

Kinetik heterogener Isotopenaustauschreaktionen

Von

K. H. Lieser*

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Universität Darmstadt,
Darmstadt, BRD

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juni 1970)

Die Teilschritte von heterogenen Austauschreaktionen zwischen einem Festkörper und einer Lösung bzw. einer Gasphase werden diskutiert und entsprechende Geschwindigkeitsgleichungen angegeben. Die bisher untersuchten Austauschreaktionen zwischen Ionenkristallen und gelösten Ionen werden durch die Platzwechselreaktion (Reaktion 2. Ordnung) an der Oberfläche bestimmt. Für den Isotopenaustausch zwischen NaJ und gasförmigem CH₃J ist die Desorption des Methyljodids an der Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend. Bei dieser Reaktion nehmen mit steigender Temperatur immer mehr Oberflächenschichten an dem raschen Oberflächenaustausch teil, während die Aktivierungsenergie für den Austausch mit den tiefer liegenden Schichten kontinuierlich ansteigt.

Kinetics of Heterogeneous Isotope Exchange Reactions

The partial steps of heterogeneous exchange reactions between a solid and a solution or gas phase are discussed, and corresponding rate equations given. The exchange reactions investigated so far between ion crystals and ions in solution are determined by the displacement reaction (2nd order reaction) at the surface. For the isotope exchange between sodium iodide and gaseous methyl iodide, desorption of methyl iodide at the surface is rate determining. In this reaction increasing temperature leads to the participation of more and more surface layers in the rapid surface exchange, while the activation energy for the exchange with the deeper lying layers rises continuously.

1. Einleitung

Nernst¹ hatte angenommen, daß sich das Gleichgewicht zwischen der Oberfläche einer festen Phase und der adhärierenden Lösungsschicht

* Herrn Professor Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ W. Nernst, Z. physik. Chem. 47, 52 (1904).

sehr rasch einstellt. Diese Annahme diente als Grundlage für viele Untersuchungen. *Imre*² wies als erster darauf hin, daß die *Nernstsche* Arbeitshypothese wahrscheinlich modifiziert werden muß.

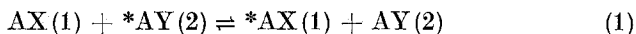
Eigene Untersuchungen des heterogenen Isotopenaustausches an der Oberfläche von Ionenkristallen^{3, 4} führten zu dem Ergebnis, daß das Gleichgewicht zwischen der Oberfläche der festen Phase und der adhärierenden Lösungsschicht sich nur verhältnismäßig langsam einstellt — im Gegensatz zu der Annahme von *Nernst*.

In allen untersuchten Systemen verlief die Diffusion in der Lösung sehr viel rascher als der Austausch an der Oberfläche, für den Aktivierungsenergien von der Größenordnung 10 kcal/Mol gefunden wurden. Der Austausch an der Oberfläche und der Austausch mit dem Inneren der festen Phase konnten experimentell in eindeutiger Weise unterschieden werden.

Im Anschluß an die bisherigen experimentellen Ergebnisse erhob sich die Frage nach dem Mechanismus der heterogenen Austauschreaktionen an der Oberfläche von Ionenkristallen. *Zimens*⁵ hatte eine monomolekulare Reaktion angenommen. Die bisher gewonnenen Versuchsergebnisse standen mit einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung in Einklang³. Außerdem sollten die Messungen auf heterogene Austauschreaktionen zwischen Ionenkristallen und Gasen ausgedehnt werden.

2. Teilschritte einer heterogenen Austauschreaktion

Heterogene Isotopenaustauschreaktionen können durch das folgende Reaktionsschema beschrieben werden:



Der Index (1) kennzeichnet eine feste Phase, der Index (2) eine Lösung oder eine Gasphase; die markierten Atome oder Atomgruppen sind durch einen Stern charakterisiert. Die Verbindung AY kann in einer Lösung in Ionen dissoziiert sein, so daß nur die Ionen A an der Isotopenaustauschreaktion teilnehmen.

Zunächst ist zu unterscheiden zwischen dem Austausch an der Oberfläche und dem Austausch mit dem Inneren der festen Phase. Der Austausch mit dem Inneren der festen Phase schließt sich an den Oberflächenaustausch an. Er kann durch Diffusion im Festkörper oder durch

² L. Imre, Kolloid Z. **131**, 21 (1953).

³ K. H. Lieser, Ph. Gülich und I. Rosenbaum, Radiochim. Acta **4**, 216 (1965).

⁴ K. H. Lieser, Ph. Gülich und I. Rosenbaum, Radiochim. Acta **5**, 38 (1966).

⁵ K.-E. Zimens, Arkiv Kemi, Mineral., Geol. A **23**, Nr. 16 (1946).

Rekristallisation unter dem Einfluß einer Lösung zustande kommen, verläuft verhältnismäßig langsam und soll hier nicht näher betrachtet werden.

Der Austausch an der Oberfläche eines festen Körpers kann in folgende Teilschritte unterteilt werden:

1. Adsorption der austauschbaren Moleküle *AY bzw. Ionen *A aus der Lösung bzw. Gasphase an der Oberfläche des Festkörpers. Diese Adsorption ist im allgemeinen nicht gehemmt. Meist stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht verhältnismäßig rasch ein. Bei Verwendung von hinreichend verdünnten Lösungen, die markierte Verbindungen oder Ionen enthalten, gibt sich die Adsorption experimentell durch einen sehr raschen Aktivitätsabfall in der Lösung zu erkennen.

2. Eigentliche Austauschreaktion an der Oberfläche. Dabei treten markierte Moleküle *AY bzw. Ionen *A in die Oberfläche ein — d. h. sie werden Bestandteile der festen Phase — im Austausch gegen nicht markierte Moleküle AY bzw. Ionen A.

3. Desorption der Moleküle AY bzw. Ionen A. Die Desorption kann gehemmt sein. Die Aktivierungsenergie hängt vom Potentialverlauf in der Nähe der Oberfläche ab.

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Austauschreaktion an der Oberfläche kommt Teilschritt 1 im allgemeinen nicht in Frage, wohl aber Teilschritt 2 oder Teilschritt 3.

Teilschritt 2 kann als Platzwechsel betrachtet werden. Das an der Oberfläche befindliche bzw. auf die Oberfläche auftreffende Molekül *AY bzw. Ion *A tritt in die Oberfläche ein, während gleichzeitig ein anderes (nicht markiertes) Molekül AY bzw. Ion A aus der Oberfläche austritt. Dabei sind Gitterkräfte zu überwinden. Im Falle des Austausches von Ionen zwischen einem Festkörper und einer Lösung müssen zusätzlich noch Solvatmoleküle aus der Solvathülle abgestreift bzw. aufgenommen werden.

3. Geschwindigkeitsgleichungen

Die Platzwechselreaktion (Teilschritt 2) kann als Reaktion 2. Ordnung behandelt werden.

Für die kinetischen Ansätze werden folgende Abkürzungen benutzt:

Index L für die Lösung bzw. für die Gasphase, Index O für die Oberfläche der festen Phase, Index a für die adsorbierte Schicht; c Gesamtkonzentrationen, n Molzahlen der austauschfähigen Ionen bzw. Moleküle;

* c Konzentrationen, * n Molzahlen der markierten austauschfähigen Ionen bzw. Moleküle; $X = *c/c = *n/n$, Bruchteil der markierten austauschfähigen Ionen bzw. Moleküle; F Gesamtoberfläche der festen Phase ($c_O = n_O/F$); V Volumen der Lösung bzw. der Gasphase ($c_L = n_L/V$).

Wenn die Platzwechselreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, ist das vorgelagerte Adsorptionsgleichgewicht an der Oberfläche immer eingestellt und die Konzentration der adsorbierten Moleküle bzw. Ionen ist der Konzentration c_L in der Lösung bzw. Gasphase proportional. Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt dann:

$$R_2 = k_2 \cdot \frac{F}{V} \cdot c_L \cdot c_O. \quad (2)$$

Die Geschwindigkeit des heterogenen Isotopenaustausches nach Gl. (1) läßt sich durch folgende Gleichungen beschreiben:

Hinreaktion (links nach rechts)

$$-\frac{d^*c_L}{dt} = k_2 \cdot \frac{F}{V} \cdot {}^*c_L \cdot c_O \left(1 - \frac{{}^*c_O}{c_O}\right). \quad (3)$$

Rückreaktion (rechts nach links)

$$\frac{d^*c_L}{dt} = k_2 \cdot \frac{F}{V} \cdot c_L \left(1 - \frac{{}^*c_L}{c_L}\right) \cdot {}^*c_O. \quad (4)$$

Daraus folgt

$$-\frac{d^*n_L}{dt} = k_2 \cdot c_L \cdot n_O (x_L - x_O) \quad (5)$$

und durch Integration

$$\ln(1 - \lambda) = -k_2 \frac{n_L + n_O}{V} t. \quad (6)$$

Die Desorption (Teilschritt 3) ist eine Reaktion 1. Ordnung. Wenn sie geschwindigkeitsbestimmend ist, gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$R_1 = k_1' \cdot \frac{F}{V} \cdot c_a. \quad (7)$$

Solange die Oberfläche mit einer Adsorptionsschicht gleichmäßig bedeckt ist, gilt $c_a \sim c_O$ und damit

$$R_1 = k_1 \cdot \frac{F}{V} \cdot c_O \left[\frac{\text{Mol}}{l \cdot \text{sec}} \right]. \quad (8)$$

In diesem Fall wird die Geschwindigkeit des heterogenen Isotopenaustausches nach Gl. (1) durch folgende Gleichungen beschrieben:

Hinreaktion (links nach rechts)

$$-\frac{d^*c_L}{dt} = k_1 \cdot \frac{F}{V} \cdot c_O \left(1 - \frac{*c_O}{c_O}\right) \frac{*c_L}{c_L} \quad (9)$$

Rückreaktion (rechts nach links)

$$\frac{d^*c_L}{dt} = k_1 \cdot \frac{F}{V} \cdot *c_O \left(1 - \frac{*c_L}{c_L}\right) \quad (10)$$

Durch Zusammenfassen und Umformen erhält man daraus

$$-\frac{d^*n_L}{dt} = k_1 \cdot n_O (x_L - x_O) \quad (11)$$

Die Integration dieser Gleichung liefert

$$\ln(1 - \lambda) = -k_1 \frac{n_L + n_O}{n_L} t \quad (12)$$

Diese Geschwindigkeitsgleichungen sind in Analogie zu der *McKayschen* Gleichung⁶ geschrieben, die für homogene Isotopenaustauschreaktionen Verwendung findet.

4. Austauschreaktionen in Lösung

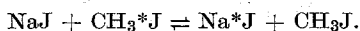
Die bisher vorliegenden kinetischen Messungen des heterogenen Isotopenaustausches in den Systemen^{3, 4}

$\text{BaSO}_4/\text{Ba}^{++}$, $\text{BaSO}_4/\text{SO}_4^{--}$, $\text{SrSO}_4/\text{Sr}^{++}$, $\text{SrSO}_4/\text{SO}_4^{--}$ und AgCl/Cl^-

zeigten eindeutig, daß die Diffusion in der Lösung nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Isotopenaustauschreaktionen ist. Als geschwindigkeitsbestimmend kommen nur die oben angegebenen Teilschritte in Frage. Prüft man die experimentellen Ergebnisse auf der Grundlage der vorangehenden Überlegungen näher, so kommt man zu dem Ergebnis, daß bei allen untersuchten heterogenen Austauschreaktionen in wäßrigen Lösungen die eigentliche Austauschreaktion an der Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend ist, die als Platzwechselreaktion (Reaktion 2. Ordnung) abläuft.

5. Austauschreaktionen in Systemen Ionenkristalle/Gas⁷

Die folgende Austauschreaktion wurde näher untersucht



⁶ *H. McKay*, *Nature* **142**, 997 (1938).

⁷ Diese Untersuchungen wurden gemeinsam mit *E. Joerchel* durchgeführt (*E. Joerchel*, Dissert. Darmstadt 1968).

Natriumjodid mit hoher spezif. Oberfläche ($\approx 1 \text{ m}^2/\text{g}$) wurde durch Fällung unter Zusatz nicht wäfr. Lösungsmittel oder durch Mahlen von grobkristallinem NaJ erhalten. Die Apparatur bestand aus einer elektromagnetischen Pumpe, der Meßzelle mit Szintillationszähler und Schreiber, einem elektrischen Ofen, in dem sich das NaJ befand, einem Manometer und einer Vakuumpumpe.

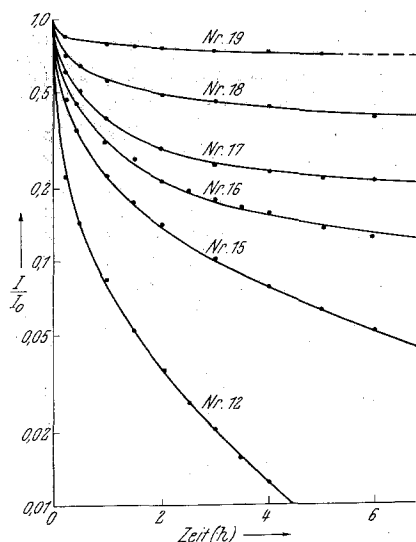


Abb. 1. Isotopenaustausch im System NaJ(fest)/CH₃J(gas). Relative Aktivität in der Gasphase als Funktion der Zeit

Die Reaktion wurde im Bereich zwischen 150° C und 275° C gemessen. Unterhalb 150° C verläuft die Austauschreaktion nur sehr langsam, oberhalb 275° C wird die thermische Zersetzung des Methyljodids merklich. Der Partialdruck des CH₃J variierte zwischen 100 und 700 Torr.

Einige experimentelle Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 1 aufgetragen. Die Steigung der Tangenten an die Kurven im Punkt $t = 0$ ist ein Maß für die Austauschgeschwindigkeit mit der 1. Oberflächenschicht. Einige Ergebnisse der Auswertung sind in Tab. 1 zusammengestellt. Zum Vergleich wurden die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 nach den Gl. (12) bzw. (6) berechnet. Greift man jeweils Werte für die gleiche Temperatur heraus, so folgt, daß die Werte für die Geschwindigkeitskonstante k_1 innerhalb der Fehlergrenze konstant sind. Das bedeutet, daß bei dieser Austauschreaktion die Desorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Der Platzwechsel der Jodatome an der Oberfläche erfolgt offenbar rascher als die Desorption des Methyljodids.

Tabelle 1. Auswertung von Versuchsergebnissen im System NaJ (fest)/CH₃*J (Gas)

Nr.	Temp. (°C)	NaJ		NaJ in der ersten Oberflächen- schicht	CH ₃ J		t _{1/2} (Min.)	k ₁ $\left(\frac{1}{\text{Sek.}}\right)$	k ₂ $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol Sek.}}\right)$
		(g)	(mmol)	(mmol)	(mg)	(mmol)			
1	177	20	133,4	7,94 · 10 ⁻²	32,4	0,228	20	4,29 · 10 ⁻⁴	8,10 · 10 ²
2	177	20	133,4	7,94 · 10 ⁻²	51,7	0,364	18,4	5,16 · 10 ⁻⁴	6,09 · 10 ²
3	208	20	133,4	7,94 · 10 ⁻²	16,2	0,114	8,6	7,93 · 10 ⁻⁴	29,9 · 10 ²
7	208	20	133,4	7,94 · 10 ⁻²	221,2	1,556	14,5	7,58 · 10 ⁻⁴	2,11 · 10 ²
9	236	20	133,4	7,94 · 10 ⁻²	39,1	0,275	3,6	24,7 · 10 ⁻⁴	38,9 · 10 ²
10	236	20	133,4	7,94 · 10 ⁻²	87,7	0,618	3,6	28,5 · 10 ⁻⁴	19,8 · 10 ²
14	255	20	133,4	7,94 · 10 ⁻²	31,1	0,219	4	21,2 · 10 ⁻⁴	41,7 · 10 ²
18	255	20	133,4	7,94 · 10 ⁻²	280	1,97	5,5	20,4 · 10 ⁻⁴	4,4 · 10 ²
21	255	5	33,3	1,98 · 10 ⁻²	23,7	0,167	5,8	17,8 · 10 ⁻⁴	45,6 · 10 ²
22	255	10	66,7	3,97 · 10 ⁻²	27,2	0,192	5,7	16,8 · 10 ⁻⁴	37,6 · 10 ²
25	160	10	66,7	3,97 · 10 ⁻²	34,7	0,244	29	3,43 · 10 ⁻⁴	6,03 · 10 ²
26	160	10	66,7	3,97 · 10 ⁻²	40,3	0,282	13,4	7,56 · 10 ⁻⁴	11,5 · 10 ²
27	236	25,6	170,5	10,17 · 10 ⁻²	25,1	0,177	1,2	60,9 · 10 ⁻⁴	148 · 10 ²
28	236	25,6	170,5	10,17 · 10 ⁻²	41,6	0,292	1,6	53,7 · 10 ⁻⁴	78,8 · 10 ²
29	236	25,6	170,5	10,17 · 10 ⁻²	173,4	1,22	1,9	55,9 · 10 ⁻⁴	19,7 · 10 ²
30	236	25,6	170,5	10,17 · 10 ⁻²	511,3	3,59	3,9	22,2 · 10 ⁻⁴	2,65 · 10 ²

Der Übergangszustand, der bei dieser Austauschreaktion eine Rolle spielt, ist in Abb. 2 schematisch aufgezeichnet. Man darf annehmen, daß die Bindung zwischen den Jodatomen und der Methylgruppe im CH₃J sehr stark geschwächt ist durch verhältnismäßig starke Kräfte, die zwischen den Jodatomen des adsorbierten Methyljodids und der Kristalloberfläche wirksam sind.

Zeichnet man nach *Arrhenius* die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 auf (Abb. 3), so erhält man eine Aktivierungsenergie von 11,8 kcal/mol.

Die Geschwindigkeitsgleichung lautet

$$\ln(1 - \lambda) = -117 \exp(-11800/RT) \frac{n_L + n_O}{n_L} t.$$

Durch Auswertung der in Abb. 1 aufgezeichneten experimentellen Kurven erhält man weitere wichtige Ergebnisse. Diese Kurven können als eine Überlagerung einer mehr oder weniger großen Anzahl von Geraden aufgefaßt werden, wobei jede dieser Geraden einer bestimmten Oberflächenschicht entspricht. Die Schnittpunkte dieser Geraden kann man durch die entsprechenden Ordinatenabschnitte festlegen, weil diese Ordinatenabschnitte ein Maß für den Umfang des Austausches sind.

Analysiert man die experimentellen Kurven in der hier beschriebenen Weise, so folgt, daß sie sich bei niedrigen Temperaturen durch 2 Gerade darstellen lassen, wobei die steil verlaufende Gerade der raschen Oberflächenreaktion entspricht und die flach verlaufende Gerade der langsamen Reaktion mit dem Inneren der Kristalle. Bei höheren Temperaturen erhält man eine Überlagerung von vielen Kurven, wobei die erste,

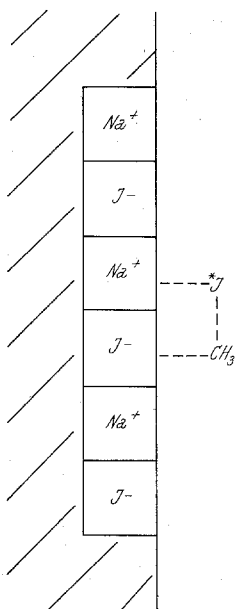


Abb. 2.

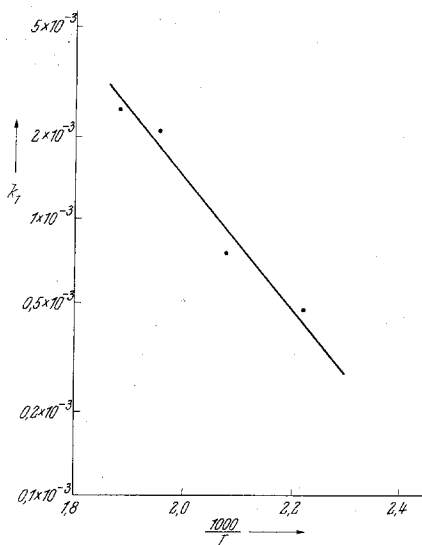


Abb. 3.

Abb. 2. Übergangszustand der Austauschreaktion im System NaJ(fest)/ $\text{CH}_3\text{J}(\text{gas})$ — schematisch

Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1

die am steilsten verläuft, dem Austausch mit der 1. Oberflächenschicht entspricht, die zweite dem Austausch mit der 2. Oberflächenschicht usw. Bei höheren Temperaturen findet somit nicht nur mit der 1. Oberflächenschicht, sondern auch mit den darunter liegenden Schichten ein verhältnismäßig rascher Austausch statt. Die Austauschgeschwindigkeit wird um so geringer, je tiefer die betreffende Schicht unter der Oberfläche liegt. Schließlich erhält man den durch die normale Festkörperdiffusion bestimmten Aktivitätsabfall. Extrapoliert man diesen letzteren auf die Zeit $t = 0$, so erhält man die Zahl der Oberflächenschichten, die an der schnellen Austauschreaktion beteiligt sind. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Tab. 2 enthalten. Die Zahl der Schichten wurde aus der

spezif. Oberfläche des verwendeten NaJ berechnet, die nach der *BET*-Methode bestimmt wurde.

Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß bei 177° C, einer Temperatur, bei der die Austauschreaktion mit meßbarer Geschwindigkeit abläuft, nur *eine* Oberflächenschicht an dem raschen Oberflächenaustausch beteiligt ist.

Tabelle 2. Zahl der Oberflächenschichten, die an der schnellen Reaktion teilnehmen

Temp. (°C)	Zahl der Oberflächenschichten
177	1,1 ± 0,1
208	2,3 ± 1,5
236	14,7 ± 1,9
255	31,0 ± 7,7

Bei 255° C dagegen, wenn die Reaktion schon verhältnismäßig rasch abläuft, nehmen etwa 30 Oberflächenschichten an der raschen Austauschreaktion teil. Diese Schichten reagieren mit stufenweise abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeiten.

In der oben angedeuteten Weise kann man jeder Oberflächenschicht eine bestimmte Austauschgeschwindigkeit zuordnen, indem man die Steigung der Kurven in dem entsprechenden Bereich feststellt. Untersucht man auf diese Art und Weise die Temperaturabhängigkeit der Austauschreaktionen mit den einzelnen Oberflächenschichten, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Aktivierungsenergie für den Austausch mit den tiefer gelegenen Schichten schrittweise zunimmt. Während sie für den Austausch mit der 1. Oberflächenschicht 11,8 kcal/mol beträgt, findet man für den Austausch mit der 2. Oberflächenschicht eine Aktivierungsenergie von etwa 15 kcal/mol und für den Austausch mit der 3. Oberflächenschicht etwa 18 kcal/mol. Schließlich nähert sich die Aktivierungsenergie allmählich dem für die Selbstdiffusion der Jodidionen in NaJ charakteristischen Wert.