

## 55. Über den heterogenen Isotopenaustausch I Der Austausch von Co am grünen Kobaltdihydroxidbromid

von A. Wytttenbach<sup>1)</sup>

(18. I. 62)

**1. Einleitung.** – Der Isotopenaustausch zwischen einer Lösung und einem Festkörper, der dasselbe Ion auf kristallographisch verschiedenwertigen Gitterplätzen enthält, wurde wiederholt im Hinblick auf die Frage untersucht, ob sich diese Verschiedenheit im Austauschverhalten bemerkbar mache.

GRAF<sup>2)</sup> und JORDAN<sup>3)</sup> befassten sich mit dem System Manganit in  $Mn^{2+}$ -Lösung bei Zimmertemperatur. Sie fanden einen raschen Austausch (Halbwertszeit ca. 10 Minuten), dessen Ausmass ungefähr mit dem  $Mn^{2+}$ -Gehalt des Manganites zusammenfiel.

BUSER & IMBERSTEG<sup>4)</sup> bearbeiteten das System  $4Co(OH)_2, Co(OH)Cl$  in  $Co^{2+}$ -Lösung. Dieses basische Salz besitzt ungeordnete Zwischenschichten, und der gefundene Austausch entsprach ungefähr dem Co-Gehalt dieser Zwischenschichten.

An diese Arbeiten knüpften unsere Versuche an. Als Objekt wurde das grüne basische Kobaltdihydroxid gewählt, welches ebenfalls ungeordnete Zwischenschichten aufweist; es sollte versucht werden, einen Einfluss dieser besonderen Struktur auf den Austauschverlauf zu zeigen. Insbesondere interessierte die Frage, ob den Co-Ionen des ungeordneten Zwischengitters eine grössere Austauschgeschwindigkeit zukomme als denjenigen des Hauptgitters. Dazu wurde im Gegensatz zu den früheren Arbeiten auch die Abhängigkeit des Austausches von der Temperatur, der Kristallgrösse und der Lösungskonzentration herangezogen.

**2. Das grüne basische Kobaltdihydroxid.** – Das grüne basische Kobaltdihydroxid wurde zuerst von FEITKNECHT und Mitarb. beschrieben. FEITKNECHT & FISCHER<sup>5)</sup> erhalten Analysenresultate, welche mit den Fällungsbedingungen variieren, und geben als Idealformel  $4Co(OH)_2CoOHBr$ . FEITKNECHT & LOTHMAR<sup>6)</sup> bestimmten die Struktur; sie fanden eine hexagonal-rhomboedrische Zelle mit  $a = 3,13 \text{ \AA}$  und  $c = 24,7 \text{ \AA}$ ; die geordneten Hauptschichten des Kristalls sind reine Hydroxidschichten, wogegen die Zwischenschichten ungeordnetes  $Co(OH)Br$  enthalten. Das Zwischenschichtengitter enthält 20% des gesamten Co-Gehaltes.

Nach einer neueren Arbeit von REESE<sup>7)</sup> ist die Zusammensetzung  $CoBr_2, 6,4Co(OH)_2$ .

Das grüne basische Kobaltdihydroxid ist metastabil. In Kontakt mit einer verdünnten  $CoBr_2$ -Lösung geht es langsam in  $Co(OH)_2$  über<sup>2) 5) 7)</sup>, und in konzentrierten Lösungen

<sup>1)</sup> Zur Zeit: Brookhaven National Laboratory, Upton, N. Y., U.S.A.

<sup>2)</sup> P. GRAF, Dissertation, Bern 1954.

<sup>3)</sup> P. JORDAN, *Helv.* **34**, 699 und 715 (1951).

<sup>4)</sup> W. BUSER & U. IMBERSTEG, *Helv.* **37**, 2345 (1954).

<sup>5)</sup> W. FEITKNECHT & G. FISCHER, *Helv.* **19**, 448 (1936).

<sup>6)</sup> W. FEITKNECHT & W. LOTHMAR, *Z. Kristallogr. (A)* **97**, 136 (1935).

<sup>7)</sup> G. REESE, Dissertation, Saarland 1960.

in  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ . Von diesem Salz existieren zwei Modifikationen<sup>8)</sup>: das rotviolette  $\alpha\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  mit monokliner Struktur ( $a = 5,94 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,45 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,61 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,5^\circ$ ), welches eher bei tiefen Temperaturen entstehen soll (bei ca. 60 bis 100°), sowie das rosafarbene  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  mit hexagonal-rhomboedrischer Struktur ( $a = 6,98 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,68 \text{ \AA}$ ), welches als Hochtemperaturmodifikation bezeichnet wird. Alle erwähnten Salze sind schwerlöslich.

Wir stellten die für unsere Versuche verwendeten Präparate her, indem wir eine mit  $^{60}\text{Co}$  markierte ca. 1M  $\text{CoBr}_2$ -Lösung mit  $\text{CaO}$  zu 60% (in bezug auf das Co) neutralisierten. Anschliessend wurden die Präparate in der Mutterlauge gealtert und dann auf der Zentrifuge isoliert und gewaschen. Tabelle 1 gibt die Daten der drei Präparate wieder.

Tabelle 1. Daten der verwendeten Präparate

Präparat-Nr. . . . .	I	II	III
Alterung (Temp. und Dauer) . . . . .	60°; 32 h	60°; 14 h	20°; 64 h
Spez. Aktivität (cpm/100 mg) . . . . .	14 300	82 300	36 800
Spez. Oberfläche n. BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) . . . . .	18,9	18,1	51,6
Analyse: Co . . . . .	51,4	52,1	51,8
(Gewichtszusammensetzung) Br . . . . .	19,1	17,0	19,2
OH . . . . .	25,4	27,6	26,2
Oxydationsgrad $\text{Co}^{3+}/(\text{Co}^{3+} + \text{Co}^{2+})$ . . . . .	0,09	0,04	0,14
Röntgenographisch feststellbare Verunreinigung . . . . .	$\alpha\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	—

Die Analysendaten für das reinste Präparat (III) entsprechen unter Berücksichtigung des Gehaltes der Verbindung an dreiwertigem Kobalt folgender Formel:  $\text{CoBr}_{2,6}3\text{CoO}_{0,07}(\text{OH})_{2,0}$ , bzw.  $4\text{Co}(\text{OH})_2\text{CoO}_{0,65}\text{Br}_{1,37}$ <sup>9)</sup>, womit zum Ausdruck gebracht werden soll, dass die  $\text{OH}^-$ -Ionen in der Zwischenschicht z. T. durch  $\text{O}^{2-}$ , z. T. durch  $\text{Br}^-$ -Ionen ersetzt sind.

Elektronenmikroskopaufnahmen lassen gut ausgebildete Plättchen von hexagonalem Habitus mit einem Durchmesser von ca. 1000 bis 10000  $\text{\AA}$  erkennen; daneben treten auch Bruchstücke von Plättchen sowie grössere Aggregationen auf.

**3. Theoretische Betrachtungen.** – Für die folgenden Betrachtungen wird angenommen: Zu Beginn des Austausches ist der Festkörper über alle Gitterplätze weg gleichmässig markiert. Die Lösung ist anfangs inaktiv, und es wird die Zunahme ihrer Aktivität als Funktion der Zeit verfolgt. Zwischen Festkörper und Lösung finden ausser einem Isotopenaustausch keinerlei chemische oder physikalische Reaktionen statt.

Es werden u. a. folgende Symbole verwendet:

- $M$  Aktivität des Festkörpers (s) oder der Lösung (l) zur Zeit 0,  $t$  oder  $\infty$ .  
 $n_l, n_s$  Die Menge des inaktiven Kobalts in der flüssigen ( $n_l$ ), resp. in der festen Phase ( $n_s$ ).  
 $r$  Radius des austauschenden Kristalls.  
 $D$  Diffusionskoeffizient.  
 $t$  Zeit seit dem Zusammengeben der beiden Phasen.

<sup>8)</sup> H. R. OSWALD, Dissertation, Bern 1960.

<sup>9)</sup> W. FEITKNECHT & W. BÉDERT, Helv. 24, 676 (1941).

3.1. *Das Austauschgleichgewicht und der Austauschgrad.* Jedes System erreicht für  $t = \infty$  ein Austauschgleichgewicht, das durch die Gleichheit der spezifischen Aktivitäten in den beiden Phasen gekennzeichnet ist; es gilt dann

$$M_{l,\infty} = M_{s,0} \cdot n_l / (n_l + n_s). \quad (1)$$

Enthält der Festkörper einen gewissen Bruchteil  $f$  von Co-Ionen auf ausgezeichneten Gitterplätzen, die rascher austauschen als die restliche Menge der Co-Ionen, so ist es möglich, dass folgendes Zwischengleichgewicht erreicht wird:

$$M'_{l,\infty} = f \cdot M_{s,0} \cdot n_l / (n_l + f \cdot n_s). \quad (2)$$

$$\text{Für } n_l \gg n_s \text{ wird somit } M'_{l,\infty} / M_{l,\infty} = f. \quad (2')$$

Als ausgezeichnete Gitterplätze dürfen bei unserer Versuchssubstanz die Co-Ionen in der Kristallrandzone und im Zwischenschichtengitter betrachtet werden.

Als Austauschgrad  $\alpha_t$  bezeichnen wir das Verhältnis  $M_{t,l} / M_{\infty,l}$ . Der Austauschgrad strebt von Null gegen Eins, d. h. im Gleichgewicht ist  $\alpha_t = \alpha_\infty = 1$ ; für ein Zwischengleichgewicht (das wir mit  $\alpha'_\infty$  bezeichnen) gilt immer:  $\alpha'_\infty < \alpha_\infty$ , d. h.  $\alpha'_\infty$  ist immer kleiner als eins; ferner ist natürlich  $\alpha'_\infty / \alpha_\infty = f$ .

Auf das Endgleichgewicht  $\alpha_\infty$  kann die Versuchstemperatur keinen Einfluss haben. Ein Zwischengleichgewicht jedoch ist temperaturabhängig, falls der Bruchteil  $f$  der ausgezeichneten Ionen temperaturabhängig ist. Für den Oberflächenaustausch, bei dem die Ionen in der Kristallrandzone bevorzugt austauschen, ist die Temperaturabhängigkeit nachgewiesen worden (siehe z. B. <sup>10</sup>).

3.2. *Die Kinetik des Austausches.* Ist die Geschwindigkeit des Austausches allein durch die Diffusion im Festkörper begrenzt, so liefert die Lösung der FICK'schen Diffusionsgleichung unter bestimmten Voraussetzungen ( $Dt/r^2 \ll 1, n_l \gg n_s$ ) ein Gesetz von der Form

$$\alpha_t = k \cdot \sqrt{\frac{Dt}{r^2}} = \delta \cdot \sqrt{t}, \quad (3)$$

d. h. der Austausch läuft (in seinem Anfangsstadium) proportional zu  $\sqrt{t}$ . Der Koeffizient  $k$  hängt von der geometrischen Form des austauschenden Körpers ab<sup>11</sup>).

Aus [3] geht hervor, dass die Steigung der Diffusionsgeraden ( $\delta$ ) unter sonst gleichen Bedingungen mit  $1/r$  ändert; für isomerische Teilchen kann  $1/r$  durch die spezifische Oberfläche ersetzt werden.

Für die Temperaturabhängigkeit von  $D$  gilt im allgemeinen  $D = D_0 \exp(-\Delta H/RT)$ . Sowohl  $\log D$  als auch  $\log \delta$  ändern sich also mit  $1/T$ .

Ist die Geschwindigkeit jedoch nicht durch die Diffusion im Festkörper, sondern durch die Phasengrenzreaktion beschränkt, so berechnet sich gemäss einem Ansatz von ZIMEN<sup>12</sup>)

$$1 - \alpha_t = e^{-t/\tau}. \quad (4)$$

Die Relaxationszeit  $\tau$  ist dabei umgekehrt proportional zur Zahl der pro Zeiteinheit durch die Oberfläche tretenden Ionen, welche ihrerseits in der Art einer Absorp-

<sup>10</sup>) A. WYTENBACH, *Helv.* **44**, 418 (1961).

<sup>11</sup>) G. BERTHIER, *J. Chim. physique* **49**, 527 (1952); J. CRANK, *Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford 1957.

<sup>12</sup>) K. E. ZIMEN, *Ark. Kemi, Mineralog. Geol.* **20A**, Nr. 18, 1 (1945).

tionsisotherme von der Konzentration der Austauschlösung abhängt, da der Phasengrenzreaktion zwangsläufig eine Adsorption an der Grenzfläche vorangeht.

Neben Fällen, wo der gesamte Austausch als Phasengrenzreaktion abläuft (z. B. beim  $\alpha$ -AgJ<sup>13)</sup>), sind Beispiele bekannt, wo nur der erste Teil der Reaktion als Phasengrenzreaktion, der weitere Austausch jedoch dann nach einem Diffusionsmechanismus abläuft (Oxide<sup>14)</sup>, Hydroxide<sup>10)15)</sup>, CaCO<sub>3</sub><sup>16)</sup>). Man nimmt an, dass dabei nur die in der Nähe der Kristalloberfläche sitzenden Ionen eine Phasengrenzreaktion eingehen können und bezeichnet die Reaktion deshalb oft als Oberflächenaustausch. Der Oberflächenaustausch führt also in diesen Fällen zu einem Zwischengleichgewicht. Die Tiefe der Kristallzone, welche an diesem Oberflächenaustausch teilnehmen kann, beträgt je nach der Art und der Perfektion des Kristalles sowie nach der Versuchstemperatur einige wenige bis einige hundert Å.

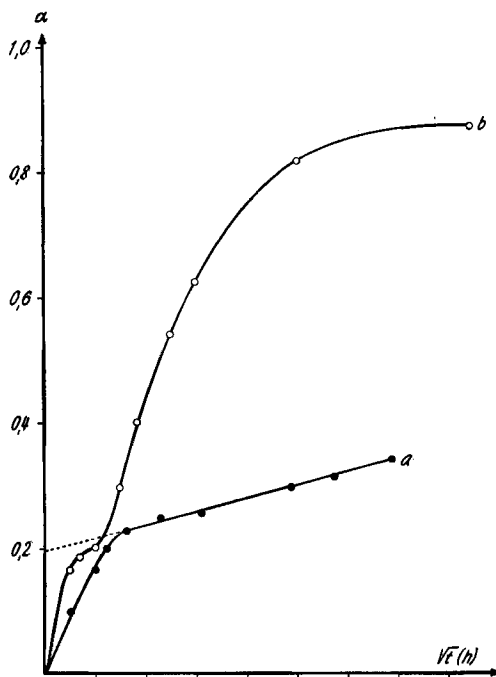


Fig. 1. Austauschkurven (Präp. II, 50°)

a) in 0,96 M CoBr<sub>2</sub>-Lösung

b) in 1,84 M CoBr<sub>2</sub>-Lösung

Da der Oberflächenaustausch und die Festkörperdiffusion meistens beträchtlich verschiedene Geschwindigkeiten aufweisen, lassen sich die beiden Vorgänge getrennt erfassen. Das von uns angewendete Verfahren ist graphisch: im  $\alpha\sqrt{t}$ -Diagramm wird die Diffusionsgerade rückwärts bis zu  $t=0$  verlängert; der Schnittpunkt mit

<sup>13)</sup> M. POCHON, Dissertation ETH, Zürich 1956.

<sup>14)</sup> E. R. S. WINTER, J. chem. Soc. 2, 1170 (1950); W. C. CAMERON, A. FARKAS & L. M. LITZ, J. phys. Chemistry 57, 229 (1953); R. HAUL & J. JUST, Z. Elektrochem. 62, 1124 (1958).

<sup>15)</sup> Y. K. WEI & R. B. BERNSTEIN, J. phys. Chemistry 63, 738 (1959).

<sup>16)</sup> R. W. HAUL & L. H. STEIN, Trans. Roy. Soc. 51, 1280 (1955).

der Ordinate gibt das Zwischengleichgewicht  $\alpha'_\infty$  für den Oberflächenaustausch (Fig. 1, Kurve a). Die während der Zeit des Oberflächenaustausches genommenen Messwerte müssen noch für den gleichzeitig ablaufenden diffusionsbedingten Austausch korrigiert und auf  $\alpha'_\infty$  genormt werden:

$$\frac{\alpha_t - \delta \sqrt{t}}{\alpha'} = \beta_t. \quad (5)$$

Mit  $\beta_t$  wird dann (an Stelle von  $\alpha_t$ ) in [4] eingegangen.

Das von uns angewendete Extrapolationsverfahren zur Ermittlung von  $\alpha'_\infty$  ist von dem von JORDAN<sup>2)</sup> und BUSER<sup>3)</sup> verwendeten insofern verschieden, als diese Autoren rein empirisch von einer einfach-logarithmischen Darstellung ausgingen.

**4. Experimentelles.** – In einem 250-ml-ERLENMEYER-Kolben wurden 100 ml  $\text{CoBr}_2$ -Lösung auf die Versuchstemperatur gebracht und dann ca. 400 mg des aktiven Präparates beigegeben. Ein Schliffeinsatz mit einer G-4-Glasfritte erlaubte die Entnahme von kleinen Flüssigkeitsproben, welche auf einem TRACERLAB-Lochkristall-Szintillationszähler (P-20 B) gezählt wurden. Der ERLENMEYER-Kolben befand sich in einem geregelten Glycerinbad auf einem heizbaren Magnetrührer, der sowohl das Bad als auch die Austauschlösung rührte; die Temperaturabweichungen betragen  $\pm 1^\circ$ .

Der Austausch wurde über 72 bis 120 h verfolgt; der erreichte Austauschgrad betrug maximal 0,7. Nach Versuchsende wurde der Bodenkörper abfiltriert und röntgenographisch, elektronenmikroskopisch und analytisch untersucht.

**5. Versuchsergebnisse und Diskussion.** – Die meisten Versuche, bei welchen der Bodenkörper gegen eine 1M  $\text{CoBr}_2$ -Lösung ausgetauscht wurde, zeigten ähnliche Austauschkurven, wie sie schon für den H-Austausch zwischen  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gefunden wurden<sup>10)</sup>: nach einem anfänglichen raschen Anstieg flacht sich die Kurve ab (Fig. 1a). Daraus ist ersichtlich, dass einem ersten raschen Vorgang ein zweiter, langsamerer folgt, dessen Kinetik für einen Diffusionsvorgang charakteristisch ist.

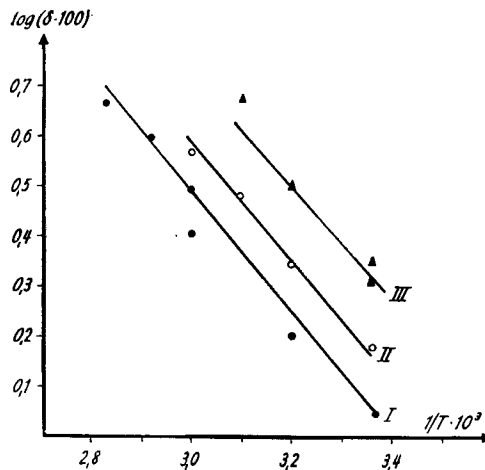


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des diffusionsbedingten Austausches

Die Steigung  $\delta$  der Diffusionsgeraden in Abhängigkeit von der Temperatur ist für alle drei Präparate in Fig. 2 wiedergegeben. Die Punkte liegen annähernd auf drei parallelen Geraden; ihre Steigung entspricht einer Aktivierungsenergie für die Diffusion von  $10 \pm 1$  Kcal/Mol.

Nimmt man für das Präparat II einen Teilchendurchmesser  $2r = 1000 \text{ \AA}$  an, so ergibt sich bei  $25^\circ D$  zu  $\sim 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; dieser Wert kann jedoch nur in der ungefähren Grössenordnung richtig sein, da der Wert für  $r$  sehr unsicher ist.

Die einzelnen  $\delta$ -Werte waren im allgemeinen auf  $\pm 5\%$  genau reproduzierbar. Einige Versuche zeigten jedoch grosse Abweichungen nach grösseren  $\delta$ -Werten; da Oberflächenmessungen des Präparates nach dem Austausch in diesen Fällen eine starke Zunahme der spezifischen Oberfläche und Elektronenmikroskopaufnahmen eine starke Zunahme von beschädigten Plättchen ergab, haben wir diese Abweichungen einer Teilchenverkleinerung infolge der mechanischen Wirkung des Magnetrührers zugeschrieben und die betreffenden Resultate verworfen.

Betrachtet man das Präparat in erster Näherung als aus gleichachsigen und gleichgrossen Teilchen bestehend, so sollten die Geraden in Fig. 2 einen Abstand aufweisen, der dem Verhältnis der gemessenen spezifischen Oberflächen entspricht; d. h. die Kurven I und II sollten praktisch aufeinanderfallen, und die Kurve III sollte um einen Faktor von  $51,6/18,9 = 2,7$  höher liegen. In der Tat liegt jedoch II  $1,2\times$  und III  $1,8\times$  höher als I. Diese Faktoren entsprechen also nicht ganz den Erwartungen, doch liegt die Veränderung von III in der erwarteten Richtung und die Abweichungen dürften durch die nur angenähert richtige Ersetzung von  $1/r$  durch die spezifische Oberfläche zu erklären sein.

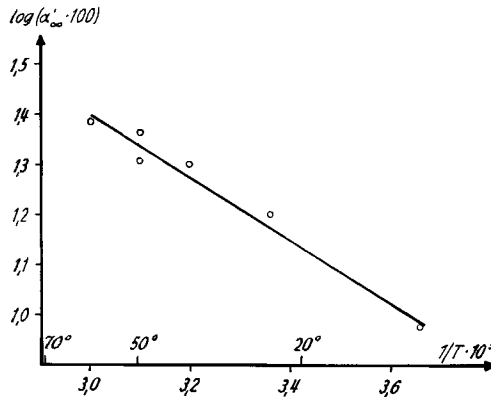


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit des Zwischengleichgewichtes  $\alpha'_\infty$  (Präp. II)

Die  $\alpha'_\infty$ -Werte für das Zwischengleichgewicht zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit; Tabelle 2 und Fig. 3 geben diese Werte für Präp. II. Daraus geht hervor, dass der Bruchteil  $f$  der Co-Ionen, welche an diesem Zwischengleichgewicht teilnehmen, mit steigender Temperatur zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass das beobachtete Zwischengleichgewicht durch die Kristallrandzone bedingt ist und nicht durch das Zwischenschichtengitter, denn der Co-Gehalt des Zwischenschichtengitters darf als temperaturunabhängig betrachtet werden.

Tabelle 2. Werte für das Zwischengleichgewicht  $\alpha'_\infty$   
(Präp. II, 1M Austauschlösung)

Temperatur $^\circ\text{C}$	2	25	40	50	60
$\alpha'_\infty$ . . . . .	0,10	0,16	0,20	0,23; 0,20	0,24

Werden die nach [5] berechneten  $\beta_t$ -Werte des Vorganges, der zum Zwischen-gleichgewicht führt, logarithmisch aufgetragen, so resultiert Fig. 4. Die Punkte liegen auf einer Geraden, welche jedoch meistens nicht durch den Ursprung geht; der Vor-gang kann somit durch  $(1 - \beta_t) = e^{-t/\tau} - C$  beschrieben werden, ist also erster Ord-nung.  $C$  beträgt ca. 0,2, was etwa 1% des Gesamtgleichgewichtes ist. Diese Aktivitäts-menge muss sehr rasch ausgetauscht werden, da der erste Messpunkt nach 15 Minuten bereits auf der Geraden liegt.

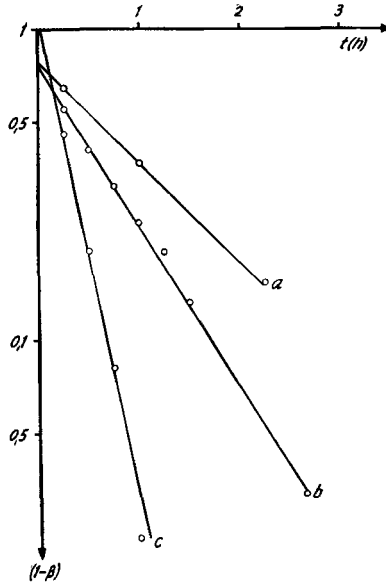


Fig. 4. Kinetik des Oberflächenaustausches  
 a = 0,67 M; b = 0,96 M; c = 1,34 M

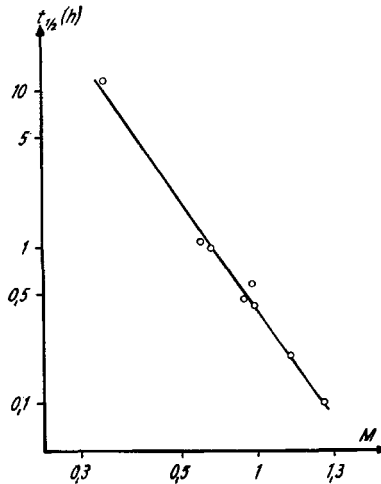


Fig. 5. Einfluss der Konzentration auf die Halbwertszeit des Oberflächenaustausches

Die beobachtete Reaktionsordnung legt den Gedanken nahe, im Vorgang, der zum Zwischengleichgewicht führt, einen Oberflächenaustausch zu sehen. Um dies zu überprüfen, wurde die Abhängigkeit seiner Halbwertszeit von der Konzentration der Austauschlösung untersucht (Tabelle 3). Die Gerade, die sich in der doppellogarithmischen Darstellung ergibt (Fig. 5), steht in Einklang mit einer Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH. Diese Abhängigkeit ist für den Fall einer Phasengrenzreaktion zu erwarten.

Tabelle 3. Einfluss der Konzentration der Austauschlösung auf die Halbwertszeit des Oberflächenaustausches

Molarität . . . . .	1,84	1,34	0,98	0,96	0,90	0,67	0,60	0,25
Halbwertszeit (h) . . .	~0,1	0,2	0,42	0,58	0,46	0,98	1,1	11,5

**6. Austauschversuche bei Umwandlung des Bodenkörpers.** – Abweichungen vom allgemeinen Bild zeigten die Austauschkurven, wenn sich das grüne basische Kobaltbromid während des Versuches in  $\alpha$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  umsetzte (Fig. 1b). Dies geschah bei Präparat II in 1M  $\text{CoBr}_2$ -Lösung erst bei 70°; bei 50° genügte eine Erhöhung der Molarität der Austauschlösung auf 1,34M, um die Umwandlung herbeizuführen. Unter den genannten Bedingungen scheint die Umwandlung nicht sehr rasch vor sich zu gehen, denn während der ersten Stunde zeigt die Austauschkurve noch den normalen Anstieg, der durch den Oberflächenaustausch bedingt ist. An Stelle der Diffusionsgeraden tritt dann allerdings ein viel steilerer Anstieg.

In einem weiteren Versuch wurde Präp. II in einer 0,9M  $\text{CoBr}_2$ -Lösung während einer Stunde auf 150° erhitzt; während dabei die Umwandlung in das  $\alpha$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  röntgenographisch beurteilt zu mindestens 90% erfolgte, betrug der Austauschgrad überraschenderweise nur 0,71.

Der in diesen Versuchen beobachtete raschere Austausch deutet auf eine erhebliche Störung des Kristallgitters während der Umwandlung hin. Das Kristallgitter scheint dabei jedoch nicht vollständig aufgelöst zu werden, denn dies würde einen Austauschgrad von 1 nach sich ziehen. Möglicherweise erfolgt die Umwandlung in einer Lösungsschicht an der Kristalloberfläche, wobei aber die Auflösung nicht bis zu den Einzelionen geht, sondern kleinere Gitterbezirke des Hydroxidgitters ins Gitter des sich bildenden  $\alpha$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  übertreten können. Zu ähnlichen Schlüssen sind FEITKNECHT & KUMMER<sup>17)</sup> bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung des Überganges vom grünen ins rosafarbene Kobalhydroxidnitrat gelangt.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Austauschkurven für den heterogenen Isotopenaustausch zwischen grünem basischen Kobaltbromid – dessen Zusammensetzung zu  $\text{CoBr}_2 \cdot 6,3\text{CoO}_{0,07}(\text{OH})_{2,0}$  bestimmt wurde – und einer  $\text{CoBr}_2$ -Lösung lässt deutlich zwei Teilvorgänge erkennen:

Ein erster, rascher Teilvorgang führt zu einem Zwischengleichgewicht. Auf Grund der ermittelten Kinetik erster Ordnung sowie der Konzentrationsabhängigkeit wird diese Reaktion als Oberflächenaustausch angesehen. Die Halbwertszeit beträgt in einer 1M Lösung 25 Minuten. Der dem Oberflächenaustausch zugängliche Kristallanteil ist temperaturabhängig.

<sup>17)</sup> W. FEITKNECHT & A. KUMMER, Z. anorg. Chem. 282, 41 (1955).



Der zweite, langsame Vorgang kann auf Grund seiner Kinetik und seiner Teilchengrößenabhängigkeit als Diffusionsprozess angesehen werden. Seine Aktivierungsenergie beträgt 10 kcal/mol. Als Größenordnung für die Diffusion des Co im grünen basischen Kobaltbromid kann bei Zimmertemperatur  $\sim 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>/s geschätzt werden.

Der Austausch, der bis zu ca. 0,7 verfolgt wurde, liess nicht erkennen, dass das Co im Zwischenschichtgitter rascher austauscht als im Hauptschichtengitter.

Die Versuche, bei denen sich das grüne basische Kobaltbromid in  $\alpha$ -Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Br umwandelte, ergaben abweichende Austauschkurven, welche darauf hindeuten, dass die Umwandlung unter starker Auflockerung, jedoch nicht vollständiger Auflösung des Kristallgitters erfolgt.

Dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt. Herrn Prof. FEITKNECHT danken wir für sein reges Interesse an diesen Arbeiten und für ihre Förderung.

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

## 56. Über den heterogenen Isotopenaustausch II Der Austausch am zweifach markierten $\beta$ -Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl

von A. Wyttenbach<sup>1)</sup>

(18. I. 62)

Die vorliegenden Experimente wurden durch die Beobachtung angeregt, dass das Austauschverhalten von <sup>63</sup>Ni und <sup>3</sup>H an doppelt markiertem Ni(OH)<sub>2</sub> ausgeprägte Unterschiede aufweist<sup>2)</sup>; die Wasserstoff-Ionen tauschen dabei sehr viel rascher aus als die Nickel-Ionen. Die Austauschversuche sollten nun mit zwei andern Isotopen wiederholt werden.

Aus messtechnischen Gründen wurde dazu das Paar <sup>60</sup>Co und <sup>36</sup>Cl gewählt, welches in das schwerlösliche Salz Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl eingebaut wurde.

**Experimentelles.** – Eine 1M CoCl<sub>2</sub>-Lösung (markiert mit <sup>60</sup>Co und <sup>36</sup>Cl) wurde mit 2N NaOH zu 50% (in bezug auf Co<sup>2+</sup>) neutralisiert. Das dabei ausgefallene grüne basische Kobaltchlorid wurde anschliessend in seiner Mutterlauge unter N<sub>2</sub> 1 Std. auf 80° erwärmt, wodurch es sich in das rosafarbene  $\beta$ -Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl umwandelte.

Das  $\beta$ -Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl ist hexagonal-rhomboedrisch mit  $a = 6,84$  Å und  $c = 14,5$  Å<sup>3)</sup>. Im Elektronenmikroskop zeigten sich würfelförmige Teilchen mit gut ausgebildeten Kanten (ca. 1000 bis 2000 Å lang). Die Oberflächenbestimmung nach BET ergab 24,8 m<sup>2</sup>/g.

Je 50 mg des markierten Präparates wurden in kleine Reagensgläser eingewogen, mit 1 ml 1M Lösung von inaktivem CoCl<sub>2</sub> versetzt, die Gläser zugeschmolzen und in einem Thermostaten bei konstanter Temperatur rotiert. Zu verschiedenen Zeiten wurden einzelne Gläser herausgenommen, die Phasen durch Zentrifugieren getrennt und die in Lösung übergetretene Aktivität

<sup>1)</sup> Zurzeit: Brookhaven National Laboratory, Upton, N. Y., U.S.A.

<sup>2)</sup> A. WYTTENBACH, Helv. 44, 418 (1961).

<sup>3)</sup> P. M. DE WOLFF, Acta crystallogr. 6, 359 (1953); H. R. OSWALD, Dissertation, Bern 1960.