

Direkte Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des Durchtritts vom kleinen zum großen Hohlraumssystem im Molekularsieb Typ 13X für Sr- und Ba-Ionen

K. Frohnecke und H. Fischbach *

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Bereich Kernchemie und Reaktor

(Z. Naturforsch. 30 a, 951–954 [1954]; eingegangen am 8. April 1975)

Direct Determination of the Rate Constants for the Sr- and Ba-exchange Between the Small and Large Channels in LMS 13X

The rate constants for the intracrystalline Sr- and Ba-exchange between the small and large diameter channels of LMS 13X were measured. For this matter the method of interrupting the ion exchange was modified. It is assumed, that a first order reaction takes place.

Using the rate constants and the diffusion coefficients, which were measured by Hoinkis and Levi, the total exchange of Sr^{2+} and Ba^{2+} could be calculated.

Einleitung

Die nichtideale Diffusion von Kationen beim Isotopenaustausch in Linde-Molekularsieb X (LMS X) ist erstmals von Hoinkis und Levi^{1, 2, 9} beobachtet und später von anderen, insbesondere von Brown, Sherry und Krambeck³ bestätigt worden. Die Struktur des Typ X-Zeoliths ist von Breck⁴, Broussard und Shoemaker⁵, Bergerhoff et al.⁶, Baur⁷ und Eulenberger et al.⁸ ermittelt worden. Es gibt zwei räumlich getrennte Hohlraumssysteme, ein großes, bestehend aus über Sauerstoff-12-Ringe verbundenen Hohlräumen mit einem Durchmesser von 14 Å, und ein kleines, bestehend aus über Sechsringprismen verbundenen Kubooktaedern mit einem Durchmesser von 6,6 Å. Eine Verbindung zwischen großem und kleinem Hohlraumssystem besteht über Sauerstoff-6-Ringe mit einem Durchmesser von 2,5 Å. Beide Hohlraumssysteme enthalten austauschfähige Kationen. Der nichtideale Verlauf des Isotopenaustausches kommt dadurch zustande, daß der Wanderungsmechanismus der in den beiden Hohlraumssystemen untergebrachten Ionen verschieden ist.

Es gibt zwei Möglichkeiten, die experimentellen Ergebnisse zu interpretieren: Entweder durch zwei unabhängig verlaufende Diffusionsprozesse in den beiden Hohlraumssystemen oder durch einen Diffusionsprozeß im großen Hohlraumssystem, kombiniert mit Nachlieferung diffusionsfähiger Ionen aus dem kleinen Hohlraumssystem. Hoinkis⁹ hatte für seine Ergebnisse an Ba- und Sr-LMS X beide Möglichkeiten eingehend diskutiert und sich für die erste Möglichkeit entschieden, weil sich sehr sorgfältige Messungen des Ba-Isotopenaustausches bei hohen Um-

sätzen nicht mit der im zweiten Fall zu erwartenden Kinetik in Einklang bringen ließen.

Brown, Sherry und Krambeck³ interpretieren den von ihnen gemessenen Na-Isotopenaustausch mit gutem Erfolg nach dem zweiten Modell, wobei man sich natürlich der unterschiedlichen Ionenradien von Na einerseits und Ba und Sr andererseits bewußt sein muß. Sie beschreiben allerdings auch einen Versuch an Ba-LMS X, der zeigt, daß die Geschwindigkeit des langsamen Isotopenaustauschanteils unabhängig von der Kristallgröße ist. Damit wird sehr nahegelegt, auch für den Ba- und Sr-Isotopenaustausch die Kombination von Diffusions- und interkristallinem Nachlieferprozeß zugrunde zu legen.

In dieser Arbeit soll nun

- experimentell festgestellt werden, ob ein Durchtritt von Ba- und Sr-Ionen von dem großen in das kleine Hohlraumssystem möglich ist,
- für einen solchen Durchtritt die Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden,
- noch einmal der Versuch gemacht werden, die Resultate von Hoinkis und Levi nach dem zweiten Modell zu deuten, und zwar jetzt unter Verwendung der unabhängig bestimmten Geschwindigkeitskonstante für den Nachlieferprozeß.

Experimentelles

Die Versuchsdurchführung zur Ermittlung der Umsatzwerte des intrakristallinen Austausches vom kleinen zum großen Hohlraumssystem sieht wie folgt aus:

(1) Eine Probe der radioaktiv markierten Sr- bzw. Ba-Form von LMS X (Sr-85, Ba-133) wird eine Zeit Δt_a mit einer inaktiven $1n$ -Lösung des entsprechenden Chlorids bei einer Temperatur T_a

* jetzt: Institut für Theor. Hüttenkunde u. Physik. Chemie der Universität Clausthal-Zellerfeld.



behandelt. Die Zeit Δt_a wird so gewählt, daß danach eine Austauschform vorliegt, die aktive Ionen praktisch nur noch im kleinen Hohlraumsystem enthält. Diese Zeit wird aus der Lage des Knickpunktes der Gesamtumsatzkurve bei einer Temperatur T_a in Vorversuchen bestimmt und beträgt für Sr bei 25 °C 3 Minuten und für Ba bei 35 °C 35 Minuten. Anschließend wird eine Probe durch Umschalten des Thermostaten auf ca. 5 °C zur Verhinderung eines vorzeitigen intrakristallinen Austausches abgekühlt, mit Eiswasser gewaschen und die Anfangszählrate ermittelt.

(2) Dann wird die Probe bei einer Temperatur T_u eine Zeit Δt_u unter definierten Wasserdampfpartialdrücken aufbewahrt, wobei der inkristalline Austausch stattfindet.

(3) Danach wird die Probe wiederum eine Zeit Δt_a bei einer Temperatur T_a mit der 1 *n*-Salzlösung in Kontakt gebracht, um alle aktiven Ionen, die während (2) in das große Hohlraumsystem gelangt sind, auszutauschen. Danach wird abgesaugt und die Endzählrate bestimmt.

(1) und (3) werden in einer Apparatur für schnelle Austauschprozesse¹ vorgenommen, welche zusätzlich die Möglichkeit bietet, die Probe schnell auf eine tiefere Temperatur zu bringen. (2) wird in einem abgeschlossenen Gefäß über H₂O im Thermostat ausgeführt. Ein definierter H₂O-Partialdruck während der Unterbrechungszeit Δt_u ist zur Verhinderung einer Wassergehaltsänderung der Probe nötig.

Weiterhin werden folgende Blindversuche durchgeführt:

1. Um einen Hinweis zu bekommen, ob ein oberflächlicher Wasserfilm für den Austausch der Ionen zwischen kleinem und großem Hohlraumsystem eine Rolle spielt, werden Proben zwischen den Arbeitsschritten (1) und (2) unter Kühlung bei etwa 10⁻² Torr zunächst scharf getrocknet und dann während der Unterbrechungszeit Δt_u über gesättigter NH₄Cl-Lösung aufbewahrt ($p_{H_2O} \approx 85$ Torr).

2. Zur Feststellung des Einflusses vom Kristallwassergehalt auf den intrakristallinen Austausch werden Proben ebenfalls unter Kühlung getrocknet und über MgO aufbewahrt ($p_{H_2O} = 10^{-2}$ Torr). Die sich jeweils einstellenden Wassergehalte sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Werte wurden thermo-

gravimetrisch sowie aus dem Gewichtsverlust durch Glühen bei 1200 °C ermittelt.

Die Auswertung der Messungen des intrakristallinen Austausches erfolgt unter der Annahme, daß er nach einer Reaktion 1. Ordnung verläuft. Dabei ist auch die Rückreaktion zu berücksichtigen:

$$\begin{aligned} dc_2/dt &= k_1 c_1 - k_2 c_2, \\ c_1 + c_2 &= c_1^0, \quad k_1 c_1^\infty = k_2 c_2^\infty. \end{aligned}$$

Dabei entspricht der Stoff 1 den aktiven Ionen im kleinen, der Stoff 2 den aktiven Ionen im großen Hohlraumsystem. In Umsatzbruchteilen $U = c_2/c_1^0$ und $U^\infty = c_2^\infty/c_1^0$ ausgedrückt ergibt die Integration

$$\ln \frac{U^\infty}{U^\infty - U} = \frac{U^\infty}{k_1} t.$$

Für Ba ist $U^\infty = 0,8$ und für Sr $U^\infty = 0,65$.

Ergebnisse

In der Abb. 1 ist der zeitliche Verlauf von $\lg[U^\infty/(U^\infty - U)]$ für den intrakristallinen Ba-Austausch bei verschiedenen Temperaturen und gleichem

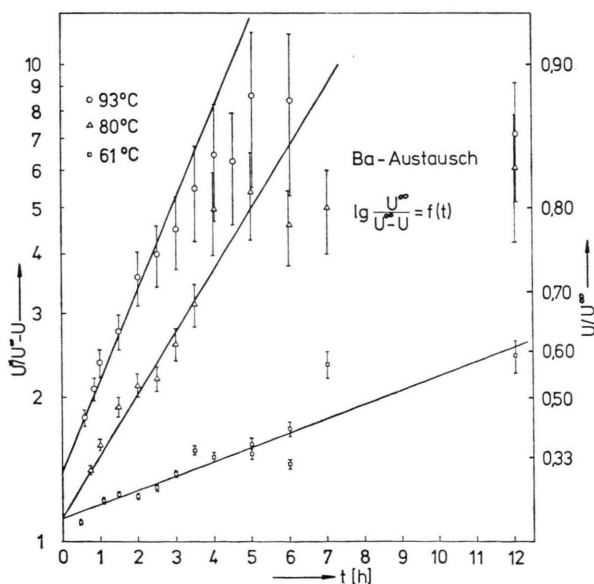


Abb. 1. Intrakristalliner Ba-Austausch für den H₂O-Sättigungspartialdruck (über H₂O) bei verschiedenen Temperaturen.

Tab. 1. Wassergehalt (H₂O-Moleküle pro Elementarzelle von Sr-X und Ba-X).

	luftgetrocknet $p_{H_2O} = 10$ Torr	über MgO $p_{H_2O} = 10^{-2}$ Torr
Sr-X	288	278
Ba-X	295	219

Wassergehalt ($p_{H_2O} \approx 350$ Torr) dargestellt. Danach haben alle Kurven einen linearen Anfangsteil. Dann biegen die Kurven zur Abszisse hin ab. Allerdings werden die Endpunkte durch die Darstellungsweise übergewichtig herausgestellt. Die Endpunkte der Umsatzkurven (>90%) haben infolge der Differenzbildung zweier etwa gleich großer Meßwerte

einen großen Fehler, $\pm 50\%$ bei $U = 90\%$, und sind deshalb nur mit Vorbehalt zur Beurteilung heranzuziehen. Für den linearen Anfangsteil der Umsatzkurven werden folgende Geschwindigkeitskonstanten für den intrakristallinen Austausch ermittelt:

$$k_{61^\circ\text{C}} = 1,53 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}],$$

$$k_{80^\circ\text{C}} = 6,67 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}],$$

$$k_{93^\circ\text{C}} = 9,82 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}].$$

Aus der Steigung der $\lg k = f(1/T)$ -Kurve (Abb. 2) wird unter Zuhilfenahme eines weiteren k_1 -Wertes für 120°C (Hoinkis⁹) ($k_{120^\circ\text{C}} = 2,6 \cdot 10^{-3} [\text{s}^{-1}]$) die Aktivierungsenergie für den Durchtritt der Ba-Ionen zu $22 \text{ kcal/mol} \pm 10\%$ ($= 0,95 \text{ eV} \pm 10\%$) berechnet.

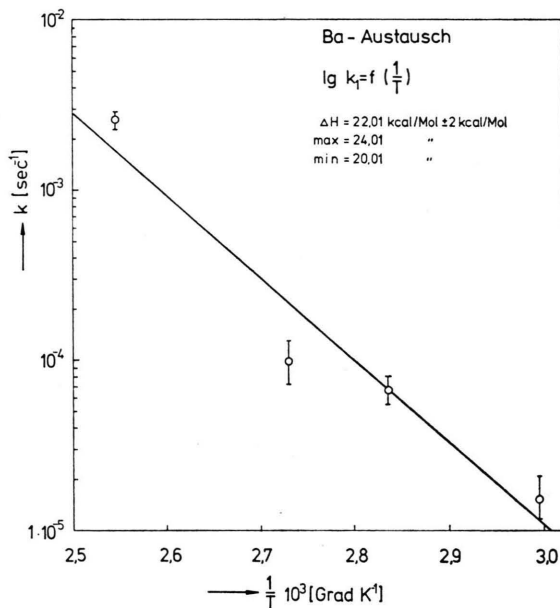


Abb. 2. Intrakristalliner Ba-Austausch, Bestimmung der Aktivierungsenergie für den Durchtritt.

In der Abb. 3 ist der zeitliche Verlauf von $\lg(U^\infty/U^\infty - U)$ bei 80°C für unterschiedlichen Wassergehalt der Probe während der Unterbrechungszeit dargestellt. Für alle drei Wassergehalte ergeben sich annähernd gleich große Geschwindigkeitskonstanten von:

$$\begin{aligned} k_{80^\circ\text{C}} &= 6,76 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}], & p_{\text{H}_2\text{O}} &\approx 350 \text{ Torr}, \\ &= 4,71 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}], & p_{\text{H}_2\text{O}} &\approx 85 \text{ Torr}, \\ &= 4,65 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}], & p_{\text{H}_2\text{O}} &\approx 10^{-2} \text{ Torr}. \end{aligned}$$

Die entsprechenden Umsatzkurven für den Sr-Austausch sind in Abb. 4 und 5 dargestellt. Es ergeben

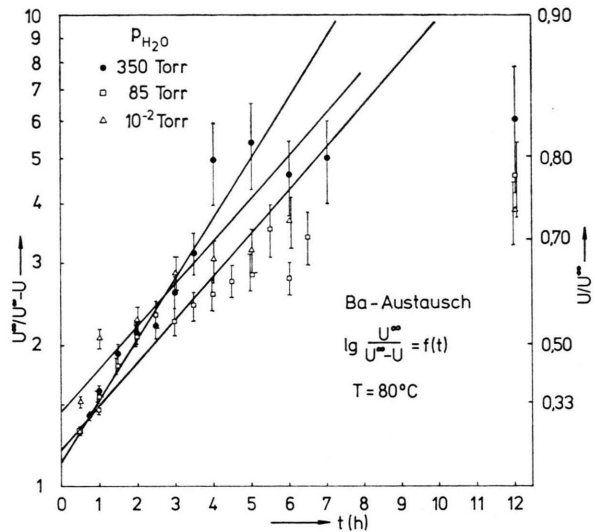


Abb. 3. Intrakristalliner Ba-Austausch für $T = 80^\circ\text{C}$ bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken.

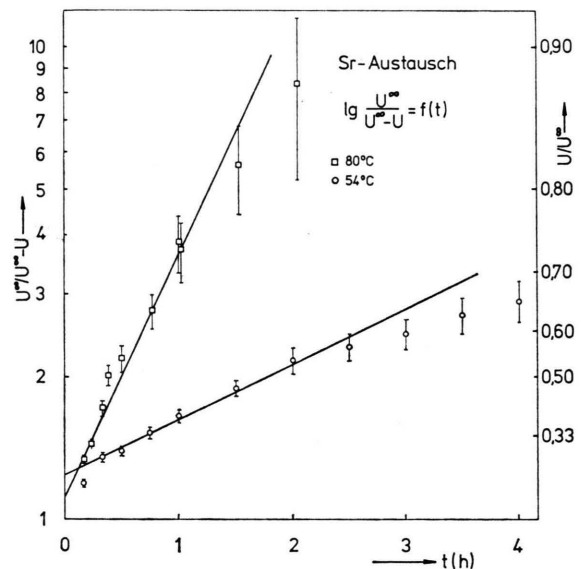


Abb. 4. Intrakristalliner Sr-Austausch für den H_2O -Sättigungspartialdruck bei verschiedenen Temperaturen.

sich folgende Geschwindigkeitskonstanten ($p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 110 \text{ Torr}$):

$$k_{54^\circ\text{C}} = 4,9 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}], \quad k_{80^\circ\text{C}} = 2,2 \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}].$$

Bei 54°C und unterschiedlichem Wassergehalt der Probe während der Unterbrechungszeit ergeben sich wie mit Ba-Ionen ähnliche Geschwindigkeitskonstanten:

$$\begin{aligned} k_{54^\circ\text{C}} &= 4,9 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}], & p_{\text{H}_2\text{O}} &= \sim 110 \text{ Torr}, \\ k_{54^\circ\text{C}} &= 7,0 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}], & p_{\text{H}_2\text{O}} &= 10^{-2} \text{ Torr}. \end{aligned}$$

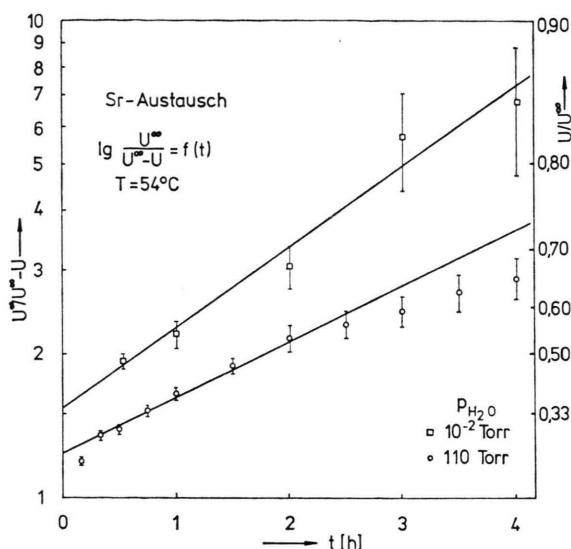


Abb. 5. Intrakristalliner Sr-Austausch für $T=54^\circ\text{C}$ bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken.

Diskussion

Die Tatsache, daß nach der Unterbrechungszeit erneut ein Ionenanteil mit der gleichen Geschwindigkeit wie bei anfänglicher homogener Beladung beider Hohlraumsysteme ausgetauscht werden kann, zeigt, daß sowohl im Falle Ba als auch im Falle Sr Ionen aus dem kleinen in das große Hohlraumssystem gelangen.

Die nach dieser Methode ermittelte Geschwindigkeitskonstante für den Durchtritt von Ba-Ionen vom kleinen zum großen Hohlraumssystem bei 80°C ($6,76 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$) wird zugrunde gelegt, um die Gesamtumsatzkurve für anfängliche Gleichverteilung der aktiven Ba-Ionen auf das große und kleine Hohlraumssystem zu berechnen. Dabei wird die von Brown, Sherry und Krambeck³ angegebene Beziehung [Gl. (17 a)] mit $D = 1,700 \cdot 10^{-10} [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$ sowie mit einem mittleren Kornradius $r_m = 1,15 \cdot 10^{-4} [\text{cm}]$ berechnet. Die Korngrößenverteilung nach Hoinkis¹ ist derart berücksichtigt, daß für mehrere Korngrößenklassen der Umsatzanteil und anschließend durch Summierung der Gesamt-

umsatz berechnet wird. In Abb. 6 ist die gemessene (Hoinkis⁹) und die berechnete Umsatzkurve dargestellt. Abgesehen von einer mäßigen Abweichung im Übergangsbereich zwischen schnellem und langsamem Austausch ergibt sich eine gute Übereinstimmung.

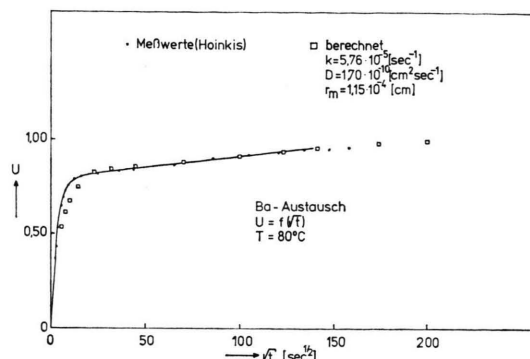


Abb. 6. Gesamtumsatzkurve für Ba bei 80°C . Vergleich von Meßwerten (Hoinkis⁵) und berechneten Werten mit $k = 5,76 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ und $D = 1,70 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (Koinkis⁵).

Offen bleibt die Frage, weshalb die Kurven für den intrakristallinen Austausch bei hohen Umsätzen zur Abszisse hin abbiegen. Eine mögliche Erklärung wäre die, daß die Ionen im kleinen Hohlraumssystem auf zwei energetisch unterschiedlichen Gitterplätzen untergebracht sind: einmal in den Kubooktaedern, zum anderen in den Sechsringprismen.

Damit ist gezeigt worden, a) daß ein Übergang von Ionen aus dem kleinen in das große Hohlraumssystem stattfindet und b) daß mit der hier ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den intrakristallinen Austausch und den Diffusionskoeffizienten im großen Hohlraumssystem die Gesamtumsatzkurve zufriedenstellend berechnet werden kann.

Wenn man berücksichtigt, daß die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Werten für die Modelle von Hoinkis und Levi und von Brown, Sherry und Krambeck gleich gut ist, muß aufgrund der zusätzlichen experimentellen Indizien auch für den Ba- und Sr-Austausch dem Modell von Brown, Sherry und Krambeck der Vorzug gegeben werden.

¹ E. Hoinkis u. H. W. Levi, Naturwiss. 53, 500 [1966].

² E. Hoinkis u. H. W. Levi, Proc. of the Conf. on Ion Exchange in the Process Industry, London 1970, p. 339.

³ L. M. Brown, H. S. Sherry u. F. J. Krambeck, J. Phys. Chem. 75, 3846 [1971].

⁴ D. W. Breck, J. Chem. Educ. 41, 678 [1964].

⁵ L. Broussard u. F. Shoemaker, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1041 [1960].

⁶ G. Bergerhoff u. W. H. Baur, N. Jahrbuch f. Mineralogie, Monatshefte 1958, 193.

⁷ W. H. Baur, Am. Mineralogist 49, 679 [1964].

⁸ G. R. Eulenberger u. D. P. Shoemaker, J. Phys. Chem. 71, 1812 [1967].

⁹ E. Hoinkis, Diss., TU Berlin 1969.