

51. Diffusionsmessungen durch heterogenen Isotopenaustausch an $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und $\alpha\text{-FeOOH}$

von A. Wyttenbach

(23. XII. 60)

1. Einleitung. – Die Messung von Diffusionskoeffizienten in festen Stoffen ist bisher im Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und ca. 200° nur in Ausnahmefällen ausgeführt worden. Der Grund dazu ist u. a. darin zu suchen, dass die bei höheren Temperaturen, insbesondere an Metallen mit viel Erfolg verwendeten Methoden (Schnitt-Methode und Adsorptionsmethode), zu wenig empfindlich sind, um die bei tieferen Temperaturen auftretenden kleinen Diffusionskoeffizienten zu erfassen¹⁾.

Es war der Zweck der vorliegenden Arbeit, zu versuchen, mit der Methode des heterogenen Isotopenaustausches die Diffusion in festen Stoffen bei niederen Temperaturen zu bestimmen. Diese Methode ist wiederholt bei höheren Temperaturen angewendet worden²⁾. Zudem weist der heterogene Isotopenaustausch wenigstens formale Ähnlichkeiten mit der Diffusion von radioaktiven Edelgasen aus Festkörpern aus, welche ebenfalls bei höheren Temperaturen untersucht wurde³⁾.

Für unsere Untersuchungen wählten wir die zwei mit ^3H markierten Hydroxide $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und $\alpha\text{-FeOOH}$, einerseits weil die Diffusion in Hydroxiden im Hinblick auf die Korrosion von praktischer Bedeutung ist, und andererseits weil erwartet wurde, dass der Wasserstoff in diesen Stoffen schon bei tiefen Temperaturen eine beträchtliche Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen würde⁴⁾.

Zu Vergleichszwecken wurde auch der Austausch von ^{63}Ni zwischen damit markiertem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und einer wässrigen NiCl_2 -Lösung untersucht.

2. Herstellung der markierten Hydroxide. – 21. *Markierung mit ^3H .* Zur Markierung der Hydroxide wurden diese unter Verwendung von mit radioaktivem ^3H (Tritium) markiertem Wasser dargestellt. Das bei der Fällung, dem Waschen und dem Altern benutzte Wasser hatte immer dieselbe spezifische Tritiumaktivität ($90 \mu\text{C}$ pro ml). Das Vorgehen war im einzelnen das Folgende:

$\text{Ni}(\text{OH})_2$: Einer $0,25\text{M}$ NiCl_2 -Lösung wurde bei 50° unter Luftausschluss langsam eine äquivalente Menge einer $0,5\text{M}$ KOH -Lösung zugesetzt.

Die apfelgrüne $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Suspension wurde zentrifugiert und mit Wasser bis zur K^+ - und Cl^- -Freiheit des Waschwassers gewaschen. Das resultierende, stark fehlgeordnete Hydroxid wurde anschliessend unter Wasser gealtert, und zwar mindestens 2 Wochen in Polythenampullen bei Temperaturen bis zu 90° oder mehrere Tage in einem Silbertiegel im Autoklaven bei 200° . Die

¹⁾ C. LEYMONIE & P. LACOMBE, Internat. J. appl. Radiation Isotopes 5, 175 (1959).

²⁾ R. W. HAUL & L. H. STEIN, Trans. Farad. Soc. 51, 1280 (1955); R. W. HAUL & D. JUST, Z. Elektrochem. 62, 1124 (1958); A. AUSKERN & J. BELLE, J. chem. Physics 28, 171 (1958); M. KANTER, Kinetics of High-temperature Processes, J. Wiley and Sons, N. Y. 1959.

³⁾ W. INTHOFF & K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technol., Gothenburg, Sweden, Nr. 176 (1956).

⁴⁾ R. B. BERNSTEIN, Argonne National Laboratory 5889; YUNG-KANG WEI & R. B. BERNSTEIN, J. physic. Chemistry 63, 738 (1959); W. FEITKNECHT, A. WYTENBACH & W. BUSER, Proc. Intern. Symposium on Reactivity of Solids (1960).

gealterten Produkte zeigten unter dem Elektronenmikroskop gut ausgebildete hexagonale Kristalle, deren mittlerer Durchmesser von den Alterungsbedingungen abhing⁵⁾ (Fig. 1).

α -FeOOH: Eine 0,6 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung wurde unter Luftausschluss mit soviel 1 M KOH-Lösung versetzt, dass das pH auf 13,6 stieg. Die resultierende Suspension wurde in Polythenampullen 4 Std. bei 20° und anschliessend 140 Std. bei 50° gerollt; schliesslich wurde der Niederschlag mit Wasser sulfatfrei gewaschen. Das RÖNTGEN-Diagramm von reinem α -FeOOH und zeigte unter dem Elektronenmikroskop lange Nadeln, die zum Teil zu lockeren Paketen zusammengelagert waren (Fig. 2).

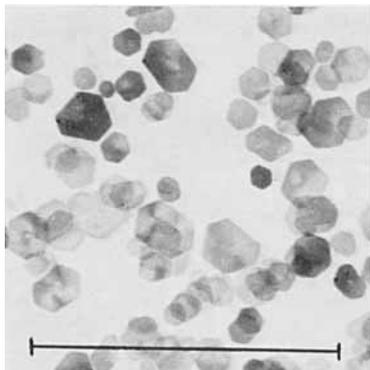


Fig. 1
 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Präp. III, 40000 \times



Fig. 2
 α -FeOOH 40000 \times

22. *Markierung mit ^{63}Ni .* Für die Herstellung des doppelt (mit ^{63}Ni und ^3H) markierten Nickelhydroxids wurde der zur Fällung verwendeten NiCl_2 -Lösung $^{63}\text{NiCl}_2$ zugesetzt (ca. 2 $\mu\text{C}/\text{ml}$). Im übrigen war das Vorgehen genau wie beim nur mit Tritium markierten $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

3. *Teilchengrössenstatistik.* – Von allen verwendeten Präparaten wurde durch Ausmessen der Elektronenmikroskop-Aufnahmen die Teilchengrössenverteilung ermittelt; beim $\text{Ni}(\text{OH})_2$ wurde der Durchmesser der hexagonalen Plättchen und beim α -FeOOH die Länge der Nadeln gemessen. Alle gefundenen Verteilungskurven waren Normalverteilungen zweiter Art (sog. logarithmische Verteilungskurven) mit geringer Schiefe. Der Steilabfall lag immer gegen die kleinen Werte zu, d. h. der mittlere Wert war grösser als der häufigste. – Zudem wurde bei den einzelnen Präparaten die Grösse der Oberfläche nach der BRUNAUER-EMMETT-TELLER-Methode (BET-Methode) durch Adsorption von N_2 bestimmt.

4. *Bestimmung der Radiolotope.* – 41. *Tritiumbestimmung.* Die Zählung des Tritiums erfolgte auf einem Tri-Carb-Szintillationsspektrometer. Als Szintillator wurde 2,5-Diphenyloxazol (PPO; 0,4-proz. in Toluol), als Wellenlängenschieber 1,4-bis-[2-(5-Phenylloxazolyl)]-benzol (POPOP; 0,004-proz. in Toluol) und als Lösungsvermittler Äthanol (20%) verwendet. Dieser Mischung konnte das tritiierte Wasser direkt zugesetzt werden. Die Zählausbeute betrug ca. 12%.

42. *^{63}Ni -Bestimmung.* Die das radioaktive Nickelisotop enthaltenden NiCl_2 -Lösung wurde in einem Zählschälchen als Kathode elektrolysiert und dieses in einem Gasdurchflusszählrohr gemessen.

5. *Versuchsordnung.* – Für den Austausch zwischen markiertem Festkörper und flüssigem Wasser im Temperaturbereich von 25–95° wurden in Glasröhrchen 50 bis 100 mg Hydroxid eingewogen, 2 ml Wasser dazugegeben, die Röhrchen zugeschmolzen und in einem Thermostaten gerollt. Zu verschiedenen Zeiten wurden Röhrchen entnommen und die Aktivität des Wassers

⁵⁾ W. FEITKNECHT, H. STUDER & H. MEYER, *Kolloid-Z.* 139, 131 (1954); W. BÉDERT, *ibid.* 139, 133 (1954).

bestimmt. Zur Verfolgung des Ni-Austausches wurde das Wasser durch eine 1 M NiCl_2 -Lösung ersetzt.

Für den Austausch zwischen Festkörper und Wasserdampf im Temperaturbereich zwischen 100 und 175° wurden 400 mg Festkörper in eine 22-l-Glaskugel gegeben, diese evakuiert, mit Wasserdampf gefüllt und zugeschmolzen. Die Kugel rotierte in einem Thermostaten mit 10 Umdrehungen pro Minute. Ein Ansatz an der Kugel ermöglichte die Entnahme von Wasserdampfproben, welche kondensiert und auf ihre Aktivität untersucht wurden.

Die verwendeten Präparate wurden jeweils vor und nach dem Austauschversuch röntgenographisch untersucht, um eine eventuelle Veränderung ihrer Zusammensetzung zu erfassen. Am ehesten wäre dies bei den Versuchen in NiCl_2 -Lösung möglich gewesen, doch konnten keine Spuren des früher beschriebenen basischen Nickelchlorids⁶⁾ gefunden werden.

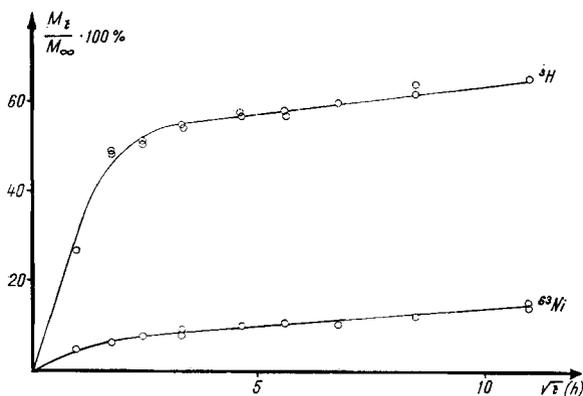


Fig. 3. Austausch zwischen NiCl_2 -Lösung und $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Präp. VI, Temp. 95°C

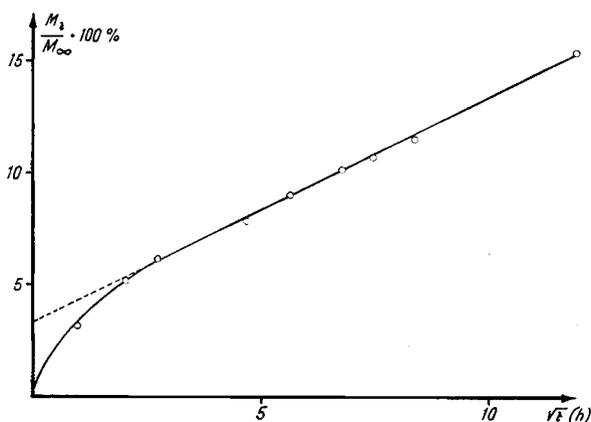


Fig. 4. Austausch zwischen H_2O -Dampf und $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Präp. I, Temp. 100°C

6. Austauschkurven. Fig. 3 und 4 zeigen einige der erhaltenen Austauschkurven. Dabei wurde der Austausch (ausgedrückt in %) gegen die Quadratwurzel der Zeit aufgetragen.

⁶⁾ W. FEITKNECHT & A. COLLET, Helv. 22, 1428 (1939).

Es ist

M_t die Aktivität der flüssigen oder gasförmigen Phase zur Zeit t .

M_∞ die Gleichgewichtsaktivität der flüssigen oder gasförmigen Phase, wobei gilt:

$$M_\infty = M_0 \cdot n_2 / (n_2 + n_1) \quad [1], \text{ mit}$$

M_0 die mit dem Festkörper ins System eingebrachte Totalaktivität.

n die Menge der austauschbaren Atome in der festen (n_1), resp. in der flüssigen oder gasförmigen Phase (n_2).

Unsere Beispiele zeigen alle zuerst einen raschen Anstieg der Aktivität in der flüssigen oder gasförmigen Phase; nachher nimmt die Aktivität linear mit der Quadratwurzel aus der Zeit zu.

Ein solches Verhalten war zu erwarten⁷⁾; der Austauschverlauf wird demnach durch *zwei* Vorgänge bestimmt. Die erste, rasch ablaufende Aktivitätserhöhung ist einem Oberflächenaustausch zuzuschreiben, die folgende, langsamere einer Diffusion im Festkörper.

Die Austausche von Tritium gegen Wasser, von Tritium gegen Wasserdampf und von Ni^{2+} gegen NiCl_2 -Lösung verlaufen ähnlich; die Unterschiede liegen nur im Ausmass der Reaktion.

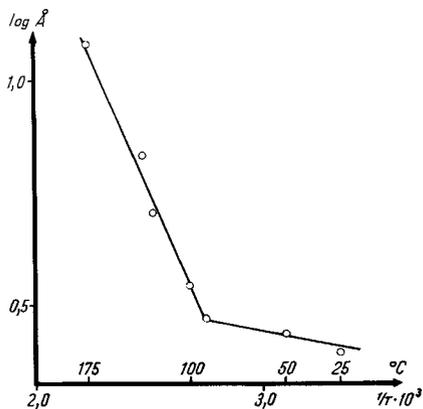
7. Oberflächenaustausch. Die erste, rasch ablaufende Aktivitätserhöhung schreiben wir einem Oberflächenaustausch zu. Dem liegt die Vorstellung zugrunde, dass sich die Kristallrandzone mit der Lösung, resp. mit dem Dampf in das Isotopenverteilungsgleichgewicht setzt. Diese Reaktion läuft für das Wasserstoffisotop im Dampf, bei Temperaturen über 100° , in 1 bis 6 Stunden, im flüssigen Wasser zwischen Zimmertemperatur und 100° dagegen erst in 15 bis 20 Stunden vollständig ab. Die Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten dürfte eher dem Temperatureinfluss zugeschrieben werden als einem verschiedenartigen Verhalten der Austauschsysteme fest/flüssig und fest/gasförmig. Für das Ni-Isotop sind die Reaktionszeiten gleich wie für das Tritium.

Der Oberflächenaustausch sollte nach theoretischen Überlegungen⁷⁾ als Reaktion erster Ordnung ablaufen. Dieses Zeitgesetz ist jedoch in unseren Beispielen nicht erfüllt; der Grund dazu liegt wohl in der polydispersen Korngrößenverteilung des von uns verwendeten Festkörpers. Für die Berechnungen dagegen wurde eine monodisperse Verteilung angenommen. Infolgedessen lässt sich vorläufig keine Geschwindigkeitskonstante für den Oberflächenaustausch ermitteln.

Dagegen lässt sich das Ausmass des Oberflächenaustausches leicht durch Extrapolation der Diffusionsgeraden auf die Zeit Null bestimmen. Dieses Ausmass hängt bei ein und demselben Präparat von der Austauschtemperatur ab. Fig. 5 und Tab. 1 zeigen diese Abhängigkeit für das α -FeOOH. Dabei ist in Fig. 5 anstelle des Oberflächenaustausches die Tiefe der Kristallzone aufgetragen, die einer Oberflächenreaktion zugänglich ist. Diese Tiefe lässt sich berechnen aus der Kristallgrösse und dem Oberflächenaustausch. Man erkennt, dass die reagierende Kristallschicht nur wenige Å beträgt, d. h. dass nur die allerobersten Atomlagen am Kristall an der Oberflächenreaktion teilnehmen.

Beim $\text{Ni}(\text{OH})_2$ untersuchten wir das Ausmass des Oberflächenaustausches von Tritium als Funktion der spezifischen Oberfläche verschiedener Präparate bei 100° im Wasserdampf. Das Ergebnis zeigt Fig. 6. Wie zu erwarten war, hängt der Ober-

⁷⁾ K. E. ZIMEN, Ark. Kemi, Mineralog. Geol., 20A, No. 18, 1 (1945).

Fig. 5. Tiefe der Oberflächenreaktion an α -FeOOH

Tab. 1. Der Oberflächenaustausch von T an α -FeOOH in Abhängigkeit von der Temperatur

Statistische Daten: Mittlere Nadellänge = 3275 Å, mittlere quadratische Abweichung δ = 1230 Å, Schiefe σ = 0,325, spez. Oberfläche O = 65 m²/g, Dichte = 4,28 g/cm³, Nadeldurchmesser ($2r$, aus spez. Oberfläche, Dichte und Länge) = 148 Å.

Temperatur °C	25	50	91	100	125	134	174
Oberflächenaustausch von T in %	7,0	7,5	8,0	9,6	13,0	17,8	30,0
Tiefe (Å)	2,5	2,8	3,0	3,5	5,0	6,9	12,0

flächenaustausch sehr stark von der spez. Oberfläche ab; bei grosser Oberfläche (d. h. bei kleiner Korngrösse) werden mehr als die Hälfte aller H-Atome durch eine Oberflächenreaktion ausgetauscht; bei einer spezifischen Oberfläche unter 10 m²/g wird der Oberflächenaustausch dagegen vernachlässigbar klein.

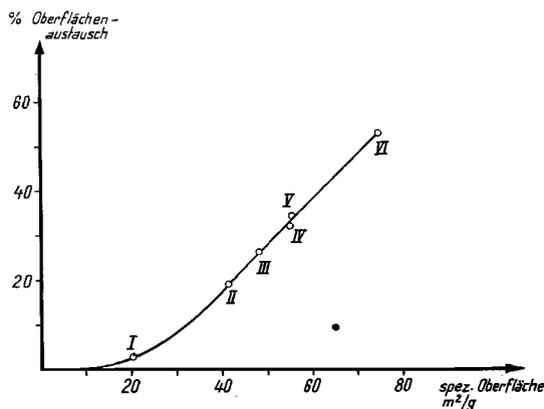


Fig. 6. Der Oberflächenaustausch als Funktion der spezifischen Oberfläche, Temp. 100°C

○ Ni(OH)₂● α -FeOOH

Berechnet man für die verschiedenen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Präparate (I–VI) die Tiefe der Kristallzone, die vom Oberflächenaustausch erfasst wird, so erhält man eine ständige Zunahme von 3,4 Å für das Präparat mit der kleinsten (I), bis zu 16 Å für das Präparat mit der grössten spezifischen Oberfläche (VI). Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass die einzelnen Präparate verschiedenartig gealtert wurden. So wurde das Präparat I bei 200° gealtert, VI dagegen nur bei 50°. Man darf deshalb annehmen, dass I eine viel besser geordnete Oberfläche besitzt als VI, insbesondere auch, dass I an seiner Oberfläche weniger unfertig ausgebildete Netzebenen enthält als das bei tiefer Temperatur gealterte Präparat VI.

Es ergibt sich somit, dass der Oberflächenaustausch bestimmt wird einerseits durch die Korngrösse der Kristalle, andererseits aber auch durch den Grad der Vollkommenheit der Kristalloberfläche. Dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen, die an verschiedenen anderen Kristallen erhalten und von ZIMEN zusammengestellt wurden⁸⁾. Es zeigt sich auch in unserem Falle, dass der Oberflächenaustausch keine Grösse ist, die einen quantitativen Rückschluss auf die spezifische Oberfläche ermöglicht.

Unter dem Oberflächenaustausch hat man sich wohl einen direkten Austausch zwischen den Atomen der flüssigen oder gasförmigen Phase und den zugänglichen Atomen der Kristalloberfläche vorzustellen. Dass es sich nicht um eine Umkristallisation handelt, zeigt die Tatsache, dass bei gleichzeitigem Austausch von Tritium und ^{63}Ni gegen eine 1M NiCl_2 -Lösung der Oberflächenaustausch für die 2 Isotope verschieden ist (Fig. 3 und Tab. 2). Bei einer Umkristallisation sollte er ja für beide Isotope gleich gross sein.

Tab. 2. Der Oberflächenaustausch von ^{63}Ni und ^3H an $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Präp. VI)

Statistische Daten: Mittlerer Durchmesser = 720 Å, $\sigma = 220$ Å, $\rho = 0,3$, $O = 74 \text{ m}^2/\text{g}$, Dichte = 4,1 g/cm^3 , Dicke (2 l, aus spezifischer Oberfläche, Dichte und Durchmesser) = 84 Å.

Temperatur °C		50	95	100
Oberflächenaustausch in %	Ni	4,7	6,0	—
	T	44,7	50,9	53

8. Diffusionsbedingter Isotopenaustausch. – Nachdem der Oberflächenaustausch abgelaufen ist, d. h. nachdem sich die Randzone der markierten Kristalle mit der Lösung in das Isotopenverteilungsgleichgewicht gesetzt hat, kann eine weitere Erhöhung der Aktivität der Lösung nur dadurch erfolgen, dass markierte Atome aus dem Kristallinnern gegen die Kristallrandzone diffundieren; da dieser Vorgang gegenüber dem Oberflächenaustausch langsam abläuft, wird jetzt die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs durch die Diffusion bestimmt. Dieser diffusionsbedingte Isotopenaustausch muss durch die FICK'sche Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [2]$$

⁸⁾ K. E. ZIMEN, Arkiv. Kemi, Mineralog. Geol., 27 A, No. 17, 1 (1946).

beschrieben werden können. Die Lösung dieser Gleichung für die unserer Versuchsanordnung zugrundeliegenden Rand- und Anfangsbedingungen findet sich u. a. bei BERTHIER⁹⁾ oder bei CRANK¹⁰⁾. Sie lautet:

a) für den Fall, dass der austauschende Körper eine Platte mit der Dicke $2l$ ist, wobei nur die Diffusion entlang l betrachtet wird:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{l^2}\right), \quad [3]$$

mit $\tan q_n = -\alpha q_n$ und $\alpha = n_2/n_1$.

b) für den Fall, dass der austauschende Körper ein Zylinder mit dem Radius r ist, wobei nur die Diffusion senkrecht zur Zylinderachse betrachtet wird:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4+4\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{r^2}\right), \quad [4]$$

mit $\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0$ und $J_0, J_1 =$ BESSEL-Funktionen 0., resp. 1. Ordnung.

Die Gleichungen (3) und (4) können beim Vorliegen besonderer Bedingungen noch vereinfacht werden; ist nämlich Dt/l^2 , resp. Dt/r^2 genügend klein (was zu Beginn des diffusionsbedingten Austausches der Fall ist), ferner α genügend gross, so erhält man

für die Platte:
$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{l^2}}, \quad [3']$$

für den Zylinder:
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{r^2}} \right\}. \quad [4']$$

Dabei ist der Geltungsbereich von [4'] kleiner als derjenige von [3']. [3'] und [4'] zeigen also, dass ein diffusionsbedingter Austausch wenigstens zu Beginn proportional zur Quadratwurzel der Zeit laufen muss, was mit unseren Ergebnissen sehr schön übereinstimmt.

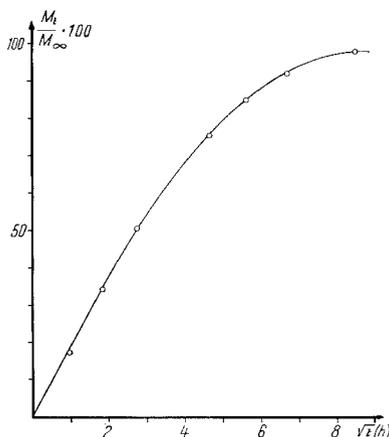


Fig. 7. Diffusionsbedingter Austausch. Ni(OH)₂, Präp. IV, 174°C

⁹⁾ G. BERTHIER, J. Chim. phys. 49, 527 (1952).

¹⁰⁾ J. CRANK, Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford 1957.

Die experimentellen Austauschkurven müssen nun noch derart für den Oberflächenaustausch korrigiert werden, dass die Diffusionsgerade durch den Ursprung geht. Die theoretische Herleitung dieser Korrektur findet sich z. B. bei WEI⁴⁾. Fig. 7 zeigt eine derart korrigierte Austauschkurve für Ni(OH)₂. Die Biegung der Kurve nach Verlassen des linearen Bereiches [3'] entspricht der Gleichung [3]; dadurch wird gezeigt, dass der ganze Reaktionsablauf nach dem Oberflächenaustausch bis zur Erschöpfung der Reaktion diffusionsbedingt ist.

9. Berechnung der Diffusionskoeffizienten. – Nach [3] und [4], resp. [3'] und [4'], erlauben unsere Austauschkurven bei Kenntnis der geometrischen Abmessungen (*l*, resp. *r*) die Berechnung der Diffusionskoeffizienten *D*. Die Werte *l* resp. *r* ermittelten wir wie folgt:

Für das Ni(OH)₂ nahmen wir an, dass das Plattenmodell gültig ist. Aus dem an Elektronenmikroskop-Aufnahmen bestimmten mittleren Durchmesser, der Dichte und der spezifischen Oberfläche lässt sich die mittlere Plattenhöhe errechnen, welche gleich *2l* gesetzt wurde.

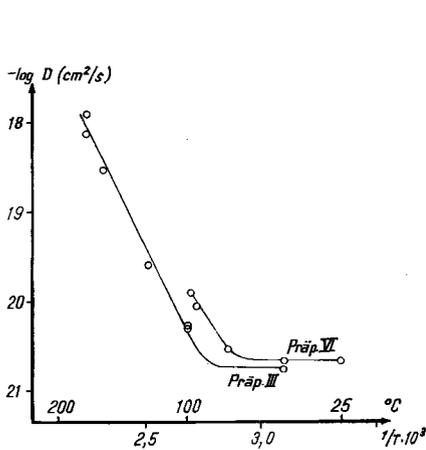


Fig. 8. Diffusionskoeffizienten von Tritium in Ni(OH)₂

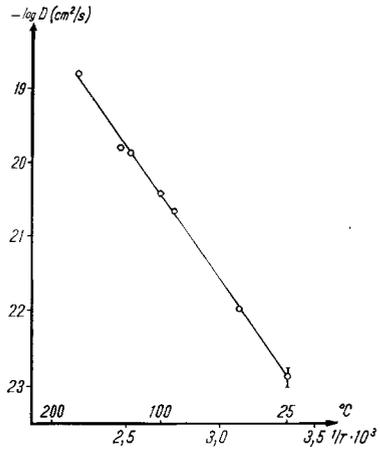


Fig. 9. Diffusionskoeffizienten von Tritium in α -FeOOH

Für das α -FeOOH wählten wir das Zylindermodell. Aus der elektronenmikroskopisch ermittelten mittleren Nadellänge, der Dichte und der spezifischen Oberfläche wurde ein mittlerer Zylinderradius *r* errechnet.

Tab. 3 und Fig. 8 geben die Resultate für 2 verschiedene Ni(OH)₂-Präparate und Tab. 4 und Fig. 9 die für ein α -FeOOH-Präparat an.

Tab. 3. Die Diffusionskoeffizienten für T in Ni(OH)₂ (Präp. III)

Statistische Daten: Mittlerer Durchmesser = 1150 Å, σ = 358 Å, ρ = 0,16, O = 48 m²/g. Dicke (aus spezifischer Oberfläche und Durchmesser) = 127 Å.

Temp. °C	50	100	126	160	174
<i>D</i> (cm ² /s)	$1,8 \cdot 10^{-21}$	$7,5 \cdot 10^{-21}$ $4,7 \cdot 10^{-21}$ $4,7 \cdot 10^{-21}$	$2,6 \cdot 10^{-20}$	$3,0 \cdot 10^{-19}$	$1,3 \cdot 10^{-18}$ $7,3 \cdot 10^{-19}$

Tab. 4. Die Diffusionskoeffizienten für T in α -FeOOH
(Statistische Daten vgl. Tab. 1)

Temp. °C	25	50	91	100	125	134	174
D (cm ² /s)	$1,3 \cdot 10^{-23}$	$1,1 \cdot 10^{-22}$	$2,4 \cdot 10^{-21}$	$4,1 \cdot 10^{-21}$	$1,4 \cdot 10^{20}$	$1,7 \cdot 10^{-20}$	$1,5 \cdot 10^{-19}$

Die Fig. 8 und 9 zeigen, dass die Beziehung $D = D_0 \exp(-\Delta H/RT)$ beim α -FeOOH im ganzen gemessenen Bereich, beim Ni(OH)₂ nur oberhalb ca. 80° gilt. Man erhält für die Diffusion von T in Ni(OH)₂ (Präp. III) oberhalb von 80°:

$$D = 1,9 \cdot 10^{-7} \exp. (-23100/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{und in } \alpha\text{-FeOOH } D = 1,9 \cdot 10^{-11} \exp. (-16500/RT) \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Die Werte für das Temperaturinkrement dürften schätzungsweise eine Genauigkeit von 5% haben, die präexponentiellen Faktoren sind naturgemäss erheblich unsicherer.

Die beim Ni(OH)₂ unterhalb von 80° gefundene Unregelmässigkeit in der Beziehung Diffusionskoeffizient-Temperatur ist schwer zu deuten. Da ein reeller Knick in der Beziehung wenig wahrscheinlich ist, muss vermutet werden, dass der Austausch unter 80° nicht mehr allein diffusionsbedingt ist, sondern auch noch durch einen andern Vorgang, der allerdings unerkannt blieb, hervorgerufen wurde.

Die D -Werte für das Ni-Ion zeigen, am selben Präparat gemessen, diese Unregelmässigkeiten nicht. Tab. 5 gibt die Gegenüberstellung der Werte für Ni und T für das Präp. VI. Man erhält für die Diffusion des Ni-Ions in Ni(OH)₂ (Präp. VI):

$$D = 2,5 \cdot 10^{-13} \exp. (-14100/RT) \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Die Genauigkeit ist wegen des viel kleineren Austausches etwas geringer als beim Tritium.

Tab. 5. Die Diffusionskoeffizienten für T und für Ni in Ni(OH)₂. (Präp. VI)
(Statistische Daten vgl. Tab. 2)

Temp. °C	25	50	76	95	100
D (T) . . .	$1,2 \cdot 10^{-21}$	$1,3 \cdot 10^{-21}$	$2,9 \cdot 10^{-21}$	$9,1 \cdot 10^{-21}$	$1,3 \cdot 10^{-20}$
D (Ni) . .	$1,2 \cdot 10^{-23}$	$7,4 \cdot 10^{-23}$	$1,6 \cdot 10^{-22}$	$1,6 \cdot 10^{-21}$	—

10. Diskussion. – Die vorgehend geschilderte Berechnung des Diffusionskoeffizienten weist einige Schwächen auf, auf die hingewiesen werden muss. Erstens geht in die Rechnung nicht eine Länge ein, die im Elektronenmikroskop direkt ausgemessen werden kann, sondern eine Grösse, die indirekt aus einer gemessenen Länge, der Dichte und der spezifischen Oberfläche bestimmt werden muss.

Sodann entsteht eine Ungenauigkeit durch die Annahme eines mittleren Durchmessers anstelle der wirklichen Verteilungskurve. Um den damit gemachten Fehler abzuschätzen, haben wir für das Präparat III zwei Austauschkurven gerechnet; der einen legten wir eine einheitliche, mittlere Plättchendicke zugrunde, der andern eine Verteilung der Plättchendicke, die der Verteilung des Plättchendurchmessers entsprach. Die Berechnung erfolgte durch graphische Integration über der Verteilungskurve. Dabei ergab sich, dass zu Beginn des Austausches eine polydisperse Verteilung rascher austauscht als eine monodisperse (infolge des Anteiles an Werten, die kleiner als der Durchschnitt sind); gegen Schluss des Austausches jedoch tauscht die poly-

disperse Verteilung langsamer aus (infolge Erschöpfung der kleineren Anteile). Da die Differenzen aber höchstens 2–3% betragen und der gesamte experimentelle Fehler sowieso in dieser Grössenordnung liegt, haben wir auf diese zeitraubende Korrektur verzichtet.

Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Annahme einer eindimensionalen Diffusion. Beim α -FeOOH beträgt das Verhältnis von Zylinderachse zu -durchmesser ca. 20:1, bei den Ni(OH)₂-Präparaten das Verhältnis von Plättchendurchmesser zur Höhe ca. 10:1, d. h. die Randbedingungen der Gleichungen (3) und (4) sind nur unvollständig erfüllt. Wir haben also streng genommen senkrecht zu der von uns allein in Rechnung gestellten Richtung ebenfalls eine Diffusion, die wir vernachlässigen.

Diesen Vereinfachungen schreiben wir es zu, dass die für zwei verschiedene Präparate gefundenen absoluten Diffusionskoeffizienten nicht genau übereinstimmen (vgl. Fig. 8). Die absoluten Diffusionskoeffizienten dürften daher nur in der Grössenordnung richtig sein. Diese Schwierigkeiten spielen jedoch für die Bestimmung der Aktivierungsenergie eine viel kleinere Rolle, da natürlich sowohl $\log D$ als auch $\log (D/r^2)$ gegen $1/T$ dieselbe Steigung ergeben.

Die experimentellen Vorteile des heterogenen Isotopenaustausches, die diesen Nachteilen gegenüberstehen, liegen auf der Hand. Durch die sehr kleinen Kristallabmessungen von nur einigen hundert Å lassen sich ausserordentlich kleine Diffusionskoeffizienten messen, die sonst nicht erfassbar sind. Ferner lässt sich die Vollkommenheit des Kristallbaues im Elektronenmikroskop recht gut beurteilen (MOIRÉE-Effekt); man darf deshalb sicher sein, eine echte Volumendiffusion ohne Beitrag einer Korngrenzendiffusion zu messen.

Die erhaltenen Resultate zeigen, dass die Diffusion von Tritium in den beiden gemessenen Hydroxiden rascher verläuft als diejenige des Nickel-Ions im Ni(OH)₂, doch bedeutend langsamer als etwa die Diffusion von Deuterium in Eis ($D \approx 10^{-10}$ cm²/s bei -2° 11)).

Für eine recht feste Bindung des Wasserstoffs im Gitter der untersuchten Hydroxide sprechen ebenfalls die gefundenen Aktivierungsenergien; diese sind ziemlich hoch, wenn sie auch die Werte der Ionen in den Alkalihalogeniden nicht ganz erreichen¹²⁾. Zum Vergleich sei erwähnt, dass BERNSTEIN die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Deuterium in γ -AlOOD (Boehmit, polykristalline Teilchen) zu 12,9 kcal/Mol bestimmt hat⁴⁾.

Über die effektiv diffundierenden Partikeln geben unsere Versuche natürlich keinen Aufschluss. Die gegenüber dem Ni-Ion viel grössere Diffusionsgeschwindigkeit des Tritiums lässt jedoch die Wanderung eines OH-Ions als fraglich erscheinen. Einige Versuche von BERNSTEIN mit ¹⁸O scheinen ebenfalls auf eine unabhängige Wanderung von O und D im AlOOD hinzudeuten⁴⁾.

Dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt. Herrn Prof. BUSER, unter dessen Leitung die Arbeit begonnen wurde und dessen Tod wir tief bedauern, sowie Herrn Prof. FEITKNECHT danken wir für ihr reges Interesse an diesen Arbeiten und für ihre Förderung. Ferner möchten wir danken Herrn Dr. COLLET vom Kantonsspital Genf für seine Mithilfe bei den Tritiumbestimmungen und Herrn Dr. AEGLER vom hiesigen Institut für die BET-Bestimmungen. Die EM-Aufnahme wurde im Laboratorium für Elektronenmikroskopie unseres Institutes aufgenommen.

¹¹⁾ M. THÜRKAUF, Diss. Univ. Basel, Birkhäuser, Basel 1958.

¹²⁾ J. F. LAURENT, Ann. Chim. [13] 3, 712 (1958).

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde der Austausch von ^3H zwischen zwei damit markierten Hydroxiden $[\text{Ni}(\text{OH})_2$ und $\alpha\text{-FeOOH}]$ und flüssigem und gasförmigem Wasser untersucht, ferner der Austausch von ^{63}Ni zwischen einem damit markierten $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und einer NiCl_2 -Lösung. Die Austauschkurven lassen sich deuten durch die Annahme eines Oberflächenaustausches und einer Diffusion im Gitter der Festkörper. Der Oberflächenaustausch ist bei weitem die raschere Reaktion. Sein Ausmass hängt von der spezifischen Oberfläche des Festkörpers wie auch von der Ausbildung der Kristalloberfläche ab.

Es wird die Berechnungsmethode erläutert, nach der die Diffusionskoeffizienten für ^3H und ^{63}Ni in den Hydroxiden erhalten werden können. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wurde bestimmt zu:

$$^3\text{H in Ni}(\text{OH})_2: D = 1,9 \cdot 10^{-7} \exp. (-23100/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$^3\text{H in } \alpha\text{-FeOOH}: D = 1,9 \cdot 10^{-11} \exp. (-16500/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$^{63}\text{Ni in Ni}(\text{OH})_2: D = 2,5 \cdot 10^{-13} \exp. (-14100/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

Es konnte gezeigt werden, dass der heterogene Isotopenaustausch ein brauchbares Mittel darstellt, um die sehr kleinen Diffusionskoeffizienten von 10^{-17} bis $10^{-21} \text{ cm}^2/\text{s}$ zu messen, die zwischen Zimmertemperatur und 175° auftreten.

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

52. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen

Teil IX¹⁾: Die Absorptionsspektren der Benzologen des Azobenzols, des Benzalanilins und des Stilbens

von J. Schulze, F. Gerson, J. N. Murrell²⁾ und E. Heilbronner

(9. I. 61)

Die Zuordnung der UV-Absorptionsbanden einfacher, unsubstituierter Azo-Verbindungen $\text{R-N}=\text{N-R}'$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Arylreste}$) zu bestimmten Typen von Elektronenübergängen ist die Voraussetzung für ein vertieftes Verständnis der Zusammenhänge zwischen Konstitution und Lichtabsorption von Azo-Farbstoffen, die sich durch Substitution von $\text{R-N}=\text{N-R}'$ ableiten. Ein Weg, der zu solch einer Zuordnung führen kann, besteht in der vergleichenden Untersuchung der Absorptionsspektren der Verbindungen $\text{R-N}=\text{N-R}'$, $\text{R-CH}=\text{N-R}'$ und $\text{R-CH}=\text{CH-R}'$, deren π -Elektronensysteme untereinander isoelektronisch sind. Eine Analyse jener Änderungen, die auf

¹⁾ Teil VIII: F. GERSON, E. HEILBRONNER, A. VAN VEEN & B. M. WEPSTER, *Helv.* 43, 1889 (1960).

²⁾ University Chemical Laboratory, The University of Sheffield, Sheffield, England.