

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 $\sim 10^{-18}$ cm²/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 α -Co₂(OH)₃Br 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 β -Co₂(OH)₃Cl

von A. Wyttenbach¹⁾

(18. I. 62)

Die vorliegenden Experimente wurden durch die Beobachtung angeregt, dass das Austauschverhalten von ⁶³Ni und ³H an doppelt markiertem Ni(OH)₂ ausgeprägte Unterschiede aufweist²⁾; 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 ⁶⁰Co und ³⁶Cl gewählt, welches in das schwerlösliche Salz Co₂(OH)₃Cl eingebaut wurde.

Experimentelles. – Eine 1M CoCl₂-Lösung (markiert mit ⁶⁰Co und ³⁶Cl) wurde mit 2N NaOH zu 50% (in bezug auf Co²⁺) neutralisiert. Das dabei ausgefallene grüne basische Kobaltchlorid wurde anschliessend in seiner Mutterlauge unter N₂ 1 Std. auf 80° erwärmt, wodurch es sich in das rosafarbene β -Co₂(OH)₃Cl umwandelte.

Das β -Co₂(OH)₃Cl ist hexagonal-rhomboedrisch mit $a = 6,84$ Å und $c = 14,5$ Å³⁾. Im Elektronenmikroskop zeigten sich würfelförmige Teilchen mit gut ausgebildeten Kanten (ca. 1000 bis 2000 Å lang). Die Oberflächenbestimmung nach BET ergab 24,8 m²/g.

Je 50 mg des markierten Präparates wurden in kleine Reagensgläser eingewogen, mit 1 ml 1M Lösung von inaktivem CoCl₂ 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

¹⁾ Zurzeit: Brookhaven National Laboratory, Upton, N. Y., U.S.A.

²⁾ A. WYTTENBACH, *Helv.* 44, 418 (1961).

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

gemessen. Dazu wurde die Probe auf einem Lochkristall-Szintillationszähler, dessen Loch mit 1/2 mm Pb abgeschirmt war, gezählt; bei dieser Abschirmung gelangte nur das ^{60}Co zur Zählung, wogegen der reine β -Strahler ^{36}Cl die Zählung nicht wesentlich beeinflusste (eine kleine Korrektur für die Bremsstrahlung wurde nach Bestimmung des ^{36}Cl -Gehaltes angebracht). Anschliessend wurde das Cl^- als AgCl ausgefällt (was ohne Mitfällung von Co^{2+} möglich war), abfiltriert und mit einem Endfensterzählrohr gezählt.

Resultate. – Pro Isotherme wurden ca. 12 Messpunkte genommen. Fig. 1 zeigt den in der Lösung gefundenen Bruchteil der eingebrachten Aktivität (M_t/M_0) als Funktion von \sqrt{t} . Die Kurven für die beiden Isotope fallen *nicht* aufeinander; daraus kann eindeutig geschlossen werden, dass die Aktivität nicht durch eine teilweise Auflösung des Bodenkörpers in die Lösung gelangt.

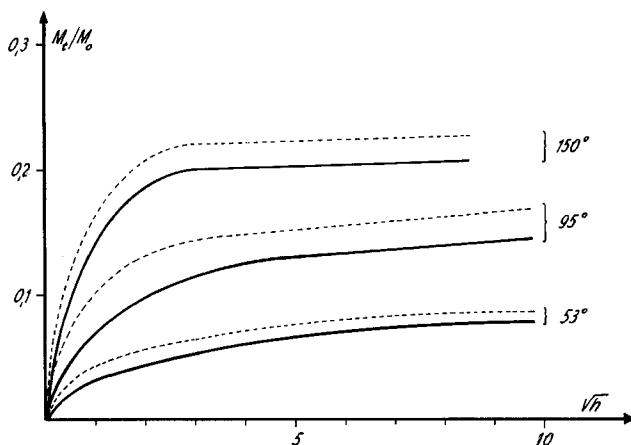


Fig. 1. Die ausgetauschte Aktivität, ausgedrückt in Bruchteilen der Gesamtaktivität
 — Co, - - - - - Cl

Wird die in Lösung gefundene Aktivität dagegen als Bruchteil der Gleichgewichtsaktivität (d. h. als Austauschgrad $\alpha = M_t/M_\infty$) ausgedrückt, so resultieren die in Fig. 2 angegebenen Kurven. Dabei ist

$$M_\infty = M_0 \cdot n_l / (n_l + n_s),$$

n_l = Menge des inaktiven Co (oder Cl) in der flüssigen Phase,

n_s = Menge des inaktiven Co (oder Cl) in der festen Phase.

Da Co und Cl in der flüssigen und in der festen Phase nicht mit gleichen Anteilen vertreten sind, sind auch die Gleichgewichtswerte für die beiden Isotope verschieden; dadurch verschieben sich die Kurven in Fig. 2 gegenüber Fig. 1 so, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt die Co-Aktivität in der Lösung näher bei ihrem Gleichgewichtswert ist als die Cl-Aktivität.

Aus Fig. 2 geht hervor, dass der Austausch der beiden Isotope prinzipiell gleich verläuft, sich aber quantitativ unterscheidet. Er zerfällt jeweils in einen raschen und einen langsamen Vorgang. Dieses Verhalten entspricht dem beim $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ²⁾ und beim grünen basischen Kobaltbromid⁴⁾ gefundenen, und wir können den ersten raschen Austausch einer Oberflächenreaktion zuschreiben und den langsamen Austausch als diffusionsbedingt betrachten.

⁴⁾ A. WYTTEBACH, Helv. 45, 463 (1962).

Geht man mit der Neigung der Diffusionsgeraden aus Fig. 2 in die Tabelle von BERTHIER⁵⁾ ein, so findet man, dass die Diffusionskoeffizienten für beide Isotope innerhalb der Fehlergrenze gleich sind; die verschiedene Austauschgeschwindigkeit wird nur durch die Verschiedenheit des Faktors $n_i/(n_i + n_s)$ bedingt. Für 95° betragen die Diffusionskoeffizienten $\sim 10^{-20}$ cm²/s. Dieser Wert ist allerdings nur als Grössenordnung zu betrachten, da die genaue Kenntnis der Teilchendurchmesser fehlt.

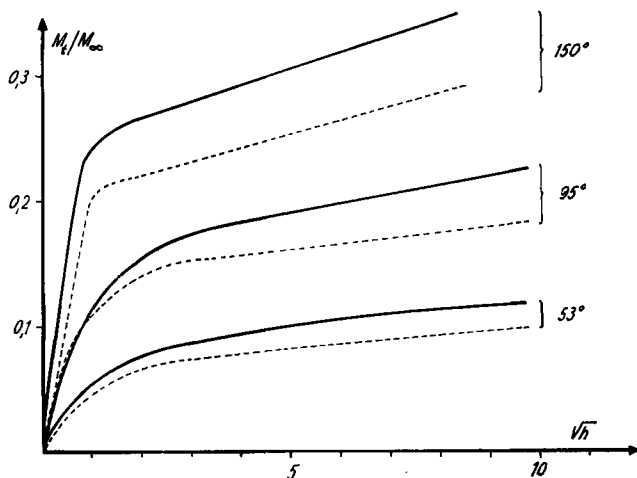


Fig. 2. Die ausgetauschte Aktivität, ausgedrückt in Bruchteilen der Gleichgewichtsaktivität

— Co, - - - - Cl

Durch die annähernde Gleichheit der Diffusionskoeffizienten unterscheidet sich das $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ vom $\text{Ni}(\text{OH})_2$, wo der Wert für den Wasserstoff 1 bis 2 Zehnerpotenzen grösser als für das Nickel gefunden wurde.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde der Austausch von ^{60}Co und ^{36}Cl zwischen markiertem $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ und einer 1M CoCl_2 -Lösung bei 53°, 95° und 150° verfolgt. Die beiden Isotope tauschen verschieden schnell aus; daraus kann man schliessen, dass nicht die Auflösung des Bodenkörpers den beobachteten Austausch hervorruft. Der Austausch zerfällt in einen raschen Vorgang (Oberflächenreaktion) und einen langsameren Vorgang (diffusionsbedingter Austausch). Die Diffusionskoeffizienten betragen für beide Isotope bei 95° $\sim 10^{-20}$ cm²/s.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS sei auch an dieser Stelle für seine finanzielle Unterstützung gedankt.

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

⁵⁾ G. BERTHIER, J. chim. physique 49, 527 (1952).