074 (1958).
4. Breck D. W., Eversole W. G.: J. Am. Chem. Soc. 78, 5963 (1956).
5. Nejmark I. E.: *Ceolity, Jich Sintez, Svojstva i Primenenije*, S. 146. Nauka, Moskau 1965.
6. Bošáček V.: diese Zeitschrift 29, 1997 (1964).
7. Rálek M.: diese Zeitschrift 30, 3411 (1965).
8. Bošáček V., Dubinin M. N., Kadlec O., Murdmaa K. O., Navrátil V.: Dokl. Akad. Nauk 174, 117 (1967).
9. Cicišvili T. V.: Privatmitteilung.
10. Dubinin M. M.: Ž. Fiz. Chim. 39, 1305 (1965).
11. Breck D. W., Eversole W. G., Milton R. M.: J. Am. Chem. Soc. 78, 2338 (1956).
12. Grubner O., Jírů P., Rálek M.: *Molekularsiebe*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1966.

Übersetzt von K. Grundfest.