

Ein Wasserstoffisotopieeffekt im $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

KARL HEINZINGER

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. 24 a, 1502—1511 [1969]; eingegangen am 31. Juli 1969)

There are two kinds of water in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ differing by their binding in the crystal. The oxygen of four water molecules is bonded to the copper ion, that of the fifth molecule is hydrogen bonded. It is shown that the D/H ratios of these two kinds of water differ by 5.7%, the light isotope being enriched in the water molecules coordinated with the copper ion. The results show that there is no exchange of the hydrogen isotopes during the time needed for dehydration at room temperature which takes several days. The assumption has been confirmed that the water coordinated with the copper ion leaves the crystal first on dehydration at temperatures below 50 °C. Additional measurements of the separation factor for the hydrogen isotopes between water vapor and copper sulfate solutions allow conclusions on the fractionation of the hydrogen isotopes between bulk water and hydration water in aqueous solutions.

Eine Reihe von Arbeiten lässt vermuten, daß das Hydratwasser der Ionen ein kleineres D/H-Verhältnis besitzt als das freie Wasser der Lösung. So haben GOOGIN und SMITH¹ den Trennfaktor für die Wasserstoffisotope zwischen Wasserdampf und konzentrierten Elektrolytlösungen untersucht. Sie fanden in allen Fällen einen kleineren Trennfaktor als für reines Wasser. SWAIN, BADER und THORNTON² schließen aus der Erniedrigung der Librationsfrequenzen von Wasser bei Zugabe von Elektrolyten auf eine Anreicherung des leichten Wassers im Hydratwasser der Ionen. Eine Ausnahme bilden nur Lösungen von Fluoriden. Im Falle des H_3O^+ ergeben Kernresonanzmessungen von KRESGE und ALLRED³ und von GOLD⁴, daß das D/H-Verhältnis im H_3O^+ kleiner ist als im freien Wasser der Säurelösung. Zum gleichen Ergebnis im Rahmen der Fehlergrenzen führen unabhängig davon Messungen des Trennfaktors der Wasserstoffisotope zwischen Wasserdampf und Perchlorsäurelösungen im Vergleich zum Trennfaktor bei reinem Wasser⁵.

Einen weiteren wesentlichen Hinweis auf die Anreicherung des leichten Wasserstoffisotops im Hydratwasser von Elektrolytlösungen geben die Messungen von BARRER und DENNY⁶, wenn angenommen wird, daß die Bindungsverhältnisse des Hydratwassers in Kristallen ähnlich denen in wäßrigen Lö-

sungen sind. Sie untersuchten die Fraktionierung der Wasserstoffisotope zwischen dem Hydratwasser einiger Kristalle und ihren gesättigten Lösungen. Die Messungen wurden für BeSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , CuCl_2 und SrCl_2 ausgeführt und ergaben in allen Fällen eine Anreicherung des leichten Isotops im Kristall um einige Prozent. Diese Ergebnisse stehen teilweise im Gegensatz zu früheren Messungen von DAY, HUGHES, INGOLD und WILSON⁷, TEIS⁸ und UUSITALO⁹. Diese Autoren fanden entweder eine geringe Anreicherung des Deuteriums im Kristallwasser oder keinen Effekt; aber möglicherweise wurde die Genauigkeit der Messungen etwas überschätzt.

Wenn ein Wasserstoffisotopieeffekt zwischen dem Hydratwasser von Ionen und dem freien Wasser der Lösung existiert, dann ist es naheliegend, auch einen Unterschied im D/H-Verhältnis zwischen verschiedenen Hydratwassergruppen im Kristall zu erwarten, und zwar zumindest immer dann, wenn ein Teil der Wassermoleküle an das Kation gebunden ist und der andere Teil im Kristall eine ähnliche Bindung aufweist wie im freien Wasser. Beim $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ liegt ein solcher Fall vor. Die Strukturuntersuchungen durch Röntgenstrahlbeugung von BEEVERS und LIPSON¹⁰ und durch Neutronenbeugung von BACON und CURRY¹¹ zeigen übereinstimmend, daß vier

- ¹ J. M. GOOGIN u. H. A. SMITH, J. Phys. Chem. **61**, 345 [1957].
- ² C. G. SWAIN, R. F. W. BADER u. E. R. THORNTON, Tetrahedron **10**, 200 [1960].
- ³ A. J. KRESGE u. A. C. ALLRED, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1541 [1963].
- ⁴ V. GOLD, Proc. Chem. Soc. **1963**, 141.
- ⁵ K. HEINZINGER u. R. E. WESTON JR., J. Phys. Chem. **68**, 744 [1964].

- ⁶ R. M. BARRER u. A. F. DENNY, J. Chem. Soc. **1964**, 4677.
- ⁷ J. N. E. DAY, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD u. C. L. WILSON, J. Chem. Soc. **1934**, 1593.
- ⁸ P. W. TEIS, Dokl. Akad. Nauk SSSR **99**, 585 [1954].
- ⁹ E. UUSITALO, Suomen Kem. **31 B**, 362 [1958].
- ¹⁰ C. A. BEEVERS u. H. LIPSON, Proc. Roy. Soc. London **A 146**, 570 [1934].
- ¹¹ G. E. BACON u. N. A. CURRY, Proc. Roy. Soc. London **A 266**, 95 [1962].



Wassermoleküle an das Kupferion gebunden sind, während die Bindung des fünften Moleküls über vier Wasserstoffbrücken erfolgt.

Es ist nur eine ältere Arbeit bekannt, in der über Versuche berichtet wird, einen Unterschied im D/H-Verhältnis zwischen verschiedenen Wasserproben zu finden, die bei fraktionierter Entwässerung eines Hydratkristalls gewonnen wurden. ANDERSON und Mitarbeiter¹² untersuchten $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Sie benutzten angereichertes Wasser mit ca. 0,5% D_2O und geben an, daß die vier ersten Mole Wasser, die pro Mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bei der Dehydratisierung frei werden, schwerer sind als das fünfte Mol. Die Streuung ihrer Meßergebnisse war aber so groß, daß sie keine quantitative Aussage machen konnten. Im Gegensatz dazu wurde von uns vor kurzem berichtet¹³, daß unter speziellen Entwässerungsbedingungen eine Anreicherung des leichten Wasserstoffisotops in den ersten vier Molen Wasser um 2,5% gegenüber dem fünften Mol gefunden wurde. Die Frage blieb unbeantwortet, ob die Anreicherung des Deuteriums im fünften Mol auf einem Unterschied im D/H-Verhältnis der beiden Wasserarten beruht oder erst während der Entwässerung durch bevorzugten Austritt des H_2O gegenüber dem HDO zusteht kommt.

In der vorliegenden Arbeit wird nachgewiesen, daß ein Unterschied im D/H-Verhältnis zwischen den beiden Wasserarten tatsächlich existiert. Aus den Meßergebnissen folgt, daß im Zeitraum von einigen Tagen, Zeiten, die für die Entwässerung bei Zimmertemperatur erforderlich sind, kein merklicher Austausch der Wasserstoffisotope zwischen den beiden Wasserarten stattfindet. Die in früheren Arbeiten ausgesprochene Vermutung, daß das an das Kupferion gebundene Wasser zuerst den Kristall verläßt, wird bestätigt. Zusätzliche Messungen des Trennfaktors der Wasserstoffisotope zwischen Wasserdampf und Kupfersulfatlösungen erlauben Aussagen über die Fraktionierung der Wasserstoffisotope in der wäßrigen Lösung.

I. Ausführung der Versuche

Die für die Untersuchung benutzten Kupfersulfatkristalle wurden auf folgende Weise hergestellt. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ der Firma Merck wurde etwa 30

Stunden lang im Trockenschrank auf einer Temperatur von ca. 200 °C gehalten. Die vollständige Entwässerung wurde durch Wägung kontrolliert. In zwei durch ein Rohr verbundene Glaskolben (1 l) wurde getrennt CuSO_4 und Wasser eingefüllt (Abb. 1 a). Das Verhältnis von Kupfersulfat und Wasser wurde so gewählt, daß sich bei etwa 80 °C das CuSO_4 gerade vollständig im Wasser löste. Vor dem Herstellen der Lösung wurden beide Einfüllstutzen abgeschmolzen, um zu verhindern, daß Wasser infolge der entstehenden Lösungswärme verdampft und dadurch eine Verschiebung des D/H-Verhältnisses im Wasser auftritt. Das benutzte Wasser wurde einem größeren Wasservorrat entnommen, dessen D/H-Verhältnis bekannt ist. Die Isotopenzusammensetzung entspricht dem des natürlichen Wassers. Nach dem Abschmelzen wurde Kupfersulfat und Wasser langsam gemischt und solange erhitzt, bis sich alles Kupfersulfat gelöst hatte. Die Lösung wurde im Thermostat auf 20 °C abgekühlt. Nach einigen Stunden begann die Kristallbildung. Die erhaltenen Kristalle wurden im kalten Luftstrom getrocknet.

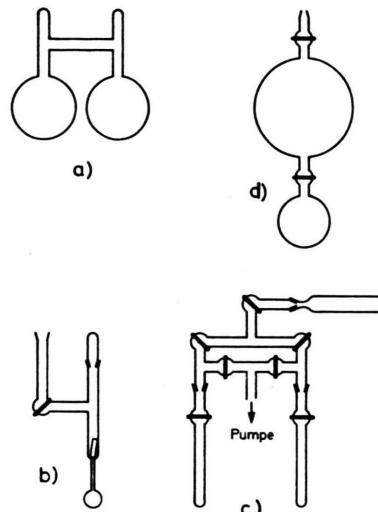


Abb. 1. Apparateteile.

Mit dem so erhaltenen $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

- Bestimmung des Trennfaktors der Wasserstoffisotope zwischen gesättigter Lösung und Gesamtkristallwasser.
- Bestimmung des Trennfaktors der Wasserstoffisotope zwischen Wasserdampf und Gesamtkristallwasser.
- Messung von Unterschieden im D/H-Verhältnis der Wasserproben bei fraktionierter Entwässerung.

Bei allen Versuchen wurden die Wasserproben in einem mit Uranspänen gefüllten U-Rohr bei 700 °C

¹² J. S. ANDERSON, R. H. PURCELL, T. G. PEARSON, A. KING, F. W. JAMES, H. J. EMELÉUS u. H. V. A. BRISCOE, J. Chem. Soc. 1937, 1492.

¹³ K. HEINZINGER u. T. S. RAO, Z. Naturforsch. 22 a, 2111 [1967].

¹⁴ J. BIGELEISEN, M. L. PERLMAN u. H. C. GROSSER, Anal. Chem. 24, 1356 [1952].

reduziert¹⁴ und die Wasserstoffisotopenverhältnisse mit einem Massenspektrometer M 86, hergestellt von den A t l a s - Werken in Bremen, gemessen.

Zu 1: Der Trennfaktor zwischen gesättigter Lösung und dem gesamten Kristallwasser, α_{L-G} , ist definiert durch

$$\alpha_{L-G} = \frac{(D/H) \text{ gesättigte Lösung}}{(D/H) \text{ Gesamtkristallwasser}}$$

Die Wasserproben aus der gesättigten Lösung wurden mit Hilfe des in Abb. 1 b gezeigten Glasgefäßes gewonnen. Einige Tropfen der Lösung werden mit Hilfe einer Pipette in das untere Körbchen gebracht. Die Verengung und der Glasstab verhinderten beim Entwässern ein Verspritzen von Lösung und Kristallen in den oberen Teil des Gefäßes, wo eine vollständige Entwässerung nicht mehr möglich gewesen wäre. Das Gefäß wurde nach Einfrieren der Lösung evakuiert. Dann wurde durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff das freie Wasser in einem zweiten Gefäß gesammelt, und das restliche Wasser wurde aus den verbliebenen Kristallen ausgetrieben durch Erwärmen auf ca. 200 °C für etwa 1 Stunde. Die Kristallwasserproben wurden mit Hilfe der in Abb. 1 c skizzierten Anordnung gewonnen. Für jede Probe wurden etwa 200 mg CuSO₄ · 5 H₂O fein gepulvert in das Gläsröhrchen im oberen Teil der Apparatur rechts gebracht. Die ganze Anordnung wurde evakuiert und das Röhrchen mit dem Kupfersulfat mit Hilfe eines Gläserofens auf 200 °C gebracht. Das freiwerdende Wasser wurde in den Glasgefäßen unten durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff gesammelt. Die Entwässerung war jeweils nach einer Stunde beendet.

Zu 2. Der Trennfaktor, der die Fraktionierung der Wasserstoffisotope zwischen Wasserdampf und dem gesamten Kristallwasser des CuSO₄ · 5 H₂O im Gleichgewicht damit beschreibt, soll mit α_{D-G} bezeichnet werden. Er ist definiert durch:

$$\alpha_{D-G} = \frac{(D/H) \text{ Dampf}}{(D/H) \text{ Gesamtkristallwasser}}.$$

Zur Bestimmung dieses Trennfaktors wurden zwei Glasskolben von 1/2 und 4 Liter Inhalt entsprechend Abb. 1 d durch einen Hahn verbunden. Im kleineren Kolben befinden sich ca. 150 g CuSO₄ · 5 H₂O. Die Größe des oberen Kolbens war notwendig, um bei dem kleinen Dampfdruck des CuSO₄ · 5 H₂O (ca. 5 Torr) eine hinreichende Wassermenge für die Analyse zur Verfügung zu haben. Vor Beginn des Versuches wurden beide Kolben evakuiert. Der untere Kolben wurde in einem Thermostaten auf einer Temperatur von 20 °C gehalten. Zum Sammeln des Wasserdampfes wurde der Verbindungshahn geschlossen. Die Versuche zeigten, daß zur Einstellung des Isotopengleichgewichts zwischen Dampf und Kristallwasser ca. 100 Stunden notwendig waren.

Zu 3. Auch für die fraktionierte Entwässerung von CuSO₄ · 5 H₂O wurde die experimentelle Anordnung benutzt, die in Abb. 1 c gezeigt ist. Die Entwässerung erfolgte wie oben beschrieben im Vakuum, die Sammel-

gefäß wurde entweder mit flüssigem Stickstoff oder mit einem CO₂-Methanol-Gemisch gekühlt. Nur die vier ersten Mole Wasser, die pro Mol CuSO₄ · 5 H₂O freigesetzt werden, wurden in mehreren Fraktionen entzogen. Das fünfte Mol Wasser wurde stets bei 200 °C entzogen, auf die gleiche Art wie bei der Bestimmung des D/H-Verhältnisses des Gesamtwassers. Die fraktionierte Entwässerung wurde bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, bei Zimmertemperatur, bei 50 °C und 100 °C. Die Zahl der Fraktionen schwankte für die einzelnen Versuche zwischen eins und sechs, abhängig davon, welche Aussage von dem einzelnen Versuch erwartet wurde. Die Ausgangsmenge CuSO₄ · 5 H₂O variierte zwischen 200 mg und 1,1 g. 200 mg wurde als unterste Grenze gewählt, um die letzte Probe (14,5 mg H₂O) nicht zu klein werden zu lassen und so Fehler bei der weiteren Behandlung des Wassers möglichst zu vermeiden. Um eine mögliche Abhängigkeit des D/H-Verhältnisses der einzelnen Proben von der Größe der Kristalle zu untersuchen, wurden Entwässerungsversuche mit verschiedenen Kristallkorngrößen ausgeführt. Die Form des Ausgangsmaterials schwankt zwischen Einkristall und fein gemörsertem Kristallpulver.

Zur Vereinfachung soll folgende Nomenklatur eingeführt werden. Die ersten vier freiwerdenden Mole Wasser pro Mol CuSO₄ · 5 H₂O sollen als K-Wasser, das fünfte Mol als L-Wasser bezeichnet werden. Die einzelnen Fraktionen des K-Wassers werden durchlaufend numeriert (K_i). Die Gewichte der einzelnen Proben in mg H₂O werden mit k_i bzw. l bezeichnet. Die D/H-Verhältnisse der Proben wurden stets relativ zu K_1 gemessen; die Probe K_1 also für jeden Versuch als innerer Standard benutzt. Die so bestimmten Trennfaktoren werden als $\alpha_{(K_i, L)-K_1}$ bezeichnet. Sie bedeuten:

$$\alpha_{(K_i, L)-K_1} = \frac{(D/H)_{K_i, L}}{(D/H)_{K_1}}$$

Da die Trennfaktoren $\alpha_{(K_i, L)-K_1}$ von dem Gewicht der Probe K_1 und der Korngröße des Ausgangsmaterials abhängen können, wurde, um die Versuche untereinander vergleichen zu können, als Standard das D/H-Verhältnis des Gesamtkristallwassers eines Versuches eingeführt. Wegen der geringen Deuterium-Konzentration im Wasser mit natürlicher Isotopenzusammensetzung gilt in guter Näherung

$$\alpha_{G-K_1} = \frac{(D/H)_{\text{Gesamt}}}{(D/H)_{K_1}} = \frac{l \cdot \alpha_{L-K_1} + \sum k_i \alpha_{K_i-K_1}}{l + \sum k_i}.$$

Bei der Wiedergabe der Meßergebnisse werden im folgenden immer nur die Trennfaktoren α_{K_i} und α_L benutzt, die definiert sind durch:

$$\alpha_{K_i, L} = \alpha_{(K_i, L)-K_1} / \alpha_{G-K_1}$$

II. Meßergebnisse

1. Trennfaktor zwischen gesättigter Lösung und Gesamtkristallwasser

Entsprechend der Beschreibung im vorhergehenden Abschnitt wurden aus einer Kupfersulfatlösung mit einem Bodensatz von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ je drei Proben aus der Lösung und dem Kristallwasser gemessen. Als Mittelwert ergibt sich:

$$\alpha_{L-G} = 1,023 \pm 0,002.$$

Dieser Wert stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem von BARRER und DENNY⁶ gemessenen Wert von $1,022 \pm 0,006$ überein. Die Fehlergrenzen konnten wesentlich eingeschränkt werden.

2. Trennfaktor zwischen Wasserdampf und Gesamtkristallwasser

Als Mittelwert aus fünf Wasserdampfproben ergibt sich:

$$\alpha_{D-G} = 0,982 \pm 0,002.$$

3. Trennfaktoren bei der fraktionierten Entwässerung

Im Vakuum lässt sich das K-Wasser bereits bei Zimmertemperatur vollständig entziehen, wenn man

Entwässerungszeiten von einigen Tagen in Kauf nimmt. Die Ergebnisse dieser Entwässerungsversuche sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Ausgangsmengen $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ sind in Spalte 2 angegeben, die Anzahl der Fraktionen, in denen das K-Wasser entzogen wurde, in Spalte 3. Die Wahl der Ausgangsmenge und die Zahl der Fraktionen wurde bestimmt durch die bei dem einzelnen Versuch angestrebte Aussage. Die Dauer des Wasserentzugs, in Spalte 4 angegeben, hängt neben der Ausgangsmenge auch davon ab, ob Kristallpulver oder Einkristalle für die Versuche verwendet wurden. Das Gesamtgewicht des Wassers aller K-Proben (Σk_i) zeigt Spalte 5. In Spalte 6 ist das für das gesamte K-Wasser zu erwartende Gewicht angegeben, 72 g Wasser pro Mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, wie es sich stöchiometrisch aus den Angaben in Spalte 2 ergibt. Die Angaben in Spalte 7 sind die Differenz aus Spalte 5 und Spalte 6. Die Spalten 8 bis 10 enthalten die entsprechenden Angaben für das L-Wasser. Bei den für die Entwässerung benutzten relativ schweren Glasgefäßen (40 g) mit gefetteten Hähnen und Schlitzen lassen sich Wägefehler von einigen Zehntel mg nur schwer vermeiden. Deshalb ist in den meisten Fällen die Summe aus Δ_K und Δ_L nicht Null. Weitere Feh-

| Versuch | $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ | Zahl der Fraktionen | Entzugsdauer h | K-Wasser Σk_i | Soll Σk_i | Δ_K | L-Wasser | Soll l | Δ_L | α_L |
|-------------------------|---|---------------------|----------------|--------------------------|-------------------|------------|----------|--------|------------|------------|
| Nr. | mg | | | mg | mg | mg | | mg | mg | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Zimmertemperatur | | | | | | | | | | |
| 1 | 448,3 | 2 | 40 | 128,3 | 129,2 | -0,9 | 33,3 | 32,2 | +1,0 | 1,0521 |
| 2 | 480,5 | 2 | 60 | 143,4 | 138,5 | +4,9 | 31,7 | 34,6 | -2,9 | 1,0457 |
| 3 | 313,8 | 2 | 42 | 90,8 | 90,5 | +0,3 | 23,7 | 22,6 | +1,1 | 1,0617 |
| 4 | 308,8 | 2 | 42 | 91,0 | 89,1 | +1,9 | 17,3 | 22,3 | -5,0 | 1,0449 |
| 5 | 325,7 | 2 | 48 | 92,7 | 93,9 | -1,2 | 24,5 | 23,5 | +1,0 | 1,0547 |
| 6 | 352,4 | 2 | 72 | 102,1 | 101,6 | +0,5 | 27,1 | 25,4 | +1,7 | 1,0569 |
| 7 | 347,1 | 1 | 70 | 97,8 | 100,1 | -2,3 | 22,5 | 25,0 | -2,5 | 1,0448 |
| 8 | 360,0 | 1 | 40 | 98,6 | 103,8 | -5,2 | 29,6 | 26,0 | +3,6 | 1,0500 |
| 9 | 697,8 | 6 | 116 | 208,0 | 201,2 | +6,8 | 43,7 | 50,3 | -6,6 | 1,0459 |
| 10 | 563,4 | 5 | 135 | 166,8 | 162,4 | +4,4 | 37,2 | 40,6 | -3,4 | 1,0496 |
| 11 | 1112,4 | 2 | 190 | 324,7 | 320,8 | +3,9 | 75,4 | 80,2 | -4,8 | 1,0444 |
| 12 | 221,6 | 2 | 160 | 63,5 | 63,9 | -0,4 | 13,3 | 16,0 | -2,7 | 1,0391 |
| 13 | 549,8 | 4 | 160 | 161,4 | 158,5 | +2,9 | 37,5 | 39,6 | -2,1 | 1,0473 |
| 50°C | | | | | | | | | | |
| 14 | 260,0 | 3 | 4 | 76,1 | 75,0 | +1,1 | 19,5 | 18,7 | +0,8 | 1,0366 |
| 15 | 287,4 | 4 | 22 | 88,7 | 82,9 | +5,8 | 15,2 | 20,7 | -5,5 | 1,0509 |
| 16 | 268,9 | 2 | 7 | 77,3 | 77,5 | -0,2 | 18,6 | 19,4 | -0,8 | 1,0393 |
| 17 | 262,1 | 1 | 8 | 78,7 | 75,6 | +3,1 | 16,2 | 18,9 | -2,7 | 1,0440 |
| 18 | 233,2 | 1 | 16 | 72,9 | 67,2 | +5,7 | 12,3 | 16,8 | -4,5 | 1,0465 |
| 100°C | | | | | | | | | | |
| 19 | 309,7 | 2 | 2 | 93,4 | 89,3 | +4,1 | 16,6 | 22,3 | -5,7 | 1,0238 |
| 20 | 635,5 | 2 | 1 | 188,6 | 183,2 | +5,4 | 39,5 | 45,8 | -6,3 | 1,0170 |

Tab. 1. Meßergebnisse bei fraktionierter Entwässerung.

lerquellen sind Fehlstellen in den Kristallen, Wasserverluste beim Lagern der Kristalle oder beim Mörsern. In Spalte 11 sind die eigentlichen Meßergebnisse eingetragen, das D/H-Verhältnis von L-Wasser zum D/H-Verhältnis des Gesamtkristallwassers.

Die Ergebnisse bei Zimmertemperatur in Spalte 11 zeigen, daß in all den Fällen, in denen weniger L-Wasser gefunden wurde, als stöchiometrisch erwartet werden sollte (Minuszeichen in Spalte 10), die α_L -Werte sehr nahe beieinander liegen (unterstrichen). Es ergibt sich als Mittelwert dieser Proben $\alpha_L = 1,045 \pm 0,003$. Daraus errechnet sich ein Trennfaktor für die Wasserstoffisotope zwischen L-Wasser und K-Wasser:

$$\alpha_{L-K} = \frac{(D/H)_L}{(D/H)_K} = 1,057 \pm 0,003.$$

Die für die Trennfaktoren α_{L-G} , α_{D-G} und α_{L-K} angegebenen Fehler sind mittlere Fehler.

Im folgenden wird gezeigt werden, daß der hier angegebene Wert wirklich einem Unterschied im D/H-Verhältnis der beiden Wasserarten entspricht. Es muß bewiesen werden, daß der gefundene Unterschied nicht einfach auf Grund einer Art Rayleigh-Destillation zustande kommt. Mit anderen Worten bedeutet das, daß gezeigt werden muß, daß der Austausch zwischen den beiden Wasserarten vernachlässigbar ist in den Zeitspannen, die für die Entwässerung erforderlich sind. Mit dieser Beweisführung ergibt sich auch die Berechtigung dafür, daß bei der Mittelwertbildung für die Größe α_L alle die Versuche nicht berücksichtigt wurden, bei denen in Spalte 10 ein positiver Wert erscheint.

Zu diesem Zweck sollen die Ergebnisse von Versuch Nr. 9 im einzelnen diskutiert werden. In Abb. 2 sind die Trennfaktoren α_{K_i} und α_L aufgetragen für die einzelnen Fraktionen in der Reihenfolge des Entzugs. Die ausgezogene Linie stellt die Meßergebnisse dar. Die Abszissenlänge ist ein Maß für das Gewicht der einzelnen Probe. Es ist direkt in mg H₂O angegeben. Die strichpunktierter senkrechte Linie gibt die stöchiometrische Verteilung des Gesamtwassers auf K- und L-Wasser an.

Zunächst zeigt sich, daß die Probe K₁ im D/H-Verhältnis etwas höher liegt als die Proben K₂, K₃ und K₄. Dieser Befund wurde bei mehreren Versuchen beobachtet. Auch bei der Messung des Trennfaktors α_{D-G} wurde eine Anreicherung des Deuteriums im Dampf gefunden, wenn der Versuch vor vollständiger Einstellung des Gleichgewichts abgebrochen wurde. Eine mögliche Erklärung ist, daß bei der Lagerung der Kristalle eine leichte Anreicherung des Deuteriums an der Oberfläche der Kristalle auftritt infolge des Austausches mit dem Wasserdampf der Luft.

Abgesehen von der Probe K₁ zeigen die folgenden Proben einen ständig steigenden Deuteriumgehalt. Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß die Anreicherung, die für das L-Wasser gemessen wurde, das Ergebnis einer Art Rayleigh-Destillation ist. Die Versuche zeigen außerdem eine Zunahme des Anstiegs im Deuteriumgehalt von Probe zu Probe mit der Größe der zur Entwässerung benutzten Kristalle. Es kommt also sicherlich noch ein Isotopieeffekt bei der Diffusion der Wassermoleküle vom Inneren der Kristalle zur Oberfläche hinzu.

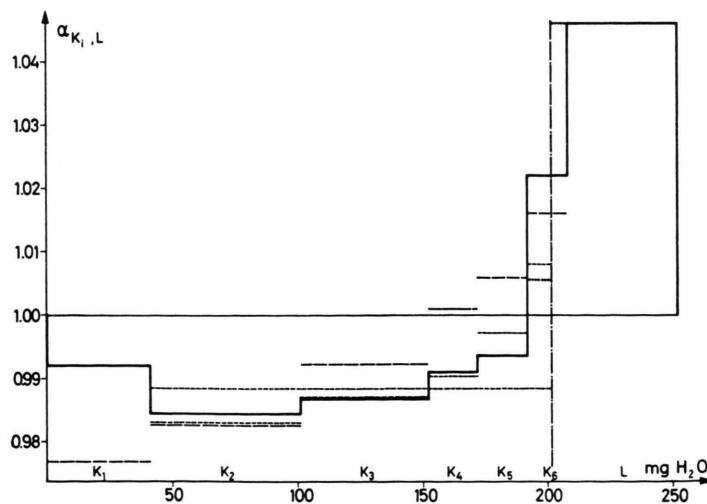


Abb. 2. Trennfaktoren der einzelnen Wasserproben von Versuch Nr. 9. Die Entwässerung erfolgte bei Zimmertemperatur. Die ausgezogene Linie zeigt die Meßergebnisse.

Versucht man trotzdem die Meßergebnisse durch eine Rayleigh-Destillation unter thermodynamischem Gleichgewicht darzustellen, so ist es naheliegend, folgende Beziehung zu benutzen:

$$\ln \beta = \ln(\gamma_r / \gamma_0) / (\ln(m_r / m_0)).$$

β ist dabei der Elementareffekt, also der Trennfaktor im Gleichgewicht, m_0 und γ_0 bedeuten Gesamt-wassermenge und deren D/H-Verhältnis, m_r und γ_r Wassermenge und Isotopenverhältnis im Rückstand (siehe z. B. BAERTSCHI und THÜRKAUF¹⁵). Wird in dieser Beziehung β bestimmt durch das Gewicht des L-Wassers und den Trennfaktor α_L , so ergibt sich $\beta = 0,9747$. Die mit diesem Wert für β errechneten Trennfaktoren α_{K_i} sind in Abb. 2 als unterbrochene Linien eingezeichnet. Auch wenn man von der Probe K₁ absieht, zeigen die so errechneten Trennfaktoren einen ganz anderen Verlauf als die Meßergebnisse. Die Unterschiede liegen weit außerhalb der Fehlergrenzen. Die Fehler der α_{K_i} sind $\pm 0,001$. Offensichtlich ist der aus den Daten des L-Wassers errechnete Wert für β zu hoch. Der Schluß liegt nahe, eine Rayleigh-Destillation für das K-Wasser allein anzunehmen, mit einem β' wesentlich kleiner als der Wert, der durch Anpassung an das L-Wasser gefunden wurde. Bevor eine solche Rechnung durchgeführt werden kann, muß der Wert für α_{K_i} korrigiert werden, denn nahezu die Hälfte der Probe K₆ kommt aus dem L-Wasser. Nennt man den K-Wasser-Anteil dieser Probe K₆', so ergibt sich ein dazugehöriges $\alpha_{K_6'}$ von 1,0055 (punktzierte Linie). Oben wurde diskutiert, daß α_{K_i} wahrscheinlich verfälscht ist. Es scheint deshalb vernünftig, die Rechnungen auf die Probe K₂ bis K₆' zu beschränken. Für das D/H-Verhältnis des gesamten Wassers der Proben K₂ bis K₆' relativ zum Gesamtkristallwasser ergibt sich 0,9885 (gestrichelte Linie). Die Rayleigh-Destillation berechnet auf der Grundlage dieses Wertes zusammen mit einem Trennfaktor $\beta' = 0,9930$ ergibt für die einzelnen Proben die in Abb. 2 als gestrichelte Linien eingezeichneten Trennfaktoren. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen. Wenn die Vermutung richtig ist, daß nur in bezug auf das K-Wasser eine Anreicherung nach Art einer Rayleigh-Destillation auftritt, dann bedeutet das, daß ein merklicher Austausch zwischen K-Wasser und L-Wasser in den Zeiträumen, die für die Entwässerung erforderlich sind, nicht stattfindet.

Den endgültigen Beweis dafür gibt Abb. 3. Hier ist an einem von mehreren Versuchen dieser Art gezeigt, daß man durch Entzug des K-Wassers bis auf einen kleinen Rest (weniger als 1%) ein D/H-Verhältnis in der letzten K-Probe erreichen kann, das

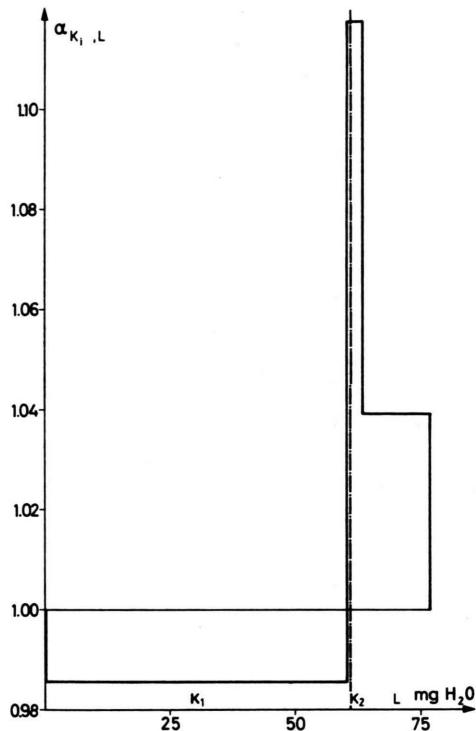


Abb. 3. Trennfaktoren der einzelnen Wasserproben von Versuch Nr. 12. Die Entwässerung erfolgte bei Zimmertemperatur. Die ausgezogene Linie zeigt die Meßergebnisse.

wesentlich über dem des L-Wassers liegt. Damit ist gezeigt, daß der oben angegebene Wert für α_{L-K} wirklich einen Unterschied im D/H-Verhältnis der beiden Wasserarten angibt. Die Deuteriumanreicherung im L-Wasser entsteht nicht durch eine Art Rayleigh-Destillation. Außerdem werden dadurch die Ergebnisse für α_L verständlich, die in Tab. 1 nicht unterstrichen sind. In all den Fällen, in denen ein kleiner Rest K-Wasser zum L-Wasser zugemischt wird, erhöht sich der Wert für α_L ; denn dieses zugemischte K-Wasser liegt im D/H-Verhältnis über dem des L-Wassers. Solche Ergebnisse dürfen für die Berechnung des Trennfaktors α_{L-K} daher nicht herangezogen werden.

Die Feststellung, daß K-Wasser und L-Wasser verschiedene D/H-Verhältnisse besitzen, macht den auf das Gesamtkristallwasser bezogenen Trennfaktor

¹⁵ P. BAERTSCHI u. M. THÜRKAUF, Helv. Chim. Acta 43, 80 [1960].

α_{D-G} für die Diskussion wenig geeignet. Bezieht man ihn statt dessen auf K-Wasser, so ergibt sich

$$\alpha_{D-K} = \alpha_{D-G}/\alpha_K = \alpha_{D-G} \cdot \alpha_{L-K}/\alpha_L = 0,9930.$$

Der so gefundene Wert für den Trennfaktor Wasserdampf – K-Wasser beschreibt gut, wie oben gezeigt wurde (β'), die Anreicherung des Deuteriums beim Entzug des K-Wassers. Die Übereinstimmung rechtfertigt die Diskussion des Wasserentzugs mit den Formeln für die Rayleigh-Destillation, obwohl die Entwässerung nicht im Gleichgewicht zwischen Kristallwasser und Wasserdampf erfolgt.

Die bei 50 °C gemessenen Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den bei Zimmertemperatur gefundenen Trennfaktoren überein. Auch bei 50 °C tritt also noch keine Vermischung von K-Wasser und L-Wasser auf. Es existiert aber ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den 50 °C-Messungen und den Versuchen bei Zimmertemperatur. In Abb. 4 sind die Ergebnisse von Versuch Nr. 15 dargestellt. Die punktierte Linie zeigt wieder die Korrektur der letzten K-Probe auf Grund des L-

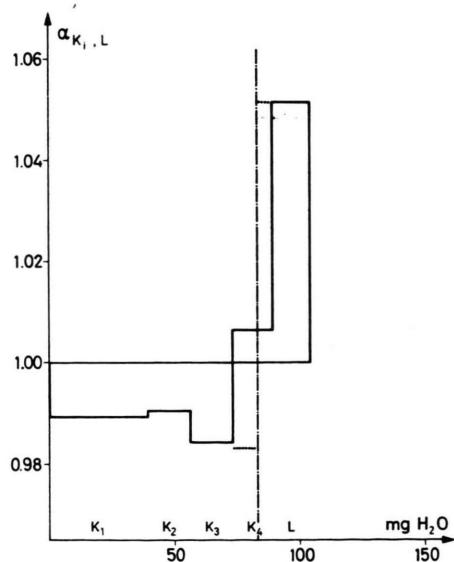


Abb. 4. Trennfaktoren der einzelnen Wasserproben von Versuch Nr. 15. Die Entwässerung erfolgte bei 50 °C. Die ausgezogene Linie zeigt die Meßergebnisse.

Wasseranteils wie oben im Falle von Versuch Nr. 9 bei Zimmertemperatur. Der Unterschied zu den Messungen bei Zimmertemperatur besteht darin, daß infolge der Temperaturabhängigkeit von β' bereits bei 50 °C beim Entzug des K-Wassers keine Deuterium-anreicherung mehr auftritt. Damit ist verständlich, daß das positive Vorzeichen in Spalte 10 bei Ver-

such Nr. 14 zu einem zu niedrigen Wert für α_L führt im Gegensatz zu den Versuchen bei Zimmertemperatur, wo ein positives Vorzeichen zu einem zu hohen Wert für α_L führt. Bei nicht vollständigem Entzug des K-Wassers wird zum L-Wasser eine kleine Menge Wasser hinzugefügt mit einem D/H-Verhältnis, das um 5,7% niedriger ist als beim L-Wasser selbst. Der etwas zu hohe Wert für α_L in Versuch Nr. 15 kommt möglicherweise dadurch zustande, daß bereits etwa 30% des L-Wassers mit dem K-Wasser entzogen wurde; denn wenn der L-Wasser-Entzug durch eine Rayleigh-Destillation mit einem Trennfaktor von etwa 0,9700 erfolgt, bedeutet das, daß bei 30% bereits eine merkliche Erhöhung des Deuteriumgehaltes im Rückstand auftritt.

Die Ergebnisse bei 100 °C zeigen, daß während der Entwässerung bei dieser Temperatur bereits eine starke Vermischung von K-Wasser und L-Wasser auftritt. Das ist verständlich, denn der Dampfdruck des Monohydrats bei 100 °C ist einige Torr. Die Ergebnisse zeigen, daß die Vermischung um so stärker ist, je kleiner die Kristallkörper sind. Versuch Nr. 19 ist das Ergebnis einer Entwässerung eines Einkristalles. Bei Versuch Nr. 20 war das Ausgangsmaterial fein gemörser. Wegen dieser Abhängigkeit der Ergebnisse von der Kristallgröße wurden nur 2 Versuche bei 100 °C ausgeführt. Eine sinnvolle Aussage ist hier nicht zu erwarten. Der in der vorausgegangenen Notiz¹³ veröffentlichte Wert für den Trennfaktor α_{L-K} war durch Wasserentzug bei Temperaturen von 60 °C für die erste Hälfte des K-Wassers und 110 °C für die zweite Hälfte gefunden worden. Er stimmt, so gut man das erwarten kann, mit den Ergebnissen bei 100 °C überein, stellt aber nicht den wirklichen Unterschied im D/H-Verhältnis zwischen K-Wasser und L-Wasser dar.

Ein Unterschied im D/H-Verhältnis zwischen der ersten und zweiten Hälfte des K-Wassers, den man auf Grund der Existenz eines stabilen Trihydrats erwarten könnte, wurde im Rahmen der Fehlergrenzen nicht gefunden.

III. Diskussion

Die Strukturuntersuchungen am CuSO₄ · 5 H₂O mit Hilfe der Röntgenstrahlbeugung¹⁰ und der Neutronenbeugung¹¹ zeigen übereinstimmend, daß die Elementarzelle aus zwei Molekülen besteht. In Abb. 5 ist der Versuch gemacht, eine Elementarzelle perspektivisch zu zeichnen. Die Figur zeigt etwas mehr

als eine Elementarzelle, um die Bindungen der für die Untersuchungen wichtigen Wassermoleküle (9, 91, 92) und (9', 91', 92') wiederzugeben. Die Bezeichnungen der einzelnen Atome stimmen mit denen überein, die in den oben zitierten Arbeiten über die

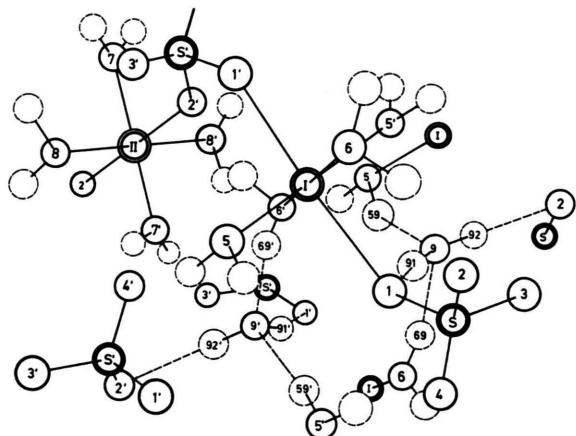


Abb. 5. Perspektivische Ansicht der atomaren Anordnung im $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ -Kristall. Doppelkreis: Kupfer, starker Kreis: Schwefel, schwacher Kreis: Sauerstoff, unterbrochener Kreis: Wasserstoff.

Struktur des $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ eingeführt wurden. Die beiden Cu^{++} (I; II) liegen jeweils im Zentrum eines Oktaeders. An den Spitzen der beiden Oktaeder liegen Sauerstoffatome (1; 1' und 2; 2'), die zu den beiden Sulfatgruppen gehören. Die Sauerstoffatome der Sulfatgruppen (1; 2; 3; 4 und 1'; 2'; 3'; 4') bilden die Ecken zweier Tetraeder, in deren Zentrum die beiden Schwefel ($\text{S}; \text{S}'$) liegen. An den Eckpunkten der Mittelebenen der beiden Oktaeder liegen je vier Wassermoleküle mit den Sauerstoffatomen 5; 5'; 6; 6' und 7; 7'; 8; 8'. Diese Wassermoleküle sind über Metall-Sauerstoffbindungen an das Kupfer gebunden. Die verbleibenden beiden Wassermoleküle mit den Sauerstoffatomen 9 und 9' sind über vier Wasserstoffbrücken gebunden. Die Wasserstoffbrücken sind in Abb. 5 als unterbrochene Linien gezeichnet. Die acht Wassermoleküle in den Oktaedern sind ebenfalls über je zwei Wasserstoffbrücken an Sauerstoffatome der Sulfatgruppen oder anderer Wassermoleküle gebunden. Diese Wasserstoffbrücken sind, um die Übersichtlichkeit der Figur zu wahren, nicht eingezeichnet.

Die Strukturuntersuchungen ergeben also, daß vier der fünf Wassermoleküle im $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ sehr

ähnlich gebunden sind (eine Kupfer-Sauerstoff-Bindung und 2 Wasserstoffbrückenbindungen), das fünfte Molekül aber wesentlich verschieden (4 Wasserstoffbrückenbindungen). Dieser Tatbestand legt den Schluß nahe, daß die vier Mole Wasser pro Mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, die wir als K-Wasser bezeichnet haben, an Kupfer gebundene Wassermoleküle sind und entsprechend das L-Wasser nur aus Wassermolekülen besteht, die über Wasserstoffbrücken gebunden sind. Diese Erklärung des hier gemessenen Effektes bestätigt auch die Vermutungen, die in den Arbeiten von BEEVERS und LIPSON¹⁰ und TAYLOR und KLUG¹⁶ ausgesprochen werden, daß bei der Dehydratation zuerst das eine der beiden Oktaeder seine 4 Wasser verliert, dann das andere und daß die beiden zuletzt freiwerdenden Moleküle die über vier Wasserstoffbrücken gebundenen Wassermoleküle sind. Über die Frage, welcher Oktaeder zuerst aufbricht, sind sich die Autoren dieser beiden Arbeiten nicht einig. Darüber lassen sich auch aus unseren Messungen keine Aussagen machen.

Mit obiger Erklärung des Isotopieeffektes wird also erwartet, daß das fünfte Molekül des Pentahydrats beim Entwässern unterhalb 50 °C quantitativ zum Wasser des Monohydrats wird. Die Umkehrung gilt nicht, wie folgender zusätzlicher Versuch zeigt. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ D}_2\text{O}$ wurde zum Monodeuterat entwässert und anschließend mit Wasser von natürlicher Isotopenzusammensetzung beladen, wobei die Dampfphase auf einen Druck eingestellt war, der unterhalb dem des Pentahydrats lag. Nach einigen Tagen konnte durch Gewichtskontrolle des Vorratswassers und des entstandenen Pentahydrats die fast vollständige Hydratation festgestellt werden. Sofort anschließend wurde mit dem Wasserentzug im Vakuum bei Zimmertemperatur begonnen, und es stellte sich heraus, daß leichtes und schweres Wasser vermischt waren. Der Versuch zeigt also, daß beim Übergang vom Monohydrat zum Pentahydrat auch ohne über die Lösung zu gehen, das Monohydratwasser nicht zum fünften Wasser des Pentahydrats wird.

Eine quantitative Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für den Isotopenaustausch zwischen den beiden Arten von Wassermolekülen muß einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Es liegen infrarotspektroskopische Untersuchungen am $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ von FERRARO und WALKER¹⁷ und von NAKAGAWA

¹⁶ T. I. TAYLOR u. H. P. KLUG, J. Chem. Phys. **4**, 601 [1936].

¹⁷ J. R. FERRARO u. A. WALKER, J. Chem. Phys. **42**, 1278 [1965].

und SHIMANOUCHI¹⁸ vor, aber die Normalkoordinatenanalyse letzterer Autoren beschränkt sich auf die Oktaederanordnung der vier Wassermoleküle und schließt das hier wichtige fünfte Wasser nicht ein. Die Untersuchungen mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung im Frequenzbereich unterhalb 600 cm^{-1} von BOUTIN, SAFFORD und DANNER¹⁹ liefern zusätzliche Informationen. Sie zeigen, daß im $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ sowohl Frequenzen auftreten, wie man sie im Eis findet, als auch Frequenzen entsprechend denen im flüssigen Wasser. Die eindeutige Zuordnung der Frequenzen macht noch Schwierigkeiten. Untersuchungen am Monohydrat helfen nicht weiter, weil der Bindungszustand im Monohydrat nicht dem des fünften Wassers im Pentahydrat entspricht. Das Monohydrat hat eine andere Kristallform, und die Bindungsverhältnisse im Kristall ändern sich beim Dehydratisieren.

Qualitativ läßt sich die Anreicherung des Deuteriums im fünften Wassermolekül verstehen; denn die tetraedrische Anordnung der vier Wasserstoffbrücken des fünften Wassers ist eisähnlich. Sie bewirken eine stärkere sterische Behinderung der Rotationen, als man das bei den vier anderen Molekülen vorfindet, und entsprechend eine Frequenzerhöhung für die Librationsschwingung um die Achse Kupfer – Sauerstoff.

Im Rahmen der Fehlergrenzen sind die für α_L gemessenen Werte unabhängig davon, ob frisch auskristallisiertes $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ benutzt wurde oder solches, das schon einige Wochen gelagert war. Da die Messungen gezeigt haben, daß in Zeiträumen von einigen Tagen, der Dauer des Wasserentzugs bei Zimmertemperatur, kein merklicher Wasserstoffisotopenaustausch zwischen K- und L-Wasser erfolgt, bedeutet das, daß das Gleichgewicht zwischen K- und L-Wasser sich bereits beim Auskristallisieren einstellt.

Es stellt sich die interessante Frage, inwieweit die Messungen am $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ die Möglichkeit geben, Aussagen über die Fraktionierung der Wasserstoffisotope zwischen dem Hydratwasser und dem freien Wasser von Kupfersulfatlösungen zu machen. Qualitativ läßt sich folgendes sagen. Legt man den im vorhergehenden Absatz gezogenen Schluß, daß sich das Gleichgewicht zwischen K- und L-Wasser schon

beim Auskristallisieren einstellt, zugrunde, so ergibt sich aus den Trennfaktoren α_{L-G} und α_L , daß das fünfte Wasser um etwa 2% an Deuterium angereichert ist gegenüber dem Wasser in der Lösung. Das ist in Übereinstimmung mit dem aus der Bindung des fünften Wassers gezogenen Schluß, daß die vier Wasserstoffbrückenbindungen zu einem eisähnlichen Zustand führen als freies Wasser. Aus den Meßergebnissen läßt sich ein ähnlicher Schluß für das Hydratwasser nicht ziehen. Angenommen, die Bindungsverhältnisse vom K-Wasser im Kristall und vom Hydratwasser der Kationen in der Lösung seien so ähnlich, daß praktisch keine Fraktionierung auftritt, dann folgt, daß in der Lösung ein Trennfaktor

$$\alpha_{F-H} = \frac{(D/H) \text{ freies Wasser}}{(D/H) \text{ Hydratwasser}} \approx 1,04$$

zu erwarten ist. Eine Möglichkeit, die Richtigkeit dieser Annahmen zu prüfen, besteht darin, den Trennfaktor für die Wasserstoffisotope zwischen Wasserdampf und wäßrigen Kupfersulfatlösungen zu messen. Diese Methode wurde in früheren Arbeiten im Falle von Perchlorsäure^{5, 20} und Alkalihydroxiden²¹ ausführlich beschrieben. Sie erlaubt, aus der Änderung des Trennfaktors $(D/H)_{\text{Dampf}} / (D/H)_{\text{Lösung}}$ bezogen auf den gleichen Trennfaktor bei reinem Wasser, auf die Fraktionierung der Wasserstoffisotope zwischen Hydratwasser und freiem Wasser zu schließen. Vorläufige Ergebnisse solcher Messungen am Kupfersulfat lassen eine Anreicherung des Deuteriums zwischen 3% und 5% im freien Wasser gegenüber dem Hydratwasser erwarten. Die Genauigkeit dieser Messungen ist noch nicht ausreichend, um daraus zu schließen, daß sich die Bindungsverhältnisse des an das Kupfer gebundenen Wassers beim Übergang von der Lösung zum Kristall nicht ändern.

Von GOOGIN und SMITH¹ wurde mit Hilfe einer Rayleigh-Destillation der Trennfaktor der Wasserstoffisotope zwischen Dampf und wäßrigen Elektrolytlösungen gemessen. Von den Autoren wurde eine ganze Reihe von Elektrolyten untersucht, und in allen Fällen ergab sich eine Erniedrigung des Trennfaktors im Vergleich zu reinem Wasser. An Hand der hier gegebenen Deutung unserer Meßergebnisse müßte aus den Messungen von GOOGIN und SMITH¹ geschlossen werden, daß bei allen untersuchten Fällen

¹⁸ I. NAKAGAWA u. T. SHIMANOUCHI, Spectrochim. Acta **20**, 429 [1964].

¹⁹ H. BOUTIN, G. J. SAFFORD u. H. R. DANNER, J. Chem. Phys. **40**, 2670 [1964].

²⁰ K. HEINZINGER, Z. Naturforsch. **20a**, 269 [1965].

²¹ K. HEINZINGER u. R. E. WESTON JR., J. Phys. Chem. **68**, 2179 [1964].

len eine Anreicherung des leichten Wasserstoffs im Hydratwasser des Kations auftritt. Die Erniedrigung des Trennfaktors wäre zumindest zum wesentlichen Teil auf die Fraktionierung zurückzuführen und nicht oder nur unwesentlich auf eine allgemeine Strukturänderung des Wassers bei Zugabe eines Elektrolyten. Für das Proton wurden Effekte mit diesem Vorzeichen sowohl durch Dampfdruckmessungen⁵ als auch durch Kernresonanzmessungen^{3, 4} bestätigt. SWAIN, BADER und THORNTON² haben aus infrarotspektroskopischen Untersuchungen von wässrigen Elektrolytlösungen ebenfalls auf eine Anreicherung des Deuteriums im freien Wasser der Lösung geschlossen.

Die Messungen von TAUBE²² über die Fraktionierung der Sauerstoffisotope zwischen Hydratwasser und freiem Wasser ergaben für eine Reihe von Sal-

zen eine Anreicherung des schweren Isotops im Hydratwasser. Wenn die Annahmen über die Ähnlichkeit der Isotopieeffekte im Kristall und in wässriger Lösung stimmen, dann sollte man eine Anreicherung von ¹⁸O im K-Wasser gegenüber dem L-Wasser finden. Diese Vermutungen werden bestärkt durch Untersuchungen von PEINELT²³, die ergaben, daß im Hydratwasser einer Reihe von Chloriden eine ¹⁸O-Anreicherung gegenüber dem Wasser der Lösung auftritt. Versuche, die Fraktionierung der Sauerstoffisotope der beiden Wasserarten im CuSO₄ · 5 H₂O zu messen, sind in Vorbereitung.

Herrn Professor Dr. A. KLEMM bin ich für zahlreiche nützliche Diskussionen zu Dank verpflichtet. Herrn G. JOSTEN habe ich für seine Hilfe bei den Messungen zu danken.

²² K. H. PEINELT, Freiberger Forsch.-H. A **267**, 353 [1963].

²² H. TAUBE, J. Phys. Chem. **58**, 523 [1954].

Isotopenaustausch-Untersuchungen an Silicat-Ionenaustauschern

VIII. Zur Deutung der uneinheitlichen Selbstdiffusion von Alkalimetallionen im synthetischen Zeolith A

H. GAUS und E. HOINKIS *

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1511—1517 [1969]; eingegangen am 14. Juli 1969)

The kinetics of Na⁺-isotopic exchange in zeolite A has been measured with a new experimental method at 21 °C. The exchange rate does not fit the classical function for the time-dependence of an ideal diffusion process. This confirms what had been observed earlier for the isotopic exchange of Rb- and Cs-ions¹. It is assumed that, on the average, the initial by stronger bound cations start diffusing later than the other cations. Further it is assumed that the distribution over the different lattice sites is temperature dependent. The solution of the appropriate diffusion equation yields the diffusion constant D along with the fraction of stronger bound cations and the probability b (sec⁻¹) of escape of these cations from their lattice sites.

In the case of the Cs⁺-isotopic exchange the agreement between calculated and measured exchange curves is excellent.

The results of this investigation show that the method of isotopic exchange between solid and solution as carefully investigated by ZIMEN² can be used to determine the distribution of exchangeable cations over different sites.

Die von REED und BRECK³, BARRER und MEIER⁴, BROUSSARD und SHOEMAKER⁵ aus Röntgen-Beugungsaufnahmen an der wasserhaltigen sowie von

HOWELL⁶ an der wasserfreien feinkristallinen Na⁺-Form des Zeoliths A bestimmte Struktur des Alumosilicatgerüstes wurde kürzlich von SMITH und DO-

Sonderdruckanforderungen erbeten an Hahn-Meitner-Institut, Sektor Kernchemie, D-1000 Berlin 39.

* Present address: Oak Ridge National Laboratory, Reactor Chemistry Div., Oak Ridge, USA.

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

² K. E. ZIMEN, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **20 A**, No. 18 [1945].

³ T. B. REED u. D. W. BRECK, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5972 [1956].

⁴ R. M. BARRER u. W. M. MEIER, Trans. Faraday Soc. **54**, 1074 [1958].

⁵ L. BROUSSARD u. D. P. SHOEMAKER, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1041 [1960].

⁶ P. A. HOWELL, Acta Crystallogr. **13**, 737 [1960].