

## Zur Abscheidung von Methyljodid and Silberzeolithen

C. DONNER und T. TAMBERG

Hahn-Meitner-Institut für Kernchemie, Berlin

(Z. Naturforsch. 27 a, 1323—1328 [1972]; eingegangen am 8. Juni 1972)

*Investigations on the Fixation of Methyl Iodide by Silver Zeolites*

Alkyl iodides especially methyl iodide from the offgas of reactors and of reprocessing plants are difficult to remove.

In earlier investigations it was shown that silver zeolites are qualified for a total fixation of methyl iodide, only when these sieves were exhaustively loaded with silver ions.

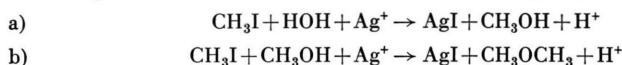
In order to explain why only exhaustively loaded silver zeolites of type X are able to remove methyl iodide completely from the air, the reaction products from the chemisorption reaction were identified. The proportion of the silver ions that had reacted was calculated.

Exhaustively loaded Ag-LMS-X pellets heat-treated at 400 °C (water content 0.94% by wt.) react with  $\text{CH}_3\text{I}$  to form dimethylether.

If the same pellets were gently dried with  $\text{P}_2\text{O}_5$  (water content 15% by wt.) dimethylether and methanol were the products.

The identification was done by gas chromatography and infrared spectroscopy.

The chemisorption reaction can be described in the following way:



If only small concentrations of methyl-iodide and an excess of water vapour are present only methanol is expected.

The experimental results are in good agreement with the assumptions.

### Einleitung

In einer Reihe von Untersuchungen mit dem Ziel der Entwicklung anorganischer Jodfiltermaterialien wurden mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen beladene Molekularsiebe (LMS) hinsichtlich ihrer Abscheidewirkung gegenüber Methyljodid getestet<sup>1-3</sup>.

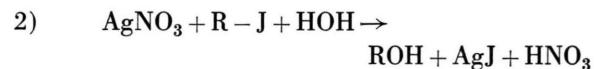
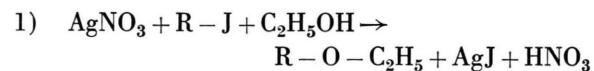
Aus den Ergebnissen der Abscheideexperimente wurde deutlich, daß mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen beladene Zeolithe des Typs LMS-X grundsätzlich geeignet sind,  $\text{CH}_3\text{J}$  in Mikrokonzentrationen aus feuchten Luftströmen wirkungsvoll abzuscheiden. Voraussetzung ist dabei allerdings eine erschöpfende Beladung mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen<sup>2, 3</sup>. Bei den aufgeführten Untersuchungen bewirkten schon geringfügig niedrigere  $\text{Ag}^+$ -Beladungen eine wesentliche Verschlechterung des  $\text{CH}_3\text{J}$ -Abscheidegrades, obwohl selbst bei den getesteten Präparaten mit niedrigsten  $\text{Ag}^+$ -Beladungen zur Bindung des angebotenen  $\text{CH}_3\text{J}$  eine um mehrere Größenordnungen überstöchiometrische Silbermenge vorhanden war.

Um ein klares Bild von den Ursachen dieses Verhaltens zu gewinnen, wurden die im folgenden beschriebenen Untersuchungen zur Aufklärung des

Sonderdruckanforderungen an Dr. CH. DONNER, HMI-Kernchemie, D-1000 Berlin 39, Glienicker Straße 100.

Reaktionsmechanismus bei der  $\text{CH}_3\text{J}$ -Abscheidung durchgeführt. Im Mittelpunkt standen dabei die Gewinnung und die Identifizierung der Reaktionsprodukte.

Der Literatur waren keine Angaben über heterogene Gasreaktionen zwischen Methyljodiddämpfen und Silberionen in Festkörpern zu entnehmen. Dagegen existieren Angaben über Reaktionen in Lösungen. Bereits zu Beginn dieses Jahrhunderts hatten BURKE und DONNAN<sup>4, 5</sup> die Reaktion von Alkyljodiden mit Silbernitrat in Äthanol untersucht. Solange als Reaktionsmedium wasserfreier Äthylalkohol vorlag, konnten sie ausschließlich einen Äther, in Anwesenheit von Wasser stets nur den entsprechenden Alkohol finden (Reaktion 1 und 2).



Eine in Konkurrenz ablaufende dritte Reaktion

3)  $\text{AgNO}_3 + \text{R} - \text{J} \rightarrow \text{R} - \text{O} - \text{NO}_2 + \text{AgJ}$  findet nach Meinung von COLCLEUGH und MOELWYN-HUGHES<sup>6</sup> nicht statt, wenn reine wäßrige Lösungen vorliegen. Die Verfasser hatten den Reaktionsmechanismus von Silbernitrat mit Methyljodid



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

in wässriger Lösung untersucht und ihre Ergebnisse mit einer Reaktion höherer Ordnung [entsprechend Gl. (2)] in Einklang gebracht.

### Experimentelles

Eine Untersuchung von Reaktionsprodukten war im Rahmen der Abscheideexperimente (7), die mit Gasströmen realistischer  $\text{CH}_3\text{J}$ -Konzentration ausgeführt wurden, wegen der sehr geringen umgesetzten Menge von  $\text{CH}_3\text{J}$  nicht möglich.

Deshalb wurden flüchtige Produkte der Reaktion zwischen  $\text{CH}_3\text{J}$  (in nunmehr beträchtlich erhöhter Konzentration) und erschöpfend mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen beladenem LMS-X mit Hilfe der in Abb. 1 dargestellten Apparatur gewonnen und untersucht.

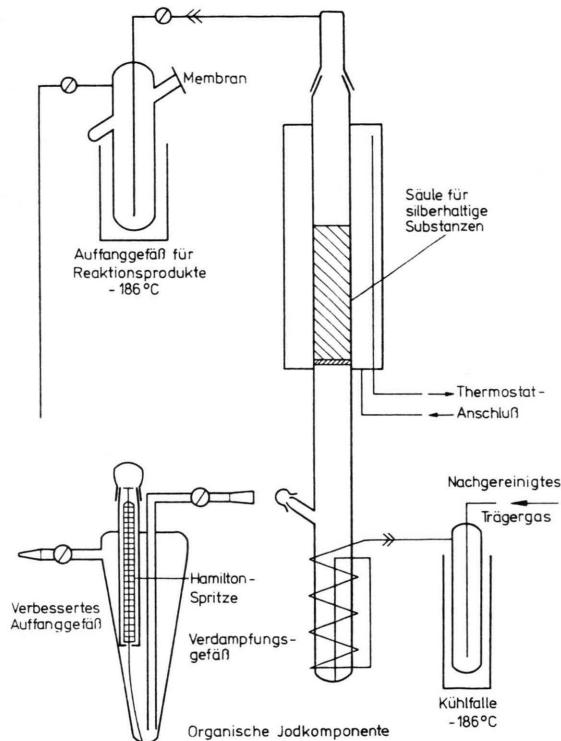


Abb. 1. Apparatur zur Gewinnung von Reaktionsprodukten.

Ein Trägergas (meist nachgereinigter Stickstoff) strömt durch eine Kühlfalle ( $-186^\circ\text{C}$ ) in ein Verdampfungsgefäß, wo es sich bei der Temperatur einer Kühlflüssigkeit mit Dämpfen des flüchtigen Reaktionspartners belädt. Der Gassstrom trifft dann von unten her auf eine mit einem Thermostatiermantel umgebene Säule des festen Reaktionspartners und verlässt diese unter Aufnahme der bei der Reaktionstemperatur flüchtigen Produkte, die schließlich in einer speziellen Kühlfalle bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgefroren werden. Die Kühlfalle kann verschlossen und von der

Apparatur getrennt werden und ermöglicht in beiden Versionen die Entnahme von flüssigen und gasförmigen Proben niedrigsiedender Reaktionsprodukte für die gaschromatographischen und infrarotspektroskopischen Untersuchungen.

Zunächst wurde der Trägergasstrom bei Zimmertemperatur mit  $\text{CH}_3\text{J}$  gesättigt. Um eindeutige Versuchsbedingungen zu schaffen, wurden die für die ersten Versuche benutzten Ag-LMS-X-Chargen vorher bei  $400^\circ\text{C}$  im trockenen Stickstoffstrom entwässert. Die Umsetzung fand entweder bei Zimmertemperatur oder bei  $90^\circ\text{C}$  statt. Die Desorption sowie der Abtransport flüchtiger Reaktionsprodukte erfolgte bei  $90^\circ\text{C}$  bzw.  $150^\circ\text{C}$ . Die ausgefrorenen Produkte wurden gaschromatographisch analysiert, wobei ein F20H-Gaschromatograph mit einer Porapack-Q-Säule (Temperatur  $100^\circ\text{C}$ ) von 2 m Länge unter Verwendung von Helium als Trägergas betrieben wurde. Ein typisches Gaschromatogramm ist in Abb. 2 wiedergegeben.

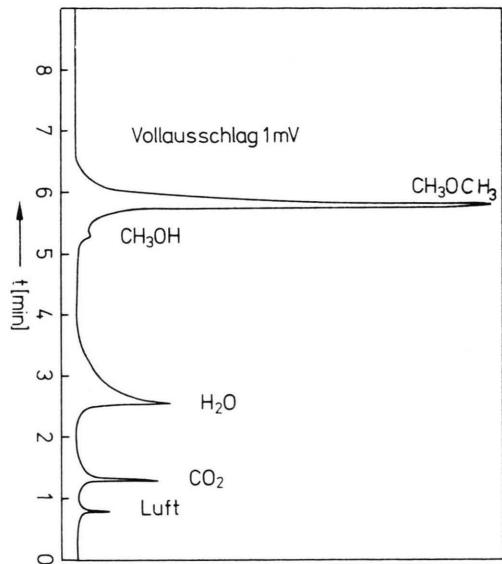


Abb. 2. Typisches Gas-Chromatogramm.

Der bei weitem größte Peak konnte durch Vergleich mit den Chromatogrammen eingespritzter Vergleichsproben auf Dimethyläther zurückgeführt werden. Dieses wurde durch entsprechende IR-spektrometrische Untersuchungen an flüssigen und gasförmigen Proben des Reaktionsproduktes sichergestellt. In Analogie dazu wurde bei Verwendung von Äthyljodid an Stelle von Methyljodid Diäthyläther gefunden. Ein Gemisch von Äthyl- und Methyljodid im Verhältnis 4 : 1 ergab Äthylmethyläther als wichtigstes Produkt.

Die restlichen Peaks ließen sich auf Kohlendioxid sowie auf durchgebrochenes Methyljodid zurückführen.

Methylalkohol konnte im Reaktionsprodukt, falls es – wie oben beschrieben – gewonnen wurde, nur in kaum nachweisbaren Spurenmengen gefunden werden.

Dies war auch der Fall, wenn die flüchtigen Reaktionsprodukte bei  $150^\circ\text{C}$  aus dem bei Zimmertempera-

tur zur Reaktion gebrachten Festkörper eluiert wurden. Eine höhere Ausheiztemperatur erschien nicht sinnvoll, da an ausgeheiztem Na-LMS-X und Ag-LMS-X im Temperaturbereich zwischen 160 °C und 195 °C eine Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu Dimethyläther stattfindet (Nachweis durch DTA und IR-Spektroskopie). Umgekehrt erfolgte bei 220 °C bis 240 °C Bildung von Methylalkohol aus Dimethyläther, der vorher an Ag-LMS-X adsorbiert wurde. Während bei den bisher beschriebenen Experimenten der größte Teil des Festkörpers mit einem Überschuß an  $\text{CH}_3\text{J}$  in Kontakt kam, wurde bei einer weiteren Gruppe von Versuchen jeweils eine möglichst dünne Schicht von Ag-LMS-X-Pellets im Exsikkator mit einem Unterschuß an  $\text{CH}_3\text{J}$  zur Reaktion gebracht. Die Versuchsdauer betrug dabei 3 bis 4 Tage. Anschließend wurden die bereits bei Zimmertemperatur in den Gasraum des Exsikkators abgegebenen Reaktionsprodukte durch Spülen mit  $\text{N}_2$  in eine Kühl falte überführt. Nach Ausheizen des Festkörpers bei 90 °C und 150 °C im  $\text{N}_2$ -Strom wurden die desorbierten Produkte getrennt nach Ausheiztemperatur untersucht.

Ein bei 400 °C entwässertes, voll mit Silber beladenes LMS-X ergab auch unter diesen Bedingungen praktisch ausschließlich Dimethyläther als flüchtiges Reaktionsprodukt.

Da bei der Bildung der sauerstoffhaltigen Verbindung Dimethyläther eine Beteiligung von Wasser wahrscheinlich war, wurde mit den bei 400 °C entwässerten Ag-LMS-X-Proben eine DTA/DTG-Analyse ausgeführt, die einen Restwasser-Gehalt von ca. 1% ergab. Daraufhin wurden die weiteren Versuche mit wasserhaltigen Ag-LMS-X-Präparaten durchgeführt.

Die mit der in Abb. 1 dargestellten Apparatur ausgeführten Experimente wurden jeweils vor Durchbruch des  $\text{CH}_3\text{J}$  beendet. Von den Reaktionsprodukten hatte zu diesem Zeitpunkt lediglich der leichtflüchtige Dimethyläther die LMS-Säule in nennenswerter Menge mit dem  $\text{N}_2$ -Strom verlassen. Bei weiterem Eluieren mit  $\text{N}_2$  bei der Reaktionstemperatur von 90 °C oder bei 150 °C wurde jedoch Methylalkohol in erheblichen Anteilen neben weiterem Dimethyläther abgegeben. Dies bestätigte sich auch bei den Versuchen, die mit einem  $\text{CH}_3\text{J}$ -Partialdruck von nur 3,4 Torr (Sättigung des  $\text{N}_2$ -Stromes mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bei -60 °C) bzw. mit einem Unterschuß an  $\text{CH}_3\text{J}$  im Exsikkator durchgeführt wurden.

Zur Prüfung des Einflusses der Konzentration von Silberionen im Zeolith auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes wurden auch Proben aus nur teilweise mit Silber beladenem LMS-X (14,9 und 7,4 Gew.-Proz. Ag) im Exsikkator mit Methyljodid im Unterschuß zur Reaktion gebracht. Es wurden dabei nur geringe Mengen der Reaktionsprodukte aufgefangen. An organischen Komponenten wurde erneut Dimethyläther, jedoch mit geringer werdendem  $\text{Ag}^+$ -Gehalt ein zunehmender Anteil von  $\text{CH}_3\text{OH}$  gefunden.

Um den Einfluß der Festkörpermatrix auf die Ätherbildung zu untersuchen, wurden auch ein mit Silber beladener ionenaustauschender Tuff (Filtrat) und  $\text{AgNO}_3$  als Träger von  $\text{Ag}^+$ -Ionen mit Methyljodid zur Reaktion gebracht. Beim  $\text{AgNO}_3$  geschah dies durch feuchten  $\text{CH}_3\text{J}$ -haltigen Stickstoff. In beiden Fällen wurde eben-

falls Dimethyläther gefunden. Jedoch war das organische Hauptprodukt der Reaktion zwischen  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  Methylnitrat. Die Lage des Peaks von Methylnitrat und dem bei einer  $\text{AgNO}_3$ -Reaktionspackung schnell durchbrechenden  $\text{CH}_3\text{J}$  im Gaschromatogramm war bei der benutzten Trennsäule weitgehend übereinstimmend. Die endgültige Identifizierung des Reaktionsproduktes erfolgte daher mit Hilfe der IR-Spektroskopie in einer Gasküvette.

Im Reaktionsprodukt des Ag-Filtrat wurde Dimethyläther neben  $\text{CH}_3\text{OH}$  nachgewiesen.

In einem weiteren Experiment wurde Ag-LMS-X mit Joddämpfen beaufschlagt. Die LMS-Pellets verfärbten sich dabei von hellgrau über gelb nach braun. Flüchtige Reaktionsprodukte (Reaktions- und Eluationstemperatur 90 °C) wurden dabei nicht gefunden.

Um festzustellen, welcher Anteil der Silberionen im LMS-X mit Methyljodid zu reagieren vermag, wurden in einigen stationären Experimenten unterschiedliche Ag-LMS-X-Proben im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz mit  $\text{CH}_3\text{J}$ - bzw.  $\text{J}_2$ -Dämpfen in Kontakt gebracht.

Die Werte für den Gewichtszuwachs, die beim anschließenden Ausheizen im  $\text{N}_2$ -Strom bei 400 °C erhalten wurden, ermöglichen keine sinnvolle Interpretation. Ein weiteres Ausheizen (400 °C) im Luftstrom führte unter Freisetzung von elementarem Jod zu einer erheblichen Verminderung des Gewichtszuwachses. Die in Tab. 1 wiedergegebenen Werte wurden deshalb — mit Ausnahme der Werte aus den  $\text{J}_2$ -Versuchen — nach Ausheizen der Proben im Luftstrom bei 400 °C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt.

Tab. 1. Gewichtszunahmen und Reaktionsanteile bei erschöpfer Beaufschlagung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bzw.  $\text{J}_2$ .

LMS-X-Form	Reaktionspartner	Gewichtszuwachs (%)	Umgesetzter $\text{Ag}^+$ -Anteil (%)
6,87 Gew.-% $\text{Ag}^+$ Schonend getrocknet Ausgeheizt bei 400 °C	$\text{CH}_3\text{J}$	3,66	44,7
		3,52	43,6
15,68 Gew.-% $\text{Ag}^+$ Schonend getrocknet Ausgeheizt bei 400 °C	$\text{CH}_3\text{J}$	8,70	47,1
		7,18	38,9
26,48 Gew.-% $\text{Ag}^+$ Schonend getrocknet Ausgeheizt bei 400 °C	$\text{CH}_3\text{J}$	13,9	44,4
		13,2	42,2
37,36 Gew.-% $\text{Ag}^+$ Schonend getrocknet Ausgeheizt bei 400 °C	$\text{CH}_3\text{J}$	21,1	48,0
		20,5	46,6
34,68 Gew.-% $\text{Ag}^+$ Schonend getrocknet Ausgeheizt bei 400 °C	$\text{J}_2$	13,8	33,6
		9,86	24,0
Reines Na-LMS-X Schonend getrocknet Ausgeheizt bei 400 °C	$\text{CH}_3\text{J}$	0,18	—
		0,16	—

Zum Vergleich wurden diejenigen Gewichte der Ausgangsproben benutzt, die sie nach Ausheizen bei 400 °C hatten oder gehabt hätten.

Aus den Gewichtszunahmen wurden sodann die zur Reaktion gelangten  $\text{Ag}^+$ -Anteile berechnet. Dabei wurde von einer Bindung des Jods durch Bildung von  $\text{AgJ}$  und Verflüchtigung weiterer Reaktionsprodukte ausgegangen; unter dieser Voraussetzung wurden die in Tab. 1 angegebenen Werte erhalten.

Um grob unterscheiden zu können, welche Menge Methyljodid physikalisch und als Jodid chemisch am Ag-LMS-X-Material gebunden werden kann, wurden in einem Mettler-Thermoanalysator Proben gleichen Volumens, aber unterschiedlicher Silberbeladung (Na-LMS-X 0 Gew.-%  $\text{Ag}^+$ , Ag-LMS-X 15 Gew.-%  $\text{Ag}^+$ , Ag-LMS-X erschöpfend mit  $\text{Ag}^+$  beladen), bei Zimmertemperatur mit Methyljodid (Partialdruck des  $\text{CH}_3\text{J}$ : 350 Torr) im Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz beaufschlagt.

Die dabei erhaltenen Meßergebnisse werden in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2.

LMS-X $0,62 \text{ ml} \pm 0,03$ (Volumen)	Reaktionspartner	Gewichtszuwachs
NaLMS-X vorgetrocknet bei $400^\circ\text{C}$ abgekühlt auf Zimmertemperatur 232,6 mg	Methyljodid	126 mg
AgLMS-X (15 Gew.-% $\text{Ag}^+$ ) vorgetrocknet bei $400^\circ\text{C}$ im $\text{N}_2$ -Strom, abgekühlt auf Zimmertemperatur 317,9 mg	Methyljodid	124 mg
AgLMS-X (37,36 Gew.-% $\text{Ag}^+$ ) vorgetrocknet bei $400^\circ\text{C}$ im $\text{N}_2$ -Strom, abgekühlt auf Zimmertemperatur 672 mg	Methyljodid	234 mg

### Diskussion

Der Grund für die geringen Abscheidegrade unvollständig beladener Ag-LMS-X-Siebe kann entweder im Reaktionsmechanismus oder in der Struktur des LMS-X liegen.

Untersucht man den Reaktionsanteil, der sich bei erschöpfernder Beaufschlagung von Ag-LMS-X (über  $\text{P}_2\text{O}_5$  schonend getrocknet) mit gasförmigem Methyljodid und anschließendem Ausheizen der Proben auf  $400^\circ\text{C}$  im Luftstrom ergibt, so findet man nur eine sehr schwache Abhängigkeit vom Grad der Silberbeladung. Es wurde ermittelt, daß der Reaktionsanteil der Silberionen immer  $44,6 \pm 1,4\%$  beträgt. Dagegen konnte bei den Abscheideexperimenten eine Reaktion des Methyljodids mit den Silberionen des Ag-LMS-X erst oberhalb eines bestimmten Grades der Silberbeladung nachgewiesen werden<sup>7</sup>.

Eine Erklärung für dieses Verhalten kann aus der Kristallstruktur des Zeolith X hergeleitet werden. Das Gitter des LMS-X weist drei verschiedene Arten von Hohlräumen auf, in denen austauschfähige Kationen mehr oder minder definierte Plätze unterschiedlicher Zugänglichkeit einnehmen können<sup>8,9</sup>. Im reinen Na-LMS-X, dem Ausgangsprodukt für die Silberbeladung, befinden sich 44,2% der  $\text{Na}^+$ -Ionen auf röntgenographisch nicht definierten Plätzen in dem leicht zugänglichen großen Hohlraumsystem. Weitere 37,2% sind über den Mitten von Sechsringen angeordnet, mit denen das große Hohlraumsystem an die es umgebenden Kubooktaeder grenzt. Sie werden von drei Sauerstoffatomen gegenüber dem großen Hohlraum abgeschirmt. Die restlichen 18,6% sind in den hexagonalen Prismen untergebracht, die die Kubooktaeder verbinden.

Nimmt man an, daß sich die  $\text{Ag}^+$ -Ionen im LMS-X-Kristall auf den gleichen Plätzen wie die  $\text{Na}^+$ -Ionen aufzuhalten können, so stehen die Ergebnisse der Abscheideexperimente im guten Einklang mit der Annahme, daß bei der Beladung von Na-LMS-X mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen zunächst die in tiefen Potentialmulden befindlichen Kationenplätze (in Kubooktaedern und Prismen) und erst bei weiterer Beladung die im offenen Kanalsystem vorhandenen (flachere Potentialmulden) besetzt werden. Während die Kationenplätze im großen Hohlraumsystem (44,2%) mit Sicherheit für Methyljodid zugänglich sind, kann dies nicht für die Kubooktaeder und Prismen angenommen werden.

Die größten Öffnungen, die zu den Kationenplätzen im Innern der Kubooktaeder führen, werden von Sechsringen mit einem freien Durchmesser von  $2,5 \pm 0,2 \text{ \AA}$  gebildet. Es erscheint verständlich, daß auf derartigen Plätzen untergebrachte  $\text{Ag}^+$ -Ionen mit Methyljodid (Mindestdurchmesser des Jodatoms 2,7  $\text{\AA}$ ) nicht reagieren können. Es bleibt dabei die Frage offen, ob sich alle nicht zur Reaktion kommenden  $\text{Ag}^+$ -Ionen im Innern der Kubooktaeder und hexagonalen Prismen befinden oder ob in Analogie zum Na-LMS-X ein Teil dieser Kationen (37,2%) auf den Sechsringen der Kubooktaeder Plätze einnimmt, die dem großen Hohlraumsystem zugewandt sind. Ihre Reaktionsunfähigkeit müßte in diesem Fall mit ihrer Abschirmung durch die drei Sauerstoffatome erklärt werden.

Wird also bei der Silberbeladung vorrangig das enge Hohlraumsystem besetzt, so ist unterhalb einer bestimmten Beladung bei den Bedingungen der Ab-

scheideexperimente (30 °C, 0,8 sec Verweilzeit) eine Reaktion des Methyljodids mit Ag-LMS-X nicht zu erwarten.

Werden derartige Präparate jedoch mit Makrokonzentrationen von  $\text{CH}_3\text{J}$  über längere Zeit (100 h) in Kontakt gebracht, so können  $\text{Ag}^+$ -Ionen auf Grund diffusionskontrollierter Ionenaustauschvorgänge in das weite Hohlraumsystem gelangen.

Erhitzt man darüber hinaus die Proben auf 400 °C, wie es in der oben beschriebenen Versuchsreihe zur Entfernung von Methyljodidüberschüssen getan wurde, so ist wegen der Energiezufuhr eine Gleichverteilung der  $\text{Ag}^+$ -Ionen über alle Typen von Gitterplätzen denkbar. Die dann im weiten Hohlraumsystem befindlichen 44,2% der  $\text{Ag}^+$ -Ionen können mit Methyljodid reagieren (Methyljodid wird bei 400 °C zwar vollständig, aber sehr langsam desorbiert). Vorausgesetzt ist dabei jedoch die weitere Beteiligung der im weiten Hohlraumsystem vorhandenen  $\text{Ag}^+$ -Ionen im Verteilungsgleichgewicht zwischen den verschiedenen Typen von Kationenplätzen auch nach ihrer Reaktion mit Methyljodid. Andernfalls müßte bei niedrig mit  $\text{Ag}^+$  beladenen LMS-X-Präparaten mit einer Reaktion aller Silberionen gerechnet werden.

Versuche in Oak Ridge hatten gezeigt, daß der Abscheidegrad für unvollständig mit  $\text{Ag}^+$  beladene Zeolithe bei erhöhter Temperatur wesentlich besser ist<sup>10</sup>.

Die gefundene Unabhängigkeit der Silberreaktionsanteile steht damit nicht mehr im Widerspruch zu den Ergebnissen der Abscheideexperimente<sup>7</sup>.

Das Modell wird darüber hinaus durch die Ergebnisse der oben beschriebenen gravimetrischen Experimente gestützt. Unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung wurden LMS-X-Proben gleichen Volumens ( $\text{Ag}^+$ -Beladung: I: 0%, II: 30%, III: 100%) mit Methyljodiddampf bis zur Sättigung in Kontakt gebracht. Der Gewichtszuwachs der Proben I und II war gleich groß, was darauf hindeutet, daß – wie bei der Probe ohne Silberionengehalt – auch bei Probe II lediglich eine physikalische Adsorption von Methyljodid stattfindet. Der Gewichtszuwachs der Probe III gegenüber II und I ist um einen Betrag größer, der annähernd einem Reaktionsanteil von 45% entspricht.

Damit scheint eine ausreichende Erklärung für das Abscheideverhalten der Silberzeolithe auf der Grundlage ihrer Struktur gegeben. (In diesem Zusammenhang sei auf die extrem hohe Beweglichkeit

der  $\text{Ag}^+$ -Ionen im Gitter des bei oberhalb von 144 °C vorliegenden  $\gamma\text{-AgJ}$  hingewiesen.)

Es bleibt der Reaktionsablauf zu diskutieren, wo zu eine genaue Kenntnis der Reaktionsprodukte und ihrer Entstehung erforderlich ist. Eine für den Abscheidevorgang zu formulierende Reaktionsgleichung muß mit den Ergebnissen aus den Versuchen mit Makrokonzentrationen in Einklang stehen<sup>7</sup>:

1. Als flüchtiges organisches Reaktionsprodukt wurde bei Verwendung von entwässerten (Ausheizen bei 400 °C), voll mit  $\text{Ag}^+$  beladenen Ag-LMS-X-Präparaten ausschließlich Dimethyläther gefunden. Ein Eluieren der Präparate mit  $\text{N}_2$  bei 150 °C änderte nichts am Versuchsergebnis. IR-spektroskopisch konnten nur kleinste Spuren Methanol nachgewiesen werden.
2. Wurden die gleichen Ag-LMS-X-Präparate im schonend getrockneten Zustand eingesetzt, so konnten – wie bei ausgeheizten Präparaten – Dimethyläther und bei höheren Temperaturen als 25 °C Methanol als Produkte eluiert und identifiziert werden.
3. Eine Reihe unvollständig beladener, schonend getrockneter Ag-LMS-X-Siebe ergab nach langzeiteriger Beaufschlagung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  im Unterschluß Methanol neben einem Dimethylätheranteil, der mit abnehmender  $\text{Ag}^+$ -Beladung des Ausgangspräparates kleiner wurde und schließlich auf null zurückging.
4. Der Reaktionsablauf war ein anderer, wenn ein kleines, aber reaktionsfähiges Anion ( $\text{NO}_3^-$  in  $\text{AgNO}_3$ ) vorlag.
5. Als festes Reaktionsprodukt wurde im Gitter des LMS gelbes, kristallines Silberjoded identifiziert.

Eine Interpretation dieses Komplexes von experimentellen Ergebnissen ist auf der Grundlage der folgenden Reaktionsgleichungen möglich:



Selbst in voll beladenem, bei 400 °C getrocknetem Ag-LMS-X ist Wasser in einer Menge vorhanden, die zu eines 65-proz. Umsatz des reaktionsfähigen Silbers nach diesen Gleichungen ausreicht.

Durch den geringen Wasseranteil kommt es zur Weiterreaktion allen gebildeten Methanols zu Dimethyläther.

Die Bildung von Dimethyläther ist dabei eine Besonderheit des Ag-Molekularsiebes und ähnlicher Verbindungen mit nicht reaktionsfähigem Anion

(z. B. Filtrolit). In wäßrigen Lösungen entsteht unter den gleichen Temperaturbedingungen nur Methanol, kein Dimethyläther<sup>6</sup>. An festem  $\text{AgNO}_3$  bildet sich vorwiegend Methylnitrat neben wenig Dimethyläther.

Bei der Freisetzung von Reaktionsprodukten durch Erwärmen der mit Methyljodid zur Reaktion gebrachten Silberzeolithe mußte streng darauf geachtet werden, daß das Ergebnis nicht durch Bildung sekundärer Produkte verfälscht wurde. An Hand mehrerer Versuche konnte nachgewiesen werden, daß sich oberhalb von 180 °C am Ag-LMS-X eine Umwandlung von Methanol in Dimethyläther und umgekehrt vollziehen kann.

Außerdem konnte die Entstehung von Methanol beim Erhitzen von schonend getrockneten, mit Methyljodid beladenen Na-LMS-X-Materialien beobachtet werden. Bei 200 °C genügt dagegen die wasserentziehende Wirkung eines bei 400 °C entwässerten

Na-LMS-X zur Umsetzung von Methanol in Dimethyläther. Aus diesen Gründen wurden keine Versuchsergebnisse berücksichtigt, die nach Freisetzung von Reaktionsprodukten oberhalb von 150 °C erhalten wurden. Während die Experimente zum Nachweis der in den obigen Reaktionsgleichungen auftretenden Produkte mit Makrokonzentrationen an  $\text{CH}_3\text{J}$  durchgeführt wurden, muß bei Anwendung von Mikrokonzentrationen bei gleichzeitigem  $\text{H}_2\text{O}$ -Überschuß (Abscheideexperimente) die ausschließliche Bildung von Methanol gemäß Gl. (1) angenommen werden. Dieses wird durch die Tatsache gestützt, daß bei der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{J}$  in Makrokonzentrationen mit verringerten Konzentrationen des Reaktionspartners  $\text{Ag}^+$  ausschließlich Methanol gefunden wurde.

Die dieser Veröffentlichung zugrunde liegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft gefördert.

- <sup>1</sup> W. J. MAECK, D. T. PENCE u. J. H. KELLER, CONF 680821, 185 [1968].  
<sup>2</sup> J. WILHELM, KFK-Bericht 1065 [1969].  
<sup>3</sup> C. DONNER u. T. TAMBERG, Atomwirtschaft **16**, 28 [1971].  
<sup>4</sup> A. K. BURKE u. F. G. DONNAN, J. Chem. Soc. **85**, 555 [1904].  
<sup>5</sup> A. K. BURKE u. F. G. DONNAN, Z. Phys. Chem. **69**, 148 [1909].

- <sup>6</sup> D. W. COLCLEUGH u. E. A. MOELWYN-HUGHES, J. Chem. Soc. **1964**, 2542.  
<sup>7</sup> C. DONNER u. T. TAMBERG, Kerntechnik **14**, 22 [1972].  
<sup>8</sup> D. W. BRECK, J. Chem. Educ. **41**, 678 [1964].  
<sup>9</sup> L. BROUSSARD u. D. P. SHOEMAKER, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1041 [1960].  
<sup>10</sup> R. J. DAVIS (ORNL), persönliche Mitteilung.