

271. Radiochemische Untersuchungen an Festkörperverbindungen II.

Isotopenaustauschreaktionen an schwerlöslichen Co-Verbindungen

von **W. Buser** und **U. Imobersteg**.

(13. X. 54.)

Über Austauschreaktionen am heterogenen System Festkörper-Lösung bestehen in der Literatur¹⁾ widersprechende Angaben. Im folgenden sind einige in der Literatur erwähnte Systeme aufgeführt.

Tabelle 1.

Systeme schwerlöslicher Festkörper-Lösung	
Mit keiner oder sehr geringer Austauschreaktion	Mit beträchtlicher oder vollständiger Austauschreaktion
Co ²⁺ — Co ^(III) .Hydroxyd ²⁾	Ag ⁺ — AgCl ¹¹⁾ , AgBr ⁹⁾ ¹¹⁾ , AgJ ¹²⁾
Cu ²⁺ — CuS ³⁾ , Cu ₂ S ³⁾	Cu ²⁺ — CuBr ²⁰⁾ , CuJ ²⁰⁾ , Cu ₂ S ³⁾
Mn ²⁺ — MnO ₂ ⁴⁾ ⁵⁾	Mn ²⁺ — Mn(OH) ₂ ⁵⁾ , MnO ₂ ⁴⁾ ⁵⁾ ¹³⁾ ¹⁸⁾
Pb ²⁺ — PbO ₂ ⁶⁾ , PbSO ₄ ⁷⁾	Pb ²⁺ — PbO ₂ ⁴⁾ , PbSO ₄ ¹⁴⁾ ¹⁵⁾ ¹⁶⁾ , PbCrO ₄ ¹⁴⁾ ¹⁷⁾ , PbJ ₂ ¹⁴⁾
Zn ²⁺ — ZnS ³⁾	Br ⁻ — AgBr ⁸⁾ ¹¹⁾ ¹²⁾ ¹⁸⁾
Br ⁻ — AgBr ⁸⁾ ⁹⁾	Cl ⁻ — AgCl ¹⁰⁾
Cl ⁻ — AgCl ¹⁰⁾	J ⁻ — AgJ ⁸⁾ ¹²⁾
S ²⁻ — CuS ³⁾	

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

²⁾ *D. B. Broughton, R. L. Wentworth & M. E. Farnsworth*, Am. Soc. **71**, 2346 (1949).

³⁾ *A. Gaudin & K. Vincent*, Tr. Am. Inst. Mining Met. Engrs. **169**, 340 (1946).

⁴⁾ *B. Pullman & M. Haissinsky*, J. phys. radium **8**, 36 (1947).

⁵⁾ *P. Jordan*, Helv. **34**, 699, 715 (1951).

⁶⁾ *G. v. Hevesy*, Physik. Z. **16**, 521 (1915).

⁷⁾ *I. M. Kolthoff & C. Rosenblum*, Am. Soc. **56**, 1264 (1934).

⁸⁾ *A. Polessitzky*, Compt. Rend. Acad. Sci. URSS. **24**, 668 (1939).

⁹⁾ *K. E. Zimen*, Arkiv Kemi **23A**, Nr. 16 (1946).

¹⁰⁾ *J. M. Kolthoff & H. Yutzi*, Am. Soc. **59**, 1634 (1937).

¹¹⁾ *A. Langer*, J. Chem. Physics **10**, 321 (1942); **11**, 11 (1943).

¹²⁾ *A. Polessitzky*, Compt. Rend. Acad. Sci. URSS. **24**, 540 (1939); **28**, 441 (1940).

¹³⁾ *W. Libby*, Am. Soc. **62**, 1930 (1940).

¹⁴⁾ *L. Imre*, Faraday **33**, 571 (1937).

¹⁵⁾ *I. M. Kolthoff et al.*, Am. Soc. **55**, 2656, 2665 (1933); **56**, 832, 1264, 1658 (1934); **57**, 597, 607, 2573, 2577 (1935); **58**, 116, 121 (1936); **61**, 191 (1939).

¹⁶⁾ *L. Imre*, Faraday **25**, 571 (1939).

¹⁷⁾ *J. M. Kolthoff & F. Eggertsen*, Am. Soc. **62**, 2125 (1940).

¹⁸⁾ *J. M. Kolthoff & A. O'Brien*, Am. Soc. **61**, 3409, 3414 (1939).

¹⁹⁾ *P. Daudel, R. Daudel & M. Martin*, Bl. **1949**, D 68.

²⁰⁾ *E. Gleditsch & E. Rona*, Archiv Math. Naturvidensk. (Oslo) **44**, 53 (1941).

Aus den Versuchen über die Bestimmung von Oberflächengrössen nach der radioaktiven Austauschmethode¹⁾²⁾ geht hervor, dass ein Austausch zwischen Gitterionen und Ionen in Lösung nur stattfindet, wenn sich die Gitterionen in der Nähe der Phasengrenze in unfertigen Netzebenen befinden. Der Oberflächenaustausch beruht auf einer Umkristallisation der äussersten unfertigen Netzebenen. Bei gut ausgebildeten Kristalloberflächen, wie sie etwa bei schwerlöslichen Mineralien wie z. B. Galenit auftreten, wurde tatsächlich keine oder nur eine geringe Austauschreaktion³⁾ festgestellt. Eine Ionenwanderung im Kristallinnern kommt bei Verbindungen mit völlig geordnetem Gitterbau, wobei alle Ionen feste Gitterplätze einnehmen, nicht in Frage. Sie ist stets mit Fehlorderungserscheinungen verknüpft⁴⁾. Wenn es auch durchaus möglich erscheint, dass die Kationen in festen Stoffen wie den Silberhalogeniden und Kupferhalogeniden Austauschreaktionen zeigen können, die auf Ionenwanderung im Kristallgitter beruhen, ist das für den Anionenaustausch an diesen Stoffen wenig wahrscheinlich, da sie ein geordnetes Anionenteilgitter aufweisen, während das Kationenteilgitter Fehlorderungserscheinungen zeigt. Dass die Austauschvorgänge an den schwerlöslichen Bleisalzen und bei den Silberhalogeniden z. T. auf Umkristallisation beruhen können, geht vor allem aus den Arbeiten von *Kolthoff* hervor. Bei einseitig verlaufender Umkristallisation kann das Ausmass des Austausches sogar 100% übersteigen⁵⁾⁶⁾. Besondere Verhältnisse liegen bei den Systemen $Mn^{2+}-MnO_2$ und $Pb^{2+}-PbO_2$ vor, wo Elektronenübergänge dem Ionenaustausch parallel gehen. Auf sie wird an anderer Stelle, in Zusammenhang mit Austauschversuchen an Manganiten⁷⁾ zurückzukommen sein.

Zur Gewinnung einer besseren Übersicht über die Möglichkeiten der Ionenwanderung in Festkörperverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur wurden einige einfache Isotopenaustauschversuche am System Festkörper-Lösung vorgenommen⁸⁾. Dabei schien uns in erster Linie die Wahl definierter Untersuchungsobjekte entscheidend zu sein. Zur Durchführung einer ersten Versuchsreihe wurden deshalb schwerlösliche Kobaltverbindungen herangezogen. Hier standen uns Verbindungen zur Verfügung, deren Struktur, Ordnungsgrad und Stabilität durch Arbeiten vor allem von *Feitknecht* et al.⁹⁾ sehr genau bekannt sind. Es wurden die vier in der Tab. 2 aufgeführten Kobaltverbindungen ausgewählt. Zwei davon, $Co(OH)_2$ (A) und $Co(OH)_{1,5}Cl_{0,5}$ (B), besitzen ein völlig geordnetes Kristallgitter. Die beiden andern, $4Co(OH)_2 \cdot Co(OH)Cl$ (C) und $4Co(OH)_2 \cdot Co_{1,25}OH(NO_3)_{1,5}$ (D), haben ein Doppelschichtengitter. Nach der in der vorhergehenden Arbeit¹⁰⁾ gegebenen schematischen Gruppierung handelt es sich beim C und D um Verbindungen mit strukturbedingter Fehlordnung zweiter Art. Die Hauptschichten aus Kobalhydroxyd sind elektroneutral

¹⁾ *F. Paneth & W. Vorwerk*, Z. physikal. Chem. **101**, 445 (1922).

²⁾ *K. E. Zimen*, Arkiv Kemi **21A**, Nr. 17 (1946).

³⁾ *F. Paneth*, Radioelements as Indicators, New York 1928.

⁴⁾ Vgl. z. B. *J. A. Hedvall*, Einführung in die Festkörperchemie, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig (1952).

⁵⁾ *I. M. Kolthoff & C. Rosenblum*, Am. Soc. **56**, 1264 (1934).

⁶⁾ *I. M. Kolthoff & F. Eggertsen*, Am. Soc. **63**, 1412 (1941).

⁷⁾ *P. Graf*, Diss. Universität Bern 1954.

⁸⁾ *W. Buser, W. Feitknecht & U. Imobersteg*, Helv. physica acta **25**, 619 (1952).

⁹⁾ *W. Feitknecht*, Die festen Hydroxysalze zweiwertiger Metalle, Fortschr. Chem. Forschung **2**, 670 (1953); zusammenfassende Darstellung.

¹⁰⁾ I. Teil: Helv. **37**, 2334 (1954).

und gut geordnet. Co^{2+} und OH^- sitzen an festen Gitterplätzen; Co^{2+} , OH^- und Cl^- bzw. NO_3^- in der Zwischenschicht sind nach dem Ergebnis der *Debye-Scherrer*-Aufnahmen ungeordnet eingebaut und nicht an feste Gitterplätze gebunden. Beide Salze geben jedoch scharfe Reflexe. Es handelt sich eindeutig um Kristallverbindungen

Tabelle 2.

Bezeichnung	Konstitutionsformel	Struktur
A Rosafarbiges Co-Hydroxyd	$\text{Co}(\text{OH})_2$	Einfachschichtengitter C_6 -Typ
B Rosafarbiges Co-Chlorid	$\text{Co}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$	Raumgitter ähnlich Atakamittyp
C Grünes basisches Co-Chlorid	$4\text{Co}(\text{OH})_2, \text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$	Doppelschichtengitter; ungeordnete Zwischenschicht
D Grünes basisches Co-Nitrat	$4\text{Co}(\text{OH})_2, \text{Co}_{1,25}\text{OH}(\text{NO}_3)_{1,5}$	Doppelschichtengitter; ungeordnete Zwischenschicht

Durch die Isotopenaustauschversuche sollten folgende Fragen abgeklärt werden:

1. Wie weit zeigen schwerlösliche Verbindungen mit gut geordnetem Gitterbau wie die Verbindungen A und B Austauschreaktionen mit gelösten Ionen?
2. Wie weit zeigen schwerlösliche Verbindungen mit strukturbedingter Fehlordnung zweiter Art, wie die Salze C und D, Austauschreaktionen mit gelösten Ionen?
3. Welche Unterschiede bestehen in der Reaktionsfähigkeit der geordneten, aber durch Zwischenschichten getrennten $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Schichten in den Salzen C und D im Vergleich zu den kompakt zusammengebauten $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Schichten in der Verbindung A?
4. Welchen Einfluss haben Unterschiede im Ordnungsgrad und in der Stabilität auf die Austauschreaktion?
5. Wie ist der zeitliche Verlauf der Austauschreaktion?

Herstellung und Charakterisierung der Verbindungen.

Wegen ihrer Sauerstoffempfindlichkeit wurden die Präparate bei Herstellung, Aufbewahrung unter der Mutterlauge und Durchführung der Austauschversuche stets unter Stickstoff gehalten, ebenso die verwendeten Lösungen.

Rosafarbiges Kobalhydroxyd $\text{Co}(\text{OH})_2$ (A) wurde nach *Bédert*¹⁾ hergestellt. Der benützten Kobalt(II)-Lösung wurde radioaktives ^{60}Co ($T = 5,3$ Jahre) zugefügt, so dass die gebildete Verbindung radioaktiv markiert war. Das zuerst ausfallende, instabile blaue Hydroxyd wurde der Alterung überlassen, wobei es sich unter der Lösung ziemlich rasch in das stabile rosafarbige Hydroxyd mit hexagonalem Einfachschichtengitter (C_6 -Typ)²⁾ umwandelt. Es wurden zwei Präparate mit verschiedenen Alterungszeiten untersucht. Das radioaktiv markierte A_1 wurde 23 Std. gealtert, d. h. es wurde für die

¹⁾ W. Bédert, Diss. Universität Bern, 1941.

²⁾ W. Lotmar & W. Feitknecht, Z. Krist. **A 93**, 368 (1936).

Austauschreaktion benützt, sobald nach visueller Schätzung das blaue Hydroxyd völlig in rosafarbiges umgewandelt war. Das ebenfalls radioaktiv markierte A_2 wurde 93 Std. unter der Mutterlauge belassen. Von einer früheren Präparation her¹⁾ stand ferner ein 305 Tage unter der Mutterlauge gealtertes inaktives Kobalhydroxyd A_3 zur Verfügung.

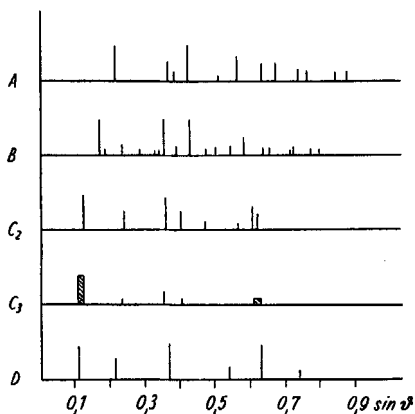


Fig. 1.

Strichdiagramme der Präparate

- A $\text{Co}(\text{OH})_2$; C₂ $4\text{Co}(\text{OH})_2, \text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$, 19 Tage gealtert;
 B $\text{Co}(\text{OH})_{1,5}(\text{Cl})_{0,5}$; C₃ $4\text{Co}(\text{OH})_2, \text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$, 3 Std. gealtert;
 D $4\text{Co}(\text{OH})_2, \text{Co}_{1,25}\text{OH}(\text{NO}_3)_{1,5}$.

Das kurz gealterte A_1 (Fig. 2a) zeigt zwar bereits die typischen hexagonalen Kristallblättchen, die jedoch noch nicht so gross und schön ausgebildet sind, wie bei den älteren Präparaten. A_1 ist instabil und kristallisiert beim Stehen unter Lösung langsam um. Beim A_3 (Fig. 2b) ist dieser Alterungsprozess praktisch abgeschlossen. Das *Debye-Scherrer*-Diagramm (Fig. 1) ist bei allen drei Produkten identisch: im Gitterbau weisen sie keine Unterschiede auf.

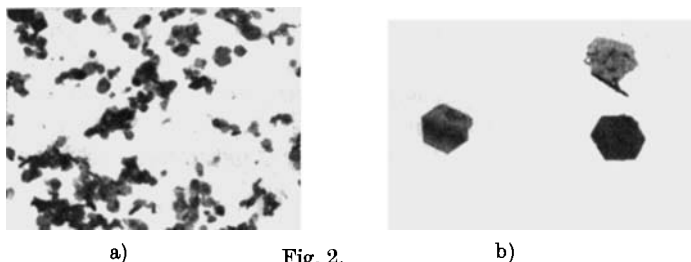


Fig. 2.

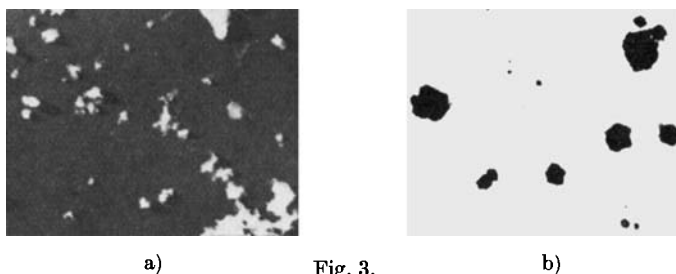
Elektronenmikroskopische Aufnahmen, Vergr. 10000 ×
 a) $\text{Co}(\text{OH})_2$, 23 Std. gealtert; b) $\text{Co}(\text{OH})_2$, 305 Tage gealtert.

Rosafarbiges Kobalhydroxychlorid $\text{Co}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$ (B) wurde nach *Feitknecht & Fischer*²⁾ durch topochemische Umwandlung aus dem grünen basischen Kobalchlorid hergestellt. Zur Beschleunigung des Vorganges wurde unter der Mutterlauge bei erhöhter Temperatur (ca. 80°) gealtert. Nach seiner Bildung ist das Salz stabil und zeigt praktisch keine Umkristallisationen mehr. Das elektronenmikroskopische Bild (Fig. 3b) zeigt unregelmässig begrenzte Kristallgebilde. Das *Debye-Scherrer*-Diagramm gibt scharfe Reflexe.

¹⁾ U. Imobersteg, Diss. Universität Bern, 1954.

²⁾ W. Feitknecht & G. Fischer, Helv. **18**, 555 (1935).

Grünes Kobalhydroxychlorid $4\text{Co}(\text{OH})_2\cdot\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ (C) wurde ebenfalls nach *Feitknecht & Fischer*¹⁾ hergestellt. C besitzt ein Doppelschichtengitter. Auf 4 Co in der Hauptschicht entfällt im Idealfall 1 Co (20%) in der Zwischenschicht. Frisch hergestellte Präparate sind in bezug auf die Zusammenlagerung der Schichten noch wenig geordnet. Im Unterschied zum $\text{Co}(\text{OH})_2$ lässt sich hier der Zustand der Präparate besser an Hand der *Debye-Scherrer*-Diagramme (Fig. 1) beurteilen. Die Strichdiagramme eines drei Std. und eines 19 Tage unter der Mutterlauge gealterten Präparates sind in Fig. 1 wiedergegeben. Während das frische Präparat z. T. diffuse Reflexe zeigt, gibt das ältere scharfe Linien. Die zuerst unvollständige Ordnung im Kristallbau nimmt mit dem Altern des Präparates deutlich zu. Elektronenmikroskopisch sind keine grossen Unterschiede zwischen frischen und alten Präparaten zu sehen (Fig. 3a). In beiden Fällen handelt es sich um schwach erkennbare, feine Blättchen, die auch bei langer Alterung kaum grösser werden.



a) Fig. 3. b)

Elektronenmikroskopische Aufnahmen

a) $4\text{Co}(\text{OH})_2\cdot\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$, Vergr. 7000 \times ; b) $\text{Co}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$, Vergr. 3300 \times .

Grünes Kobalhydroxynitrat $\text{Co}(\text{OH})_2\cdot\text{Co}_{1,25}\text{OH}(\text{NO}_3)_{1,5}$ (D) wurde wiederum nach Angaben von *Feitknecht & Fischer*²⁾ erhalten. Beim Fällen der Kobaltnitratlösung wird zunächst ein blaues Produkt erhalten, das sich beim Altern unter der Lösung langsam in grünes Salz umwandelt. Auch hier handelt es sich um eine Verbindung mit Doppelschichtstruktur. Das Verhältnis Co im Hauptgitter zum Co im Zwischengitter beträgt hier 4:1,25, d. h. 23,8% des Co sind im Idealfall in der fehlgeordneten Zwischenschicht. D wurde 32 Std. gealtert, so dass es sich um ein praktisch stabiles Präparat handelt. Das elektronenmikroskopische Bild ist ganz ähnlich wie beim C. Die *Debye-Scherrer*-Aufnahme (Fig. 1) gibt nur schwach verbreiterte Reflexe.

Austauschversuche.

Beschreibung der Versuche. Bei den Präparaten A und C wurde die Austauschreaktion in beiden Richtungen verfolgt. D. h. es wurden einerseits markierte Lösungen mit inaktivem Festkörper, andererseits markierte Festkörper mit inaktiver Lösung umgesetzt, wie es im 1. Teil³⁾ beschrieben wurde. Radioaktives ^{60}Co zur Markierung wurde in Form von Metall aus Harwell bezogen. Es wurde teils in CoCl_2 -, teils in $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung übergeführt. Das Volumen der Aufschlämmung betrug 100 cm^3 . Der zeitliche Verlauf wurde durch Entnahme von 1- cm^3 -Proben verfolgt. Dabei wurde die Lösung mit der Aufschlämmung entnommen, damit sich das Verhältnis Co im Festkörper zu Co in Lösung durch die Probenahme nicht änderte. Ein Teil der abfiltrierten Lösung wurde in einer Cuvette auf 5 cm^3 gebracht und ihre Aktivität mit einem Tracerlab 64er Scaler gemessen, wobei für genau reproduzierbare Geometrie gesorgt war. Zur Kontrolle, wie weit der Austauschgrad bei den gleichen Präparaten unter verschiedenen Bedingungen übereinstimmte, wurden die Mengenverhältnisse Co im Festkörper (Co_F) zu Co in Lösung (Co_L) verschieden angesetzt (Tab. 3).

¹⁾ *W. Feitknecht & G. Fischer, Helv. 18, 555 (1935).*

²⁾ *W. Feitknecht & G. Fischer, Helv. 19, 1242 (1936).*

³⁾ *Helv. 37, 2334 (1954).*

Tabelle 3.

Verbindung	A	A ₂	A ₃	B	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	D
Verhältnis Co _F :Co _L	2:1	1:2	1:1	1:2	2:1	1:1	1:1	1:2	1:2
Konz. der Lösung .	0,15-n.	0,1-n.	0,01-n.	0,14-n.	0,02-n.	0,03-n.	0,04-n.	0,07-n.	0,1-n.

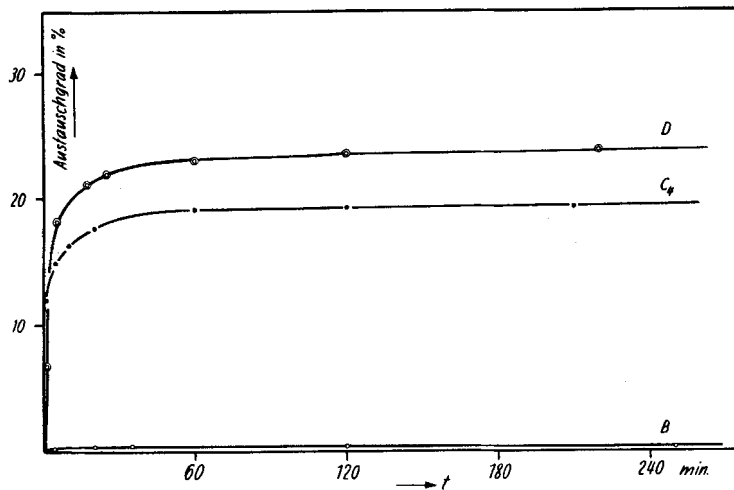


Fig. 4.

Austauschisothermen für $\text{Co}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$ (B), $4 \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ (C₄) und $4 \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}_{1,25}\text{OH}(\text{NO}_3)_{1,5}$ (D).

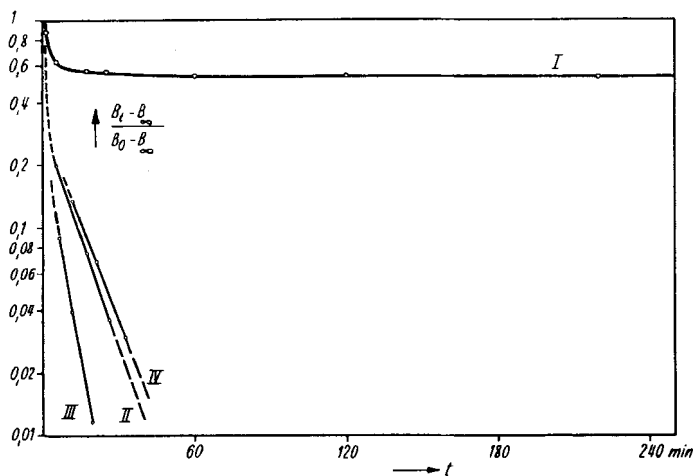


Fig. 5.

Graphische Zerlegung der Austauschisothermen.

- I Experimentelle Kurve, Präparat D.
- II Berechnete Kurve für Zwischengitteraustausch, Präparat D.
- III Berechnete Kurve für Zwischengitteraustausch, Präparat C₃.
- IV Berechnete Kurve für Zwischengitteraustausch, Präparat C₄.

Die Ergebnisse der Austauschversuche sind in Tab. 4 zusammengestellt. Der in der letzten Kolonne aufgeführte Austauschgrad α gibt den %-Anteil der Festkörperverbindung, die an der Austauschreaktion mit der Lösung im angegebenen Zeitpunkt teilgenommen hat.

$$\alpha = \frac{a}{b} \cdot \frac{B_t}{A_t} \cdot 100 \%$$

a = Gewicht des Co in Lösung.

b = Gewicht des Co im Festkörper.

A_t = Aktivität der Lösung zur Zeit t.

B_t = Aktivität des Festkörpers zur Zeit t.

Der zeitliche Ablauf der Austauschreaktionen ist für die Verbindungen B, C, D in Fig. 4 graphisch dargestellt. In Fig. 5 ist das $\log [(B_t - B_\infty)/(B_0 - B_\infty)]/t$ -Diagramm für die Austauschreaktion des Präparates D wiedergegeben, das die Aufteilung in die rasch ablaufende Hauptreaktion R_2 im Zwischengitter (Kurve II) und in die sehr langsame Reaktion R_1 des Hauptgitters (Kurve I) darstellt. Zum Vergleich sind ebenfalls eingezeichnet die Zwischengitterreaktionen der Verbindungen C_3 (Gerade III) und C_4 (Gerade IV).

Diskussion der Austauschversuche.

1. Oberflächenaustausch und Umkristallisationseffekt. Die Präparate A_1 , A_2 und A_3 zeigen eine schwache Austauschreaktion, die nach wenigen Minuten zur Hauptsache beendet ist und dann nur äusserst langsam weiterschreitet. Bei der raschen Reaktion zu Beginn handelt es sich um eine Oberflächenreaktion, was daraus hervorgeht, dass sie parallel mit der Teilchengrösse geht. Beim Präparat A_1 mit den kleinsten Teilchen werden 2%, beim Präparat A_3 mit den grossen Plättchen nur 0,5% des Festkörpers erfasst. Beim Präparat A_3 (305 Tage gealtert) bleibt die Austauschreaktion nach der Oberflächenreaktion praktisch stehen, d. h. das lange gealterte Präparat ist stabil. Dagegen zeigen A_2 und besonders A_1 (23 h gealtert) eine deutliche Zunahme des Austauschgrades im Verlaufe längerer Zeit. Hier handelt es sich um Kristalle, die noch nicht völlig stabil sind und an denen sich – allerdings sehr langsam ablaufende – Umkristallisationsvorgänge abspielen, die in Richtung einer Teilchenvergrösserung wirken. Auch beim Präparat B, das ebenfalls nur eine Oberflächenreaktion zeigt, deutet die schwache Zunahme des Austauschgrades bei länger dauerndem Umsatz auf eine langsam ablaufende geringe Umkristallisation hin, was bei Betrachtung des elektronenmikroskopischen Bildes (Fig. 3b) verständlich wird. Die unregelmässigen Kanten und Ecken werden allmählich zugunsten regelmässigerer Formen umgebaut. Die Versuche zeigen, dass an stabilen, völlig geordneten Kristallen nur eine Oberflächenreaktion stattfindet.

Das Problem besteht in erster Linie darin, sich über die Stabilitätsverhältnisse Klarheit zu verschaffen. Wenn schon gealterte, schwerlösliche Kristalle mit völlig geordnetem Gitterbau wie bei der Verbindung A_1 noch umkristallisieren, so dürften bei frisch gefällten

Tabelle 4.

Präparat	Alter bei Versuchs- beginn	Reaktion	Dauer der Austausch- reaktion	Austausch- grad in %
A ₁	23 h	*Co(OH) ₂ + Co ²⁺	10 min 68 h	2,0 4,5
A ₂	93 h	*Co(OH) ₂ + Co ²⁺	10 min 97 h	0,9 1,7
A ₃	305 d	Co(OH) ₂ + *Co ²⁺	10 min 44 h	0,5 0,8
B	15 h (80°)	Co(OH) _{1,5} Cl _{0,5} + *Co ²⁺	10 min 20 h 50 h	0,3 0,55 0,9
C ₁	30 m	4Co(OH) ₂ , Co(OH)Cl + *Co ²⁺	5 min 10 min 30 min 1 h 2 h 6 h 24 h	9,0 20,0 24,2 24,7 25,1 26,8 27,0
C ₂	19 d	4Co(OH) ₂ , Co(OH)Cl + *Co ²⁺	3 min 10 min 26 min 1 h 4,5 h 126 h	8 13,1 16,8 18,0 18,3 19,0
C ₃	3 h	4*Co(OH) ₂ , *Co(OH)Cl + Co ²⁺	6 min 18 min 30 min 1 h 2 h 4,5 h 43 h	17 18,8 19,4 19,8 20,4 21 24,1
C ₄	21 d	4*Co(OH) ₂ , *Co(OH)Cl + Co ²⁺	5 min 10 min 20 min 1 h 2 h	15 16,4 17,7 19,2 19,3
D	32 h	4Co(OH) ₂ , Co _{1,25} OH(NO ₃) _{1,5} + *Co ²⁺	5 min 17 min 25 min 1 h 3 h 40 min 43 h	18 21,2 22,0 23,2 23,9 24,4

*Co = radioaktiv markierte Atomart.

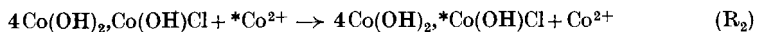
Präparaten mit stark gestörtem Gitterbau wie bei $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ¹⁾, Silberhalogeniden²⁾, Bleisalzen³⁾ usw. Umkristallisationsvorgänge dominieren.

2. Ionenwanderung im Zwischengitter. Die Präparate C und D zeigen eine Austauschreaktion von anderer Grössenordnung als A und B. Zuerst seien die stärker gealterten Präparate C_2 , C_4 und D betrachtet, die einen geordneten Kristallbau zeigen, wie aus den Strichdiagrammen hervorgeht. Die Analyse des Reaktionsablaufes nach *Jordan*¹⁾ (vgl. 1. Teil⁴⁾) ergibt in der graphischen Darstellung für die Verbindung D das in Fig. 5 dargestellte Bild (Kurven I und II). Es lässt sich eine Hauptreaktion R_2 (Gerades Teilstück der Kurve II) feststellen, die neben einer sehr langsamen Reaktion R_1 (gerades Teilstück der Kurve I) abläuft. Die Austauschgrade α_2 für die Hauptreaktionen sind für die Präparate C–D in der Tab. 5 eingetragen. Es ist ersichtlich, dass die Austauschgrade α_2 , die erreicht würden, wenn die schnellen Reaktionen R_2 allein ablaufen würden,

Tabelle 5.

Verbindung ⁵⁾	Alterungszeit	α_t	$\alpha_{1(t)}$	t	% Co ⁶⁾	α_2	$T \frac{\alpha_2}{2}$
A ₁	23 h	4,5		68 h			
A ₂	93 h	1,7		97 h			
A ₃	305 d	0,8		44 h			
B	15 h (80 ⁰)	0,9		50 h			
C ₁	30 m	36,9	12,6	24 h	20	24,3	4 m
C ₂	19 d	19,0	1,2	126 h	20	17,8	7,8 m
C ₃	3 h	24,0	5,0	43 h	20	19,0	4,4 m
C ₄	21 d	19,2	0,3	2 h	20	18,9	9,2 m
D	32 h	24,4	1,5	43 h	23,8	22,9	8,6 m

für die Präparate C_2 , C_4 und D, und übrigens auch für C_3 , auffallend mit dem Idealgehalt dieser Salze an Kobalt im Zwischengitter übereinstimmen. Ganz offensichtlich sind für diese Hauptreaktionen die Kationen in den Zwischenschichten verantwortlich, die demnach eine recht grosse Beweglichkeit besitzen und mit den Ionen in Lösung nach der Reaktion



¹⁾ *Jordan*, *Helv.* **34**, 699, 715 (1951).

²⁾ *Daudel et al.*; *Kolthoff & O'Brien*; *Langer*; *Polessitzky*; l. c. (s. Seite 2345).

³⁾ *Imre*; *Kolthoff et al.*; l. c. (s. Seite 2345).

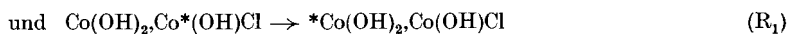
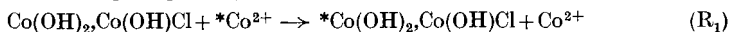
⁴⁾ *Helv.* **37**, 2334 (1954).

⁵⁾ Zusammensetzung vgl. Tab. 2.

⁶⁾ Co im Zwischengitter für Idealformel berechnet.

austauschen können. Die Halbwertzeiten T , d. h. die Zeiten, die für Erreichung von $\alpha_2/2$ benötigt werden, betragen bloss 8–9 Minuten. Der Zwischengitteraustausch ist nach 1 Stunde bereits abgeschlossen. Die Realkristalle besitzen gegenüber der Idealformel eine gewisse Variationsbreite, d. h. das Verhältnis von Co im Zwischengitter zu Co im Hauptgitter wird nicht ganz erreicht, was aus der Abweichung der α_2 -Werte nach unten hervorgeht. Bei den Präparaten C_3 , C_4 und D geht die Austauschreaktion kaum mehr weiter. Das restliche Kobalt tauscht nicht aus. Es zeigt sich also, dass auch hier die kristallinen $\text{Co}(\text{OH})_2$ -„Einzelschichten“, trotzdem sie beidseitig von fehlgeordneten Schichten mit beweglichen Ionen umgeben sind, keine wesentlich andere Reaktionsfähigkeit zeigen als im kompakten Kristall des Kobalhydroxydes. Die Unterschiede der α_2 -Werte von C_2 und C_4 ergeben sich aus dem Umstand, dass beide Produkte aus verschiedenen Darstellungen stammen. Die Besetzung der Zwischenschicht ist beim C_2 etwas kleiner als beim C_4 . Demgegenüber zeigen C_3 und C_4 , die beide im gleichen Ansatz hergestellt wurden, eine sehr schöne Übereinstimmung der α_2 -Werte.

3. Einfluss des Ordnungsgrades. Bei der Betrachtung der *Debye-Scherrer*-Aufnahmen anhand der Strichdiagramme in Fig. 1 stellt man fest, dass das Schichtengitter beim Präparat C_3 (3 Stunden alt) eine starke Fehlordnung aufweist gegenüber dem gut geordneten C_2 (19 Tage alt). Das äussert sich in einer stärkeren Austauschreaktion auch der Hauptschichten. Der Austauschgrad der langsamen Reaktion α_1 (Tab. 5) erreicht in 43 Stunden 5% gegenüber 1,2% nach 126 Stunden beim gut geordneten C_2 . Noch stärker fehlgeordnet und auch feiner dispers ist die bloss 30 Minuten gealterte Verbindung C_1 . Der Anteil an ungeordnetem Material ist grösser, was aus dem α_2 -Wert ersichtlich ist, aber auch der Anteil der Hauptschichten, der an der Reaktion teilnimmt (vgl. α_1), ist grösser. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass auch $\text{Co}(\text{OH})_2$, wenn es nicht regelmässig in ein Kristallgitter eingefügt ist, entsprechend der Reaktion



austauschen kann. Dieser Austausch lässt sich auch auf Umkristallisation zurückführen.

4. Reaktionsverlauf. Der in Fig. 4 dargestellte zeitliche Reaktionsablauf macht die Unterschiede zwischen der Verbindung B gegenüber C_4 und D anschaulich. Das Diagramm in Fig. 5 lässt einige Schlüsse in bezug auf die Reaktionskinetik zu. Der Kurvenverlauf der schnellen Reaktionen lässt nach *Zimen* erwarten, dass hier die Festkörperdiffusion massgebend ist. Bei zeitbestimmender Reaktion an der Phasengrenze oder bei zeitbestimmender Zudiffusion wäre zu erwarten, dass die Reaktion II in Fig. 5 eine Gerade ergibt,

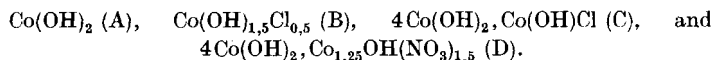
die durch den Nullpunkt geht. Für die Festkörperdiffusion, d. h. hier zeolithische Diffusion in der Zwischenschicht, spricht auch die Tatsache, dass die Halbwertszeit (Tab. 5) für die schlechter geordnete Substanz C₃ (Gerade III) kleiner ist als für D, während für die Substanz C₄, die mit $c' = 8,2 \text{ \AA}$ einen kleineren Hauptschichtenabstand besitzt als D (mit $c' = 9,15 \text{ \AA}$), eine grössere Halbwertszeit resultiert.

Wie diese Ergebnisse zeigen, sind Isotopenaustauschversuche an dispersen, schwerlöslichen Festkörperverbindungen in mehrfacher Hinsicht recht aufschlussreich, sofern über das Untersuchungsmaterial in bezug auf Einheitlichkeit, Gitterbau, Ordnungsgrad und Stabilität Klarheit besteht.

Der Schweiz. Studienkommission für Atomenergie danken wir für finanzielle Unterstützung.

SUMMARY.

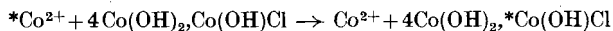
1. To clear up the reactivity of solids with isotope-exchange experiments in solid-solution systems, four well defined Co compounds with different structures were chosen:



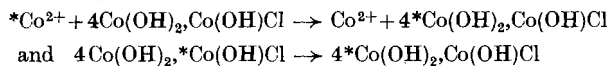
A and B have perfectly ordered lattices. C and D are substances with partly defect structures; they have a double-layer structure, where ordered main layers of Co(OH)_2 alternate with intermediate partly disordered layers of basic salt.

2. The compounds A and B show a small surface reaction which is accomplished within a few minutes. Stable products (aged for a long time) show no further exchange reaction with the solution, except of the reaction on the surface. With instable products a slow exchange reaction is observed which is due to recrystallisation processes.

3. The compounds C and D show a considerable fast exchange reaction. The amount of Co ions in the solid taking part in the fast reaction corresponds to the amount of Co in the disordered intermediate layers. These Co ions are easily movable and able to exchange quickly with their ions in the solution, following the reaction



4. Preparations of C and D which are aged only for a short time have a more defect structure than old preparations; they show an appreciable exchange reaction with the main layers, following:



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