

270. Radiochemische Untersuchungen an Festkörperverbindungen I.

Isotopenaustauschversuche im System Festkörper – Lösung

von W. Buser.

(13. X. 54.)

1. Einleitung und Problemstellung.

Über Austauschvorgänge zwischen Lösungen und organischen sowie anorganischen Ionenaustauschern sind zahlreiche Arbeiten ausgeführt worden. Wenn man jedoch von den typischen Ionenaustauschermineralien absieht, sind solche Vorgänge an anorganischen Festkörperverbindungen noch wenig erforscht. Die Ionenwanderung und die Diffusion in Festkörpern ist sehr viel bei höheren Temperaturen untersucht worden¹⁾²⁾³⁾. Sie hat eine grosse Bedeutung in der Silikatchemie, in der Keramik und in der Metallurgie. Besonders augenfällig ist ihre Bedeutung in der Chemie und Technik der Pulverreaktionen. In den meisten kristallisierten Stoffen sind Diffusionsvorgänge bei Temperaturen, die in einiger Entfernung vom Smp. liegen, viel zu langsam, als dass sie für praktische Zwecke Interesse hätten. Es gibt aber neben den üblichen Ionenaustauschermineralien eine Reihe von Festkörperverbindungen, die auch bei gewöhnlicher Temperatur ein ganz ausgeprägtes Reaktionsvermögen aufweisen und die bis jetzt in dieser Hinsicht noch kaum genauer untersucht sind.

Der Begriff Ionenwanderung in festen Stoffen ist verknüpft mit dem Begriff der Fehlordnung im Gitterbau. *Hedvall*³⁾ unterscheidet reversible Fehlordnungserscheinungen, wozu die Fehlordnungen nach *Frenkel*, sowie *Wagner* und *Schottky* zu zählen sind. Unter die irreversiblen Fehlordnungserscheinungen rechnet er solche, die nicht durch die energetischen Grössen des reinen Gitters gegeben sind, sondern durch äussere Einwirkung oder besondere Herstellung zustande kommen. Die aktiven Zustände disperser Stoffsysteme geben hierfür Beispiele. Eine besondere Art von Fehlordnung liegt vor bei Substanzen, die schon bei Zimmertemperatur eine durch ihre spezielle Struktur bedingte Ionenbeweglichkeit zeigen. Obschon diese Art von Stoffen, vom Standpunkte des Kristallographen aus betrachtet, sich ohne weiteres in eine Klassifikation der festen Körper

1) *R. M. Barrer*, Diffusion in and through Solids, Cambridge University Press 1951.

2) *W. Jost*, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press Inc., New York 1952.

3) *J. A. Hedvall*, Einführung in die Festkörperchemie, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1952.

einbauen lässt¹⁾, scheint es vom Standpunkte des Chemikers aus zweckmässig, sie, soweit es sich um kristallines Material handelt, für sich gesondert zu betrachten und abzugrenzen. Man kann somit den beiden Gruppen von Fehlorderungserscheinungen eine dritte an die Seite stellen: Die strukturbedingte Fehlordnung. Die Verschiedenartigkeit der unter diesen Begriff fallenden Verbindungen (vgl. Tab. 1) macht eine weitere Unterteilung wenigstens in zwei Untergruppen notwendig. In einer ersten Untergruppe können Verbindungen vom Typus des α -AgJ, der Zeolithe und Tonminerale zusammengefasst werden. In die zweite Untergruppe gehören z. B. die zahlreichen Hydroxysalze mit ungeordneten Gitterbezirken.

Stoffe mit strukturbedingter Fehlordnung 1. Art besitzen ein völlig geordnetes, aber locker gebautes, mit Lücken versehenes Teilgitter, das Hauptgitter, das zugleich Träger positiver oder negativer Ladungen ist. Die am Aufbau dieses Teilgitters beteiligten Ionen sitzen an festen Gitterplätzen. In den drei-, zwei- oder eindimensional zusammenhängenden Lücken, die hier mit „Zwischengitter“ bezeichnet sein sollen, befinden sich bewegliche Gegenionen sowie auch zusätzliche Bestandteile wie etwa H_2O , wenn Platz dafür vorhanden ist. Diese Ionen im Zwischengitter, wobei der Ausdruck Zwischengitter nicht im *Frenkel*'schen Sinne zu verstehen ist, bilden ebenfalls ein Teilgitter, das zum Aufbau des ganzen Kristalls aus Gründen der Elektroneutralität ebenso notwendig ist wie das Hauptgitter. Der wesentliche Unterschied gegenüber dem Hauptgitter besteht darin, dass die Ionen im Zwischengitter nicht starr an Gitterplätze gebunden sind. Sie sind beweglich und können wandern. Sie können in manchen Fällen auch gegen fremde Ionen gleichsinniger Ladung ersetzt werden.

Stoffe mit strukturbedingter Fehlordnung 2. Art besitzen ein elektroneutrales geordnetes Hauptgitter. Dementsprechend ist das ungeordnete Zwischengitter mit äquivalenten Mengen an Kationen und Anionen besetzt. Auch hier sind Kationen oder Anionen oder auch beide Ionenarten im Zwischengitter beweglich, ähnlich wie bei den Stoffen mit Fehlorderungserscheinungen 1. Art.

Die leichte Beweglichkeit der Zwischengitterionen in solchen Verbindungen mit Fehlorderungserscheinungen steht in Analogie zur Beweglichkeit der Ionen in der flüssigen Phase. Schon *Tubandt*²⁾ hatte festgestellt, dass das feste α -AgJ eine grössere Leitfähigkeit besitzt als seine Schmelze. *Strock*³⁾ spricht deshalb auch beim α -AgJ von einer Silberionen-Flüssigkeit. Die Zwischenstellung dieser Stoffe zwischen Kristall und Lösung, und die dadurch bedingte Reaktionsfähigkeit, macht sie besonders interessant.

¹⁾ *W. Nowacki*, Z. Kr. **100**, 77 (1939).

²⁾ *C. Tubandt & E. Lorenz*, Z. physikal. Ch. **87**, 513 (1914).

³⁾ *L. W. Strock*, Z. physikal. Ch. **B 25**, 441 (1934); **B 31**, 132 (1935).

Tabelle 1.
Beispiele für Stoffe mit strukturbedingten Fehlordnungerscheinungen.

	Zwischengitterlücken dreidimensional	Zwischengitterlücken zweidimensional	Zwischengitterlücken eindimensional	
1. Art	Zwischengitter kationisch Hauptgitter anionisch	α -AgJ ¹⁾ α -Ag ₂ HgJ ₄ ²⁾ und verwandte Verbindungen Ultramarin ³⁾ Zeolithische Mineralien ⁴⁾ und verwandte Verbindungen K[FeFe(CN) ₆] ₁₂ ⁵⁾ Co[CoCo(CN) ₆] ₁₂ ⁶⁾ Wolframbronzen ⁷⁾	Graphitsäure ⁸⁾ Oxysiloxen ⁹⁾ Tonmineralien ¹⁰⁾ Vermikulit ¹¹⁾ Batavit ¹²⁾ Uranghimmer ¹³⁾ Mg[Mg(CH ₂ N ₂) ₂ Fe(CN) ₆] ₂ ·24H ₂ O ¹⁴⁾	α -MnO ₂ ²³⁾ , ²⁴⁾ , ²⁵⁾
2. Art	Zwischengitter anionisch Hauptgitter kationisch	Nitrat der <i>Milron</i> 'schen ¹⁵⁾ Base Trichlorquecksilber- oxoniumchlorid ¹⁶⁾	Graphitperchlorat ¹⁷⁾	
2. Art	Zwischengitter und Hauptgitter elektronneutral		Hydroxyverbindungen mit Doppelschichtenstruktur ¹⁸⁾ , ¹⁹⁾ , ²⁰⁾ , ²¹⁾ , ²²⁾	

¹⁾ L. W. Strock, Z. physikal. Ch. **B 25**, 441 (1934); **B 31**, 132 (1935).

²⁾ J. A. A. Ketelaar, Z. physikal. Ch. **B 26**, 327 (1934); **B 30**, 53 (1935).

³⁾ F. M. Jaeger, Faraday **25**, 320 (1929); B. Raitt, Diss. Universität Aberdeen 1953.

⁴⁾ Vgl. z. B. R. M. Barrer & L. Hinds, Soc. **1953**, 1879.

⁵⁾ W. D. Treadwell & D. Chervel, Helv. **5**, 633 (1922); **6**, 550 (1923); J. U. Kubi, Diss. ETH. Zürich 1925.

⁶⁾ W. Buser & U. Imobersteg, Exper. **9**, 288 (1953).

⁷⁾ A. Magnéli, Acta Chem. Scand. **7**, 315 (1953).

⁸⁾ H. Thiele, Koll. Z. **80**, 1 (1937); W. Hofmann & E. König, Z. anorg. Ch. **234**, 311 (1937).

⁹⁾ H. Kautsky & G. Blinoff, Z. physikal. Ch. **139 A**, 497 (1928).

¹⁰⁾ Vgl. z. B. H. Dewel, Schweiz. Landw. Monatsh. **1950**, Heft 12.

¹¹⁾ J. Barstäd, Am. Mineral. **33**, 655 (1948); G. F. Walker, Nature (London) **163**, 727 (1949).

¹²⁾ A. Weiss & U. Hofmann, Z. Naturf. **6b**, 405 (1951).

¹³⁾ A. Weiss & U. Hofmann, Z. Naturf. **7b**, 362 (1952).

¹⁴⁾ A. Weiss, Al. Weiss & U. Hofmann, Z. anorg. Ch. **273**, 129 (1953).

¹⁵⁾ S. D. Arora, W. N. Lipscomb & M. C. Sneed, Am. Soc. **73**, 1015 (1951); W. N. Lipscomb, Acta cryst. **4**, 156 (1951); W. Rüdorff & K. Brodersen, Z. anorg. Ch. **274**, 323 (1953).

¹⁶⁾ A. Weiss, G. Nagorsen & Al. Weiss, Z. Naturf. **8b**, 162 (1953); Z. anorg. Ch. **274**, 151 (1953).

¹⁷⁾ W. Rüdorff, Z. physikal. Ch. **45 B**, 42 (1939).

¹⁸⁾ W. Feitknecht, Fortschr. Ch., Physik & physikal. Ch. **21**, 2 (1930).

¹⁹⁾ W. Feitknecht, Z. angew. Ch. **52**, 202 (1939).

²⁰⁾ W. Feitknecht, Bl. **1949**, D 15.

²¹⁾ W. Feitknecht, Fortschr. Ch. Forschung **2**, 670 (1953).

²²⁾ W. Buser, W. Feitknecht & U. Imobersteg, Helv. physica acta **25**, 619 (1952).

²³⁾ J. W. Gruner, Am. Mineral. **28**, 496 (1943).

²⁴⁾ A. Byström & A. M. Byström, Acta cryst. **3**, 146 (1950).

²⁵⁾ P. Graf, Diss., Universität Bern 1954.

Die Diffusion in Zwischengitterräumen der ersten Art wird von *Barrer*¹⁾, der in den letzten Jahren Austausch- und Diffusionsvorgänge in zeolithischen Mineralien untersuchte, mit zeolithischer Diffusion bezeichnet. Der Ausdruck lässt sich auch auf die Diffusion in Zwischengitterräumen 2. Art anwenden. Es ist verwunderlich, dass die zeolithische Diffusion in den eingangs erwähnten Monographien über Diffusionsvorgänge in Festkörpern kaum oder nur ganz am Rande gestreift wird. Abseits von den üblichen Ionenaustauschprozessen spielt die Ionenwanderung in derartigen Verbindungen auf den verschiedensten Gebieten eine Rolle. Die Reaktionsfähigkeit der festen Phase ist ausschlaggebend beim *Leclanché*-Element, wo Braunstein als Depolarisator benützt wird²⁾. Nur Braunstein ganz bestimmter Herstellungsart zeigt die gewünschten Eigenschaften, die nicht zuletzt mit dem Ionenwanderungsvermögen in Beziehung stehen. Auch beim Bleiakкумуляtor bzw. bei den Bleioxyden dürften solche Vorgänge wesentlich sein. In Hydroxyverbindungen mit Doppelschichtengittern³⁾ bestehen vielfältige Möglichkeiten des Austausches⁴⁾⁵⁾ und der Wanderung von Kationen und Anionen. Die Bedeutung der Hydroxysalze als Korrosionsprodukte⁶⁾ lässt vermuten, dass Ionenwanderungen in solchen Stoffen den Reaktionsablauf bei Korrosionserscheinungen beeinflussen können. Auch in der Zementchemie – Hydroxyverbindungen stellen einen wesentlichen Bestandteil des Zementes dar – können Reaktionen dieser Art im Spiele sein⁷⁾⁸⁾.

Der Zweck der vorliegenden Versuchsreihe besteht darin, das Reaktionsvermögen und die Reaktionsweise einer Anzahl derartiger reaktionsfähiger Verbindungen mit strukturbedingten Fehlordnungserscheinungen, die noch wenig untersucht sind, experimentell abzuklären. Im Vordergrund steht dabei vorerst die Untersuchung des Isotopenaustausches im System Festkörper-Lösung mit Hilfe radioaktiver Isotopen. Das gestattet die Anwendung einer einfachen Versuchstechnik, indem durch Verfolgung der spezifischen Aktivität der flüssigen Phase die nötigen Anhaltspunkte zur Beurteilung der Reaktionen in der festen Phase gewonnen werden. Wegleitend waren für uns die Arbeiten von *Zimen*⁹⁾, der sich mit dem Problem des

1) *R. M. Barrer & L. Hinds*, Soc. 1953, 1879.

2) *A. Walkley, R. C. Croft, H. R. Skewes & A. D. Wadsley*, Austral. J. Appl. Sci. **3**, 324, 338, 355, 368 (1952).

3) *W. Feitknecht*, Fortschr. Ch. Forschung **2**, 670 (1953).

4) *W. Feitknecht*, Fortschr. Ch., Physik & physikal. Ch. **21**, 2 (1930); Z. angew. Ch. **52**, 202 (1930); Bl. **1949**, D 15.

5) *W. Buser, W. Feitknecht & U. Imobersteg*, Helv. physica acta **25**, 619 (1952).

6) *W. Feitknecht*, Schweiz. Archiv angew. wiss. Techn. **18**, 368 (1952).

7) *F. E. Jones*, Sympos. sur la chimie des ciments, Stockholm 1938.

8) *W. Feitknecht & W. Gerber*, Helv. **25**, 106 (1941).

9) *K. E. Zimen*, Arkiv Kemi **20** A, Nr. 18 (1945); **21** A, Nr. 16, Nr. 17 (1946); **23** A, Nr. 16 (1946); Proceedings Int. Sympos. on the Reactivity of Solids, Gothenburg 1952.

Isotopenaustausches in heterogenen Systemen besonders gründlich auseinandergesetzt hat. Die Angaben über den heterogenen Isotopenaustausch in der Literatur sind z. T. recht widersprechend¹⁾, was darauf zurückzuführen ist, dass ganz verschiedenartige Vorgänge an einem Stoffaustausch zwischen Festkörper und Lösung beteiligt sein und mehr oder weniger dominieren können (vgl. Tab. 2). Bei einer Überlagerung mehrerer Vorgänge können die Verhältnisse ganz unübersichtlich werden. Es sind vor allem die Austausch- und Transportphänomene in stabilen Systemen, die hier interessieren. In Kombination mit der chemischen Analyse, Röntgenanalyse, Elektronenmikroskopie und Oberflächenmessung kann die Isotopenaustauschmethode dazu beitragen, einen tieferen Einblick in den Feinbau und das Reaktionsvermögen von Festkörperverbindungen zu verschaffen.

Tabelle 2.

Stofftransportvorgänge im System Festkörper – Lösung.

Instabiles System	Stabiles System
Auflösung	Oberflächenaustausch
Abscheidung	Austausch an Aktivstellen
Umwandlung	Austausch im Zwischengitter
Umkristallisation ohne Umwandlung . .	Austausch im Hauptgitter

2. Versuchsanordnung.

Ansatz: Zur Verfolgung der Isotopenaustauschreaktionen wurden gewogene Mengen der schwerlöslichen Verbindungen in abgemessenen Volumina der entsprechenden Salzlösung von bekannter Konzentration aufgeschlämmt und bei konstanter Temperatur (20° oder 25°) andauernd kräftig gerührt. Vorwiegend wurden die radioaktiven Isotopen der Lösung zugefügt und ihre Wanderung in die feste Verbindung durch Messung der Abnahme der spezifischen Aktivität der Lösung verfolgt. Zum kleineren Teil wurden die Festkörperverbindungen bei der Darstellung mit radioaktiven Isotopen markiert und die Zunahme der spezifischen Aktivität in der bei Beginn inaktiven Lösung gemessen.

Messung: Zur Messung der Aktivität wurden Lösungen und Festkörper durch Filtration durch kleine Glasfilternutschen getrennt. An einem Teil der Lösung wurde in einem Flüssigkeitszählrohr ihre Aktivität bestimmt und mit der einer Standardlösung verglichen. Die Aktivität der festen Verbindung wurde aus der Differenz berechnet. Gelegentlich wurde durch Kontrollmessungen sichergestellt, dass die aus der Differenz berechnete Aktivität der festen Phase mit dem Experiment innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmte. Durch chemische Analyse wurde in allen zweifelhaften Fällen auch die Konzentration der Lösung nach dem Austausch überprüft, um unerwünschte Nebenreaktionen sicher ausschliessen zu können. Schliesslich wurden die Festkörperverbindungen nach der Austauschreaktion durch Röntgenaufnahmen auf nicht vorgesehene Veränderungen untersucht. Als Beginn des Versuchs galt der Zeitpunkt der Zugabe der radioaktiven Isotopen zum Reaktionsgemisch. Als Zeitpunkt der Abtrennung wurde die Halbwertszeit der Filtration genommen.

¹⁾ Vgl. z. B. A. C. Wahl & N. A. Bonner, Radioactivity applied to chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York 1951.

Messgrößen: Aus den Analysendaten sind die Ausgangsmengen der austauschenden Ionenart in Lösung und im Festkörper bekannt. Ausserdem ist die Anfangsaktivität der Ausgangslösung (A_0), bzw. des Festkörpers (B_0) bekannt. Die Aktivität der Lösung, bzw. des Festkörpers wird im Verlaufe verschiedener Zeiten t gemessen.

a = Gewicht der austauschenden Ionenart in Lösung in g.

b = Gewicht der austauschenden Ionenart im Festkörper in g.

A_0 = Aktivität in der Lösung zur Zeit $t = 0$.

A_t = „ „ „ „ „ „ „ t .

B_0 = Aktivität im Festkörper zur Zeit $t = 0$.

B_t = „ „ „ „ „ „ „ t .

t = Zeitpunkt der Trennung von Festkörper und Lösung, gemessen vom Zeitpunkt $t = 0$ beim Beginn der Austauschreaktion.

3. Auswertung der Versuchsergebnisse.

Austauschgleichgewicht. Der Hauptzweck dieser Austauschversuche bestand darin, die Gleichgewichtsverteilung der zugesetzten radioaktiven Isotopen zwischen Festkörper und Lösung anhand der resultierenden Aktivitäten festzustellen. Daraus lässt sich berechnen, wie gross der an der Reaktion teilnehmende Anteil des Festkörpers ist. Im Endgleichgewicht ($t = \infty$) sind die radioaktiven Isotopen auf die Lösung und die feste Phase im gleichen Verhältnis verteilt wie die inaktiven Teilchen. Die Aktivitäten pro Gewichtseinheit des betreffenden Ions – die spezifischen Aktivitäten – sind in diesem Falle in beiden Phasen gleich.

$$A_{\infty}/B_{\infty} = a/b; \quad (1a)$$

$$A_{\infty}/a = B_{\infty}/b. \quad (1b)$$

A_{∞} = Aktivität der Lösung zur Zeit $t = \infty$, d.h. nach Erreichung des vollständigen Gleichgewichtszustandes zwischen den reagierenden Ionenarten.

$$A_{\infty} = B_0 \cdot a/(a + b) \quad (A_0 = 0); \quad (2a)$$

B_{∞} = Aktivität des Festkörpers zur Zeit $t = \infty$;

$$B_{\infty} = A_0 \cdot b/(a + b) \quad (B_0 = 0). \quad (2b)$$

Wenn der Festkörper keine oder nur teilweise Austauschreaktionen mit den gelösten Ionen eingeht, wird das Endgleichgewicht nicht erreicht, und dieses besitzt nur den Wert einer Rechengrösse. Es stellen sich in diesem Falle Quasi-Gleichgewichtszustände ein, die über kürzere oder längere Zeit aufrechterhalten bleiben können. Diese Quasi-Gleichgewichtszustände sind hier von besonderem Interesse, weil sie Unterschiede im Aufbau und in der Reaktivität der gleichen Ionenart im Festkörper aufzeigen. Jeder stationäre Zustand, der sich zwischen Lösung und Festkörper einstellt und der während einer Zeit aufrechterhalten wird, die lang ist im Vergleich zu der Zeit, welche die Isotopen zur vollständigen Verteilung innerhalb der reagierenden Bezirke benötigen, gibt Auskunft über den Anteil der Festkörperverbindung, der an diesem Quasi-Gleichgewicht beteiligt ist.

Bezeichnet man mit b' den Bruchteil der betreffenden Ionenart, der effektiv zum Zeitpunkt t an der Austauschreaktion teilgenommen hat, dann gilt:

$$A_t/B_t = a/b'; \quad (3a)$$

daraus folgt:

$$b' = a \cdot B_t / A_t. \quad (3b)$$

b' = Gewichtsmenge der am Austausch zur Zeit t beteiligten Ionenart im Festkörper.

Beim Bezug der effektiv austauschenden Festkörperionen auf die Gesamtmenge der betreffenden Ionenart im Festkörper erhält man den am Austausch beteiligten Anteil, der in Prozenten ausgedrückt als Austauschgrad α bezeichnet sei.

α = Austauschgrad = Anteil der betreffenden Ionenart im Festkörper, der am Austausch zur Zeit t tatsächlich beteiligt ist (in %).

Je nachdem, ob die Lösung ($B_0 = 0$) oder der Festkörper ($A_0 = 0$) zu Beginn radioaktiv markiert ist, lässt sich dieser Anteil wie folgt rechnen:

$$1. B_0 = 0: \quad \alpha = \frac{b'}{b} \cdot 100 = \frac{a \cdot B_t}{b \cdot A_t} \cdot 100; \quad (4)$$

$$B_t = A_0 \cdot \alpha b / (a + \alpha b). \quad (5)$$

$$2. A_0 = 0: \quad \alpha = \frac{b'}{b} \cdot 100 = \frac{a \cdot A_t \cdot 100}{a \cdot B_0 - b \cdot A_t} = \frac{100}{(B_0/A_t) - (b/a)} \quad (6)$$

$$A_t = \alpha \cdot B_0 \cdot a / (a + \alpha b). \quad (7)$$

Wenn die Festkörperverbindung die austauschende Ionenart in energetisch verschiedenartigen Kristallbezirken eingebaut enthält, die alle, jedoch mit verschiedenen Geschwindigkeiten, austauschen, so dass mehrere Austauschreaktionen nebeneinander ablaufen, dann lässt sich mit einer Analyse des Reaktionsablaufes eine Aufteilung der Gesamtreaktion in die Einzelreaktionen vornehmen. Jeder Einzelreaktion lässt sich ein Austauschgrad $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ usw. zuordnen. Dabei ist im Endgleichgewicht ($t = \infty$)

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \text{usw.} = 100. \quad (8)$$

Reaktionsverlauf. Ein zweites Ziel dieser Austauschversuche war, durch Probenahme zu verschiedenen Zeitpunkten Anhaltspunkte über den zeitlichen Ablauf der Reaktionen zu erhalten. Die Kinetik des Isotopenaustausches in einem homogenen System verläuft, wie bei einer Reaktion I. Ordnung, nach einem einfachen Exponentialgesetz, gleichgültig nach welchem Mechanismus sich die Austauschreaktion vollzieht¹⁾²⁾³⁾. Beim Isotopenaustausch in einem heterogenen System⁴⁾, wie es das System Festkörper-Lösung darstellt, kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch folgende Vorgänge bestimmt werden:

a) Durch die Diffusion der austauschenden Atome oder Ionen aus der Lösung an die Phasengrenze. Durch Konvektion kann dafür gesorgt werden, dass sich dieser Diffusionsvorgang auf die sog. Film-

¹⁾ H. McKay, Nature **142**, 997 (1938).

²⁾ M. Haissinsky, J. Chim. Phys. **47**, 957 (1950).

³⁾ O. E. Myers & R. J. Prestwood, in Wahl & Bonner, l. c. Fussnote 1, S. 2338.

⁴⁾ Zimen, l. c., Fussnote 9, S. 2337.

diffusion beschränkt, d. h. auf die Diffusion durch eine mehr oder weniger dicke, unbewegte Adhäsionsschicht.

b) Durch die chemische Reaktion an der Phasengrenze.

c) Durch die Diffusion der austauschenden Atome in der festen Phase (Festkörperdiffusion).

Bei der Zudiffusion, bzw. Filmdiffusion wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Transport der Ionen durch das Konzentrationsgefälle des stationären Flüssigkeitsfilms bestimmt. Sie ist nicht abhängig von der Natur des Festkörpers und gibt über seine Beschaffenheit keine nähere Auskunft. Filmdiffusion kann bei den relativ grossporigen Ionenaustauschern beobachtet werden¹⁾²⁾, wo die Diffusionsgeschwindigkeit in der festen Phase vergleichbar ist mit derjenigen in Lösung. Die Festkörperdiffusion hingegen ist wenig abhängig von der äusseren Lösung und wird durch den Bau des Festkörpers bestimmt. Während bei den eigentlichen Ionenaustauschern normalerweise keine chemischen Reaktionen stattfinden, und die Kinetik durch die Diffusionsprozesse beherrscht wird, sind bei den Stoffen, über die sich diese Untersuchung erstreckt, auch chemische Umsetzungen möglich und mit in Betracht zu ziehen.

Graphische Auswertung. Zur Beurteilung des Reaktionsverlaufs ist die graphische Auswertung nach *Düenwald & Wagner*³⁾⁴⁾ sehr geeignet. Trägt man den Logarithmus der Differenzenquotienten

$$(B_t - B_\infty)/(B_0 - B_\infty) \quad \text{oder} \quad (A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)$$

als Ordinate gegen die Zeit t als Abszisse auf, so erhält man vergleichbare Diagramme. Im Prinzip ergeben sich bei dieser Art der Darstellung Gerade, wenn einer der drei genannten Prozesse zeitbestimmend ist. Bei zeitbestimmender Festkörperdiffusion wird allerdings eine Gerade nur erhalten, wenn die Zahl der am Austausch beteiligten Atome in der Lösung sehr viel grösser ist als im Festkörper, also wenn $a \gg b$. Dieser Fall ist aber experimentell schlecht zugänglich. Viel genauer lässt sich die Abnahme der Aktivität in der Lösung messen, wenn $a \sim b$. In diesem Falle wird der Reaktionsablauf durch eine Summe von Exponentialfunktionen dargestellt, und die graphische Darstellung ergibt eine Kurve, die erst nach einiger Zeit in eine Gerade übergeht. Nach *Zimen* gibt das Auftreten von Kurven einen Hinweis, dass die Festkörperdiffusion zeitbestimmend ist.

Beim Ablauf zweier oder mehrerer verschiedener Austauschprozesse nebeneinander resultieren in der obengenannten Darstellung ebenfalls Kurven, und eine allgemeine mathematische Lösung wird

¹⁾ G. E. Boyd, A. W. Adamson & L. S. Myers, Am. Soc. **69**, 2836 (1947).

²⁾ T. R. E. Kressman & J. A. Kitchener, Faraday Soc. Disc. **7**, 90 (1949).

³⁾ H. Düenwald & C. Wagner, Z. physikal. Ch. B **24**, 53 (1934).

⁴⁾ *Zimen*, l. c., Seite 2337.

kompliziert. *Myers & Prestwood*¹⁾ geben für zwei nebeneinander verlaufende Reaktionen die Lösung für zwei einfache Grenzfälle, wovon der eine hier von Interesse ist. Wenn die beiden ablaufenden Reaktionen sich in ihren Geschwindigkeiten v genügend unterscheiden, d. h. wenn $v_2 \gg v_1$, kann die komplexe Funktion in die einfachen Funktionen aufgeteilt werden. Besonders einfach lässt sich die Aufteilung anhand der graphischen Darstellung vornehmen, wie das *Jordan*²⁾ bei Austauschversuchen an Manganverbindungen gezeigt hat. Dass sich auch drei verschiedenartige Vorgänge auf diese Weise aus der komplexen Kurve herauschälen lassen, zeigt die Analyse einer Austauschreaktion zwischen Mn^{*2+} und Mangan(II)-manganit³⁾, die hier als Beispiel für das Auswerteverfahren nach *Jordan* dienen soll. Da in den folgenden Arbeiten wiederholt darauf Bezug genommen wird, soll es hier kurz erläutert werden.

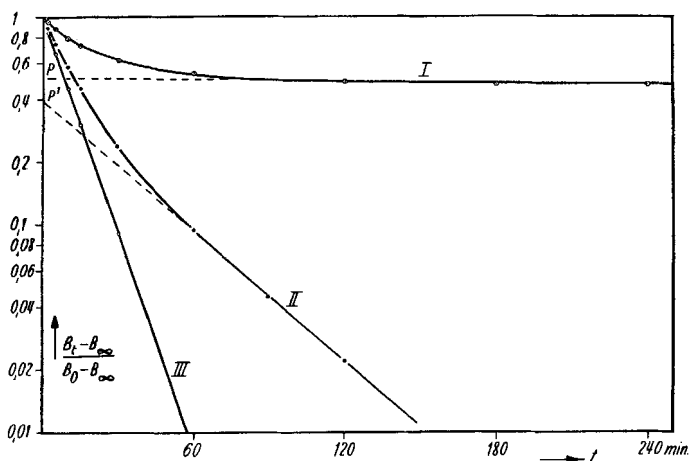


Fig. 1.

Graphische Zerlegung einer Austauschisotherme von Mangan(II)-manganit.

Aus den Gewichtsmengen an Mangan in Lösung und Gesamt-mangan im Festkörper und aus der Anfangsaktivität A_0 der Lösung lässt sich der Wert B_∞ für das Endgleichgewicht rechnen (Gl. 2b). Aus den Messwerten A_{t_1} , A_{t_2} usw. werden durch die Beziehung $B_t = A_0 - A_t$ die Werte B_{t_1} , B_{t_2} usw. und daraus für jeden Messpunkt der Differenzenquotient $(B_t - B_\infty)/(B_0 - B_\infty)$ erhalten. Beim Auftragen des Logarithmus dieser Differenzenquotienten gegen die Zeit resultiert die experimentelle Kurve I (Fig. 1), die hier nach ca. 2 Std. in eine nur noch wenig geneigte Gerade ausmündet. Das gerade Kurvenstück ist einer langsam ablaufenden Austauschreaktion R_1 zuzuordnen. Durch Extrapolation der Geraden erhält man ihren Schnittpunkt P mit der Ordinate, der ein Mass für den Endwert (B'_∞) der schneller ablaufenden Reaktionen darstellt. Dabei wird vorausgesetzt, dass die langsame Reaktion bereits von Anfang an beteiligt ist. Der Wert B'_∞

¹⁾ O. E. Myers & R. J. Prestwood, in *Wahl & Bonner*, l. c. Fussnote 1, S. 2338.

²⁾ P. Jordan, Diss. ETH., Zürich 1951; *Helv.* **34**, 699 (1951).

³⁾ P. Graf, Diss. Universität Bern 1954.

entspricht dem B_t -Wert der schnelleren Reaktionen für den Zeitpunkt t' , in dem die schnellen Reaktionen abgeklungen sind:

Aus der Beziehung

$$(B'_\infty - B_\infty)/(B_0 - B_\infty) = P \tag{9}$$

wird erhalten

$$B'_\infty = P(B_0 - B_\infty) + B_\infty. \tag{10}$$

Zur Berechnung der Kurve II werden aus den $(B_t - B_\infty)/(B_0 - B_\infty)$ -Werten der extrapolierten Geraden I für die Messzeiten t die zugehörigen B_t^1 -Werte der Reaktion 1 berechnet. Diese B_t^1 -Werte werden von den experimentellen B_t -Werten subtrahiert. Die verbleibende Differenz sei mit B_t' bezeichnet:

$$B_t' = B_t - B_t^1. \tag{11}$$

Es ist

$$B_t = B_t^1 + B_t^2 + B_t^3 + \text{usw.}; \tag{12}$$

$$B_t' = B_t^2 + B_t^3 + \text{usw.} \tag{13}$$

Unter Benützung der berechneten B'_∞ - und B_t' -Werte werden die Differenzenquotienten $(B_t' - B'_\infty)/(B_0 - B'_\infty)$ berechnet und ihre Logarithmen wieder im Diagramm eingetragen. Es resultiert eine Gerade II oder, wenn mehrere Reaktionen überlagert sind, neuerdings eine Kurve II, die in eine Gerade ausmündet, welche der Austauschreaktion R_2 zuzuordnen ist. Unter günstigen Umständen, d. h. wenn $v_3 \gg v_2$, kann eine weitere Zerlegung in genau gleicher Weise wie oben vorgenommen werden. Durch Extrapolation des geraden Teilstücks von II wird P' erhalten. Aus P' lässt sich B''_∞ berechnen, das den Endwert der schnellsten Reaktionen R_3 usw. darstellt.

$$B''_\infty = P'(B_0 - B'_\infty) + B'_\infty. \tag{14}$$

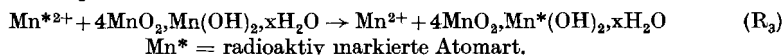
Auch hier ist Voraussetzung, dass die Reaktion R_2 unabhängig von den schnelleren Reaktionen von Anfang an abläuft. Unter analogem Vorgehen wie oben erhält man

$$B_t'' = B_t' - B_t^2 = B_t^3 + \text{usw.} \tag{15}$$

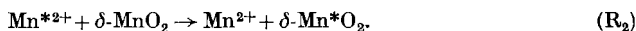
Tabelle 3.

Reaktion	Austauschgrad $t = 12$ Std.	Halbwertszeit
R_1	α_1 9,25%	ca. 35 Std.
R_2	α_2 15,2 %	29,4 Min.
R_3	α_3 18,3 %	8,6 Min.
Gehalt des Manganits an Mn^{II} : 18,2%		

Die Logarithmen des Differenzenquotienten $(B_t'' - B''_\infty)/(B_0 - B''_\infty)$ ergeben im Diagramm die Kurve III, die hier ebenfalls in eine Gerade ausmündet und die einer Austauschreaktion R_3 zuzuordnen ist. Mit den Werten B'_∞ und B''_∞ lassen sich nach Gl. 4 die α -Werte für die Reaktionen R_1 , R_2 und R_3 ermitteln. Aus der Neigung der Geraden in der graphischen Darstellung ergeben sich die Halbwertszeiten der Reaktionen R_1 , R_2 und R_3 . Die α -Werte und die drei verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich eindeutig verschiedenen Umsetzungen zuordnen. Wie Tab. 3 zeigt, entspricht der Austauschgrad α_3 der Reaktion R_3 dem Gehalt des Mangan(II)-manganits an zweiwertigem Mangan. Es handelt sich hier um den Austauschvorgang des Mn^{II} in der Zwischenschicht mit dem Mn^{II} in der Lösung:

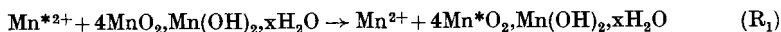


Die Reaktion R_2 entspricht einer Austauschreaktion von Mn^{II} und Mn^{IV} :



Diese Reaktion wurde überall dort festgestellt, wo δ - MnO_2 in Form „zweidimensionaler“ Kristalle¹⁾ auftritt.

Die langsamste Reaktion entspricht der Austauschreaktion des Mn^{IV} im Mangan(II)-manganit:



und



Es handelt sich beim untersuchten Produkt um ein Gemisch von Mangan(II)-manganit mit δ - MnO_2 ²⁾. Auf eine nähere Begründung wird hier verzichtet, da sie in einer folgenden Arbeit ausführlich gegeben wird und das System hier nur als Beispiel für das Auswerteverfahren dient.

SUMMARY.

1. In most crystals, only at higher temperature the ionic mobility attains sufficiently large value to permit the ions to migrate within the crystal. However, substances which show structurally conditioned defects, such as lattice regions with different degrees of order, have also at ordinary temperature a pronounced reactivity which is related to ionic migration in the interstitial lattice.

2. Substances with high ionic mobility may be divided in two groups: The first group contains such types as α -AgI, Prussian blue, zeolitic minerals, tungsten bronzes, clay minerals etc. In this case, the main lattice and the interstitial lattice are oppositely charged. In the second group are many hydroxide compounds with a double-layer structure. The main hydroxide lattice and the intermediate layers each are electrically neutral.

3. An investigation of the reactivity of such substances can be accomplished in a relatively simple manner by isotope exchange experiments for solid-solution systems. The variation of the specific radioactivity of the solution with time gives information about the reactivity of the solid phase. The evaluation of the experimental results is illustrated by means of an example.

Der Schweiz. Studienkommission für Atomenergie sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt. Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht danke ich für sein reges Interesse an diesen Arbeiten sowie für ihre Förderung.

Radiochemisches Laboratorium,
Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie der Universität Bern.

¹⁾ Vgl. W. Buser, P. Graf & W. Feitknecht, Helv. 37, 2322 (1954).

²⁾ Graf, l. c., Seite 2342.