

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 Dampfdruckmessungen<sup>5</sup> als auch durch Kernresonanzmessungen<sup>3, 4</sup> bestätigt. SWAIN, BADER und THORNTON<sup>2</sup> haben aus infrarotspektroskopischen Untersuchungen von wäßrigen Elektrolytlösungen ebenfalls auf eine Anreicherung des Deuteriums im freien Wasser der Lösung geschlossen.

Die Messungen von TAUBE<sup>22</sup> 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 <sup>18</sup>O im K-Wasser gegenüber dem L-Wasser finden. Diese Vermutungen werden bestärkt durch Untersuchungen von PEINELT<sup>23</sup>, die ergaben, daß im Hydratwasser einer Reihe von Chloriden eine <sup>18</sup>O-Anreicherung gegenüber dem Wasser der Lösung auftritt. Versuche, die Fraktionierung der Sauerstoffisotope der beiden Wasserarten im CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O 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.

<sup>22</sup> H. TAUBE, J. Phys. Chem. **58**, 523 [1954].

<sup>23</sup> K. H. PEINELT, Freiburger Forsch.-H. A **267**, 353 [1963].

## 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<sup>+</sup>-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-ions<sup>1</sup>. 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<sup>-1</sup>) of escape of these cations from their lattice sites.

In the case of the Cs<sup>+</sup>-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 ZIMEN<sup>2</sup> can be used to determine the distribution of exchangeable cations over different sites.

Die von REED und BRECK<sup>3</sup>, BARRER und MEIER<sup>4</sup>, BROUSSARD und SHOEMAKER<sup>5</sup> aus Röntgen-Beugungsaufnahmen an der wasserhaltigen sowie von

HOWELL<sup>6</sup> an der wasserfreien feinkristallinen Na<sup>+</sup>-Form des Zeoliths A bestimmte Struktur des Alumo-Silicatgerüsts 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.

<sup>1</sup> E. HOINKIS und H. W. LEVI, Z. Naturforsch. **22 a**, 226 [1967].

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

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

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

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

<sup>6</sup> P. A. HOWELL, Acta Crystallogr. **13**, 737 [1960].



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 digitalized 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.

WELL<sup>7</sup> durch Messungen an einem wasserfreien Einkristall bestätigt. Nach den Untersuchungen an der wasserhaltigen Na<sup>+</sup>-Form besetzen acht der zwölf pro Elementarzelle im großen Hohlraum vorhandenen Na-Ionen die acht Sauerstoff-6-Ringe zentrisch. Die übrigen vier Na-Ionen befinden sich nach REED und BRECK<sup>3</sup> in den sechs Sauerstoff-8-Ringen, während sie nach BROUSSARD und SHOEMAKER<sup>5</sup> nicht lokalisierbar und statistisch auf die Elementarzelle verteilt sind.

Selbst wenn man berücksichtigt, daß die Bestimmung der Kationenpositionen auf Grund der Auswertung von Pulverdiagrammen in gewissem Maße unsicher ist, kann angenommen werden, daß die Kationen im Zeolith A die Plätze auf den Sauerstoff-6-Ringen bevorzugen, dort also fester gebunden werden als auf anderen Plätzen. Zu einer genaueren rechnerischen Auswertung der Diffusionskinetik, insbesondere hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Besetzungszahlen, wäre es wünschenswert, auch die Anzahl der Gitterplätze zu kennen, die die vier nicht auf Sauerstoff-6-Ringen untergebrachten Alkali-Ionen besetzen können. Zur Begründung des uneinheitlichen Verlaufs der Diffusion der Alkali-Ionen genügt es jedoch zunächst, die Kationenpositionen in zwei energetisch unterschiedliche Gruppen einzuteilen. Pro Elementarzelle gibt es:

1. Acht Positionen auf den Sauerstoff-6-Ringen.
2. Eine unbekannte Anzahl Positionen im großen Hohlraum.

Wie in der V. Mitteilung<sup>1</sup> beschrieben, können durch Rb<sup>+</sup> alle, durch Cs<sup>+</sup> aber nur durchschnittlich 7,5 der zwölf Na-Ionen im großen Hohlraum ersetzt werden. Dabei ändert sich der Wassergehalt. Im Gleichgewicht mit Wasserdampf bei 21 °C enthalten die Elementarzellen der Na-, Rb- bzw. Cs, Na-Form 28, 22 bzw. 21 Wassermoleküle. Nach Barrer und Meyer ist pro Elementarzelle ein weiteres Na-Ion, das nur gegen Na-, nicht aber gegen Cs- und Rb-Ionen austauschbar ist, als NaAlO<sub>2</sub> in einem Kubooktaeder okkludiert.

Wie in der V. Mitteilung<sup>1</sup> gezeigt wurde, verläuft in Zeolith A weder der Rb<sup>+</sup>- noch der Cs<sup>+</sup>-Isotopenaustausch nach der Umsatzfunktion für einen einheitlichen Diffusionsprozeß.

Ausgangspunkt eines Versuchs zur Auswertung der experimentell gemessenen Zeitabhängigkeit des

Umsatzes beim Cs-Isotopenaustausch war die Unterbringung der Alkali-Ionen auf zwei strukturell unterschiedlichen Arten von Gitterplätzen. Da Bestimmungen der Kationenpositionen nur für die Na<sup>+</sup>-Form vorliegen, wäre es naheliegend gewesen, zunächst den Na<sup>+</sup>-Isotopenaustausch zu messen. Die Messung des Na<sup>+</sup>-Isotopenaustausches war aber bisher wegen der großen Austauschgeschwindigkeit der Na-Ionen und wegen der kleinen Korngröße des Zeoliths A nicht möglich.

## 1. Experimentelles

Um auch den Na-Isotopenaustausch zumindest bei Zimmertemperatur messen zu können, wurde eine diskontinuierliche Methode entwickelt, die als „Durchströmungsmethode“ bezeichnet wird. Mit der Durchströmungsmethode können Umsatzwerte beim Isotopen- oder Ionenaustausch zwischen wäßrigen Lösungen und Festkörpern mit Korngrößen bis herab zu 1 µ bereits nach 0,2 sec Austauschzeit gemessen werden. Da geplant ist, eine thermostatierbare Apparatur zu bauen und mit größeren Körnern einheitlicher Korngröße die Temperaturabhängigkeit des Na<sup>+</sup>-Isotopenaustausches zu messen, soll in dieser Mitteilung das Prinzip der Durchströmungsmethode nur sehr kurz beschrieben werden:

Der radioaktiv markierte Festkörper mit bekannter Anfangsaktivität befindet sich in dünner Schicht zwischen zwei Millipore-Filtern von 13 mm Durchmesser. Über der Substanzschicht ist ein Nylonnetz angebracht, das den Boden eines zylindrischen Gefäßes bildet und den gleichen Durchmesser hat wie die Millipore-Filter. Vor dem Austauschversuch befindet sich in diesem Gefäß die Austauschlösung. Das Durchlaufen der Lösung durch das Nylonnetz wird dadurch verhindert, daß die Luft unterhalb des Nylonnetzes unter einem Druck steht, der etwas größer ist als der hydrostatische Druck der Flüssigkeitssäule. Beim Austauschversuch wird die Lösung mittels eines Kolbens durch die Substanzschicht gepreßt. Der Austausch wird abgebrochen, indem die Austauschlösung abgesaugt wird, wobei gleichzeitig oberhalb und unterhalb der Substanzschicht senkrecht zur ursprünglichen Strömungsrichtung Wasser eingespritzt und abgesaugt wird, um Reste der Austauschlösung schnell zu entfernen. Die Austauschzeit wird mittels eines Leitfähigkeitsdetektors und einer elektronischen Uhr gemessen. Zur Kontrolle kann der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit und damit der Salzkonzentration unmittelbar über der Substanzschicht mittels eines Oscillographen und einer Polaroidkamera photographisch registriert werden. Der gesamte Austauschvorgang läuft nach einem Startimpuls automatisch ab.

Für die Austauschversuche wurde die unter der Bezeichnung Linde Molekularsieb A4 gelieferte Na<sup>+</sup>-Form mit Na-22 markiert. Der Austauscher liegt in Form würfelförmiger Körner vor, deren Kantenlänge normalverteilt sind. Der Mittelwert der Kantenlänge ist 4,3 µ.

<sup>7</sup> D.V. SMITH u. L. G. DOWELL, Z. Kristallogr. **126**, 135 [1968].

## 2. Messung des Na<sup>+</sup>-Isotopenaustausches bei 21 °C

Der Na<sup>+</sup>-Isotopenaustausch wurde mittels der Durchströmungs- und der in der IV. Mitteilung<sup>8</sup> beschriebenen Druckfiltrationsmethode untersucht. Abb. 1 zeigt  $(1-U)$  als Funktion der Zeit ( $U$  = Umsatzbruchteil). Man sieht, daß auf einen sehr schnellen Austauschprozeß, der innerhalb weniger Sekunden zu einem Umsatz von etwa 90% führt, ein bedeutend langsamerer folgt. Der Knick in der  $(1-U)$ -Kurve tritt bei  $(1-U) \approx 1 - (12/13)$  auf. Da nach den Strukturbestimmungen von insgesamt dreizehn Na-Ionen pro Elementarzelle ein Na-Ion in einen Kubooktaeder okkludiert ist, kann angenommen werden, daß der langsame Prozeß im Austausch des dreizehnten Na-Ions besteht. Wegen des extremen Geschwindigkeitsunterschiedes der Austauschprozesse kann man das dreizehnte in bezug auf den Austausch der übrigen zwölf Na-Ionen als fixiert ansehen und den Umsatz  $U'$  beim Austausch der zwölf Na-Ionen im großen Hohlraum nach

$$(1-U') = [(1-U) - x]/(1-x) \quad (1)$$

mit  $x = 1/13$  berechnen.

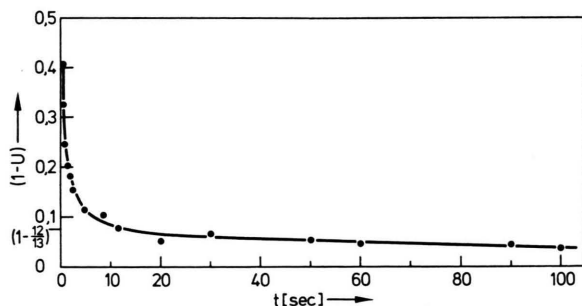


Abb. 1. Na-Isotopenaustausch in Zeolith A bei 21 °C,  $(1-U) = f(t)$ . Eingetragen sind die Mittelwerte von durchschnittlich 5 Einzelmessungen.

Für die Auswertung des so bestimmten  $U'$  benutzen wir die für eine Menge würfelförmiger Körner mit normalverteilten Kantenlängen berechnete Umsatzfunktion, die bereits in der IV. Mitteilung<sup>8</sup> angewandt wurde. Sie ist dort als Funktion eines Parameters  $\tau$ , der proportional  $\sqrt{t}$  ist, angegeben. Durch graphisches oder numerisches Auflösen kann man auch die zu gegebenem  $U'$  gehörenden Werte von  $\tau$  bzw.  $\tau^2$  entnehmen. In Abb. 2 sind die den zur Zeit  $t$

gemessenen  $U'$ -Werten entsprechenden Werte  $\tau^2(U')$  gegen  $t$  aufgetragen. Wie man sieht ergibt sich keine Gerade. Die Zeitabhängigkeit des Na<sup>+</sup>-Isotopenaustausches wird also ebensowenig wie die des Rb<sup>+</sup>- und Cs<sup>+</sup>-Austausches durch einen einheitlichen Diffusionsprozeß bestimmt. Aus dem Anfangsbereich der  $\tau^2(t)$ -Kurve entnimmt man den Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{Na}^+} \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ (cm}^2 \text{ sec}^{-1}\text{)}.$$

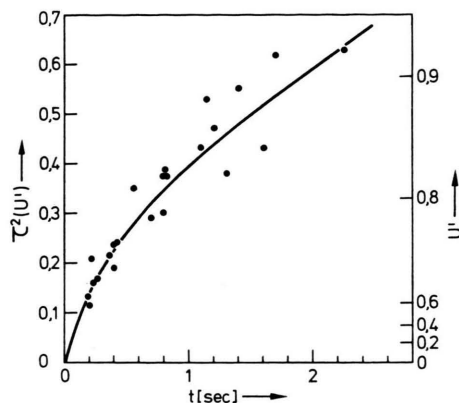


Abb. 2. Na-Isotopenaustausch in Zeolith A bei 21 °C,  $\tau^2(U') = f(t)$  für den Austausch der ersten 12 Na-Ionen. Eingetragen sind die Einzelmesswerte.

## 3. Modelle für die Auswertung

Bei der Auswertung des Cs<sup>+</sup>-Isotopenaustausches in der V. Mitteilung<sup>1</sup> wurde vorausgesetzt, daß die Alkali-Ionen auf einer Art von Gitterplätzen fester gebunden sind als auf der anderen und daß die Cs-Ionen beide Platzarten besetzen. Es wurde außerdem *formal* angenommen, daß die schwächer und die fester gebundenen Cs-Ionen unabhängig voneinander mit unterschiedlicher Geschwindigkeit diffundieren, und daß der Zeitverlauf des Austausches mit der Lösung durch diese Diffusionen bestimmt ist.

Der gemessene Austauschprozeß wurde also *formal* als Summe zweier unabhängiger Diffusionsprozesse aufgefaßt. Nach diesem Modell ist ein uneinheitlicher Prozeß nur dann zu erwarten, wenn kein rascher Isotopenaustausch zwischen den beiden Platzarten stattfindet. Die Auswertung des Cs<sup>+</sup>-Isotopenaustausches ergab, daß die Aktivierungsenthalpie der Diffusion für beide Teilprozesse praktisch gleich ist. Daraus wurde geschlossen, daß der Aktivierungsschritt bei beiden Diffusionsprozessen das Passieren des Sauerstoff-8-Ringes ist, durch den die großen

<sup>8</sup> E. HOINKIS, H. W. LEVI, W. LUTZE, N. MIEKELEY u. T. TAMBERG, Z. Naturforsch. **22 a**, 220 [1967].

Hohlräume benachbarter Elementarzellen verbunden werden. Außerdem ergab sich, daß der Anteil der schnell ausgetauschten Kationen mit zunehmender Temperatur zunimmt.

Wie in der V. Mitteilung<sup>1</sup> ausgeführt, war an dieser vorläufigen Diskussion folgendes unbefriedigend: Einerseits mußte ein merklicher Isotopenaustausch zwischen den beiden Platzarten während der Messung ausgeschlossen werden. Andererseits ließ die Temperaturabhängigkeit des langsam ausgetauschten Anteils der Cs-Ionen auf ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den beiden Platzarten schließen.

In dieser Mitteilung wird nun gezeigt, daß die Zeitabhängigkeit des Cs<sup>+</sup>-Isotopenaustausches durch eine Umsatzfunktion beschrieben werden kann, die sich aus einem Diffusionsprozeß ergibt, wenn sich die unterschiedlichen Kationenpositionen in etwas anderer Weise auswirken. Es wird angenommen, daß die Wahrscheinlichkeit mit der Diffusion zu beginnen, für die fester gebundenen Cs-Ionen kleiner ist als für die schwächer gebundenen. Hiernach könnten die Plätze mit geringerer Bindungsenergie „Diffusionsplätze“ sein, zwischen denen der Platzwechsel stattfindet, der zu einer Änderung der Konzentration der aktivierten Cs-Ionen führt und die Diffusion ergibt, während die Kationen auf den Plätzen höherer Bindungsenergie zum Transport erst auf einen Diffusionsplatz übergehen müssen. Jedoch werden für die Auswertung keine Einzelheiten des Modells benötigt, die über den Inhalt der nachfolgenden Gl. (2) hinausgehen.

#### 4. Mathematische Formulierung und Auswertung

Zur mathematischen Beschreibung des genannten Diffusionsprozesses verwenden wir die Diffusionsgleichung mit Quellterm:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(r, t) = D \Delta c(r, t) + c_0((1-y) \delta(t) + y b e^{-bt}). \quad (2)$$

Hierin bedeutet  $c(r, t)$  die Konzentration der diffundierenden Teilchen in den Würfeln, die man sich räumlich fixiert irgendwie angeordnet denken muß. Ferner ist  $y$  der Bruchteil der Teilchen, die sich anfangs auf den Plätzen mit größerer Bindungsenergie befinden. Der Teil des Quellterms mit  $(1-y)$  bezeichnet die sofort diffundierenden Teilchen, die man auch durch die Anfangsbedingung beschreiben kann, und die hier in Analogie zum folgenden Term

formal durch die Deltafunktion  $\delta(t)$  zur Zeit  $t=0$  hergestellt werden. Der Teil mit  $y$  beschreibt die von den Plätzen größerer Bindungsenergie nach und nach zur Diffusion freigegebenen Teilchen. Beide Terme sind räumlich konstant über die Menge der Würfel. Ein etwaiger Wiedereinfang der diffundierenden Teilchen auf die Plätze größerer Bindungsenergie läßt sich in vielen Fällen durch eine Verkleinerung des Diffusionskoeffizienten berücksichtigen<sup>9</sup>, das obige  $D$  ist gegebenenfalls als derartiger effektiver Diffusionskoeffizient zu betrachten.

Der Bruchteil  $1-U(t)$  der Teilchen, die sich zur Zeit  $t$  noch in den Würfeln befinden, ist

$$1-U(t) = [\int c(r, t) dV + c_0 y e^{-bt} \int dV] / [c_0 \int dV]. \quad (3)$$

Dabei geht die Integration über das Volumen der Würfel. Die Funktion  $U(t)$ , die sich für die genannte Verteilung im Falle  $y=0$  ergibt, ist die erwähnte Umsatzfunktion der IV. Mitteilung<sup>8</sup>, die wir im folgenden mit  $U_0(t)$  bezeichnen. Dann gilt für beliebige  $y$

$$1-U(t) = (1-y)(1-U_0(t)) + y \int_0^t b e^{-bt'} (1-U_0(t-t')) dt' + y e^{-bt}. \quad (4)$$

Es ist zweckmäßig, das Integral in dieser Form zu lassen, weil so der Integrand für hinreichend große  $t$  über den ganzen Integrationsbereich klein ist.

Approximiert man das Integral mit der Simpson'schen Regel, so erhält man

$$1-U(t) = (1-y)(1-U_0(t)) + y e^{-bt} + y \frac{bt}{6} [1-U_0(t) + 4(1-U_0(\frac{1}{2}t)) e^{-bt/2} + e^{-bt}]. \quad (5)$$

Unter der Voraussetzung, daß  $1-U_0(t)$  mit zunehmendem  $t$  stärker abklingt als  $\exp\{-bt\}$ , wird also für große  $t$  der Umsatz unabhängig von  $D$

$$1-U(t) \approx y \left( \frac{bt}{6} + 1 \right) e^{-bt}, \quad (6)$$

Das Ziel der Auswertung ist, aus der gemessenen Umsatzkurve und Gl. (4) die Parameter  $D$ ,  $b$  und  $y$  zu bestimmen und zu prüfen, ob (4) mit diesen Werten die Meßkurve richtig wiedergibt. Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist in  $U_0(t)$  enthalten. Aus der Steigung der Meßkurve am Beginn kann man  $(1-y)^2 D$  entnehmen. Dies ergibt sich durch Diffe-

<sup>9</sup> J. CRANK, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford 1956, Kap. VIII. — H. GAUS, Z. Naturforsch. **20 a**, 1298 [1965].



renzieren von (4), wobei wir wegen des  $\sqrt{D}t$ -Beginns der Umsatzkurve nach  $\xi = \sqrt{t}$  differenzieren. Es wird an der Stelle  $\xi = 0$

$$\frac{d}{d\xi} U(0) = (1-y) \frac{d}{d\xi} U_0(0). \quad (7)$$

Der Differentialquotient von  $U_0(t) = U_0(\xi^2)$  läßt sich aus dem Integral über die Umsätze der einzelnen Würfel berechnen, wobei man für diese Umsätze wegen  $t \rightarrow 0$  die Wurzelapproximation benutzen kann. Mit den Bezeichnungen von <sup>8</sup> [ $N = N(s) =$  Normierungsfaktor,  $s =$  Maß für die Schärfe der Verteilung,  $\Phi =$  Fehlerintegral,  $a_m =$  mittlere Kantenlänge der Würfel] ergibt sich streng

$$N \frac{d}{d\xi} U_0(0) = 12 \sqrt{\frac{D}{\pi a_m^2}} \cdot \left( \frac{1 + \Phi(s)}{2} \left( 1 + \frac{1}{2s^2} \right) + \frac{e^{-s^2}}{2\sqrt{\pi}s} \right). \quad (8)$$

Somit tritt  $(1-y)^2 D$  an Stelle von  $D$  auf, der aus dem Diagramm der hiesigen Abb. 2 oder der Abb. 2 der V. Mitteilung<sup>1</sup> entnommene Wert ist entsprechend durch  $(1-y)^2$  zu dividieren.

Auch für den Schlußteil der Kurve gilt nach (6) eine einfache Relation unter der dort genannten Voraussetzung. Man kann aber wegen der Streuung der Meßpunkte aus dem Schlußteil nicht  $y$  und  $b$  bestimmen. Deshalb wurden Werte von  $y$  zunächst willkürlich angenommen, dann mit Hilfe von (6) das entsprechende  $b$  bestimmt und wie geschildert das entsprechende  $D$ . Mit diesen Werten wurde zunächst nach (5) der Verlauf von  $(1-U(t))$  mittels eines Rechenprogramms berechnet und durch Änderung der  $y$ -Werte möglichst gut angepaßt. Dann wurden die Werte von  $y$ ,  $b$  und  $D$  in (4) eingesetzt und der Verlauf mit Hilfe eines weiteren Rechenprogramms genau berechnet. Innerhalb der Meßfehler ergab sich Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Umsatzkurven. Demnach ist anzunehmen, daß die Voraussetzung von (6) zutrifft und am Schluß der Kurve die Abgabe von den Plätzen höherer Bindungsenergie zeitbestimmend ist.

## 5. Ergebnisse

In Abb. 3 sind die mit verschiedenen Wertekombinationen  $y$ ,  $D$ ,  $b$  berechneten Austauschkurven und die gemessenen  $(1-U)$ -Werte für den Cs<sup>+</sup>-Isotopenaustausch bei 0 °C eingezeichnet. Man sieht, daß sich die Kurven deutlich unterscheiden. Praktisch alle Meßwerte liegen zwischen den beiden Austausch-

kurven für  $y = 0,3$  bzw.  $y = 0,4$ . Die Meßwerte streuen symmetrisch um die Kurve für  $y = 0,35$ . Die Bestimmung der Parameter ist also innerhalb der durch die Meßfehler gegebenen Grenzen eindeutig. Ähnliche Kurvenscharen wie die für den Austausch bei 0 °C ergeben sich auch bei der Berechnung der Austauschkurven für die übrigen Versuchstemperaturen.

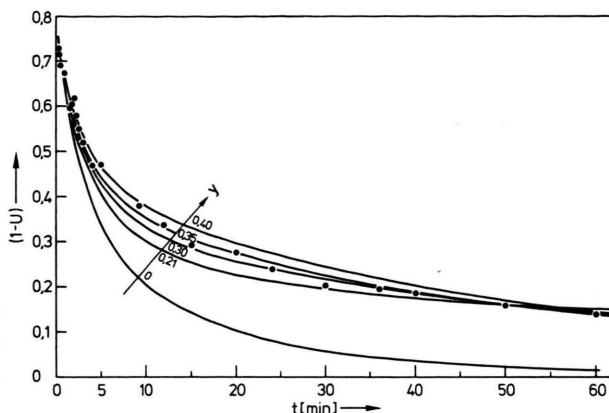


Abb. 3. Cs-Isotopenaustausch in Zeolith A bei 0 °C. Eingezeichnet sind die mit verschiedenen  $y$ -Werten und den zugehörigen  $D$ - und  $b$ -Werten berechneten Austauschkurven und die Mittelwerte aus durchschnittlich 5 Meßwerten.

In der Tab. 1 sind die Werte für  $y$ ,  $b$  und  $D$  zusammengestellt, mit denen sich die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Austauschkurven ergab. Die mit diesen Werten berechneten Kurven und die gemessenen  $(1-U)$ -Werte sind in die Abb. 4 und 5 eingezeichnet.

°C	$y$	$b \cdot 10^4$ sec <sup>-1</sup>	$D \cdot 10^{10}$ cm <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup>
0	0,35	3,57	0,47
14	0,22	6,2	1,0
22	0,17	8,45	1,64
30	0,14	11,4	2,45

Tab. 1. Numerische Auswertung des Cs<sup>+</sup>-Isotopenaustauschs in Zeolith A. Eingabewerte zur maschinellen Berechnung der Austauschkurven.

In das Arrhenius-Diagramm (Abb. 6) sind die Diffusionskoeffizienten, die  $b$ -Werte und der Quotient  $x = (1-y)/y$  eingetragen.

Nach Abb. 6 ergibt sich in der Bezeichnungsweise der späteren Gln. (9), (10)

$$D_0 = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}, \quad \Delta H = 0,39 \text{ eV/At. (9,0 kcal/Mol)}, \\ b_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}, \quad \Delta H_b = 0,29 \text{ eV/At. (6,7 kcal/Mol)}, \\ x_0 = 8 \cdot 10^{11}, \quad \Delta H_x = 0,29 \text{ eV/At. (6,7 kcal/Mol)}.$$

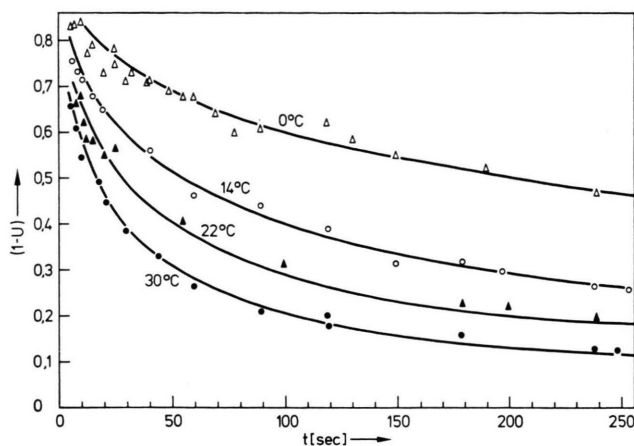


Abb. 4. Cs-Isotopenaustausch in Zeolith A nach kurzen Austauschzeiten. Berechnete Austauschkurven und Einzelmesswerte.

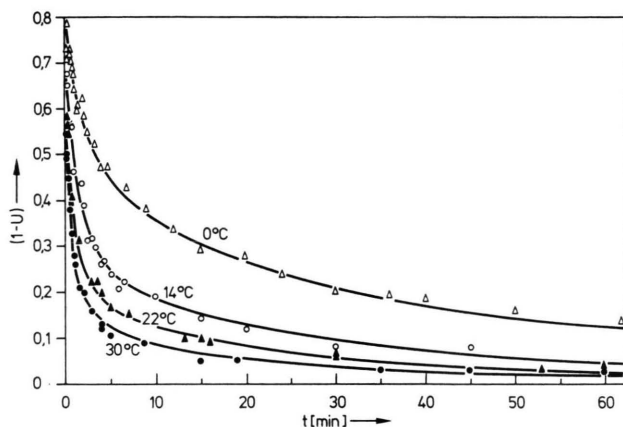


Abb. 5. Cs-Isotopenaustausch in Zeolith A. Berechnete Austauschkurven und Einzelmesswerte.

Der Rb- und Na-Isotopenaustausch konnte nicht nach diesem Verfahren ausgewertet werden, weil wegen der großen Austauschgeschwindigkeit nur Umsatzwerte von mehr als 50% gemessen werden konnten.

## 6. Diskussion

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Diskussion des  $\text{Cs}^+$  Isotopenaustausches ist, daß neben den Cs- auch Na-Ionen im Austauscher vorhanden sind. Außerdem ist nicht bekannt, wie sich die Wassermoleküle auf die Kationen und das Zeolithgerüst verteilen.

Wir benutzen für die Diskussion das in Abschn. 3 am Schluß geschilderte Modell. Danach besetzen die fester gebundenen Cs-Ionen im Gitter die Plätze mit

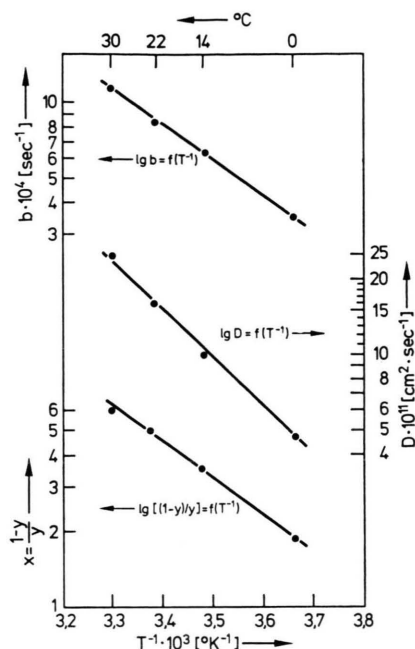


Abb. 6. Cs-Isotopenaustausch in Zeolith A. Temperaturabhängigkeit der Parameter.

der geringeren potentiellen Energie, vermutlich die Zentren der Sauerstoff-6-Ringe. Die Temperaturabhängigkeit der Wahrscheinlichkeit  $b \text{ sec}^{-1}$  für diese Cs-Ionen, ihre Plätze zu verlassen, ist nach der gebräuchlichen Theorie von Eyring u. a.

$$b = b_0 \exp(-\Delta H_b / kT); \quad (9)$$

$\Delta H_b$  entspricht der Energie, die ein solches Cs-Ion haben muß, um die Potentialschwelle zwischen seinem Platz und einem Diffusionsplatz zu überwinden. Als Diffusionsplätze (Plätze der loser gebundenen Cs-Ionen) wurden alle Kationenpositionen im großen Hohlraum angenommen, die nicht Sauerstoff-6-Ringe sind.

Für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gilt entsprechend

$$D = D_0 \exp(-\Delta H / kT); \quad (10)$$

$\Delta H$  entspricht der Höhe des Potentialsattels zwischen zwei Diffusionsplätzen.

Wenn die Diffusion in gleichartigen Schritten von einem Diffusionsplatz zum nächsten besteht und der Platzwechsel gemäß (9) aus dem Übergang zu einem Diffusionsplatz, sollte die Sattelhöhe zwischen zwei Diffusionsplätzen kleiner sein als die Höhe der Potentialschwelle  $\Delta H_b$ . Im Gegensatz dazu ergab die Auswertung des Cs-Isotopenaustausches, daß  $\Delta H$

(0,39 eV/Atom) deutlich größer ist als  $\Delta H_b$  (0,29 eV/Atom).

Dies legt die Annahme nahe, daß der Potential-sattel zwischen zwei Diffusionsplätzen im großen Hohlraum relativ flach ist und daß der Aktivierungs-schritt der Diffusion im Passieren des Sauerstoff-8-Ringes besteht. Bei dem Platzwechsel innerhalb des großen Hohlraumes könnte es sich praktisch um eine Oberflächendiffusion der nur lose gebundenen Cs-Ionen mit sehr geringer Aktivierungsenergie handeln. Dagegen sollte das Passieren des Sauerstoff-8-Ringes eine größere Aktivierungsenergie erfordern wegen des im Vergleich zu dem Cs-Ion (Gitterradius 3,38 Å) kleinen Ringdurchmesser von  $\sim 4,2$  Å. Zusätzlich könnten am Sauerstoff-8-Ring adsorbierte Wassermoleküle den Durchtritt der Cs-Ionen behindern.

Trägt man den Quotienten  $(1-y)/y$  in das Arrhenius-Diagramm Abb. 6 ein, so ergibt sich mit guter Näherung eine Gerade. Zur Diskussion stellen wir die Bilanzgleichungen für die Besetzung der Diffusionsplätze (Index bzw. Anzahl  $d$ ) und Plätze höherer Bindungsenergie ( $f$ ) durch die Na- und Cs-Ionen auf ( $V$  = Vakanz):

$$\begin{aligned} \text{Na}_d + \text{Cs}_d + V_d &= d = 18?, \\ \text{Na}_f + \text{Cs}_f + V_f &= f = 8, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{Cs}_f + \text{Cs}_d &= c = 7,5, \\ \text{Na}_f + \text{Na}_d &= n = 4,5. \end{aligned} \quad (12)$$

Hierbei ist für  $d$  als Schätzwert 18 geschrieben. Dabei wurde angenommen, daß die Mulden zwischen 2 Sauerstoffatomen in den großen Sechsecken je ein Diffusionsplatz sind. Die Gesamtzahl der so definierten Plätze erhält man durch Abzählen am Modell. Wie gesagt, ist die genaue Struktur nicht bekannt.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist

$$x = \frac{1-y}{y} = \frac{\text{Cs}_d}{\text{Cs}_f} = \frac{V_d}{V_f} e^{-G_1/kT} \quad (13)$$

worin  $G_1$  die freie Enthalpie ist, die dem Übergang eines Cs-Ions von einem  $f$ -Platz auf einen unbesetzten  $d$ -Platz entspricht. Eine entsprechende Gleichung (mit  $y'$  und  $G_1'$ ) gilt für die Verteilung der Na-Ionen. Damit wird nach (11) und (12)

$$\begin{aligned} V_d &= d - n(1-y') - c(1-y), \\ V_f &= f - n y' - c y. \end{aligned} \quad (14)$$

Möglicherweise ist in (13) die Temperaturabhängigkeit von  $V_d/V_f$  nach (14) im Meßbereich gegenüber dem Exponentialfaktor zu vernachlässigen und somit das entnommene  $\Delta H_x$  die Enthalpie für den genannten Übergang. Diese Frage bedarf noch weiterer Untersuchung, besonders auch hinsichtlich der Bestimmung des Entropiefaktors.

Nach dieser Deutung ist der eben erwähnte Enthalpiewert eine Differenz zweier Talpositionen, während  $\Delta H_b$  eine Differenz Sattel- minus Talposition ist. Ob die Übereinstimmung der Zahlenwerte Zufall ist, auf einer gleichartigen Änderung der Konfiguration der Wassermoleküle beruht oder andere Gründe hat, bedarf ebenfalls weiterer Untersuchung.

Zum Schluß sollen noch die in der V. Mitteilung<sup>1</sup> und die hier angegebenen Ergebnisse verglichen werden. Bei der Beschreibung durch Überlagerung zweier Diffusionsprozesse ergaben sich zwei wenig unterschiedliche Aktivierungsenergien für die schnell (6,2 kcal/Mol) und für die langsam (6,5 kcal/Mol) ausgetauschten Kationen. Die hier bestimmte Aktivierungsenergie (9,0 kcal/Mol) ist bedeutend größer. Dem entspricht, daß der Unterschied zwischen den hier und den in der V. Mitteilung<sup>1</sup> angegebenen  $y$ -Werten mit fallender Temperatur zunimmt. Der schnelle und der hier bestimmte Diffusionskoeffizient ergeben sich nämlich aus dem Anfang der Meßkurve gemäß (7), (8), so daß beide  $D(1-y)^2$  auch hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit etwa übereinstimmen müssen.

Für große Umsätze erhält man im  $\lg(1-U(t))$ -Diagramm in beiden Fällen annähernd eine Gerade, deren Steigung dem langsamen Diffusionskoeffizienten bzw. dem Koeffizienten  $b$  proportional ist. Diese beiden Größen stimmen folglich hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit etwa überein, die Aktivierungsenergien sind etwa gleich. Die Übereinstimmung der gerechneten Kurve mit den Meßwerten im mittleren Teil der Kurve ist aber bei der hier durchgeführten Rechnung eindeutig besser (Abb. 3–5).

Die Verfasser danken Herrn Prof. K. E. ZIMEN für sein Interesse an der Arbeit und Herrn Priv.-Doz. Dr. H. W. LEVI für Diskussionen. Dem Sektor Mathematik des HMI sind die Verfasser für die Ausführung der Rechnungen zu Dank verpflichtet.