

Austauschreaktion und Szilard-Chalmers-Effekt an Kobalt- und Kupferhexacyanokobaltat (III)

Kobalt-(II)- und Kupfer-(II)-Hexacyanokobaltat (III) besitzen ein kubisches Raumgitter¹, das aus Me^{2+} und $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ aufgebaut ist ($\text{Me}^{2+} = \text{Co}^{2+}$ bzw. Cu^{2+}). Der Netzebenenabstand beträgt rund 10 \AA . Es handelt sich also um ein Gitter mit beträchtlichen Hohlräumen. Das Gitter trägt je Formeleinheit eine negative Überschussladung $[\text{Me}^{II}\text{Co}^{III}(\text{CN})_6]^{1-}$. Die Ladung dieses «Hauptgitters» wird durch zusätzliche Kationen kompensiert, die in die Hohlräume bzw. in das «Zwischengitter» eintreten: $\text{Co}^{II}[\text{Co}^{II}\text{Co}^{III}(\text{CN})_6]_2$ (*A*) und $\text{Cu}^{II}[\text{Cu}^{II}\text{Co}^{III}(\text{CN})_6]_2$ (*B*).

In analoger Weise wie beim Kobalthexacyanoferrat (II)³ wurde auch bei Aufschlämmungen von *A* und *B* festgestellt, dass die Kationen im Zwischengitter bei Zimmertemperatur innert rund 60 min gegen Co^{2+} bzw. Cu^{2+} in der Lösung austauschbar sind. Die rasche Austauschreaktion wird durch eine langsame abgelöst, bei der ein Austausch mit dem Hauptgitter stattfindet, wobei die Kationen im Hauptgitter nur zum Teil an der Reaktion teilnehmen. Dass die Kationen im Hauptgitter nicht gleichartig gebunden sind, ist aus Versuchen an Eisenhexacyanoferraten⁴ zu schliessen. Dies wurde durch Austauschversuche mit verschiedenen markiertem *A* auch für feste Hexacyanokobaltate gefunden. Einerseits wurde ein Präparat hergestellt aus inaktivem $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ und aus radioaktivem Co^{*2+} , das mit ^{60}Co markiert worden war: $\text{Co}^*[\text{Co}^*\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (*A*₂^{*}). Andererseits wurde radioaktives $[\text{Co}^*(\text{CN})_6]^{3-}$ mit inaktivem Co^{2+} zu $\text{Co}[\text{Co}^*(\text{CN})_6]_2$ (*A*₃^{*}) umgesetzt. Diese Verbindungen wurden in Lösungen mit inaktivem Co^{2+} aufgeschlämmt und die Aktivitätszunahme in der Lösung zeitlich verfolgt. In einem umgekehrten Versuch wurde inaktives *A* mit einer Lösung von radioaktivem Kobalt umgesetzt und die Aktivitätsabnahme der Lösung gemessen. Die Resultate sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Die Zahlenwerte in Tabelle I zeigen, dass bei der Verbindung *A*₂^{*} nach dem raschen Austausch mit dem Zwischengitter, der nach 60 min bereits vollständig ist, auch ein langsamer Austausch mit dem Hauptgitter erfolgt.

¹ M. A. ROLLIER und E. ARREGHINI, Gaz. Chim. Ital. 69, 499 (1939).

² M. A. ROLLIER und E. ARREGHINI, Gaz. Chim. Ital. 69, 499 (1939). – W. FEITKNECHT und K. MICHEL, unveröffentlichte Arbeit.

³ W. BUSER, W. FEITKNECHT und U. IMOBERSTEG, Helv. physica Acta 25, 619 (1952).

⁴ S. RUBEN, G. SEABORG und J. KENNEDY, J. Applied Phys. 12, 308 (1941). – R. THOMPSON, J. Am. Chem. Soc. 70, 1045 (1948).

Dass sich dabei nur die nicht komplex gebundenen Ionen beteiligen, ergibt sich aus Versuchen mit der Verbindung *A*₃^{*}. Hier ist auch nach 50 Tagen kein nennenswerter Austausch festzustellen. Dieser Befund steht im Einklang mit Versuchen, an gelöstem $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$.¹

Zur Herstellung von trägerarmem ^{60}Co mit Hilfe der Reaktion $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$ wurde getrocknetes *B* in Harwell eine Woche der Neutronenbestrahlung ausgesetzt. Dabei ist zu erwarten, dass ein Teil des gebildeten ^{60}Co infolge des bei der Kernreaktion erlittenen Rückstosses sich im Zwischengitter ansammelt, von wo es durch Austausch herausgeholt werden kann. Wegen der leichten Trennbarkeit von Kupfer und Kobalt wurde zu diesem Zwecke die Verbindung *B* benutzt. Zu ihrer Präparation wurde das Tetramethylammoniumsalz des $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ verwendet, um die Verunreinigung von *B* durch Kalium² auszuschliessen. Kobalt ist nur in komplex gebundener Form vorhanden. Nach der Bestrahlung wurde einerseits die Aktivität von *B* nach Aufschluss mit H_2SO_4 gemessen. Andererseits wurde das austauschbare ^{60}Co durch Aufschlämmen von *B* in 0,1 *n* $\text{Cu}(\text{NO})_3$, das mehrmals erneuert wurde, herausgeholt und elektrolytisch vom Cu abgetrennt. Das Gewicht des ausgetauschten ^{60}Co war auf der Elektrode nicht festzustellen, dagegen war seine Abscheidung an Hand der Aktivität zu verfolgen. Nach Ablösen mit HCl wurde versucht, das Kobalt mit Dithizone nachzuweisen. In Kontrollversuchen waren 0,01 γ Co noch deutlich gegen die Blindprobe sichtbar, der Versuch mit der aktiven Lösung war dagegen völlig negativ. Die gemessenen Aktivitäten sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

	Gemessene Aktivität	% Anteil ^{60}Co
$\text{Cu}[\text{Cu}^*\text{Co}^*(\text{CN})_6]_2$ vor Austausch . . .	380 000	100
$\text{Cu}[\text{Cu}^*\text{Co}^*(\text{CN})_6]_2$ nach Austausch . . .	165 000	42,8
^{60}Co abgetrennt	220 400	57,2

Daraus ergibt sich, dass rund 60 % des aktiven ^{60}Co in unwägbarer Form abgetrennt werden können. Das Gewicht ist kleiner als 0,01 γ . Die Anreicherung des ^{60}Co ist somit grösser als 10⁶fach.

Wie aus diesem Versuch hervorgeht, weisen Festkörperverbindungen mit ungeordneten Gitterbezirken insfern Vorteile gegenüber gutkristallisierten Verbindungen auf.

¹ J. FLAGG, J. Am. Chem. Soc. 63, 557 (1941).

² W. D. TREADWELL und D. CHERVET, Helv. chim. Acta 5, 633 (1922); 6, 550 (1923). – Diss. H. U. KUBLI, ETH, Zürich (1925).

Tabelle I

	<i>A</i> + Co^{*2+}			<i>A</i> ₂ [*] + Co^{2+}			<i>A</i> ₃ [*] + Co^{2+}		
	<i>z</i>	% gefunden	berechnet ¹	<i>z</i>	% gefunden	berechnet ²	<i>z</i>	% gefunden	berechnet ¹
Anfangsaktivität	812 000 (Lösung)		100	124 000 (<i>A</i> ₂ [*])		100	166 000 (<i>A</i> ₃ [*])		100
Aktivität der Lösung nach 1 Stunde	617 700	76,2	75	30 300	24,2	25	1 300	< 1	50
nach 24 Stunden				34 900	28,1				
nach 50 Tagen							1 160	< 1	

z = Zerfälle pro Minute.

¹ Berechnet für Austausch zwischen Lösung und Zwischengitter.

² Berechnet für vollständigen Austausch.

gen auf, als die bei Kernreaktionen aus dem Hauptgitter herausgeworfenen radioaktiven Isotope auch aus dem Innern der Festkörperverbindungen weitgehend herausgeholt werden können.

Es werden hier ähnliche Verhältnisse gefunden, wie sie JORDAN¹ bei der Isolierung von ^{28}Al aus Infusorienerde angetroffen hatte. Bei Ausführung der Reaktion $^{28}\text{Si} (n, p) ^{28}\text{Al}$ an diesem ausserordentlich porösen Material konnte er etwa 60% des aktiven Al mit Aluminiumlösung extrahieren.

Wir verdanken die Mittel zur Ausführung dieser Arbeit der Schweizerischen Studienkommission für Atomenergie.

W. BUSER und U. IMOBERSTEG

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, den 11. April 1953.

Summary

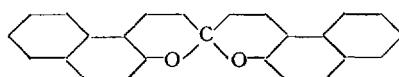
Exchange experiments at room temperature with differently labelled $\text{Co}^{II} [\text{Co}^{II}\text{Co}^{III}(\text{CN})_6]_2$ (the difference in labelling depends upon which Co is made radio-active) indicate that Co is bound in three different ways. The amount of exchange of Co^{III} in the complex was negligible. The Co^{II} statistically occupying the holes in the main cubic lattice (Zwischengitter) exchanges quickly and completely, while the remaining Co^{II} participates slowly in exchange reactions.

Due to the SZILARD-CHALMERS effect, ^{60}Co accumulated in the holes of the main cubic lattice of $\text{Cu}^{II}[\text{Cu}^{II}\text{Co}^{III}(\text{CN})_6]_2$ which had been exposed to neutron bombardment. This ^{60}Co was removed from the interior of the solid compound by exchange with Cu^{2+} and electrolytically separated. The enrichment was greater than 10^6 , and approximately 60% of the ^{60}Co could be extracted.

¹ Diss. P. JORDAN, ETH. Zürich (1951).

The Thermochromism of Di- β -naphtho-spiropyran

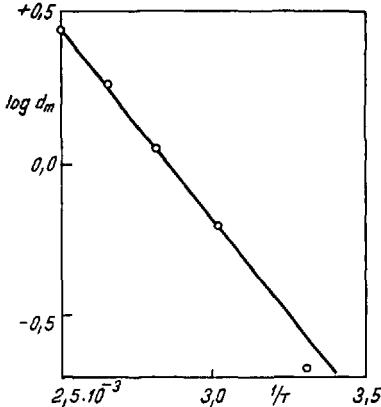
In order to make systematical investigations of light absorption by thermochromic substances depending on temperature, a HILGER SPEKKER equipment was completed with a bronze block acting as a constant temperature bath. This block contains the two tubes for the solution and for the solvent and is placed in the path of the parallel beams. It is heated and controlled electrically. The temperature can be increased from room conditions up to 130°C .



As a first representative of a series of spiropyrans¹ di- β -naphthospiropyran in phenetole was investigated. Owing to the changes in absorption, high concentration was applied at low temperatures and a lower one at higher temperatures. Spectra have been taken at approximately 29, 58, 82, 105 and 127°C and show one thermochromic absorption band in the green. Plotting the

¹ Concerning chemistry of spiropyrans and further references see A. MUSTAFA, Chem. Rev. 43, 509 (1948), and R. WIZINGER and H. WENNING, Helv. chim. Acta 23, 247 (1940).

logarithms of the maximum densities against the reciprocal of the absolute temperature, one obtains a fair straight line. The discrepancy at room temperature may



result from the more moderate accuracy due to the very low absorption. Supposing, as usual, the effect to consist of the thermal conversion of non-absorbing molecules to absorbing ones, we can use the slope of this straight line to find the activation energy Q of this conversion:

$$Q = \frac{\log d_{m2} - \log d_{m1}}{1/T_2 - 1/T_1} \cdot \frac{R}{\log e}.$$

The result is 5.80 kilocalories. These investigations will be continued and details will be published later on.

A. W. REITZ and T. KALAFAWY

Faculty of Science, Fouad I University, Cairo, July 15, 1952.

Zusammenfassung

Als erstes Beispiel systematischer quantitativer Untersuchungen zur Thermochromie organischer Substanzen wurde Di- β -naphthospiropyran spektroskopiert und die Aktivierungsenergie der Umwandlung in die absorbierende Form zu 5,80 kcal/mol bestimmt.

Contribution à l'étude des équivalents des mitochondries dans les bactéries

MUDD *et al.*¹ ont décrit ce qu'ils appellent les mitochondries bactériennes qu'ils ont mises en évidence par différentes méthodes de coloration. Au Congrès international de Microscopie électronique, Paris 1950, – dont les comptes rendus n'ont pas encore paru – nous avons présenté une méthode qui permet de voir ces structures au microscope électronique; nous les avons appelées alors «corps métaboliques». Ces corps se colorent au tétrazol et diffèrent des nucléoïdes. Nous pensons que les résultats obtenus grâce à cette méthode n'ont pas perdu de leur actualité et complètent ceux de MUDD *et al.* Par analogie avec le terme de *nucléoïde* – équivalent de noyau, nous proposons le terme de *chondrioïde* – équivalent de mitochondrie.

Pour l'examen au microscope électronique, la méthode de réplique sur frottis nous a permis de constater –

¹ S. MUDD, A. F. BRODIE, L. C. WINTERSCHEID, P. E. HARTMANN, E. H. BEUTNER et R. A. MC LEAN, J. Bact. 62, 729 (1951). – S. MUDD, L. C. WINTERSCHEID, E. D. DELAMATER et J. HENDERSON, J. Bact. 62, 459 (1951). – L. C. WINTERSCHEID et S. MUDD, Amer. Rev. Tuberculosis 67, 59 (1953).