

but cannot be tested because of insufficient experimental data.

The case of thermal diffusion is discussed, and it is shown that experimental values of the heat of transport are consistent with predictions of the theory.

Acknowledgement

Much of this work was done by the writer at the Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California, as a guest scientist. Thanks are due, in particular to D. Y. F. LAI for his assistance with the computer calculations.

Isotopenaustausch-Untersuchungen an Silicat-Ionenaustauschern

VI. Untersuchung des Ba-Isotopenaustauschs zwischen Zeolith A und wäßriger Lösung bei Temperaturen bis 180 °C mit Hilfe einer neuen experimentellen Methode

E. HOINKIS und H. W. LEVI

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin

(Z. Naturforsch. 23 a, 813—817 [1968]; eingegangen am 10. März 1968)

A method has been developed to measure the rate of rapid heterogeneous ion exchange reactions between powdered solids and an aqueous solution within the temperature range from 100 to 180 °C.

The principle of this method is the following: Both the preheated solid and the preheated aqueous solution are brought into contact by breaking a container. After an exchange period of ≥ 10 sec the process is interrupted within a time interval of 0.2 sec by splashing cold alcohol (-115 °C) into the reaction vessel.

By means of this "temperature-jump"-method the isotopic exchange in Ba-zeolite A has been investigated.

The diffusion process was found to be not uniform at temperatures up to 100 °C just as already had been shown for Cs diffusion in Zeolith A. Above 100 °C, however, it appears to become an ideal diffusion process exactly obeying the solution of the diffusion-equation for the relevant case over the entire range of the process.

Die in der V. Mitteilung¹ beschriebene Untersuchung der Kinetik des Cs- und Rb-Isotopenaustauschs in Zeolith vom Typ A (LMS A) hatte bei beiden Austauschprozessen ergeben, daß diese nicht als einheitliche Diffusionsprozesse beschrieben werden können. Es gelang jedoch mit einem dort beschriebenen Auswertungsverfahren, die gemessenen Umsatzkurven formal in zwei verschieden schnell und unabhängig voneinander verlaufende einzelne Diffusionsprozesse zu zerlegen. Als Endergebnis wurden unter Verwendung der durch das Auswerteverfahren erhaltenen Parameter Umsatzkurven maschinell berechnet, die mit den gemessenen befriedigend übereinstimmen.

Ein wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen war die Abnahme des Anteils des langsamen Teilprozesses am Gesamtprozeß mit steigender Temperatur. Die Frage, ob es eine Temperatur gibt, oberhalb derer der Isotopenaustausch der Umsatz-Gleichung für einen einheitlichen Diffusionsprozeß folgt, konnte durch Untersuchung des Cs- und Rb-Isotopenaustauschs nicht beantwortet werden. Die Austausch-

geschwindigkeit bei höheren Temperaturen ist hier so groß, daß die Austauschkinetik nicht mehr gemessen werden konnte. Diese Frage sollte nun für den Ba-Isotopenaustausch untersucht werden, der langsamer verläuft. Hierzu war es notwendig, eine Methode zu entwickeln, die es gestattet, schnelle Austauschprozesse zwischen Festkörpern und wäßrigen Lösungen bei Temperaturen über 100° zu messen. Diese Methode wird als Temperatursprungmethode bezeichnet.

1. Die Temperatursprungmethode

Die Temperatursprungmethode dient zur Untersuchung schnell ablaufender Isotopen- oder Ionenaustauschvorgänge zwischen einem feinkörnigen Festkörper und einer wäßrigen Salzlösung bei Temperaturen zwischen 100 und 180 °C. Sie arbeitet nach folgendem Prinzip:

Der mit einem γ -strahlenden Isotop des Ions, dessen Austausch-Kinetik untersucht werden soll, markierte Festkörper wird in eine dünnwandige Glas-kugel eingefüllt und die Anfangsaktivität im Bohrlöchkristall gemessen.

¹ E. HOINKIS u. H. W. LEVI, Z. Naturforsch. 22 a, 226 [1967].



Diese Glaskugel wird in einem verschlossenen zylindrischen Quarzgefäß zusammen mit der Salzlösung auf die gewünschte Temperatur erhitzt und dann zertrümmert. Durch schnelle Abkühlung auf eine Temperatur, bei der die Austauschgeschwindigkeit praktisch Null ist, kann der Austauschvorgang nach genau definierten Zeiten beendet werden. Nach dem Abzentrifugieren und Waschen des Festkörpers wird seine Restaktivität im Bohrlochkristall gemessen. Die Abkühlung geschieht durch Äthylalkohol, der mittels flüssiger Luft auf -115°C abgekühlt wurde. Das Reaktionsgefäß wird entweder von außen mit dem Alkohol gekühlt oder der Alkohol wird direkt in das Reaktionsgefäß eingespritzt.

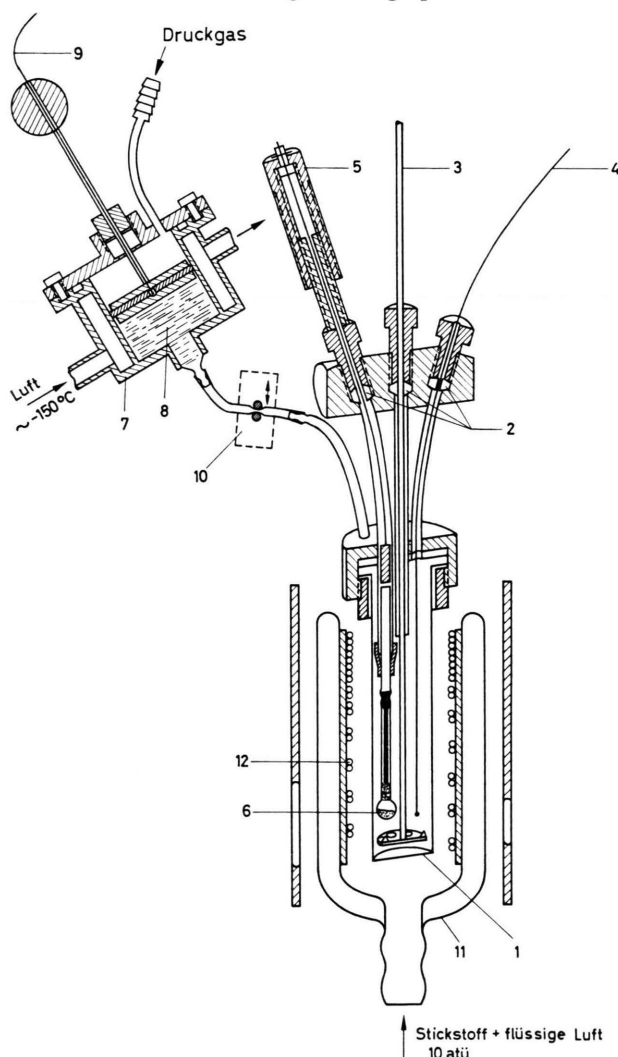


Abb. 1. Gerät zur Bestimmung von Umsatzwerten nach kurzen Austauschzeiten bei Temperaturen $\geq 100^{\circ}\text{C}$ nach der Temperatursprungmethode.

Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Methode sind:

1. Ein Temperatursprung von ca. 100°C muß ausreichen, um eine Temperatur zu erzielen, bei der die Austauschgeschwindigkeit, verglichen mit der vor dem Temperatursprung, praktisch Null ist.
2. Festkörper und flüssige Phase müssen durch Zentrifugieren getrennt werden können.
3. Das gegebenenfalls in das Reaktionsgefäß eingespritzte Kühlmittel darf die untersuchte Reaktion nicht beeinflussen.

Die experimentelle Verwirklichung dieses Meßprinzips gelingt je nach dem, ob Umsätze nach Austauschzeiten zwischen 10 sec und ~ 20 Minuten oder nach längeren Austauschzeiten ermittelt werden sollen, mit sehr unterschiedlichem apparativem und meßtechnischem Aufwand.

Zur Bestimmung von Umsatzwerten nach Austauschzeiten von minimal 10 sec muß der Temperatursprung in einer viel kürzeren Zeit erzielt werden, als allein durch Außenkühlung des Reaktionsgefäßes möglich ist. Daher wurde bei Kurzzeitmessungen der Temperatursprung durch schlagartiges Einspritzen von gekühltem Alkohol direkt in das Reaktionsgefäß kombiniert mit einer intensiven Außenkühlung erzielt. Abb. 1 zeigt die zu diesem Zweck verwendete Apparatur.

In dem Reaktionsgefäß aus Quarz (1) findet der Austausch statt. In diesem Gefäß, das mittels eines Gewinderings druckdicht verschlossen ist, befindet sich die auf 100 bis 180°C geheizte Lösung und das Röhrchen mit der Substanz (6). In das Reaktionsgefäß führen vier mit dem Deckel verschweißte Metallröhrchen. Drei von ihnen sind mit je einer Stopfbuchse (2) verbunden, die sich in einer gesonderten Halterung befinden, das vierte ist mit einer Schlaucholive versehen. Durch die Stopfbuchsen werden ein Rührer (3), ein Thermocoax-Miniatur-Mantel-Thermoelement (4) und eine Vorrichtung zum Verschieben des in einer Gummimanschette steckenden Substanzröhrchens (5) eingeführt. Durch den Schlauchanschluß wird der gekühlte Alkohol zugeführt.

Das Reaktionsgefäß befindet sich in einem Dewargefäß (11), das unten eine Öffnung zum Einblasen von Kühlgas zwecks Außenkühlung hat. An der Innenwand des Dewargefäßes befindet sich durch schmale Teflonstreifen von der Wand etwas abgehoben, eine bifilar gewickelte Heizspirale (12). Das Dewargefäß ist von einem Aluminiumzylinder als Schutzmantel umgeben. Der Alkohol, der zur Unterbrechung der Reaktion eingespritzt wird, befindet sich in einer Spritze (7), die mit Luft von -150°C gekühlt wird.

Der Stickstoff, der zur Außenkühlung des Reaktionsgefäßes verwendet wird, passiert zunächst eine mit flüssiger Luft gekühlte Kupferspirale. Anschließend wird ihm in einer Mischdrüse flüssige Luft zugemischt.

Die Meß-, Steuer- und Registrierelektronik ist in Abb. 2 dargestellt.

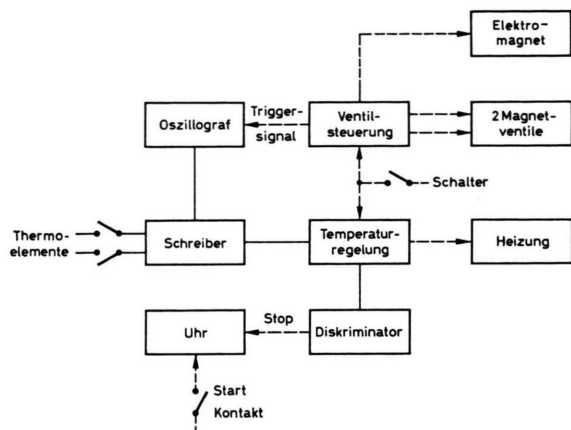


Abb. 2. Schema der elektronischen Einrichtung zum Messen, Registrieren und Regeln bei der Temperatursprungmethode.

Nachdem Austauschlösung und Substanz auf die gewünschte Temperatur erwärmt worden sind, die mittels eines Temperaturreglers auf $\pm 1^\circ\text{C}$ konstant gehalten und außerdem geschrieben wird, wird der Austauschprozeß gestartet. Dazu wird der Rührer, der auf seiner gelochten Blechscheibe zwei Diamanten trägt, in Bewegung gesetzt. Dann wird das Substanzröhrchen durch Drehen der Schraube (5) Abb. 1 solange nach unten bewegt, bis es von dem Diamanten zerschlagen wird. Gleichzeitig wird von Hand ein Schalter betätigt, der die elektronische Uhr startet.

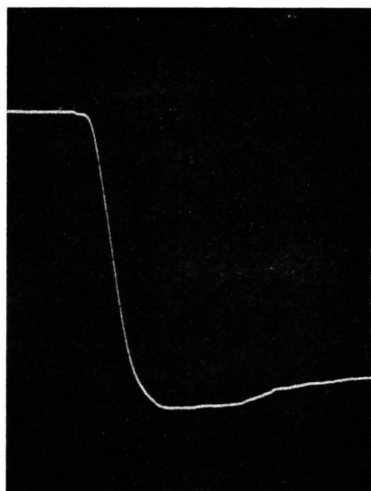


Abb. 3. Der zeitliche Temperaturverlauf im Reaktionsgefäß bei einem Temperatursprung. Ordinateinheit 1 mV; Abzisseneinheit 0,2 sec.

Wenn der Austausch abgebrochen werden soll, wird die Heizung abgeschaltet (Schalter, Abb. 2). Dieser Schalter startet gleichzeitig die Ventilsteuerung, die ihrerseits zunächst durch ein Triggersignal die Zeitablenkung des Oszillographen startet und durch den Elektromagneten das Ventil (10) Abb. 1 zwischen Alkoholspritze und Reaktionsgefäß öffnet. Nach einer wählbaren Verzögerungszeit öffnet die Ventilsteuerung zwei Magnetventile, so daß einerseits durch einen Preßluftstoß auf den Kolben der Spritze gekühlter Alkohol in das Reaktionsgefäß eingespritzt und andererseits zur Außenkühlung Kühlgas in das Dewargefäß eingeblasen wird. Ist die Temperatur im Reaktionsgefäß während des Temperatursprungs auf einen vorwählbaren Wert gefallen, wird die Uhr automatisch gestoppt und damit der Zeitpunkt der Beendigung des Austauschvorganges festgelegt. Der Temperaturverlauf während des Abkühlvorganges wird mittels eines Oszillographen photographisch registriert.

Die Abb. 3 zeigt den zeitlichen Temperaturverlauf im Reaktionsgefäß. Bei einer Anfangstemperatur von 140°C wird innerhalb von 0,2 sec ein Temperatursprung von 100°C erzielt.

Zur Messung des Umsatzes nach Austauschzeiten von 30 Minuten und mehr genügt das in Abb. 4 dargestellte Gerät, das nur Außenkühlung erlaubt. Das Gerät wird in einem geheizten, mit Glycerin gefüllten

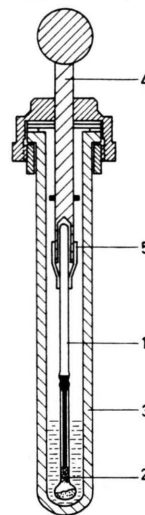


Abb. 4. Gerät zur Messung von Umsatzwerten bei $\tau \geq 100^\circ\text{C}$ nach längeren Austauschzeiten.

Thermostaten gedreht. Das Glasgefäß (3) enthält die Austauschlösung. Das Substanzröhrchen (1), das in der Gummimanschette (5) verschiebbar gehalten wird, ist das gleiche wie bei der vorher beschriebenen Apparatur. Der Austausch beginnt, wenn durch Niederdrücken des Stempels (4) die Kugel (2) zerbricht. Durch Eintauchen des Gerätes in Alkohol von -115°C erzielt man eine Abkühlung um 100°C in ~ 30 sec.

Danach wird wie üblich zentrifugiert, der Austauscher mit destilliertem Wasser gewaschen und die Restaktivität im Bohrlochkristall gemessen.

2. Der Ba-Isotopenaustausch in synthetischem Zeolith vom Typ A

Der Austauscher wird in der Na-Form unter der Bezeichnung Linde Molekular Sieb A 4 geliefert. Das Material liegt in Form würfelförmiger Körper vor, deren Kantenlängen normal verteilt sind mit einem Mittelwert von $4,3 \mu$. Die Lieferform wurde durch Behandeln mit einer BaCl_2 -Lösung, die mit Ba-133 markiert war, bei 95°C bis zur Sättigung mit Ba^{2+} beladen. Die Austauschkapazität wurde zu $5,12 \text{ mval/g Na}^+$ -Form bestimmt. Zur Messung des Isotopenaustausches wurden die Mengen von Austauscher ($\sim 5 \text{ mg}$) und Lösung so gewählt, daß die Lösung mindestens die 100-fache $\tau^2(U)$ -Ionenmenge enthielt wie der Austauscher.

2.1. Prüfung der Methode

Die Methode sollte zunächst bei der Maximaltemperatur von 180°C auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse geprüft werden. Bei allen hier durchgeführten Versuchen wurde beim Unterbrechen des Austauschprozesses die Zeit gestoppt, wenn während des Abkühlvorganges eine Temperatur von 80°C erreicht war. Diese Temperatur wird bei verschiedenen Anfangstemperaturen nach durchschnittlich $\sim 1/10 \text{ sec}$ erreicht. Diese $1/10$ Sekunde wird mit als Austauschzeit gezählt. Der Fehler, der dadurch entsteht, daß in dieser Zeit bei Temperaturen zwischen der Versuchstemperatur und 80°C ausgetauscht wird, ist vernachlässigbar klein und wird teilweise dadurch kompensiert, daß unterhalb 80°C auch noch ein merkbarer Austausch stattfindet, für den die Zeit nicht gezählt wird.

Zeit [sec] (1-U)	10,3 0,64	10,4 0,53	10,3 0,70	10,3 0,64
Zeit [sec] (1-U)	10,5 0,55	60,9 0,204	61,0 0,249	60,9 0,264
Zeit [sec] (1-U)	60,6 0,300	60,2 0,266	60,3 0,253	60,4 0,256
Zeit [sec] (1-U)	60,5 0,296	60,6 0,261	60,9 0,281	60,9 0,247

Tab. 1. (U = Umsatzbruchteil).

Tab. 1 zeigt 10 Meßwerte nach $\sim 60,5 \text{ sec}$ Austauschzeit und 5 Meßwerte nach $\sim 10,3 \text{ sec}$ Austauschzeit bei 182°C .

Die Mittelung der Meßwerte und Austauschzeiten und die Berechnung des mittleren quadratischen Fehlers des Mittelwertes ergibt:

$$(1-U)_{(10,3 \text{ sec})} = 0,61 \pm 0,03,$$

$$(1-U)_{(60,5 \text{ sec})} = 0,267 \pm 0,006.$$

2.2. Untersuchung der Selbstdiffusionskinetik von Ba^{2+} in Zeolith A

Gemessen wurde der Isotopenaustausch bei 6 Temperaturen zwischen 45 und 141°C . Bei weiterer Steigerung der Temperatur trat Zersetzung des Materials ein, die sich im Röntgen-Diagramm deutlich erkennen läßt.

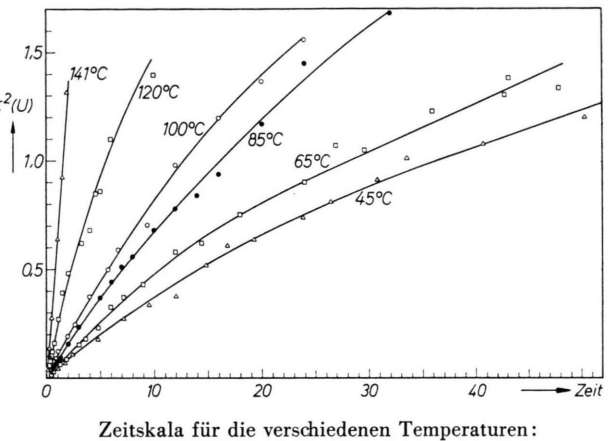


Abb. 5. Ba-Isotopenaustausch in Zeolith A: $\tau^2(U) = f(t)$.

Abb. 5 zeigt die $\tau^2(t)$ -Kurven. Bei den in der V. Mitteilung¹ beschriebenen Untersuchungen war für die Auswertung eine Näherungsform der Umsatzfunktion für eine Menge würfelförmiger Körner mit normalverteilten Kantenlängen benutzt worden. Hier wurde eine maschinell berechnete strenge Umsatzfunktion verwendet, die den Vorteil hat, daß auch Werte für $\tau^2 > 1$ exakt berechnet werden können.

Wie man sieht, wurde bei Temperaturen unter 100°C auch hier keine einheitliche Diffusionsreaktion gefunden. Die gemessenen Umsatzkurven ließen sich ganz analog den Cs-Isotopenaustauschkurven auswerten. Auf diese Weise ergaben sich jeweils Diffusionskoeffizienten für einen langsamen und einen schnellen Teilprozeß. Bei 100 und 120°C sind in der $\tau^2(t)$ -Darstellung schwache Krümmungen zwar noch deutlich erkennbar, aber die Anteile des langsamen Teilprozesses sind so klein, daß die Auswertungen als einheitliche und als zusammengesetzte Diffusionsprozesse bei der Rückrechnung der Umsatzkurve keine signifikanten Unterschiede mehr ergeben. Bei 141°C ist auch in der Zeichnung keine

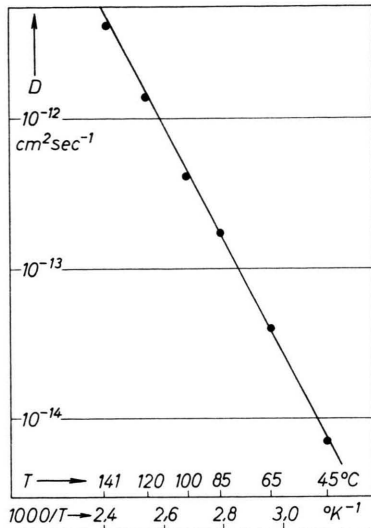


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Ba-Selbstdiffusionskoeffizienten in Zeolith A. Die an der Ordinate angegebenen Zahlenwerte sind um den Faktor 10 zu klein.

Krümmung mehr erkennbar und die Umsatzfunktion für einheitliche Diffusion beschreibt exakt den vollständigen Prozeß.

In Tab. 2 sind die berechneten Diffusionskoeffizienten (bis 85 °C die für den schnellen Teilprozeß) zusammengestellt. Abb. 6 zeigt das Arrhenius-Diagramm. Es ergeben sich

$$D_0 = 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

und $(\Delta H)_{\text{Akt.}} = 0,76 \text{ eV (17,6 kcal/Mol)}$.

°C	45	65	85
D [cm² sec⁻¹]	$7 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$
°C	100	120	141
D [cm² sec⁻¹]	$4,1 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$

Tab. 2.

Die Tatsache, daß bei 141 °C die Kinetik des Ba-Isotopenaustauschs exakt einer linearen Abhängigkeit $\tau^2(t)$ entspricht und daß der Diffusionskoeffizient für diesen einheitlichen Prozeß auf der gleichen Arrhenius-Geraden liegt wie die des schnellen Teilprozesses bei tieferen Temperaturen, zeigt, daß der langsame Teilprozeß tatsächlich mit steigender Temperatur einen immer kleiner werdenden Anteil am Gesamtprozeß ausmacht und schließlich ganz verschwindet, ohne daß der schnelle Teilprozeß davon berührt wird. Entsprechend den Ausführungen in der V. Mitteilung sollte daraus der Schluß gezogen werden, daß bei ausreichend hoher Temperatur alle austauschfähigen Kationen ihre definierten Gitterplätze verlassen haben und sich statistisch verteilt im Inneren des großen Käfigs, der die Elementarzelle bildet, aufhalten.

Die Langzeitversuche wurden von Fr. E. SCHRADER und Herrn D. STRITZKE ausgeführt. Die elektronischen Hilfsmittel wurden von der Abt. Elektronik des Hahn-Meitner-Instituts bereitgestellt. — Herrn Prof. K. E. ZIMEN danken wir für die Förderung der Arbeit.