

Selbstdiffusion von Sr-Ionen in synthetischem Zeolith A

Isotopenaustausch-Untersuchungen an Silicat-Ionenaustauschern IX

E. HOINKIS und H. W. LEVI

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,
Sektor Kernchemie

(Z. Naturforsch. **24** a, 1672—1673 [1969]; eingegangen am 7. August 1969)

In der V. Mitteilung¹ war über die Kinetik des Alkali-Isotopenaustausches in Zeolith A zwischen 0 °C und 30 °C, in der VI. Mitteilung² über die Kinetik des Ba-Isotopenaustausches zwischen 20 und 140 °C berichtet worden.

Beide Untersuchungen hatten ergeben, daß die gemessenen Umsatzkurven *formal* als Summe von zwei Diffusionsprozessen dargestellt werden können, die unabhängig voneinander mit unterschiedlicher Geschwindigkeit nebeneinander ablaufen, wobei der Anteil des langsamen Teilprozesses mit steigender Temperatur abnimmt. Beim Ba war allerdings die Uneinheitlichkeit nur wenig ausgeprägt und verschwand oberhalb 85 °C ganz.

Inzwischen zeigten GAUS und HOINKIS³, daß die Umsatzfunktion für die Überlagerung zweier Diffusionsprozesse mathematisch einer Umsatzfunktion sehr ähnlich ist, die man bei der Lösung der Diffusionsgleichung unter der Voraussetzung erhält, daß die Kationen strukturell unterschiedliche Gitterpositionen besetzen und daß die am Anfang fester gebundenen Kationen im Mittel später mit der Diffusion beginnen als die übrigen. Diese physikalisch sinnvollere Behandlung wurde im Fall des Cs-Isotopenaustausches durchgeführt und ergab sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Austauschkuven.

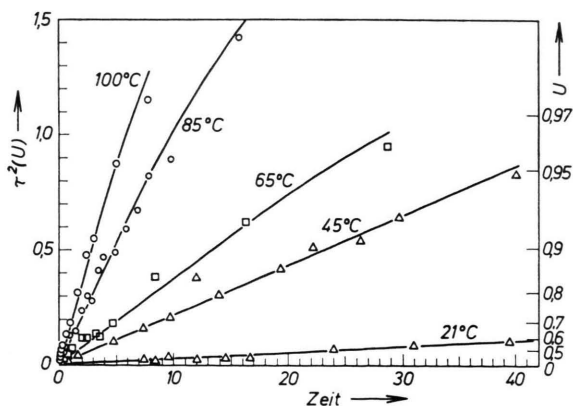


Abb. 1. Sr-Isotopenaustausch in Zeolith A: $\tau^2(U) = f(t)$.

Zeitskala:	T °C	21	45	65	85	100
	min/Skt	1200	600	150	60	40

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. H. W. LEVI, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Sektor Kernchemie, D-1000 Berlin 39, Glienecker Str. 100.

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

In der vorliegenden Mitteilung soll über die Messung des Sr-Isotopenaustausches in Zeolith A berichtet werden. Wie Abb. 1 zeigt, erhält man bei der Auftragung des dimensionslosen Zeitparameters τ^2 gegen die Zeit bei allen Versuchstemperaturen Geraden. Der Sr-Isotopenaustausch verläuft also im gesamten gemessenen Temperaturbereich nach der Umsatzfunktion für einen einheitlichen Diffusionsprozeß. (In Abb. 1 wurden die Mittelwerte von durchschnittlich fünf Einzelmessungen eingetragen.)

Abb. 2 zeigt das Arrhenius-Diagramm. Nach $D = D_0 \cdot \exp(-\Delta H_{\text{Akt}}/RT)$ ergeben sich:

$$\Delta H_{\text{Akt}} = 21 \text{ kcal/Mol } (0,92 \text{ eV/Atom}),$$

$$D_0 = 5,7 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}. \quad (1)$$

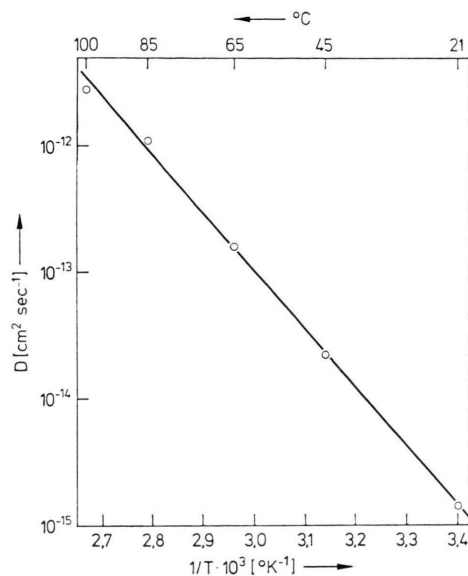


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Sr-Selbstdiffusionskoeffizienten in Zeolith A.

Aus dem einheitlichen Verlauf des Sr-Isotopenaustausches sollte man schließen, daß alle 6 pro Elementarzelle vorhandenen Sr-Ionen gleichartige Positionen einnehmen.

Zur Unterbringung der Sr-Ionen kommen in Frage:

1. Positionen in der Nähe der Zentren der Sauerstoff-Sechsringe (Durchmesser = $2,5 \pm 0,2 \text{ \AA}$).
2. Positionen in den Sauerstoff-Achtringen (Durchmesser = $4,2 \text{ \AA}$). Hierbei handelt es sich um eine 6-zählige Punktlage.

Die Kationenpositionen in der Sr-Form von Zeolith A wurden bisher noch nicht bestimmt. Nach röntgenographischen Untersuchungen von BROUSSARD und SHOEMAKER⁴ sind in der zu 75% mit Ca-Ionen beladenen Form des Zeoliths A (Linde-Molekularsieb 5 A) alle

² E. HOINKIS u. H. W. LEVI, Z. Naturforsch. **23** a, 813 [1968].

³ H. GAUS u. H. HOINKIS, Z. Naturforsch. **24** a, 1511 [1969].

⁴ L. BROUSSARD u. D. P. SHOEMAKER, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1041 [1960].



Sauerstoff-6-Ringe durch Kationen besetzt. Entsprechend wurde für LMS A 5 keine Verringerung der Absorptionskapazität für organische Moleküle gegenüber LMS A 4 beobachtet. Wenn die Ca-Ionen die Sauerstoff-8-Ringe zwischen den großen Hohlräumen besetzen würden, müßte die Absorptionskapazität beim Austausch der Na^+ gegen Ca^{3+} abnehmen. Man sollte daher annehmen, daß auch bei vollständigem Ersatz von Na durch Sr-Ionen die Sechsringe besetzt werden. In diesem Fall besteht der Aktivierungsschritt im Verlassen des Sechsrings. Für diese Annahme spricht auch die positive Aktivierungsentropie, die man nach folgender Abschätzung erhält.

Nach der von WERT, ZENER, EYRING und anderen entwickelten Diffusionstheorie kann die Aktivierungsentropie ΔS aus dem D_0 -Wert nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$D_0 = \frac{1}{6} p d^2 \nu \exp(S/R). \quad (2)$$

In Gl. (2) ist d der Abstand zwischen zwei Gleichgewichtspositionen, p das Produkt aus der Zahl der nächsten Nachbarplätze und der Wahrscheinlichkeit, daß einer dieser Plätze unbesetzt ist und ν die Schwingungsfrequenz der Kationen in einer Gleichgewichtsposition.

Nimmt man entsprechend den Schwingungsfrequenzen von Kationen in Ionenkristallen einen Wert von $\nu = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ an, so erhält man bei gegebenem p , d und ΔH aus D_0 entweder den richtigen oder einen zu kleinen Wert für ΔS , da die wirkliche Frequenz auf keinen Fall größer ist als 10^{13} sec^{-1} . Erhält man also einen positiven Wert für ΔS^+ , ist das Ergebnis insoweit eindeutig. Mit $\nu = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, $d \approx 6 \text{ \AA}$ und der Annahme $p/6 \approx 1$ ergibt sich aus (2)

$$\Delta S \approx 4,6 (\lg D_0 + 2) \approx 13 \text{ [cal/Mol Grad]}. \quad (3)$$

Thermal Diffusion in Molten and Solid (bcc) Sulfate Mixtures, mainly Isotope Effects

ARNOLD LUNDÉN

Department of Physics, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1673—1674 [1969]; received 8 August 1969)

In molten eutectic Li_2SO_4 — K_2SO_4 thermal diffusion causes an enrichment of the light cation (Li) as well as of the light isotope of both cations at the hot side. The temperature range was 599—853 °C. The heat of transport was found to be $(273 \pm 56) \text{ cal/equiv}$ for the separation of Li from K, $(36 \pm 28) \text{ cal/equiv}$ for the Li-isotopes and $(43 \pm 13) \text{ cal/equiv}$ for the K-isotopes. The heat of transport for the lithium isotopes was found to be $(161 \pm 64) \text{ cal/equiv}$ in solid (bcc) LiNaSO_4 (range 546—588 °C) and $(316 \pm 53) \text{ cal/equiv}$ in solid (bcc) LiAgSO_4 (range 457—547 °C); the light isotope being enriched at the hot side. The quoted standard deviations correspond to statistical errors only, and in all cases the reported heats of transport might be too small due to systematical errors. There are indications of a correlation between the heat of transport and the activation energy of self diffusion.

We have recently reported on thermal diffusion of the cations in face-centered cubic and body-centered cubic sulfate systems¹. For the latter systems we have now also measured the isotope effect for lithium, and for the molten eutectic lithium-potassium sulfate mixture (80 mol % Li_2SO_4) we have studied the separation of the two cations as well as the isotope effects for both of them.

Molten Eutectic Li_2SO_4 — K_2SO_4

Four cells containing the molten salt mixtures were kept for 12 days in a furnace where the top and bottom plates were kept close to 853 °C and 599 °C, respectively. The distance between these plates was about 4 cm. After quenching, each cell was divided into 8 samples

for each of which the chemical composition² as well as isotope abundance ratios were determined. For each of these entities the temperature coefficient was calculated by regression analysis^{3,4}. The obtained Soret-coefficients (σ) are quoted in Table 1.

Cell no	Separation of		
	Li—K $\sigma \cdot 10^5$ degr. ⁻¹	⁶ Li— ⁷ Li $\sigma \cdot 10^5$ degr. ⁻¹	³⁹ K— ⁴¹ K $\sigma \cdot 10^5$ degr. ⁻¹
1	22.5 ± 5.5	4.4 ± 3.9	0.2 ± 1.0
2	16.2 ± 3.3	2.2 ± 2.4	1.0 ± 2.0
3	12.3 ± 7.7	0.5 ± 0.8	2.5 ± 1.5
4	4.2 ± 5.6	0.2 ± 3.2	4.9 ± 1.2
Average	13.8 ± 2.8	1.8 ± 1.4	2.2 ± 0.6

Table 1. Soret coefficients for molten eutectic Li_2SO_4 — K_2SO_4 .

Body-centered cubic LiNaSO_4 and LiAgSO_4

The lithium isotope abundance ratio was measured for top and bottom samples of cells that had been used in the reported investigation¹, and the Soret coefficient was calculated, see Table 2.

Salt	Temperature		Separation of	
	top °C	bottom °C	⁶ Li— ⁷ Li 10^5 degr. ⁻¹	cations 10^5 degr. ⁻¹
LiNaSO_4	588	546	12 ± 4	—230 ± 456
LiAgSO_4	547	457	27 ± 4	65 ± 7

Table 2. Soret coefficients for body-centered cubic sulfates.

Regarding the investigated face-centered cubic systems¹, the concentration of the heavy component (K, Rb, Ag) was too small to allow measurements of the isotope abundance, and the isotope effect for lithium had already been determined in pure lithium sulfate⁴.

Reprint requests to Dr. A. LUNDÉN, Department of Physics, Chalmers University of Technology, S-40 220 Göteborg 5, Sweden.

¹ A. LUNDÉN and J.-E. OLSSON, Z. Naturforsch. **23 a**, 2045 [1968].

² Professor J. RYDBERG, Department of Nuclear Chemistry, has kindly placed an atomic absorption spectrophotometer at our disposal.

³ A. HALD, Statistical Theory with Engineering Applications, J. Wiley & Sons, New York 1952, p. 539.

⁴ K. LINDQVIST and A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **16 a**, 626 [1961].