

## 148. Der heterogene Isotopenaustausch

### I. Der Austausch an $\text{Fe}_3\text{O}_4$ mit $^{59}\text{Fe}$

von K. Egger<sup>1)</sup>

(13. IV. 63)

#### I. Einleitung

Der heterogene Isotopenaustausch zwischen einer Lösung und einem Festkörper, die dasselbe Metall-Ion enthalten, wurde für geeignete anorganische Festkörper zum Studium der Metallionendiffusion bei Temperaturen von 0–100° C beigezogen. Die Selbstdiffusion von Metall-Ionen in Oxiden wurde wegen der kleinen Diffusionskoeffizienten vor allen Dingen bei höheren Temperaturen an gesinterten Presskörpern verfolgt<sup>2)</sup>.

LINDNER bestimmte die Metallionendiffusion in Oxiden und Silikaten, so u. a. von Fe in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  bei 750–1300° C.

HIMMEL, MEHL & BIRCHENALL untersuchten die Selbstdiffusion von Eisen in künstlichem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei Temperaturen von 700–1300° C und geben für dieses Temperaturgebiet an:  $D_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = (5,2) \exp(-55000/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$ .

SCHMALZRIED misst die Selbstdiffusion von Eisen in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  im Zusammenhang mit der Elektronenverteilung in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  als Funktion des Sauerstoffdruckes bei 1115° C und erhält Werte von  $10^{-8}$  bis  $10^{-10}$ .

In vielen Fällen interessiert nun der Mechanismus einer Festkörperreaktion vor allen Dingen bei Temperaturen bis 200° C. Zur Klärung solcher Probleme kann die Methode des heterogenen Isotopenaustausches u. U. weiterhelfen. Solche Messungen wurden u. a. bereits von WYTTENBACH<sup>3)</sup> für die Selbstdiffusion von Co und Ni, von HAISSINSKY & COTTIN<sup>4)</sup> für Hg in HgS bei 20° C und von PESCHANSKY<sup>5)</sup> für Ag in AgS bei 60° C vorgenommen.

Die Frage nach Geschwindigkeit und Mechanismus des Stofftransportes in Eisenoxiden bei Temperaturen bis 100° C ergab sich aus den Ergebnissen einer Reihe von Untersuchungen über das Verhalten von Eisenoxiden und -hydroxiden<sup>6) 7)</sup>.

Die Grösse der Selbstdiffusion des Eisens im  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Gitter im Temperaturbereich bis etwa 200° C ist zudem im Anschluss an ausgedehnte Untersuchungen über das Verhalten von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  während der Oxydation in  $\text{O}_2$  oder Luft<sup>7)</sup> von speziellem Interesse.

<sup>1)</sup> Zur Zeit Stanford Research Institute, Menlo Park, Calif., USA.

<sup>2)</sup> R. LINDNER, *Arkiv Kemi* 4, 381 (1952); *J. chem. Physics* 23, 410 (1955); L. HIMMEL, R. F. MEHL & C. E. BIRCHENALL, *J. of Metals* 5, *Trans. Amer. Inst. Metal Eng.* 1953, 827; H. SCHMALZRIED, *Z. physikal. Chem. [Neue Folge]* 37, 184 (1962); R. SUN, *J. chem. Physics* 28, 290 (1958).

<sup>3)</sup> A. WYTTENBACH, *Helv.* 45, 463 (1962); W. FEITKNECHT, A. WYTTENBACH & W. BUSER, *Proceedings Fourth Internat. Symposium Reactivity Solids*, Amsterdam 1960.

<sup>4)</sup> M. HAISSINSKY & M. COTTIN, *J. Phys. Rad.* 17, 611 (1950).

<sup>5)</sup> D. PESCHANSKY, *J. Chim. physique* 47, 933 (1950).

<sup>6)</sup> W. FEITKNECHT, *Z. Elektrochem.* 63, 34 (1959).

<sup>7)</sup> K. EGGER & W. FEITKNECHT, *Helv.* 45, 2042 (1962); K. EGGER, *Schweiz. mineral.-petrogr. Mitt.* 43, Heft 2 (1963).

Die kubische Inversspinellstruktur des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit einem in allen 3 Raumrichtungen gleichartigen und gleichmässigen Gitterbau scheint zudem für Austauschversuche speziell geeignet zu sein, da der Selbstdiffusionskoeffizient richtungsunabhängig wird.

## II. Struktur von $\text{Fe}_3\text{O}_4$

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  hat eine Inversspinellstruktur mit einer kubisch dichtesten Sauerstoffpackung<sup>8)</sup>. Die Elementarzelle enthält 32 O-Atome sowie 64 tetraedrische (*A*) und 32 oktaedrische (*B*) Lücken, in denen die 24 Fe-Atome des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  so verteilt sind, dass 8  $\text{Fe}^{3+}$  auf die *A*-Positionen und je 8  $\text{Fe}^{3+}$  und 8  $\text{Fe}^{2+}$  auf die *B*-Positionen entfallen. Somit sind die *A*-Lagen nur zu  $\frac{1}{8}$ , die *B*-Lagen zu  $\frac{1}{2}$  besetzt. Die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt nach BERNAL *et al.*  $a = 8,3963 \text{ \AA}$  ( $18^\circ\text{C}$ ).

SCHMALZRIED<sup>2)</sup> gibt für die Packungsdichten des Sauerstoffionen-Teilgitters (gemessen an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aus  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bei  $1100^\circ\text{C}$ ) einen Wert für den Sauerstoffparameter von  $n = 0,380 \pm 0,001$  an, bei 0,375 für die dichtest mögliche Packung.

## III. Theoretische Betrachtungen

Mit den theoretischen Problemen und der rechnerischen Auswertung der Messdaten aus heterogenen Isotopenaustauschversuchen befassten sich vor allem BERTHIER<sup>9)</sup> und ZIMENS<sup>10)</sup>.

A. *Voraussetzungen für die mathematische Auswertung der Messresultate.* – 1. Festkörper sowie Austauschlösungen müssen über den gesamten Versuchsbereich beständig sein. Mit Ausnahme der Austauschreaktion sollen keinerlei chemische oder physikalische Wechselwirkungen zwischen Festkörper und Lösung auftreten.

2. Zu Beginn des Versuches befindet sich die gesamte Aktivität in einer Phase, in unserem Falle im Festkörper, wobei sie über alle Gitterplätze weg gleichmässig verteilt ist.

3. Es muss durch eine energische Durchmischung des Austauschsystems dafür gesorgt werden, dass in jedem Moment die spezifische Aktivität der Lösung an jedem Punkt gleich gross ist.

B. *Berechnung des Austauschgrades aus den gemessenen Aktivitäten der Proben.* – Unter der Annahme, dass aktive und inaktive Atome gleich rasch ausgetauscht werden, kann die durch mehrfache Probenahmen in bestimmten Zeitabständen verfolgte Änderung des Isotopengehaltes in der flüssigen Phase mit der Zeit zur Berechnung des Austauschgrades wie folgt benutzt werden.

Verwendete Symbole:

$M_s$  bzw.  $l$ , 0 bzw.  $t$  bzw.  $\infty$  = Aktivität des Festkörpers (*s*) oder der Lösung (*l*) zur Zeit  $t = 0$ ,  $t = t$  und  $t = \infty$ .

$n_s$ ,  $n_l$  = Anzahl Mole Eisen in der festen, resp. flüssigen Phase.

$t$  = Reaktionszeit

$M_{\text{tot}}$  = totaler Austauschgrad  $M_{l,t}/M_{l,\infty}$  mit  $0 < M_{\text{tot}} \leq 1$

<sup>8)</sup> W. H. BRAGG, *Nature* 95, 561 (1915); E. J. VERWEY & P. W. HAAYMAN, *Physica* 8, 979 (1941); *J. chem. Physics* 15, 181 (1947); J. D. BERNAL, D. R. DASGUPTA & A. L. MACKAY, *Clay Mineral Bull.* 21, 15 (1959).

<sup>9)</sup> G. BERTHIER, *J. Chim. physique* 49, 527 (1952).

<sup>10)</sup> K. E. ZIMENS, *Arkiv Kemi, Mineralog. Geol.* 20A, Nr. 18, 1 (1945).

Zur Zeit  $t = \infty$  ist die Aktivität im System gleichmässig auf Festkörper und Lösung verteilt entsprechend dem Mengenverhältnis der Eisenatome in fester und flüssiger Phase.

Für die Gleichgewichtsaktivität in Lösung gilt:

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

wobei  $M_{s,0}$  die Totalaktivität zu Beginn des Versuches (im Festkörper) bedeutet.

Für das Austauschgleichgewicht gilt:  $M_{l,t} = M_{l,\infty}$ .

$D$ : Diffusionskoeffizient.

$\bar{R}$ : Durchschnittlicher Radius der Teilchen. Aus Elektronenmikroskopaufnahmen wurde der grösste Durchmesser der Teilchen gemessen. Nach statistischer Auswertung von mindestens 500 Einzelmessungen wurde ein mittlerer Radius für die Planprojektion der Teilchen ermittelt.

$\bar{r}$ : Die Teilchenform ist meistens oktaedrisch. Für das geometrische Modell als Grundlage der Berechnung von Diffusionskoeffizienten ist der ermittelte Radius  $\bar{R}$  nicht geeignet. Es bedeutet nun  $\bar{r}$  den durchschnittlichen Radius derjenigen Kugel, die denselben Inhalt aufweist wie ein Oktaeder, dessen Planprojektion auf den Elektronenmikroskopaufnahmen zu einem Teilchenradius  $\bar{R}$  führte. Die Berechnung ergibt:  $\bar{r} = 0,7879 \cdot \bar{R}$ . Bei der Berechnung der Diffusionskoeffizienten mit Hilfe des Kugelmodelles wird  $\bar{r}$  verwendet.

Bei der Auswertung der Messdaten muss berücksichtigt werden, dass bei Entnahme mehrerer Lösungsproben durch jede Probenahme der Versuchsablauf teilweise gestört wird, indem die total vorhandene Menge an diffusionsfähigen Eisenionen ( $n_i$ ) und die Totalaktivität in Lösung zur Zeit  $t(M_{l,t})$  verändert werden.  $n_i$  kann dadurch konstant gehalten werden, dass nach jeder Probenahme die gleiche Menge inaktiver Lösung wieder zugesetzt wird. Die dem System durch Probenahmen entzogenen Aktivitätsmengen ( $\sum a_0$ ) werden dagegen in der Berechnung des Austauschgrades ( $M_{\text{tot}}$ ) berücksichtigt.

Somit liegt die Störung infolge der Probenahmen nur noch im Aktivitätsverdünnungseffekt der Lösung, was bei maximal 10 Probenahmen zu je 1 ml bei einem Totalvolumen von 100 ml nicht sehr ins Gewicht fällt.

Der Austauschgrad  $M_{\text{tot}} = M_{l,t}/M_{l,\infty}$  lässt sich nun wie folgt berechnen.

$M_{l,\infty}$  erhält man aus Gleichung (1) nach Bestimmung der Totalaktivität des Festkörpers zu Beginn des Versuches ( $M_{s,0}$ ). Die Totalaktivität,  $M_{l,t}$  der flüssigen Phase kann aus der Zählung der entnommenen 1-ml-Proben ( $a_i$ ) unter Berücksichtigung des Abklingsfaktors des  $^{59}\text{Fe}$ -Isotopes für die Versuchszeit  $t(f_t)$  und unter Zuzählen der dem System bis anhin entzogenen Aktivitätsmengen ( $\sum(a_0)_i$ ) für die  $n$ -te Probenahme berechnet werden:

$$M_{l,t} = 100 a_t f_t + \sum_{i=1}^{i=n} (a_0)_i$$

$$f_t = \frac{a_0}{a_t} = \text{cxp} \frac{0,693 \cdot t}{T}$$

$T$  = (Halbwertszeit)  $^{59}\text{Fe} = 45$  d,  $a_0$  = Aktivität zur Zeit  $t = 0$ .

Für jede Probenahme kann auf diese Weise für eine bestimmte Reaktionszeit ein Austauschgrad ermittelt werden.

C. *Modellbetrachtung*. Unter Annahme eines geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsmechanismus erhält das FICK'sche Gesetz für den Fall, dass sich zu Beginn des Versuches die gesamte Aktivität in einer Phase befindet, für *das Kugelmodell* nach BERTHIER<sup>9)</sup> die Lösung:

$$\varrho = 2(3 + \gamma) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha_i^2 \tau}}{\gamma(\gamma + 3) + \alpha_i^2} \quad (2)$$

$$\text{mit } \gamma = 3C \text{ und } C = \frac{n_s V_s}{n_l V_l} = \frac{n_s}{n_l}.$$

$n_l, n_s$  = totale Zahl der diffusionsfähigen Teilchen in der Volumeneinheit der flüssigen ( $l$ ) respektive festen ( $s$ ) Phase.

$V_l, V_s$  = Volumen der flüssigen, bzw. festen Phase.

$n_l, n_s$  = Molenzahl der flüssigen, bzw. festen Phase.

Zudem gilt: 
$$\varrho = 1 - \frac{M_t}{M_{\infty}}, \quad (3)$$

wobei  $M_t/M_{\infty}$  dem diffusionsbedingten Austauschgrad  $M_D$  entspricht.

$$\tau = \frac{Dt}{r^2} \quad (4)$$

enthält die zweite Messgrösse  $t$ , den Diffusionskoeffizienten (in unserem Falle der Selbstdiffusionskoeffizient des Fe im  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und den Radius der austauschenden Teilchen.

$\alpha_i$  sind die Lösungen der Gleichung

$$\alpha \cot \alpha - \left(1 - \frac{\alpha^2}{\gamma}\right) = 0 \quad (\alpha \neq 0). \quad (5)$$

Der Verlauf dieses Diffusionsprozesses hängt in erster Linie von der geometrischen Form des Festkörpers und der Grösse  $C$  ab.

BERTHIER<sup>9)</sup> gibt in einer Tabelle aus der numerischen Auswertung der Gleichung (2) je 22  $\varrho$ - $\tau$ -Wertepaare für  $C$ -Werte von 0-1 in Intervallen von 0,1 an. Ergänzungshalber sei vermerkt, dass CRANK<sup>11)</sup> die dritte Dezimalstelle der  $\varrho$ -Werte dieser Tabelle als ungesichert betrachtet.

Mit Hilfe der Gleichungen (2)-(5) lassen sich aus den experimentellen Werten von  $M_D$  die zugehörigen Grössen  $\tau$  und damit (bei Kenntnis der Versuchszeit  $t$ ) die Diffusionskoeffizienten  $D$  ermitteln. Dabei kann man in den Grenzgebieten grossen, bzw. kleiner Werte von  $\tau$  die umständliche numerische Auswertung durch die Anwendung bequemer graphischer Verfahren umgehen, da in diesen Bereichen die Gleichung (2) durch einfachere Ausdrücke angenähert werden darf:

a) Für genügend grosse  $\tau$  darf die Reihe (2) nach dem ersten Glied abgebrochen werden und es folgt

$$\varrho_{\tau \gg 0} = 2(\gamma + 3) \left[ \frac{e^{-\alpha_1^2 \tau}}{\gamma(\gamma + 3) + \alpha_1^2} \right] \quad (6)$$

mit  $\alpha$  als kleinster Wurzel von (5).

<sup>11)</sup> J. CRANK, *Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford 1957, p. 60.

Bei der Auftragung von  $\varrho$  gegen  $t$  resultiert im Gültigkeitsbereich von (6) eine Gerade, aus deren Neigung  $\tau$  entnommen werden kann.

b) Für genügend kleine  $\tau$ -Werte wird die Funktion (2) durch den parabolischen Ausdruck (7) angenähert:

$$\varrho_{\tau \rightarrow 0} = 1 - (\gamma + 3) \left[ 2 \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} - (\gamma + 1) \tau \right]. \tag{7}$$

Löst man diese Gleichung nach  $\sqrt{\tau}$  auf, so ergibt sich unter Berücksichtigung von (3):

$$\sqrt{\tau} = \frac{1}{\sqrt{\pi}(\gamma + 1)} \pm \sqrt{\frac{1}{\pi(\gamma + 1)^2} - \frac{M_D}{(\gamma + 3)(\gamma + 1)}}.$$

Setzt man

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}(\gamma + 1)} = A \quad \text{und} \quad \sqrt{\frac{1}{\pi(\gamma + 1)^2} - \frac{M_D}{(\gamma + 3)(\gamma + 1)}} = y,$$

so resultiert:

$$\sqrt{\tau} = A \pm y = \frac{\sqrt{D} \sqrt{t}}{r}$$

und somit:

$$\pm y = \frac{\sqrt{D}}{r} \sqrt{t} - A. \tag{8}$$

Bei der Auftragung von  $y$  gegen  $\sqrt{t}$  resultiert eine Gerade, deren Steigung bei bekanntem Teilchenradius  $r$  ein Mass für den Diffusionskoeffizienten  $D$  ist. Der Achsenabschnitt  $y_0$  für  $t = 0$  stimmt mit dem Faktor  $A$  überein.

c) Für sehr kleine  $\tau$ -Werte wird die Näherungsformel (7) durch Vernachlässigung des zweiten Gliedes  $(\gamma + 1) \tau$  auf den quadratischen Ausdruck (9)

$$\varrho_{\tau \approx 0} = 1 - (\gamma + 3) \left[ 2 \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \right] \tag{9}$$

reduziert; diese Näherung beschreibt eine lineare Abhängigkeit des Austauschgrades  $M_D$  von  $\sqrt{t}$  [vgl. Gleichungen (3) und (4)], und die Steigung dieser Geraden erlaubt wiederum die Berechnung von  $D$ . Die Breite des Gültigkeitsbereiches der genannten Näherungen kann durch Vergleich der für bestimmte  $\tau$  aus Gleichungen (6)–(9) errechneten approximativen  $\varrho_a$  mit den exakten  $\varrho$ -Werten (entnommen aus den Tabellen von BERTHIER<sup>9)</sup>) abgeschätzt werden und hängt von der prozentualen Toleranz

$$Z_e = 100 \left| \frac{\varrho_a - \varrho_{\text{exakt}}}{\varrho_{\text{exakt}}} \right|$$

bzw. von der Grösse

$$Z_n = 100 \left| \frac{\varrho_a - \varrho_{\text{exakt}}}{1 - \varrho_{\text{exakt}}} \right|$$

sowie vom Parameter  $C$  [vgl. Gl. (2)] ab, der bei den vorliegenden Experimenten zwischen  $0 < C < 0,2$  variiert wird.

$Z_n$  hat die Bedeutung einer prozentualen Differenz zwischen den zu  $\varrho_a$  bzw.  $\varrho_{\text{exakt}}$  gehörigen und nach (3) errechneten Austauschgraden  $M_D$ . Die Wahl der

Toleranzgrösse  $Z_0$  bzw.  $Z_n$  hängt von der Exaktheit und Reproduzierbarkeit der auszuwertenden Versuche ab.

Tabelle 1. Anwendungsbereich der Näherung (7)

| $Z_n$ %   |                         | 0,1  | 0,3   | 1,26 | 2,28 | 3,6  | 6,06 |
|-----------|-------------------------|------|-------|------|------|------|------|
| $C = 0,2$ | obere Grenze von $\tau$ |      | 0,001 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,05 |
|           | obere Grenze von $M_D$  |      | 0,12  | 0,35 | 0,47 | 0,55 | 0,66 |
| $C = 0$   | obere Grenze von $\tau$ | 0,1  |       |      |      | 0,25 |      |
|           | obere Grenze von $M_D$  | 0,77 |       |      |      | 0,95 |      |

Die Näherung (6) ist im genannten Intervall von  $C$  selbst bei der verhältnismässig hohen Toleranz  $Z_0$  von 0,5% erst bei  $\tau > 0,08$  anwendbar, was nach (6) unter Berücksichtigung von (3) einem Austauschgrad von  $M_D > 0,75$  entspricht. Da dieser Wert in den vorliegenden Versuchen bei weitem nicht erreicht wird, ist die Auswertung nach (6) unzulässig. Dagegen scheint sich bei Annahme mittlerer Genauigkeit ( $Z_n \approx 1\%$ ) die Näherung (7) innerhalb eines genügend weiten  $M_D$ -Intervalls für diesen Zweck zu eignen (Tab. 1), während die obere Grenze des Anwendungsbereichs der Näherung (9) unter denselben Bedingungen bei sehr niedrigen  $M_D$ -Werten liegt (Tab. 2).

Tabelle 2. Anwendungsbereich der Näherung (9)

| $Z_n$ %                       |            | 1     | 2     | 3     | 5     |
|-------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| Obere Grenze<br>von $M_D$ für | $C = 0,2$  | 0,028 | 0,056 | 0,076 | 0,130 |
|                               | $C = 0,02$ | 0,036 | 0,071 | 0,10  | 0,198 |

#### IV. Experimentelles

A. *Versuchsmethoden und Apparaturen.* – 1) *Austauschversuche.* Wie bereits erwähnt, wurde die Änderung des Isotopengehaltes der flüssigen Phase mit der Zeit verfolgt, und zwar mit Hilfe einer Versuchsanordnung, wie sie in ähnlicher Art bereits LIESER & FABRIKANOS<sup>12)</sup> sowie WYTENBACH<sup>3)</sup> verwendeten.

Ein spezielles 250-ml-Austauschgefäss wird mit der Austauschlösung beschickt und in einem Glycerinbad unter Schutzgas ( $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2$ ) auf die Versuchstemperatur gebracht. Mit Hilfe eines heizbaren Magnetrührers (Grundheizung) werden sowohl Glycerinbad als auch Versuchslösung mit Dauermagnetstäben (in Teflon) intensiv durchmischt. Die Badtemperatur konnte durch Verwendung einer gesteuerten Badheizung auf  $\pm 0,3^\circ$  konstant gehalten werden.

Zur Zeit  $t = 0$  wird die Austauschprobe zur vortemperierten Lösung gegeben. Die Probenahme erfolgt durch eine engporige G-5-Fritte, wodurch auch feinteilige, leicht peptisierende Magnetite sauber von der Lösung getrennt werden. Um Lösungsmittelverluste beim Hochsaugen der Lösung in den Frittenraum zu vermeiden, musste derselbe für höhere Versuchstemperaturen intensiv gekühlt werden.

Die entnommenen 1-ml-Proben wurden mit 2 ml HCl ( $\sim 4$  N) versetzt und in einem Tracerlab-Lochkristall-Szintillationszähler (P-20 B) gezählt.

2) *Bestimmung der Teilchenform und Teilchengrösse.* Mit Hilfe eines Elektronenmikroskopes (EM) wurden die Teilchengrössen und Teilchenformen der verwendeten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Präparate ermittelt. Durch Auszählen von 500–1000 Einzelteilchen aus den EM-Aufnahmen konnten mittlere Teilchengrössen, sowie Streuung und Schiefe der normallogarithmischen Verteilungsfunktionen ermittelt werden. Die Austauschendprodukte wurden zudem in den meisten Fällen im EM betrachtet, um

<sup>12)</sup> K. H. LIESER & A. FABRIKANOS, Z. physikal. Chem. [Neue Folge] 22, 246 (1959).

Veränderungen des Bodenkörpers sowie Ausfällungen aus der Lösung während des Versuches festzustellen.

3) *Röntgen-Analysen*. Mit Hilfe von Guinieraufnahmen<sup>13)</sup> mit Fe- $K_{\alpha}$ -Strahlung wurden die Präparate röntgenographisch identifiziert und die Stabilität des Festkörpers sowie der Lösung an den Endprodukten der Austauschversuche verfolgt.

Auf die Bestimmung der spezifischen Oberflächen, sowie des Fe<sup>II</sup>-Gehaltes von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Präparaten wurde bereits in einer früheren Arbeit<sup>7)</sup> näher eingetreten.

B. *Wahl der Austauschlösung*. Die Wahl der Austauschlösung ist durch die Bedingung der Lösungsstabilität für Temperaturen bis 100°C gegeben.

Eisen(III)-salz-Lösungen werden in wässriger Lösung stark hydrolysiert<sup>14)</sup> und fallen deshalb ausser Betracht. So scheidet eine 1M FeCl<sub>3</sub>-Lösung bei einem pH von ~ 0,8 bereits nach 10 h bei 60°C sichtbare Mengen  $\beta$ -FeOOH aus. Demgegenüber sind Fe<sup>II</sup>-Lösungen bei pH-Werten unterhalb etwa 6,2 gegen Hydrolyse beständig<sup>15)</sup>, dagegen sehr leicht oxydierbar. Es wurden reine FeCl<sub>2</sub>-Lösungen (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, *p. a.*) in Konzentrationen von 0,1M (pH ~ 3,6) bis 1M (pH ~ 2,6) verwendet. FeCl<sub>2</sub> hat gegenüber andern Fe<sup>II</sup>-salzen den Vorteil, dass die Herstellung Fe<sup>III</sup>-freier Lösungen sehr einfach ist. Durch Zugabe von feinverteiltem Ag und nach mehrstündigem Schütteln unter Schutzgas können die Lösungen in kurzer Zeit auf unwesentliche Fe<sup>III</sup>-restgehalte reduziert werden.

C. *Wahl der Versuchstemperatur*. Um die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten über ein möglichst weites Temperaturintervall verfolgen zu können, wurden Messungen im Temperaturbereich zwischen 9° und 96° vorgenommen.

D. *Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Präparate*. Die Herstellung geschah nach früheren Angaben<sup>7)</sup>. Die Abhängigkeit der Teilchenform und Teilchengrößen von der Darstellungsmethode sowie die statistische Auswertung der Elektronenmikroskopaufnahmen usw. wurde bereits<sup>7)</sup> besprochen.

Die verwendeten Präparate sind in Tabelle 3 durch Herstellungsart (B\*, C\*, D\*), spezifische Oberfläche ( $O_s$ ) und Teilchengröße ( $d_E$ )<sup>7)</sup> sowie durch den Oxydationsgrad (% Fe<sup>II</sup>) und die spezifische Aktivität ( $A_s$ ) charakterisiert. Die Elektronenmikroskopaufnahmen zeigen die bekannten Teilchen-Größen und -Formen.

Tabelle 3. *Verwendete Präparate*

| Präparat/ $O_s$<br>(m <sup>2</sup> /g) | $A_s$<br>(cpm/g) · 10 <sup>7</sup> | % Fe <sup>II</sup><br>(Titration) | Durchmesser $\bar{d}$ (Å)                        |                  |                          |              |           |
|--|------------------------------------|-----------------------------------|--|------------------|--------------------------|--------------|-----------|
|  |                                    |                                   | Aus $O_s$<br>$\bar{r}_0 = \frac{1}{2} \bar{d}_0$ | Aus EM-Statistik |                          |              |           |
|  |                                    |                                   |  | $\bar{r}_E$      | $ 2\bar{R} = \bar{d}_E $ | $\pm \sigma$ | $\varphi$ |
| B*/103                                 | 5,1–9,7                            | 28                                | 56,5   | 39,2             | 99,6                     | 31,4         | 0,60      |
| C*/46,6                                | 0,5–2,4                            | 24,6                              | 124,5  | 78,2             | 198,6                    | 71,2         | 0,70      |
| D*/10,3                                | 14–16                              | 31,1                              | 568  | 460              | 1167                     | 677          | 1,2       |
| D*/9,2                                 | 9–12                               | 30,7                              | 635  | 530              | 1346                     | 513          | 0,55      |
| D*/8,5                                 | 1,8–2                              | 32,1                              | 673  | 583              | 1480                     | 411          | –0,16     |
| D*/5,5                                 | 9–12                               | 32,8                              | 1053   | 905              | 2298                     | 804          | –0,04     |

Die statistische Auswertung der Elektronenmikroskopaufnahmen stimmt mit den früheren Bestimmungen<sup>7)</sup> gut überein. Mit Ausnahme der sehr flachen Verteilungskurve des Präparates D\*/10,3 beträgt die statistische Streuung ( $\pm \sigma$ ) der normallogarithmischen Verteilung 28–38% des Mittelwertes  $d_E$ . Die Schiefe ( $\varphi$ ) kann positive und negative Werte annehmen, d. h. die Verteilungskurven zeigen je nach Präparat einen Steilabfall gegen kleine oder grosse  $d$ -Werte zu.

E. *Löslichkeit des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. Aus der Literatur sind keine Werte für die Löslichkeit des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bekannt. Es wurden deshalb einige Vorversuche an feinteiligen B\*-Formen von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bei pH-Werten von 2–3 und erhöhter Temperatur ausgeführt, um die obere Löslichkeitsgrenze abschätzen zu können.

<sup>13)</sup> P. M. DE WOLFF, Acta Crystallogr. 1, 207 (1948).

<sup>14)</sup> W. FEITKNECHT & W. MICHAELIS, Helv. 45, 212 (1962).

<sup>15)</sup> G. KELLER, Diss. Univ. Bern 1948.

Über die Ergebnisse einer genaueren Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wird später berichtet. Die Vorversuche bestätigten die früher gemachten Erfahrungen<sup>16)</sup>, wonach die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen sehr viel rascher aus dem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Gitter austreten als die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Die Löslichkeit wird deshalb vor allem durch die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen bestimmt. Für kleine Teilchen kann für Zimmertemperatur und ein  $\text{pH} \sim 3$  ein Grenzwert der Löslichkeit von  $\lesssim 10^{-4}$  Mol Fe/l angegeben werden.

Bei einer spezifischen Aktivität des Festkörpers von  $\sim 10^7$  cpm/g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  würde das bei 1-ml-Probenahmen einem Zählanteil von  $\sim 77$  cpm entsprechen (Nullwert der Zählanlage  $\sim 130$  cpm). Ein Austauschgrad von 0,01 entspricht demgegenüber 1000 cpm. Für kleine Teilchen und erhöhte Temperaturen müsste demnach die Löslichkeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes zu Beginn des Versuches berücksichtigt werden. Da jedoch in 1,0 bis 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  gearbeitet wird und die Löslichkeit im Gebiete der verwendeten Versuchszeiten durch die austretenden  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen bestimmt wird, kann der Einfluss der Probeentnahmen vernachlässigt werden.

F. *Fehlerbetrachtung*. Da die Deutung der Versuchsergebnisse sehr stark von den Fehlergrenzen der Messresultate abhängt (vgl. Kap. III), ist eine genaue Fehlerbetrachtung unerlässlich.

Beim Abschätzen der Fehlerquellen und Fehlergrößen kann unterschieden werden in:

1) *Systematische Fehler*. – a) *Verwendung eines mittleren Teilchenradius  $\bar{r}$*  bei der Berechnung der Diffusionskoeffizienten. Da für alle Versuche desselben Festkörpers auch dasselbe  $\bar{r}$  verwendet wird, hat die Unsicherheit der  $\bar{r}$ -Bestimmung aus der Teilchengrößenstatistik nur auf die Absolutwerte von  $D$ , nicht aber auf die Auswertung der Versuche und die Reproduzierbarkeit der  $D$ -Werte einen Einfluss.

Die Reproduzierbarkeit des  $\bar{r}$  aus der Teilchengrößenstatistik verschiedener Auszählungen verschiedener EM-Aufnahmen aus verschiedenen Präparaten desselben Produktes kann mit  $\pm 5\%$  angegeben werden. Das führt zu einer Fehlergrenze von  $\sim 20\%$  im Absolutwert des  $D$ . Die Unsicherheit des Absolutwertes des  $D$  die durch Verwendung eines  $\bar{r}$  für die verschiedenen Teilchengrößen  $r$  desselben Präparates entsteht, ist schwer abzuschätzen. Sie ist von der Breite der Verteilungskurve abhängig, deren Streuung 28–36% des Mittelwertes  $\bar{r}$  beträgt.

b) Durch die *Probenahmen* wird mit dem bereits besprochenen «Aktivitätsverdünnungseffekt» der Lösung eine zusätzliche systematische Ungenauigkeit in Kauf genommen, die jedoch nicht wesentlich ins Gewicht fällt.

c) Die *mathematische Auswertung* der ermittelten Zeitfunktion der Austauschgrade geht von Näherungsformeln aus, deren Anwendungsbereiche besprochen wurden. Innerhalb des Anwendungsbereiches dieser Formel bleibt der systematische Fehler irrelevant.

2) *Unbestimmbare Fehler*: Im Gegensatz zu den systematischen Fehlern beeinflussen die unbestimmbaren Fehler die Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuchsergebnisse, sowie die daraus ermittelten Diffusionskoeffizienten.

a) *Zählfehler*: Es wurde darauf geachtet, den statistischen Zählfehler immer unterhalb 1% zu halten. In Ausnahmefällen beträgt er für Versuche bei tiefen Temperaturen an grossen Teilchen bis zu 2%.

b) *Messgerätefehler*: Ausführliche Pipetteneichungen ergaben eine Unsicherheit von  $\pm 0,5\%$  für die 1-ml-Probenpipetten. Weitere Messgerätefehler müssen nicht berücksichtigt werden.

c) *Temperaturschwankungen*: Die Abweichungen betragen höchstens 0,5°. Daraus lässt sich unter ungefährer Kenntnis der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten eine maximale Schwankung im  $D$  von 0,5% abschätzen.

An Abweichungen der  $M_D$ -Messwerte aus der Lage der mittleren Geraden sind für mittlere und hohe Temperaturen somit höchstens  $\sim 3\%$  zu erwarten, für tiefe Temperaturen und grosse Teilchen dagegen bis 5%. Die effektiv beobachteten Abweichungen der  $M_D$ -Werte aus der mittleren Geraden (berechnet nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) liegen innerhalb dieser Grenzen.

## V. Ergebnisse und Diskussion

A. *Die Zeitfunktion der ermittelten Austauschgrade*. Die Ergebnisse der Austauschversuche sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die Auswertung der Messresultate erfolgte nach Gleichung (8), wie dies bereits bei den theoretischen Betrachtungen in

<sup>16)</sup> K. STARKE, Z. physikal. Chem. [B] 42, 159 (1939); K. EGGER, Diss. Univ. Bern 1961.



Tabelle 4. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

| Präp.   | Vers. Nr. | % FeII | $\gamma = 3C \cdot 10^{-2}$ | Temp. °C | Auswertung nach Gleichung (8)       |                                     |  |                     | Auswertung nach Gl. (9)<br>–log D <sub>9</sub> | log D <sub>8</sub> – log D <sub>9</sub> |
|---------|-----------|--------|-----------------------------|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---------------------|--|---|
|         |           |        |                             |          | A <sub>gef</sub> · 10 <sup>-3</sup> | A <sub>ber</sub> · 10 <sup>-3</sup> | A <sub>ber</sub> – A <sub>gef</sub> · 10 <sup>-3</sup> | –log D <sub>8</sub> |  |   |
| B*/103  | 133       | 19,6   | 5,99                        | 9,0      | 507                                 | 532                                 | 25   | 20,01               | 19,57  | 0,44                                    |
|         | 126       | 19,6   | 56,05                       | 9,4      |                                     | 362                                 |  | 20,12               | 19,73  | 0,61                                    |
|         | 125       | 19,6   | 57,9                        | 24,8     | 332                                 | 357                                 | 25   | 19,52               | 19,06  | 0,46                                    |
|         | 137       | 28     | 5,45                        | 26,5     | 500                                 | 535                                 | 35   | 19,46               | 19,08  | 0,38                                    |
|         | 132       | 19,6   | 5,63                        | 26,5     | 505                                 | 534                                 | 29   | 19,45               | 19,01  | 0,44                                    |
|         | 136       | 28     | 7,63                        | 40,0     | 495                                 | 524                                 | 29   | 18,61               | 18,17  | 0,44                                    |
|         | 129       | 19,6   | 6,41                        | 40,6     | 503                                 | 530                                 | 27   | 18,91               | 18,48  | 0,43                                    |
|         | 130       | 19,6   | 66,8                        | 41,3     | 325                                 | 338                                 | 13   | 18,73               | 18,38  | 0,35                                    |
|         | 111       | 19,6   | 4,09                        | 49,3     |                                     | 542                                 |  | 18,65               | 18,10  | 0,55                                    |
|         | 121       | 19,6   | 57,4                        | 50,5     | 327                                 | 358                                 | 31   | 18,53               | 18,06  | 0,47                                    |
|         | 135       | 28     | 6,94                        | 62,4     | 492                                 | 528                                 | 36   | 18,33               | 17,92  | 0,41                                    |
|         | 122       | 19,6   | 6,02                        | 71,0     | 494                                 | 532                                 | 38   | 17,75               | 17,30  | 0,45                                    |
|         | 124       | 19,6   | 6,30                        | 71,3     | 498                                 | 531                                 | 33   | 17,60               | 17,06  | 0,54                                    |
|         | 128       | 19,6   | 5,76                        | 80,0     | 501                                 | 533                                 | 32   | 17,61               | 17,22  | 0,39                                    |
|         | 134       | 28     | 6,75                        | 80,7     | 496                                 | 529                                 | 33   | 17,45               | 17,01  | 0,44                                    |
| C*/46,6 | 69        | 24,6   | 5,69                        | 25,5     | 520                                 | 534                                 | 14   | 19,4                | 18,90  | 0,50                                    |
|         | 83        | 24,6   | 8,70                        | 26,0     | 511                                 | 519                                 | 8  | 19,11               | 18,70  | 0,41                                    |
|         | 76        | 24,6   | 5,69                        | 40,5     | 519                                 | 534                                 | 15   | 18,77               | 18,07  | 0,70                                    |
|         | 85        | 24,6   | 6,08                        | 41,5     | 523                                 | 532                                 | 9  | 18,55               | 18,04  | 0,39                                    |
|         | 78        | 24,6   | 5,80                        | 50,4     | 521                                 | 533                                 | 12   | 18,40               | 17,97  | 0,43                                    |
|         | 74        | 24,6   | 5,99                        | 50,7     | 520                                 | 532                                 | 12   | 18,61               | 18,12  | 0,49                                    |
|         | 32        | 24,6   | 45,3                        | 51,0     | 382                                 | 388                                 | 6  | 18,28               | 17,96  | 0,68                                    |
|         | 39        | 24,6   | 46,6                        | 60,0     | 376                                 | 385                                 | 9  | 17,51               | 17,11  | 0,40                                    |
|         | 68        | 24,6   | 5,57                        | 60,4     | 519                                 | 534                                 | 15   | 17,63               | 17,17  | 0,46                                    |
|         | 33        | 24,6   | 83,5                        | 70,0     | 295                                 | 307                                 | 12   | 17,06               | 16,64  | 0,42                                    |
|         | 87        | 24,6   | 5,50                        | 95,6     | 531                                 | 535                                 | 4  | 16,89               | 16,49  | 0,40                                    |
|         | 77        | 24,6   | 5,85                        | 95,9     | 526                                 | 533                                 | 7  | 16,39               | 16,06  | 0,33                                    |
| D*/10,3 | 96        | 31,1   | 8,66                        | 9,2      | 517                                 | 519                                 | 2  | 18,94               | 18,63  | 0,31                                    |
|         | 89        | 31,1   | 7,87                        | 40,5     | 516                                 | 523                                 | 7  | 17,07               | 16,61  | 0,46                                    |
|         | 91        | 31,1   | 6,89                        | 50,7     | 521                                 | 528                                 | 3  | 16,82               | 16,44  | 0,38                                    |
|         | 95        | 31,1   | 5,85                        | 59,3     | 527                                 | 533                                 | 6  | 16,54               | 16,04  | 0,50                                    |
|         | 94        | 31,1   | 4,68                        | 71,2     | 534                                 | 539                                 | 5  | 16,06               | 15,67  | 0,41                                    |
|         | 92        | 31,1   | 7,24                        | 80,2     | 522                                 | 526                                 | 4  | 16,00               | 15,59  | 0,41                                    |
|         | 90        | 31,1   | 6,28                        | 93,2     | 528                                 | 531                                 | 3  | 15,53               | 15,13  | 0,40                                    |
| D*/9,2  | 105       | 30,7   | 6,99                        | 26,5     | 509                                 | 527                                 | 18   | 17,17               | 16,72  | 0,45                                    |
|         | 107       | 30,7   | 5,89                        | 41,6     | 517                                 | 533                                 | 16   | 16,96               | 16,55  | 0,41                                    |
|         | 106       | 30,7   | 6,78                        | 51,0     | 513                                 | 528                                 | 15   | 16,57               | 16,13  | 0,44                                    |
|         | 104       | 30,7   | 5,60                        | 60,0     | 520                                 | 534                                 | 14   | 16,16               | 15,77  | 0,39                                    |
|         | 103       | 30,7   | 5,68                        | 72,0     | 523                                 | 534                                 | 11   | 15,75               | 15,37  | 0,38                                    |
|         | 102       | 30,7   | 6,65                        | 94,0     | 521                                 | 530                                 | 9  | 15,38               | 14,97  | 0,41                                    |
| D*/8,5  | 75        | 32,1   | 5,63                        | 25,3     | 526                                 | 534                                 | 8  | 17,61               | 17,09  | 0,52                                    |
|         | 57        | 32,1   | 10,29                       | 50,6     | 506                                 | 512                                 | 6  | 16,27               | 15,91  | 0,36                                    |
|         | 56        | 32,1   | 10,25                       | 60,4     | 507                                 | 512                                 | 5  | 16,23               | 15,79  | 0,44                                    |
|         | 55        | 32,1   | 10,41                       | 70,6     | 506                                 | 511                                 | 5  | 15,97               | 15,51  | 0,46                                    |
|         | 70        | 32,1   | 6,02                        | 79,8     | 529                                 | 532                                 | 3  | 15,68               | 15,11  | 0,57                                    |
|         | 54        | 32,1   | 10,20                       | 90,6     | 510                                 | 512                                 | 2  | 15,33               | 14,90  | 0,43                                    |
| D*/5,5  | 18        | 32,8   | 12,77                       | 30,2     | 499                                 | 500                                 | 1  | 17,14               | 16,71  | 0,43                                    |
|         | 28        | 32,8   | 8,73                        | 50,7     | 514                                 | 519                                 | 5  | 16,48               | 16,14  | 0,34                                    |
|         | 27        | 32,8   | 12,75                       | 60,5     | 496                                 | 500                                 | 4  | 16,54               | 16,04  | 0,50                                    |
|         | 29        | 32,8   | 4,84                        | 70,2     | 536                                 | 538                                 | 2  | 15,60               | 15,32  | 0,28                                    |
|         | 26        | 32,8   | 5,25                        | 79,7     | 534                                 | 536                                 | 2  | 15,47               | 15,06  | 0,41                                    |

Kapitel III erörtert wurde. Die allgemeine Kurvenlage der  $y/\sqrt{t}$ -Werte kann am Beispiel des Versuches 103 der Fig. 1 entnommen werden.

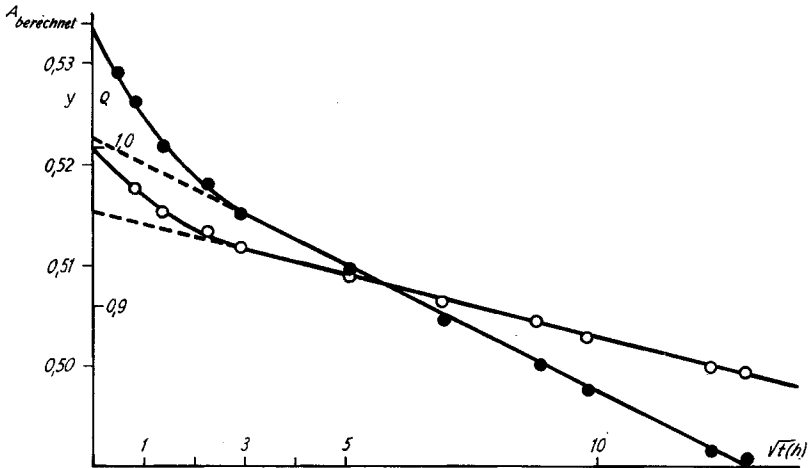


Fig. 1. Allgemeiner Kurvenverlauf für die Auswertungen nach den Näherungsformeln (8) ( $y/\sqrt{t}$ ) • und (9) ( $q/\sqrt{t}$ ) ○ am Beispiel des Versuches 103

Aus der Auswertung der Versuchsergebnisse geht hervor, dass die für einen reinen Diffusionsmechanismus geforderte Linearität ab  $t = 0$  bei der Auftragung der  $y$ -Werte gegen  $\sqrt{t}$  in keinem Falle erfüllt ist. Vielmehr sind die gemessenen Austauschgrade zu Beginn des Versuches je nach Teilchengrösse und Versuchstemperatur grösser als dies auf Grund des linearen Kurvenverlaufes bei höheren Versuchszeiten zu erwarten wäre. Die Abweichungen aus der  $y/\sqrt{t}$ -Geraden für kleine Austauschzeiten äussern sich im Unterschied des gefundenen Achsenabschnittes für  $t = 0$  ( $A_{\text{gef}}$ ) vom berechneten Wert ( $A_{\text{ber}}$  vgl. Gl. (7)). Diese Abweichungen werden auf einen Anlaufvorgang zurückgeführt, der der Diffusion überlagert ist und wahrscheinlich auf einem rascheren Austausch zwischen der Lösung und den ersten Molekelschichten des Festkörpers beruht, und der deshalb häufig als «Oberflächen-austausch» bezeichnet wurde<sup>3</sup>). Der total gemessene Austauschgrad ( $M_{\text{tot}} = M_t/M_\infty$ ) setzt sich somit zusammen aus einem diffusionsbedingten Anteil ( $M_D$ ) und einem Anteil für den Anlaufvorgang ( $M_A$ ). Der Anlaufvorgang erreicht nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht ( $M_A = \text{konst.}$ ), was dann der Fall ist, wenn die  $y/\sqrt{t}$ -Messpunkte auf einer Grenzgeraden liegen.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden aus den  $y/\sqrt{t}$ -Messreihen Neigungswerte für diese Grenzgeraden und daraus nach Gleichung (8) Diffusionskoeffizienten ( $D_B$ ) berechnet. Als Vergleich wurden die Messergebnisse auch nach der vereinfachten Näherungsgleichung (9) berechnet, wobei aus der Steigung der angenäherten Grenzgeraden im  $q/\sqrt{t}$ -Diagramm ebenfalls ein ungefährender Diffusionskoeffizient ( $D_B$ ) berechnet werden kann (Fig. 1, Tab. 4).

1. *Der Anlaufvorgang.* Je grösser der Anteil  $M_A$  des total gemessenen Austauschgrades ist, umso grösser ist die Differenz  $A_{\text{ber}} - A_{\text{gef}}$ . Der Anteil  $M_A$  scheint von der Grösse der Probenoberfläche abzuhängen und nimmt mit zunehmender Teilchen-

grösse ab. Die Geschwindigkeit der Einstellung des Austauschgleichgewichtes für den Anlaufvorgang ist stark temperaturabhängig. Die Versuchszeit, bis zu welcher eine Abweichung aus der Grenzgeraden feststellbar ist und oberhalb der die Aktivitätszunahme in Lösung nur noch diffusionsbedingt ist, beträgt für 90°C ~ 0,25 bis 1 h und steigt mit abnehmender Temperatur kontinuierlich an bis zu einem Wert von ~ 36 bis 49 h für eine Versuchstemperatur von 9°C.

Die Ergebnisse aus Austauschversuchen werden oft nach der vereinfachten Näherungsformel (9) ausgewertet und es wird aus der Extrapolation auf  $t = 0$  ein »Oberflächenaustausch« ermittelt. Da die nach den beiden Gleichungen (8) und (9) mathematisch abschätzbaren Diffusionskoeffizienten eine konstante Abweichung zeigen, dürfte unter Annahme der gerechtfertigten Interpretation des allgemeinen Kurvenverlaufes mit einem der Festkörperdiffusion überlagerten Anlaufvorgang die Grössenordnung dieses Anlaufvorganges aus der Extrapolation der  $q/\sqrt{t}$ -Auftragung auf  $t = 0$  richtig sein. Setzt man die geschätzten Werte für  $M_A$  in Beziehung zur Teilchengrösse der verwendeten  $Fe_3O_4$ -Präparate, so ergibt sich, dass für die feinteiligen B\*/103- und C\*/46,6-Formen der Anlaufvorgang weniger als 1 Sauerstofflage erfasst; für die Präparate D\* sind es demgegenüber bis zu 3 Schichten.

Die Temperaturabhängigkeit der Grösse  $M_A$  kann aus den Versuchsergebnissen nicht abgeschätzt werden. Während die beiden feinteiligen Präparate B\*/103 und C\*/46,6, sowie D\*/10,3 eine statistische Streuung in der Differenz  $A_{ber} - A_{gef}$  und somit auch im  $M_A$  aufweisen, scheint die Grösse des Anlaufvorganges im Falle der Präparate D\*/9,2, D\*/8,5 und D\*/5,5 mit der Temperatur schwach abzunehmen.

2. Die Festkörperdiffusion. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten ( $D_8$ , Tab. 4) liegen für die beiden feinteiligen Präparate zwischen  $10^{-20}$  und  $\sim 4 \cdot 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/s und für die D\*-formen zwischen  $10^{-19}$  und  $\sim 4 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s. Die Anwendung der Näherungsformel (8) ist somit im Falle 1M Austauschlösungen vernünftig, wogegen sie für 0,1M Lösungen nur noch knapp berechtigt ist. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind von derselben Grössenordnung wie jene für die Selbstdiffusion von Ni, und Co<sup>3</sup>).

Die berechneten (log  $D_9$ )-Werte sind im Mittel um  $\sim 0,44$  kleiner als die  $D_8$ -Werte. Die gleichbleibende Differenz  $\log D_8 - \log D_9$  unterstützt die Annahme eines

Tabelle 5. -log  $D_8$ -Werte sämtlicher Präparate bei vergleichbaren Temperaturen

| Temperatur<br>°C*) | Präparat/O <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g) |                   |               |        |        |        |
|--------------------|---|-------------------|---------------|--------|--------|--------|
|                    | B*/103                                      | C*/46,6           | D*/10,3       | D*/9,2 | D*/8,5 | D*/5,5 |
| 9 ± 1              | 20,12 20,01                                 |                   | 18,94         |        |        |        |
| 25,5 ± 1           | 19,46 19,45 19,51                           | 19,4 19,11        |               | 17,17  | 17,61  | 16,71  |
| 40,8 ± 0,8         | 18,91 18,73 18,61                           | 18,55 18,77       | 17,07         | 16,96  |        |        |
| 50,1 ± 0,9         | 18,65 18,53                                 | 18,40 18,61 18,28 | 16,82         | 16,57  | 16,27  | 16,48  |
| 60,0 ± 0,5         | 18,33 (62,4°C)                              | 17,51 17,63       | 16,54         | 16,16  | 16,23  | 16,54  |
| 71,0 ± 1           | 17,75 17,60                                 | 17,06             | 16,06         | 15,75  | 15,97  | 15,60  |
| 80,2 ± 0,5         | 17,45 17,61                                 |                   | 16,00         |        | 15,68  | 15,47  |
| 95,0 ± 1           |   | 16,89 16,39       | 15,53 (93,2°) | 15,38  | 15,33  |        |

\*) Die angegebene Temperaturstreuung bezieht sich auf die Unterschiede der verwendeten Versuchstemperaturen.

geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsvorganges nach Erreichung eines Zwischen gleichgewichtes.

Aus der Zusammenstellung in Tab. 5 kann die Reproduzierbarkeit der  $-\log D$  Werte desselben Präparates für eine bestimmte Versuchstemperatur (Ausnahme C\*/46,6/95° C) mit  $\sim 0,3$  angegeben werden. Für die D\*-Präparate sind zudem die Abweichungen der  $-\log D_8$ -Werte auch für verschiedene Präparate von derselben Grösse. Erwartungsgemäss erhält man somit für dieselben Temperaturen für verschiedene Präparate mit Teilchenradien von  $\sim 500\text{--}900 \text{ \AA}$  ungefähr denselben Diffusionskoeffizienten. Demgegenüber sind die isothermen Diffusionskoeffizienten der feinteiligen Präparate B\*/103 und C\*/46,6 bedeutend kleiner als jene der grossen D\*-Formen, was nicht sinnvoll ist. Es erscheint deshalb vernünftiger, diesen Unterschied den erheblich grösseren Unzulänglichkeiten der Bestimmungs- und Berechnungsmethode im Falle kleiner Teilchen zuzuschreiben, die neben der erhöhten Unsicherheit der Teilchengrössenstatistik vor allem durch das ungünstige Verhältnis  $M_A/M_D$  gegeben sind.

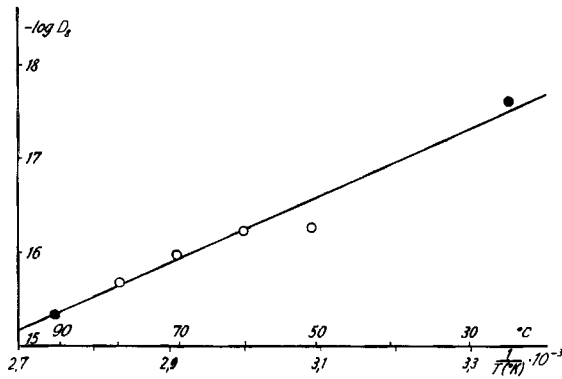


Fig. 2. Präparat D\*/18,5  
Temperaturabhängigkeit der  $D_8$ -Werte für 1,0 M ● und 0,75 M ○  $\text{FeCl}_2$

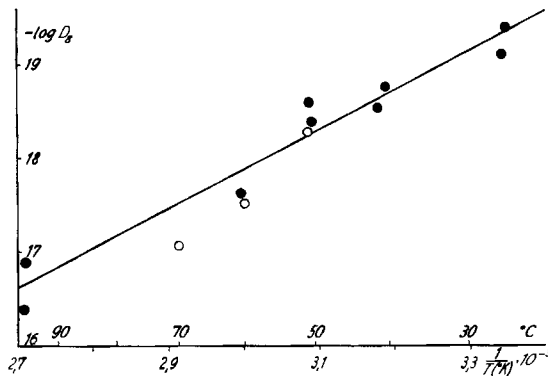


Fig. 3. Präparat C\*/46,6  
Temperaturabhängigkeit der  $D_8$ -Werte aus Versuchen in 1,0 M ● und 0,1 M ○  $\text{FeCl}_2$

So beträgt der diffusionsbedingte Austauschgrad für B\*/103 nach 100 h bei tiefen Temperaturen erst etwa  $\frac{1}{10}$  des durch den Anlaufvorgang bedingten Anteiles  $M_A$ . Bei 80°C nach 170 h Versuchszeit und einem  $M_{\text{tot}}$  von  $\sim 30\%$  entfallen auf  $M_D \sim 17\%$ .

Die Unsicherheit in der Berechnung einer Grenzgeraden ist somit bei kleinen Teilchen sehr viel grösser.

B. *Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.* Die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der Austauschlösung wurde für die Präparate B\*/103, C\*/46,6 und D\*/8,5 für  $\sim 1,0$  und  $\sim 0,1\text{M}$  FeCl<sub>2</sub>-Lösung verfolgt. Die Resultate sind in Tab. 4 und den Fig. 2–4 wiedergegeben.

Die Abweichungen der 1,0M und 0,1M-Versuche von der Lage der mittleren Geraden sind von derselben Grösse. Es ist erwartungsgemäss keine Abhängigkeit von der Konzentration feststellbar.

C. *Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Oxydationsgrad der Präparate.* Ein Teil des Magnetites B\*/103 (28% Fe<sup>II</sup>) wurde bis auf einen Eisen(II)-Gehalt von 19,6% oxydiert. Die Ergebnisse der Austauschversuche an diesen beiden Präparaten können der Tab. 4 und aus Fig. 4 entnommen werden.

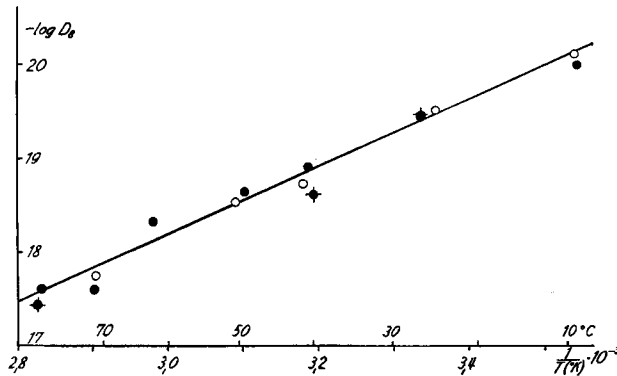


Fig. 4. Präparat B\*/103

Temperaturabhängigkeit der  $D_s$ -Werte aus Versuchen in 1,0M ● und 0,1M ○ FeCl<sub>2</sub>-Lösung und in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad des Präparates (● 19,6% Fe<sup>II</sup>, ◆ 28% Fe<sup>II</sup>)

Es ist keine Abhängigkeit der ermittelten Diffusionskoeffizienten vom Oxydationsgrad der Präparate feststellbar.

Es wurden verschiedene Austauschversuche an vollständig oxydierten Präparaten ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) der verwendeten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Formen ausgeführt, die jedoch alle sehr schlecht reproduzierbar waren und je nach Präparat zu verschiedenen Ergebnissen führten. So sind beispielsweise die  $D_s$ -Werte der  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Präparate, hergestellt aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> D\*/10,3 und D\*/9,2, von derselben Grössenordnung wie jene der Ausgangsprodukte, wogegen die  $D_s$ -Werte für  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus D\*/8,5 und C\*/46,6 teilweise um einen Faktor 10 und mehr kleiner sind als die der entsprechenden Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Präparate.

Austauschversuche an  $\alpha$ -FeOOH in FeCl<sub>2</sub> scheiterten ebenfalls an der ungenügenden Reproduzierbarkeit der Versuche, wobei der Bodenkörper die Stabilität der Lösung möglicherweise herabsetzt.

Ob die festgestellten Unzulänglichkeiten bei den Austauschversuchen an  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Oxiden und -Hydroxiden auf die erhöhte Instabilität der Lösung oder auf Austauschhemmungen bei gleichzeitigem Elektronenübergang zurückzuführen sind, kann erst nach weiteren Untersuchungen abgeklärt werden.

D. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten ist durch die bekannte *ARRHENIUS*-Beziehung  $D = D_0 \exp(-E_D/RT)$  gegeben. Die Ergebnisse für unsere Versuche sind in den Figuren 2-5 aufgetragen. Aus diesen Figuren geht hervor, dass eine lineare Abhängigkeit der  $\log D_8$ -Werte mit  $1/T$  angenommen werden darf, wobei eine maximale

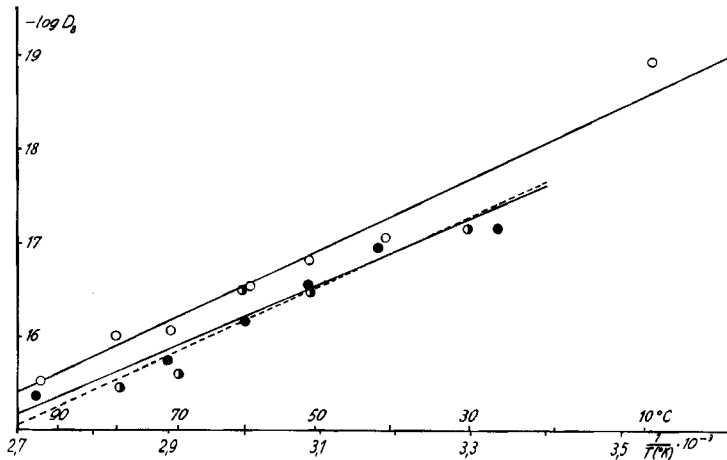


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der  $D_8$ -Werte der Präparate

$D^*/5,5$  ○ - - - -  
 $D^*/9,2$  ● - - - -  
 $D^*/10,3$  ○ - - - -

Abweichung der  $\log D$ -Werte ( $\Delta_{\max} \log D_8$ ) aus der Lage der mittleren Geraden von  $\sim 0,45$  feststellbar ist (Tab. 6). Die berechneten Aktivierungsenergien ( $E_D$ ) und die Grenzwerte der Selbstdiffusion des Fe in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei unendlich grossen Temperaturen ( $D_0$ ) sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

| Präp./ $\text{O}_8$ (m <sup>2</sup> /g) | $\Delta_{\max} \log D_8$ | $E_D$ (kcal) | $D_0 \cdot 10^{-6}$ cm <sup>2</sup> /sec |
|---|--------------------------|--------------|--|
| B* / 103                                | 0,26                     | 7,14         | 0,034                                    |
| C* / 46,6                               | 0,46                     | 8,37         | 5,8                                      |
| D* / 10,3                               | 0,32                     | 7,40         | 4,6                                      |
| D* / 9,2                                | 0,22                     | 7,06         | 2,6                                      |
| D* / 8,5                                | 0,28                     | 7,08         | 3,0                                      |
| D* / 5,5                                | 0,34                     | 7,3          | 7,5                                      |

Die Werte der vier Formen von  $D^*$ -Magnetiten stimmen befriedigend überein und ergeben ohne Berücksichtigung der Resultate aus den beiden feinteiligen Prä-

paraten aus der Streuung der Einzelwerte ein  $E_D \sim 7,2 \pm 0,2$  kcal und ein  $D_0 \sim 5 \pm 2,5 \cdot 10^{-6}$ .

Die Abweichungen der beiden Präparate B\*/103 und C\*/46,6 werden, wie bereits früher besprochen, den stark erhöhten Unzulänglichkeiten der Bestimmungs- und Auswertungsmethoden für kleinste Teilchen zugeschrieben. Die B\*/103-Gerade ist gegenüber den D\*-Formen parallel gegen höhere  $-\log D_8$ -Werte verschoben, wodurch der  $E_D$ -Wert gut mit dem angegebenen Mittelwert von 7,2 übereinstimmt.  $D_0$  ist demgegenüber um  $\sim 2$  Zehnerpotenzen kleiner als der ermittelte  $D_0$ -Wert aus den Magnetiten D\*, was unvernünftig ist. Demgegenüber zeigt Präparat C\*/46,6 eine grössere Neigung der Arrheniusgeraden, jedoch einen grösseren  $D_0$ -Wert.

Der Wert von  $\sim 7$  kcal für die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion des Eisens im  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  scheint sehr klein zu sein, da die Werte üblicherweise um einen Faktor 5–10 höher sind. Der Wert ist jedoch auf Grund der speziellen Struktur des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (vgl. Kap. II) nicht unvernünftig. Der Diffusionsmechanismus in einem Kristall hängt von der Struktur und damit von der Art des Diffusionsschrittes, von der Anzahl vorhandener Leerstellen und eventuell von den Bildungsenergien derselben ab (vgl. AZAROFF<sup>17)</sup>). Im  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Gitter mit einer kubisch dichtesten Kugelpackung der Sauerstoffatome und einer grossen Zahl von unbesetzten Oktaeder- und Tetraederlücken findet eine sog. «Voidal-diffusion» nach AZAROFF statt. Dabei sind Diffusionsschritte nur zwischen Oktaeder- und Tetraederlücken möglich, da sich gleichartige Lücken nicht berühren. Die möglichen Diffusionsschritte sind somit durch die Besetzungsdichte der vorhandenen Lücken begrenzt und sie nehmen mit zunehmender Dichte ab.

Durch die geringe Besetzung der A- und B-Lagen des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Gitters (vgl. Kap. II) werden der Diffusion durch Verunmöglichung einzelner Diffusionsschritte relativ geringe Hemmungen entgegengesetzt.

Die von HIMMEL und Mitarbeitern<sup>2)</sup> aus der Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten an gesinterten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Presskörpern im Temperaturbereich zwischen 700 bis 1300° C angegebenen Werte für  $E_D$  können mit unseren Ergebnissen nicht verglichen werden, da mit anderen Präparaten und bei anderen Versuchsbedingungen gearbeitet wurde.

E. *Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei der Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Präparaten bei Temperaturen bis  $\sim 200^\circ\text{C}$ .* Die Frage nach dem Zeitgesetz der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Oxydation war, wie dies in der Einleitung erwähnt wurde, bereits Gegenstand früherer Untersuchungen<sup>7) 15)</sup>. Aus den vorliegenden Ergebnissen kann in dieser Beziehung ausgesagt werden, dass die Selbstdiffusion des Fe im  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu klein erscheint, um die festgestellten Oxydationsgeschwindigkeiten zu erklären. Zudem geht aus der Änderung der Geschwindigkeit mit der Zeit hervor, dass die Oxydation nicht nach einem reinen Diffusionsmechanismus erfolgen dürfte; sie zeigt auch, dass auch ein oberflächenabhängiger Anlaufvorgang mitspielt. Weitere Aufschlüsse über den Mechanismus der Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  werden aus den Ergebnissen der gegenwärtigen Versuche über die Abhängigkeit der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Oxydation von  $\text{O}_2$ -Partialdruck erwartet.

<sup>17)</sup> L. V. AZAROFF, J. appl. Physics 32, 1658 (1961).

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und die Durchsicht des Manuskriptes. Herrn Dr. E. SCHMIDT möchte ich für seine wertvolle Unterstützung bei der Lösung der mathematischen Probleme bestens danken. Frau R. OSWALD verdanke ich die Hilfe bei der Durchführung der Versuche. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

## SUMMARY

The isotopic ion exchange between various forms of  $^{59}\text{Fe}$  labelled synthetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{FeCl}_2$ -solution was investigated from 9 to  $95^\circ\text{C}$ , by measuring the activity of the solution after various reaction times. The observed exchange rate was compared with the theoretically calculated rate for a diffusion controlled reaction. The mathematics of the heterogeneous isotopic ion exchange is discussed. For short times a deviation from the  $y/\sqrt{t}$  relationship was observed and attributed to an initial process, superimposed on the diffusion reaction. This initial process probably consists of a rapid exchange of the solution with the first atomic layers of the solid. This problem will be treated mathematically in a subsequent paper. Diffusion coefficients ( $D_s$ ) can be estimated from the slope of the straight line in the  $y/\sqrt{t}$  plot. From the temperature dependence of the  $D_s$ -values the activation energy was calculated to be about 7 kcal/mole and the self diffusion coefficient ( $D_0$ ) of Fe in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was estimated to be  $5 \pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

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

---

**149. Welkstoffe und Antibiotika**

28. Mitteilung<sup>1)</sup>

**Synthese von 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthren und Konstitution des Orchinols**

von E. Hardegger, H. R. Biland und H. Corrodi<sup>2)</sup>

(22. IV. 63)

Orchinol ist ein Abwehrstoff, der von gewissen Orchideen unter dem Einfluss des Krankheitserregers *Rhizoctonia repens* produziert wird und dessen Wirksamkeit sich gegen diesen und einige andere Krankheitserreger richtet<sup>3)</sup>.

Auf Grund chemisch-analytischer Arbeiten<sup>3)</sup> konnte die Konstitution des Orchinols weitgehend aufgeklärt werden, doch gelang es bisher nicht zu entscheiden, ob der Verbindung die Struktur des 2,4-Dimethoxy-6-oder-7-hydroxy-9,10-dihydro-phenanthrens (I oder II) zukommt.

---

<sup>1)</sup> 27. Mitt.: Helv. 46, 1171 (1963).

<sup>2)</sup> Z. Z. in der Fa. HÄSSLE AB, Göteborg 6, Schweden.

<sup>3)</sup> Vgl. E. HARDEGGER, M. SCHELLENBAUM & H. CORRODI, Helv. 46, 1171 (1963).