conductivity of the Tl salt is greater than that of the Rb one, whereas for the activation energy the contrary is observed. The tendency of $TlNO_3$ to decompose prevents the experimental determination of the mobility in $(Tl-Rb)NO_3$ in an extended temperature range. Nevertheless, the activation energies for the mobilities may be evaluated by supposing that the equivalent conductivity isotherms are linear also at $T > 325\,^{\circ}C$ (this may be verified at $T = 350\,^{\circ}C$ by means of the previously reported results[1]). By applying in fact the previous procedure[1] [see Eq. (2)] one deduces that the linearity and the coincidence of the cationic mobility isotherms is maintained (see Figs. 2, 3). Consequently the activation energy for the cationic mobilities should result to be nearly equal at each composition and to vary linearly with composition between

$$\Delta E(TlNO_3) \cong (3{,}2 \pm 0{,}1)\ \text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}\ [9]$$

and $$\Delta E(RbNO_3) \cong (4{,}1 \pm 0{,}1)\ \text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}\ [1, 9].$$

The activation energy for the equivalent conductivity in mixture should then coincide with the value common to the two cations, and therefore it should vary linearly with the composition. This point has been effectively verified in a previous work[9]. If one admits that the anion polarization is related to the difference between the cationic radii (or to the difference between the molar volumes of the components)[1] it is obvious that the variation with composition of the activation energy for the conductivity as well as the mobilities in the $(Tl-Rb)NO_3$ system cannot be caused by the anion polarization[16].

[16] Recently the effect of the NO_3^- polarization on the electrical and diffusional mobilities, in alkali nitrate systems, has also been stressed by Jan C. TH. KWAK and J. A. A. KETELAAR (J. Phys. Chem. **73**, 94 [1969]).

X. Die Kinetik der Selbstdiffusion von Ba- und Sr-Ionen in synthetischem Zeolith

Isotopenaustausch-Untersuchungen an Silicat-Ionenaustauschern

E. HOINKIS und H. W. LEVI

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1784—1790 [1969]; eingegangen am 7. August 1969)

The isotopic exchange in Ba- and Sr-Zeolite X has been investigated over the entire range of the process. A special solution of the diffusion equation for the relevant case has been applied to evaluate self-diffusion measurements.

The diffusion process was found to be non-uniform. It has been shown that 80% of the exchangeable Ba-ions and 65% of the Sr-ions diffuse with a high diffusion coefficient and the remainder with a low one. They differ by four to five orders of magnitude at room temperature. In the temperature range 120° to 0 °C the activation enthalpy for the slow process is about twice as high as for the fast process.

This behaviour is explaned in terms of cation location in the zeolite X lattice. The cations are accommodated in two types of channel systems which are assumed to be separated from each other at least with respect to alkaline earth ions. The cation position within the channel systems are discussed.

Die in der III. Mitteilung[1] beschriebene Messung des Sr-Isotopenaustausches in Zeolith X bei 20 °C hatte ergeben, daß der Gesamtaustauschprozeß aus zwei Teilprozessen mit extrem unterschiedlichen Austauschgeschwindigkeiten besteht. Dabei ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei beiden Teilprozessen die Volumendiffusion. Etwa 70% der insgesamt vorhandenen Ionen werden schnell ausgetauscht. Ausgangspunkt der Untersuchungen war die Tatsache, daß im Zeolith X die Kationen auf drei strukturell ungleichwertigen Typen von Gitterplätzen untergebracht sein können, wobei der Besetzungsgrad der Positionen von der Art der Kationen abhängt. Wegen experimenteller Schwierigkeiten infolge der hohen Austauschgeschwindigkeit sind Selbstdiffusionsmessungen an diesen Zeolithen bis-

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

[1] E. HOINKIS u. H. W. LEVI, Naturwiss. **53**, 500 [1966].

her kaum und insbesondere nicht im gesamten interessierenden Temperaturbereich gemacht worden. DYER und FAWCETT [2] untersuchten zwar den Isotopenaustausch der Erdalkaliionen zwischen 0 und -30 °C, werteten aber nur die ersten 30% des Gesamtumsatzes aus. Deshalb fanden sie keinen Hinweis auf einen uneinheitlichen Verlauf des Austauschprozesses.

In dieser Arbeit sollte nun das uneinheitliche Diffusionsverhalten der Erdalkaliionen im Zeolith X genauer analysiert und Aktivierungsenthalpien für beide Teilprozesse bestimmt werden. Dazu wurde der Ba-Isotopenaustausch im Temperaturbereich zwischen $+120$ und -20 °C untersucht. Soweit es experimentell möglich war, wurden beide Teilprozesse im gesamten Umsatzbereich gemessen und ausgewertet. Außerdem wurde zur Ergänzung der Sr-Isotopenaustausch bei vier Temperaturen zwischen 0 und 60 °C untersucht.

BRECK [3] sowie BROUSSARD und SHOEMAKER [4] bestimmten die Struktur des synthetischen Zeoliths X. Die kubische Elementarzelle hat eine Kantenlänge von 24,95 Å. Struktureinheit sind wie beim Zeolith A die Kubooktaeder des Sodaliths. Jedes Kubooktaeder besteht aus acht $(Si, Al)_6O_6$-Ringen mit einem freien Durchmesser von $2{,}5 \pm 0{,}2$ Å bei 20 °C. Die Kubooktaeder sind ebenso wie die C-Atome im Diamantgitter angeordnet. Die Verbindung zwischen zwei Kubooktaedern erfolgt durch sechs Sauerstoffatome, die zusammen mit je einem Sechsring der beiden Kubooktaeder ein pseudohexagonales Prisma (im folgenden kurz Prisma genannt) bilden. Vier der acht Sechsringe eines Kubooktaeders sind also zugleich Bestandteil von Prismen. Eine Elementarzelle enthält sechzehn Prismen und acht Kubooktaeder. Durch die tetraedrische Anordnung der Kubooktaeder entstehen im Gitter große Hohlräume von etwa 14 Å Durchmesser. Je zehn Kubooktaeder umschließen einen solchen Hohlraum, der durch vier Zwölfringe mit vier benachbarten Hohlräumen verbunden ist. Die Zwölfringe sind elliptisch verzerrt und haben einen mittleren Durchmesser von etwa 8 Å.

Eine Elementarzelle enthält 86 Na-Ionen, die gegen andere Ionen austauschbar sind. Im hydratisierten $Na-X$ werden alle in einer Elementarzelle enthaltenen 16 Prismen und alle 32 Sechsringe, die die Kubooktaeder mit den großen Hohlräumen verbinden, durch Na-Ionen besetzt. Die restlichen Na-Ionen befinden sich röntgenographisch nicht lokalisierbar innerhalb des großen Hohlraums.

1. Voruntersuchungen

Der Austauscher wird in der Na-Form unter der Bezeichnung Linde-Molekular-Sieb X 13 geliefert. Nach der chemischen Analyse hat eine Elementarzelle der hier als Ausgangssubstanz zur Herstellung der Ba- und Sr-Form verwendeten wasserhaltigen Na-Form des Zeolith X die Zusammensetzung

$$Na_{86}[AlO_2]_{86}[SiO_2]_{106} \cdot 264\, H_2O\,.$$

$Na-X \cdot aq$ wurde bei 95 °C durch Behandeln mit einer 1-n. $BaCl_2$- bzw. $SrCl_2$-Lösung, die mit Ba-133 bzw. Sr-85 markiert war, bis zum Austausch praktisch aller Natrium- gegen Erdalkali-Ionen beladen. (Eine Analyse ergab, daß in der Ba-Form noch 3,3 Na-Ionen pro Elementarzelle vorhanden waren.) Die Elementarzellen von $Ba-X \cdot aq$ und $Sr-X \cdot aq$ enthalten im Gleichgewicht mit Wasserdampf bei 20 °C 286 bzw. 250 Wassermoleküle.

Wie die mikroskopische Betrachtung der Zeolith X-Kristalle zeigte, ist der größte Teil der Körner würfelförmig. Es kommen jedoch auch kugelförmige Kristalle vor. Da die Kristalle keine einheitliche Größe haben, wurde die relative Häufigkeit in Abhängigkeit von der Kristallgröße bestimmt. Im Wahrscheinlichkeitsnetz ergab die Auftragung der Summenhäufigkeit gegen die obere Klassengrenze mit guter Annäherung eine Gerade. Die Korngrößenverteilung kann also als Normalverteilung behandelt werden. Der Mittelwert der Korngröße ergab sich zu $a_m = 2{,}3\ \mu$, die Standardabweichung ist $\sigma_0 = 1{,}6$, d. h. $s = a_m/\sqrt{2}\,\sigma_0 \approx 1$.

2. Messung des Isotopenaustausches

Zur Messung des Isotopenaustausches dienten die in der IV. und VI. Mitteilung [5, 6] beschriebenen Methoden. Für die Versuche mit kurzen Austausch-

[2] A. DYER u. J. M. FAWCETT, J. Anorg. Nucl. Chem. **28**, 615 [1966].
[3] D. W. BRECK, J. Chem. Educ. **41**, 678 [1964].
[4] L. BROUSSARD u. D. P. SHOEMAKER, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1041 [1960].
[5] E. HOINKIS, H. W. LEVI, W. LUTZE, W. MIEKELEY u. T. TAMBERG, Z. Naturforsch. **22 a**, 220 [1967].
[6] E. HOINKIS u. H.W. LEVI, Z. Naturforsch. **23 a**, 813 [1968].

zeiten unterhalb 100 °C wurde die Druckfiltrationsmethode, bei höheren Temperaturen die Temperatursprungmethode benutzt. Zur Messung langsamer Austauschprozesse wurden verschlossene Zentrifugengläser verwendet, die zur ständigen Durchmischung der Suspension bei den Versuchen oberhalb von 0 °C in thermostatiertem Alkohol gedreht wurden. Als Austauschlösung wurde bei den Versuchen über −12 °C eine wäßrige 1-n. $BaCl_2$- bzw. $SrCl_2$-Lösung, bei −12 und −20 °C eine 0,75-n. Lösung der Chloride in 30-proz. Methylalkohol verwendet. Die am Anfang des Versuchs inaktive Lösung enthielt jeweils mindestens die 100-fache Ionenmenge wie der Festkörper. Gemessen wurde die Aktivität des Festkörpers bei Versuchsbeginn und nach dem Abtrennen von der Lösung.

3. Auswertung des Isotopenaustausches

Für den Cs-Isotopenaustausch in Zeolith A war die Auswertung des gemessenen nichtidealen Diffusionsprozesses auf der Basis zweier verschiedener Modelle versucht worden. Einerseits waren zwei unabhängig voneinander ablaufende, sich überlagernde Diffusionsprozesse [7] und andererseits war ein einziger Diffusionsprozeß aber mit verzögerter Freisetzung eines Teils der Ionen zugrunde gelegt worden [8]. Es hatte sich gezeigt, daß das zweite Modell sowohl bessere Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Diffusionsverlauf ergab als auch physikalisch konsistenter war.

Im hier vorliegenden Fall ergab der Versuch, die Messungen nach dem zweiten Modell auszuwerten, in großen Umsatzbereichen keine Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Umsatzkurven. Daher wurden die Messungen durch Zerlegung des Gesamtprozesses in zwei Einzelprozesse ausgewertet, zumal eine Überlagerung zweier unabhängiger Diffusionsprozesse auch durch den ausgeprägten Knick in den Austauschkurven nahegelegt wurde.

3.1. Berechnung von Diffusionskoeffizienten

Grundlage der Auswertung ist die bereits in der IV. Mitteilung [5] angegebene Lösung der Diffusionsgleichung für eine Menge von würfelförmigen Körnern mit normalverteilten Kantenlängen. Bei einheitlichen Diffusionsprozessen erhält man eine Gerade, wenn man $\tau^2(U)$ – einen Parameter, der proportional zu $D\,t/a_m^2$ ist – über der Zeit aufträgt. Abbildung 1 zeigt als typisches Bespiel für die hier untersuchten Austauschprozesse $\tau^2(U)$ als Funktion der Zeit für den Ba-Isotopenaustausch bei 40 °C. Man sieht, daß auf einen sehr schnellen Teilprozeß ein bedeutend langsamerer folgt. Die Austauschhalbzeit des schnellen Teilprozesses ist 40 sec, die des langsamen 180 Stunden. In Abb. 1 und in allen folgenden Abbildungen sind die Mittelwerte von durchschnittlich 5 Einzelmessungen eingezeichnet.

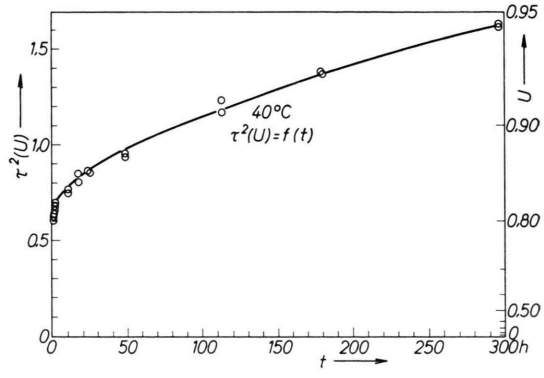

Abb. 1. Ba-Isotopenaustausch in Zeolith X, bei 40 °C. Gesamtprozeß: $\tau^2(U) = f(t)$.

Der Umsatzbruchteil U des Gesamtprozesses setzt sich aus den Umsatzbruchteilen U_s für den schnellen und U_l für den langsamen Teilprozeß zusammen:

$$1 - U = (1 - y)\,(1 - U_s) + y\,(1 - U_l). \qquad (1)$$

Wegen des großen Geschwindigkeitsunterschiedes konnte der Anteil y des langsamen Teilprozesses am Gesamtprozeß direkt aus der Lage des Knicks im $(1 - U) = f(t)$-Diagramm entnommen werden. Es ergab sich, daß y sowohl beim Ba- als auch beim Sr-Isotopenaustausch praktisch temperaturunabhängig ist. Etwa 20% der Ba- und 35% der Sr-Ionen werden langsam ausgetauscht. Die y-Werte sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für den langsamen Teilprozeß D_l wurde zunächst U_l berechnet. Unter der Voraussetzung, daß der schnelle Teilprozeß vollständig abgelaufen ist ($U_s \approx 1$), gilt:

$$U_l = 1 - (1 - U)/y\,. \qquad (2)$$

D_l ergibt sich aus dem Anstieg von $\tau^2(U_l) = f(t)$.

Für die Berechnung von U_s gilt:

$$U_s = (U - y \cdot U_l)/(1 - y)\,.$$

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

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

Bei Temperaturen bis zu 40 °C ist der Geschwindigkeitsunterschied zwischen beiden Teilprozessen so groß, daß der langsame Teilprozeß praktisch keinen Beitrag liefert, bevor der schnelle Teilprozeß zu Ende gelaufen ist. Man kann daher in diesem Temperaturbereich $U_l \approx 0$ setzen:

$$U_s = U/(1-y). \qquad (3)$$

D_s ergibt sich aus dem Anstieg von $\tau^2(U_s) = f(t)$.

Wie Abb. 2 zeigt, erhält man bei der Auftragung von $\tau^2(U_l)$ gegen die Zeit Geraden. Nach den Abb. 3 und 4 ergibt die Auftragung von $\tau^2(U_s)$ gegen die Zeit ebenfalls bis zu hohen Umsatzwerten Geraden. Bei 120 °C ist die Geschwindigkeit des schnellen Teilprozesses schon so groß, daß bereits nach 20 sec ein Umsatz von $U_s > 95\%$ erreicht wird. Zur Eintragung in Abb. 4 stehen deshalb keine Meßwerte für $U_s < 95\%$ zur Verfügung. D_s wurde aus Umsatzwerten nach Austauschzeiten von 20 und 30 sec abgeschätzt.

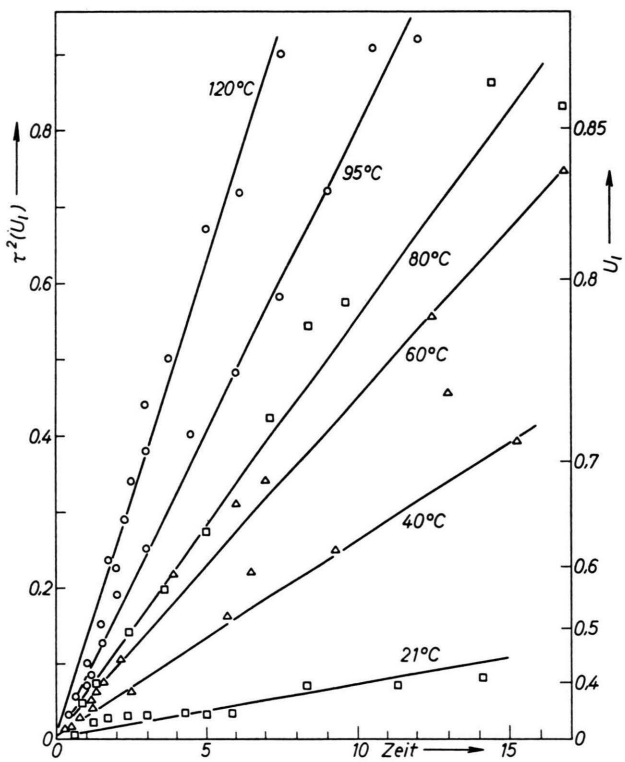

Abb. 2. Ba-Isotopenaustausch in Zeolith X, langsamer Teilprozeß: $\tau^2(U_l) = f(t)$.

Zeitskala:	°C	21	40	60	80	95	120
	min/Skt	2400	1200	240	50	20	4

Bei der Auswertung des Sr-Isotopenaustausches ergaben sich $\tau^2(U_s)$- bzw. $\tau^2(U_l)$-Diagramme, die sich prinzipiell nicht von denen für den Ba-Isotopenaustausch unterscheiden.

T[°C]	−20	−12	−4	0	+21	40	60	80	95	120
D_s[cm²/sec]	$1{,}2 \cdot 10^{-13}$	$3{,}9 \cdot 10^{-13}$	$1{,}5 \cdot 10^{-12}$	$2{,}5 \cdot 10^{-12}$	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$	$3{,}5 \cdot 10^{-11}$	$7{,}6 \cdot 10^{-11}$	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$	$7{,}5 \cdot 10^{-10}$
D_l[cm²/sec]		nicht meßbar			$5 \cdot 10^{-16}$	$3{,}7 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-14}$	$1{,}8 \cdot 10^{-13}$	$6{,}6 \cdot 10^{-13}$	$4{,}9 \cdot 10^{-12}$
y	0,21	0,21	0,21	0,21	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19

Tab. 1. Ergebnisse des Ba-Isotopenaustausches in Zeolith X.

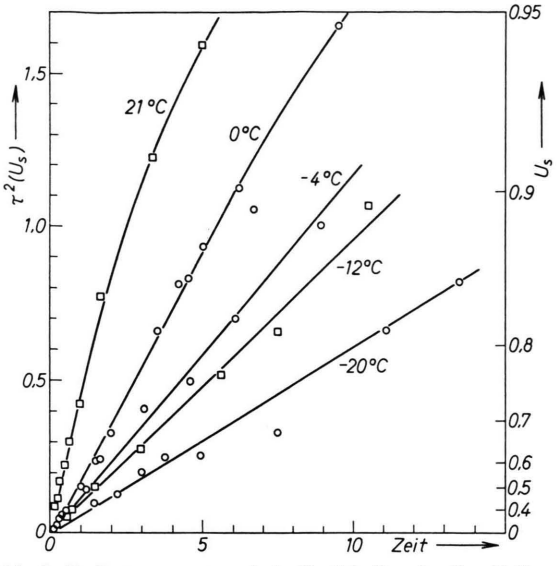

Abb. 3. Ba-Isotopenaustausch in Zeolith X, schneller Teilprozeß bei Temperaturen zwischen −20 und +21 °C: $\tau^2(U_S) = f(t)$.

Zeitskala:	°C	−20	−12	−4	0	21
	min/Skt	80	40	13,3	10	6

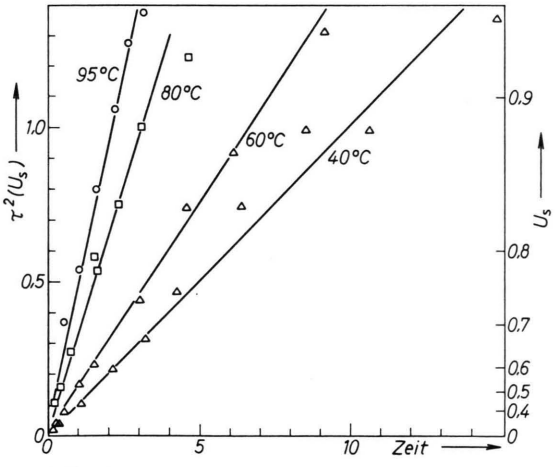

Abb. 4. Ba-Isotopenaustausch in Zeolith X, schneller Teilprozeß bei Temperaturen zwischen 40 und 95 °C.

Zeitskala:	°C	40	60	80	95
	sec/Skt	28,6	20	20	20

In den Tab. 1 und 2 sind die berechneten Diffusionskoeffizienten und der langsam ausgetauschte Anteil y zusammengestellt.

T[°C]	0	21	40	60
$D_s\left[\frac{cm^2}{sec}\right]$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	$2{,}1 \cdot 10^{-10}$	$7{,}1 \cdot 10^{-10}$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$
$D_l\left[\frac{cm^2}{sec}\right]$	$2{,}3 \cdot 10^{-15}$	$1{,}9 \cdot 10^{-15}$	$1{,}3 \cdot 10^{-14}$	$1{,}5 \cdot 10^{-13}$
y	0,37	0,35	0,35	0,35

Tab. 2. Ergebnisse des Sr-Isotopenaustausches in Zeolith X.

3.2. *Berechnung von Aktivierungsenthalpien*

Abbildung 5 zeigt das Arrhenius-Diagramm. In den Tab. 3 und 4 sind die D_0-Werte und die Aktivierungsenthalpien zusammengestellt.

Teilprozeß	ΔH_{Akt} kcal/Mol	ΔH_{Akt} eV/Atom	D_0 cm²/sec
schnell			
$-21° < T < 120$ °C	9,7	0,42	$2 \cdot 10^{-4}$
$-20° < T < 0$ °C	19,9	0,86	10^4
langsam	21,1	0,92	4

Tab. 3. Aktivierungsenthalpien für den Ba-Isotopenaustausch in Zeolith X.

Teilprozeß	ΔH_{Akt} kcal/Mol	ΔH_{Akt} eV/Atom	D_0 cm²/sec
schnell ($0° < T < 60$°C)	8,8	0,38	10^{-3}
langsam	19,1	0,83	$3 \cdot 10^{-1}$

Tab. 4. Aktivierungsenthalpien für den Sr-Isotopenaustausch in Zeolith X.

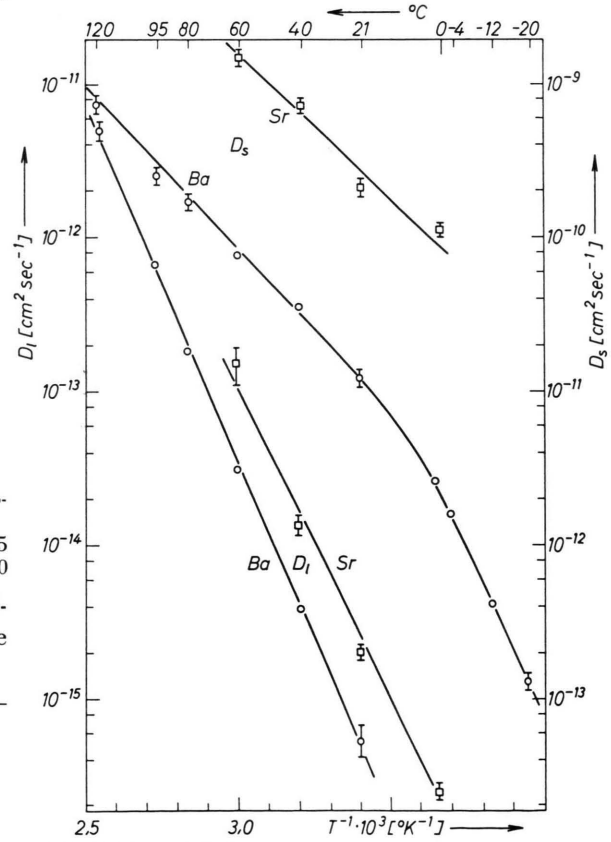

Abb. 5. Ba- und Sr-Isotopenaustausch in Zeolith X. Temperaturabhängigkeit der Diffusions-Koeffizienten für den schnellen und langsamen Teilprozeß.

3.3. Berechnung von Austauschkurven

Abschließend sollte überprüft werden, mit welcher Genauigkeit der gesamte Austauschprozeß durch die Parameter D_s, D_l und y beschrieben wird. Dazu wurden die Werte für D_s, D_l und y sowie die Umsatzfunktion mit $s=1$ in Gl. (1) eingesetzt und $(1-U)$ für den Gesamtprozeß maschinell berechnet. In die Abb. 6 a – c sind für einige Temperaturen die Mittelwerte der Meßpunkte und die berechneten Kurven eingezeichnet.

4. Diskussion

Bei Temperaturen über 0 °C laufen beim Ba- und Sr-Isotopenaustausch in Zeolith X Diffusionsprozesse ab, die sich nicht durch die Umsatzfunktion für ideale Volumendiffusion beschreiben lassen. Es war jedoch möglich, den Gesamtprozeß in zwei unabhängige Teilprozesse zu zerlegen, die sich als ideale Diffusionsprozesse erwiesen und deren Anteile am Gesamtaustauschprozeß konstant sind. Die Aktivierungsenthalpie für die langsam diffundierenden Kationen ist etwa doppelt so groß wie die für die schnell diffundierenden. Die D_0-Werte unterscheiden sich um 4 Größenordnungen. Bei Temperaturen unter 0 °C ist der bei höheren Temperaturen langsam ausgetauschte Anteil praktisch fixiert. Die Aktivierungsenthalpie für die schnell ausgetauschten Ionen ist unter 0 °C etwa doppelt so hoch wie über 0 °C.

Es ist anzunehmen, daß der zusammengesetzte Diffusionsprozeß in ursächlichem Zusammenhang mit der am Na – X gefundenen uneinheitlichen Unterbringung der austauschfähigen Kationen steht. Röntgen-Untersuchungen zur Bestimmung der Gitterpositionen von Erdalkaliionen in Zeolith X sind bisher nicht publiziert. Es soll daher versucht werden, auf Grund der Strukturbestimmungen an NaX und aus den Ergebnissen der Selbstdiffusionsmessungen Rückschlüsse auf die Verteilung der Ba- und Sr-Ionen über die möglichen Gitterpositionen zu ziehen.

Nach den in der Einleitung referierten Ergebnissen der Strukturbestimmungen gibt es in Zeolith X zwei Kanalsysteme, in denen pro Elementarzelle insgesamt 43 Ba- oder Sr-Ionen untergebracht sind. Kanalsystem 1 besteht aus den durch Zwölfringe von ~8 Å Durchmesser verbundenen großen Hohlräumen, Kanalsystem 2 aus den durch hexagonale Prismen verbundenen Kubooktaedern.

Nimmt man an, daß der Austausch der schnell und langsam diffundierenden Kationen durch je ein Kanalsystem erfolgt und daß sich die schnell ausgetauschten Kationen im Kanalsystem 1 und die langsam ausgetauschten im Kanalsystem 2 befinden, müßten nach den Isotopenaustauschuntersuchungen ca. 20% der Ba-Ionen im Kanalsystem 2 und 80% im Kanalsystem 1 untergebracht sein. Es wäre also eine Kationenverteilung anzunehmen, bei der sich acht Ba-Ionen im Kanalsystem 2 und 35 Ba-Ionen im Kanalsystem 1 befinden.

Nach den Arbeiten von FREEMAN und STAMIRES [9] und von KASAI [10] kann angenommen werden, daß die schnell diffundierenden Ba-Ionen im Kanal-

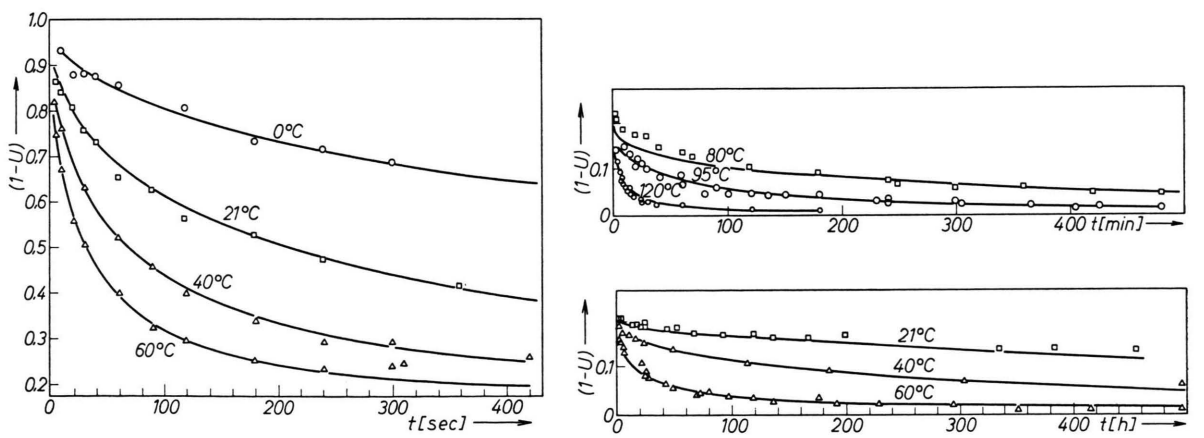

Abb. 6. Ba-Isotopenaustausch in Zeolith X. Vergleich des berechneten Ablaufs des Gesamtprozesses (Kurven) mit dem gemessenen (Punkte); a: bis $t=500$ sec; b: bis $t=500$ min; c: bis $t=500$ h.

[9] D. C. FREEMAN u. D. N. STAMIRES, J. Chem. Phys. **35**, 799 [1961].

[10] P. H. KASAI, J. Chem. Phys. **43**, 3322 [1965].

system 1 die 32-zählige Punktlage besetzen, die zentrisch auf den hexagonalen Außenflächen der Kubooktaeder im großen Hohlraum lokalisiert ist. Die restlichen Ba-Ionen im Kanalsystem 1 dürften statistisch im Innern des großen Hohlraums verteilt sein. Die Ba-Ionen im Kanalsystem 2 können entweder im Innern der acht Kubooktaeder oder in jedem zweiten der 16 Prismen untergebracht sein. Da die vier dem großen Hohlraum zugewandten Außenflächen jedes Kubooktaeders bereits durch je ein Ba-Ion des Kanalsystems 1 besetzt sind, ist die Unterbringung eines weiteren Ba-Ions in den Zentren der Kubooktaeder weniger wahrscheinlich als die Besetzung jedes zweiten Prismas.

Beim Sr ist der langsam ausgetauschte Anteil größer als beim Ba. Dem experimentell bestimmten Wert von 35% entspricht die Unterbringung von 15 Sr-Ionen in den 16 Prismen und von 28 Sr-Ionen auf den 32 Sechsringen im großen Hohlraum. Die Platzverhältnisse in den Prismen erlauben nur die Unterbringung von nichthydratisierten Ionen. Tatsächlich findet man im $Sr-X\cdot aq$ 36 H_2O weniger als im $Ba-X\cdot aq$, entsprechend 4,5 H_2O pro Erdalkaliion. STAMIRES [11] hatte im $Sr-A\cdot aq$ 4 H_2O pro Sr-Ion gefunden.

Einen weiteren Hinweis zu Gunsten der angenommenen Kationenpositionen erhält man durch Abschätzung des Vorzeichens der Aktivierungsentropien [12]. Für den schnellen Teilprozeß ergeben sich negative, für den langsamen positive Entropieänderungen. Eine positive Aktivierungsentropie kann ihre Ursache darin haben, daß die Kationen die Schwingungen der sie umgebenden Sauerstoffatome im Gleichgewichtszustand stärker behindern als im aktivierten Zustand. Das wäre tatsächlich der Fall, wenn die Kationen im Kanalsystem 2 ihre Gleichgewichtspositionen in den engen Prismen hätten und sich im aktivierten Zustand im Innern der Kubooktaeder befänden. Die Kationen im Kanalsystem 1 dagegen sollten im Gleichgewicht relativ frei im großen Hohlraum untergebracht sein und im aktivierten Zustand in den 12-Ringen sitzen, die die Verbindung zwischen den großen Hohlräumen bildet. Ein solcher Übergang entspräche nach dem oben Gesagten einer negativen Aktivierungsentropie, wie sie die Abschätzung auch tatsächlich ergibt.

Wenn die Kationen in den beiden Kanalsystemen unabhängig voneinander diffundieren, muß ein Austausch zwischen den Kanalsystemen ausgeschlossen sein oder darf zumindest nur sehr selten vorkommen. Der Übergang zwischen den beiden Kanalsystemen ist nur durch die 6-Ring-Verbindung zwischen Kubooktaeder und großem Hohlraum möglich. Diese Ringe sind durch die Kationen des Kanalsystems 1 blockiert, die dort ihre Gleichgewichtsposition haben. Wenn also ein Kation des Kanalsystems 2 durch Aktivierung in das Kubooktaeder gelangt ist, wird es den Weg durch den offenen 6-Ring zum nächsten Prisma bevorzugen und im Kanalsystem 2 bleiben.

Die für die beiden Diffusionsprozesse ermittelten Aktivierungsenergien unterscheiden sich erheblich. Bei der vorgeschlagenen Unterbringung der Kationen erklärt sich dieser Unterschied dadurch, daß die Coulomb-Kräfte zwischen Kationen und den negativen Gitterladungen für die nicht hydratisierten Ionen im Kanalsystem 2 größer sind als für die hydratisierten Ionen im Kanalsystem 1. Hinzu kommt der engere Diffusionsweg im Kanalsystem 2 gegenüber dem Kanalsystem 1.

Überraschend ist die sprunghafte Änderung der Aktivierungsenthalpie der schnell diffundierenden Ba-Ionen beim Übergang zu Temperaturen unter 0 °C. Der gemessene Wert in diesem Temperaturbereich stimmt mit dem von DYER und FAWCETT [2] im gleichen Temperaturbereich gefundenen überein. Möglicherweise bilden die H_2O-Moleküle im großen Hohlraum eisartige Strukturen aus, die die Diffusion stärker behindern. Eine ähnliche Überlegung wurde bereits von SCHLÖGL und SCHURIG [13] im Zusammenhang mit Untersuchungen an organischen Austauschern angestellt.

Man kann das Resultat der Diskussion dahingehend zusammenfassen, daß es beim Zeolith X nicht nur möglich ist, den gemessenen Diffusionsprozeß durch eine formale Behandlung in zwei unabhängig voneinander ablaufende Einzelprozesse zu zerlegen, sondern daß auch ein strukturelles Modell vorgeschlagen werden kann, in dem ein solcher zusammengesetzter Diffusionsprozeß realisierbar ist.

Wir danken Herrn Prof. K. E. ZIMEN für sein Interesse an der Arbeit und dem Sektor Mathematik des Hahn-Meitner-Instituts für die Berechnung von Austauschkurven. — Bei den Versuchen haben Frl. SCHRADER und die Herren P. SCHUBERT und E. STRITZKE mitgearbeitet.

[12] E. HOINKIS u. H. W. LEVI, Z. Naturforsch. **24 a**, 1672 [1969].
[11] D. N. STAMIRES, J. Chem. Phys. **36**, 3147 [1962].
[13] R. SCHLÖGL u. H. SCHURIG, Z. Elektrochem. **65**, 863 [1961].