

The solutions of (2) are real only for n greater than about $\frac{1}{2}$. At large sector angles, (2) requires nearly grazing incidence, where the approximations underlying these calculations do not longer hold. These solutions are represented graphically in Fig. 4 as a function of n with Φ_m as a parameter. Again the abscis is such that $(1-n)$ is plotted on a logarithmic scale.

Acknowledgements. The numerical calculations were performed on the ARMAC automatic digital computer

of the Mathematisch Centrum in Amsterdam, to which the authors are indebted for putting the machine to their use. The authors wish to thank Prof. Dr. J. KISTEMAKER for his stimulating interest. This work is part of the program of research of the Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie, and was made possible by financial support of the Nederlandse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek.

Zum Elektronenaustausch zwischen Thallium(I) und Thallium(III)

Von H. J. BORN und H. VOGG

Institut für Radiochemie der Techn. Hochschule München
(Z. Naturforschg. 15 a, 738 [1960]; eingegangen am 10. Juli 1960)

Die von PRESTWOOD und WAHL¹ durchgeführten Untersuchungen über die durch Indizierung mit Tl-204 bequem kontrollierbare Thallium(I) – Thallium(III)-Elektronenaustauschreaktion hatten als bisher ungelöstes Problem einen sog. „Nullzeitaustausch“ ergeben. Die ermittelten Austauschgeraden gehen zur Austauschzeit $t=0$ nicht durch den Austauschpunkt 0, sondern weisen, bedingt durch die zur Trennung der beiden Thalliumwertigkeiten notwendige Fällung, zur Zeit 0 ebenso wie bei allen anderen Austauschzeiten t einen zusätzlichen und bei konstanten Bedingungen konstanten Austauschwert auf. Je nach Art der Fällung werden sehr verschiedene „Nullzeitaustauschbeträge“ erhalten. Bei Anwendung einer Fällung des dreiwertigen Thalliums als Thallium(III)-Hydroxyd liegt der „Nullzeitaustausch“ bei ca. 50%.

Untersucht man die Einflüsse, die zum „Nullzeitaustausch“ führen können – wegen der besonderen Deutlichkeit des Effekts haben wir uns nur mit der Thallium(III)-Hydroxydfällung beschäftigt –, dann zeigt sich, daß Mitfällung und innere Adsorption ebenso wenig eine Rolle spielen wie der p_H . Unterschiedliche „Nullzeitaustauschwerte“ werden erhalten, wenn man das Fällungsmittel Ammoniak langsam oder schnell der Reaktionslösung zugibt (42% bei schneller, 32% bei langsamer Fällung). Diese Tatsache legte die Vermutung nahe, daß der „Nullzeitaustausch“ unmittelbar mit der Bildung des Thallium(III)-Hydroxyds zusammenhängt und daß vielleicht ein heterogener Austausch zwischen festem Thallium(III)-Hydroxyd und gelöstem Tl^+ seine Entstehung verursacht. Entsprechende Versuche ergaben für ein Thallium(III)-Hydroxyd, bei dem zwischen seiner Bildung und dem Austauschbeginn 1 min vergangen war, bei einer Austauschzeit von 1 min einen heterogenen Austausch von 11%. [In die Reaktion eingesetzte Tl(I)-Menge: 2,8 mg Tl(I)/ml; eingesetzte Tl(III)-Menge: 2,8 mg Tl(III)/ml; verwendet wurden jeweils gleiche Volumina.] Benutzt man bei den heterogenen Austauschversuchen nur wenige Sekunden „alte“ Nieder-

schläge, dann werden die Austauschbeträge wesentlich größer und liegen nahe an dem bei schneller Fällung erhaltenen „Nullzeitaustausch“ von 42%.

Diese Abhängigkeit des heterogenen Austausches vom „Alter“ des Niederschlags ist durchaus verständlich, denn das Wachstum des Niederschlags und die Größe der jeweils vorhandenen Feststoffoberfläche muß in unterschiedlichen Austauschbeträgen zum Ausdruck kommen. Unsere Versuche haben gezeigt, daß sich nach Zugabe des Fällungsmittels die Reaktionslösung anfangs lediglich stark trübt und der Niederschlag erst ca. 10 sec danach ausflockt. In dieser Induktionsperiode (Keimbildungs- und Keimwachstumsperiode) entstehen an dem sich bildenden Feststoff immer wieder neue Oberflächen, von denen jede einzelne die heterogene Austauschreaktion eingehen kann. Das bedeutet, daß der Austauschbetrag um so größer sein muß, je früher man dem sich bildenden Niederschlag die Möglichkeit zu einer Austauschreaktion gibt. Wie man sieht, entsprechen die Versuchsergebnisse sehr gut dieser Vorstellung.

Auf Grund dieser Befunde ist der „Nullzeitaustausch“, bei dem der Thallium(III)-Hydroxydniederschlag unmittelbar während und nach seiner Bildung austauschen kann, mit Sicherheit als ein heterogener Austausch zwischen festem dreiwertigem Thallium und gelöstem einwertigem Thallium aufzufassen.

Eine Steigerung der Austauschbeträge wird erhalten, wenn man sowohl bei den Versuchen mit bereits vorgefälltem Thallium(III)-Hydroxyd als auch bei denen mit erst sich bildendem Niederschlag die in die Reaktion eingesetzte Thallium(I)-Menge erhöht. Von einer Konzentration von etwa 15 mg Tl(I)/ml an werden die Werte konstant, woraus man einen maximal möglichen Austausch errechnen kann. Für die oben angegebenen äquivalenten Thalliumkonzentrationen z. B. betragen diese Maximalwerte für den heterogenen Austausch mit vorgefälltem Niederschlag 14% (vorher 11%) und für den „Nullzeitaustausch“ 54% (vorher 42%).

Die von PRESTWOOD und WAHL¹ gefundene Möglichkeit, den homogenen Austausch Tl(I) – Tl(III) durch Platin zu katalysieren, wurde quantitativ geprüft. Unter Verwendung eines platiniierten Platinblechs (Oberfläche = 3 cm²) erhielten wir gegenüber der nicht katalysierten Reaktion eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie von 14,5 kcal auf 5,7 kcal. In bereits begonnenen weiteren Untersuchungen soll u. a. auch geprüft werden, ob die sehr große Geschwindigkeit des heterogenen Austausches auch beim homogenen Austausch durch Katalysatoren erreicht werden kann.

¹ R. J. PRESTWOOD u. A. C. WAHL, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3137 [1949].

