

Kurze Mitteilungen

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Mikrostrukturelle Untersuchungen an explosiv synthetisiertem Diamant*

Herrn Prof. Dr. G. Trümpler zum 80. Geburtstag gewidmet

Summary

The micromorphology and microstructure of diamond synthesized explosively at high pressure from the graphite in cast iron was investigated by scanning, selected beam and transmission electron microscopy, electron diffraction and X-ray diffraction. Morphologically the material consists of heavily faulted single crystals and compact aggregates of acicular crystallites with a strong preferred orientation. A significant fraction of both types of crystals consists of the hexagonal phase of diamond.

Zusammenfassung

Es wird über die Morphologie und Mikrostruktur von aus Gußeisengraphit synthetisiertem Diamant berichtet. Die Untersuchungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie, Durchstrahlungselektronenmikroskopie im Hellfeld und Dunkelfeld sowie Elektronen- und Röntgenstrahlbeugung durchgeführt. Morphologisch besteht das Material aus kompakten Faserbündeln mit stark ausgeprägter Texturorientierung sowie Einkristallen mit hoher Defektkonzentration. Ein wesentlicher Prozentsatz beider Formen besteht aus der hexagonalen Phase von Diamant.

1. Einleitung

MOISSANS heroische Versuche, Diamant bei der Erstarrung großer Gußeisenblöcke zu synthetisieren, blieben 1893 ohne Erfolg, denn die benötigten sehr hohen Drucke (mindestens 100 kbar bei 1200°C) können bei der Kontraktion des rasch abkühlenden äußeren Teiles der Probe nicht erreicht werden. Erst 1955 war die Hochdrucktechnologie genügend fortgeschritten, um eine erfolgreiche Konversion von Graphit zu Diamant unter der Einwirkung von Metallkatalysatoren zu ermöglichen¹. Obwohl diese Diamantsynthese für industrielle Anwendungen heute eine wesentliche Rolle spielt, ist der statische Hochdruckprozeß an die Verwendung von sehr starken Pressen und speziellen Synthesezellen gebunden (z. B. die Gürtelanordnung von HALL²).

Sehr hohe Drucke können jedoch auch dynamisch erreicht werden. Es ist auf Grund der Arbeiten von LIPSCHUTZ^{3,4} äußerst wahrscheinlich, daß der zuweilen in Meteoriten auftretende Diamant durch Umwandlung von Graphit beim Aufprall auf die Erde oder einen außerirdischen Körper entsteht. Die bei solchen Kollisionen auftretenden Stoßwellen sind zur Diamantsynthese vollauf genügend. Die Einwirkungszeit des Druckimpulses auf die Probe beträgt zwar nur etwa 1 μ sec, was jedoch diffusionslose Phasentransformationen ohne weiteres ermöglicht. Stoßwellen mit sehr hohen Druckimpulsen können natürlich auch durch die Detonation von Sprengstoffen erzeugt werden; auf diese Weise können Drucke von über 10000 kbar erreicht werden.

Über die explosive Synthese von Diamant berichteten 1961 DE CARLI und JAMIESON⁵, kurz nach der Publikation der Hugoniot-Kurve von Kohlenstoff durch ALDER und CHRISTIAN, aus welcher die Bildung von Diamant oberhalb 400 kbar eindeutig hervorgeht⁶. Bei der De Carlischen Methode wird eine Metallplatte mittels einer detonierenden Sprengstoffladung flach auf den in einem Metallbehälter eingekapselten Graphitklotz aufgeschossen. Die dabei entstehende Stoßwelle ist so berechnet, daß ein Druckimpuls von 400 bis 700 kbar entsteht. Der solchermaßen synthetisierte Diamant liegt in der Form von 500 bis 1000 Å Partikeln vor, welche Aggregate von etwa 100 Å messenden Diamantkriställchen darstellen. Die rasche Graphitisierung von Diamant oberhalb 1000°C bedingt jedoch eine relativ niedrige Ausbeute. Wesentlich bessere Ausbeuten erhält man bei der Verwendung von Metall-Graphit-Mischungen als Ausgangsmaterial, wobei das Metall vorwiegend als Kühlmittel wirkt. In der Perspektive von MOISSANS erfolglosen Versuchen mag es ironisch erscheinen, daß Gußeisen eine für die Diamantsynthese vorzüglich geeignete Metall-Graphit-Mischung darstellt! Über diese Methode und die dabei entstandenen Diamanten soll nachfolgend berichtet werden.

* Eingegangen am 2. Juni 1969. Die der vorliegenden Mitteilung zugrunde liegenden Experimente wurden vom Verfasser bei der Firma E. I. DuPont de Nemours & Co., Explosives Department, Eastern Laboratory, Gibbstown (N.J.) 08027, durchgeführt.

¹ F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. M. STRONG und R. H. WENTORF, *Nature* 176 (1966) 51.

² H. T. HALL, *Rev. Sci. Instr.* 31 (1960) 125.

³ M. E. LIPSCHUTZ, *Science* 143 (1964) 1431.

⁴ M. E. LIPSCHUTZ, *Science* 145 (1964) 1049.

⁵ P. S. DE CARLI und J. C. JAMIESON, *Science* 133 (1961) 1821.

⁶ B. J. ALDER und R. H. CHRISTIAN, *Physic Rev. Letters* 367 (15. November 1961).

2. Experimenteller Teil

Das Ausgangsmaterial zur Synthese der hier untersuchten Diamanten war etwa 3% Graphit enthaltendes Gußeisen in der Form von 30 cm Durchmesser besitzenden und 5 cm dicken Platten. Die Schockwelle von 900 bis 1200 kbar wurde mittels der konventionellen «driver plate»-Methode⁷ angelegt. Nach Auflösen der Metallmatrix in konzentrierter Salpetersäure wurde der aus Diamant und Graphit bestehende Rückstand einer selektiven Oxidation unterworfen, wobei der Graphit zu CO und CO₂ verbrannt, der Diamant in der Form eines grauen Pulvers unverändert zurückbleibt.

Für die Rasterelektronenmikroskopie wurde das Diamantpulver auf dem mit silberhaltigem Epoxyharz beschriebenen Probehalter verteilt und mit einer 200-Å-Schicht von Gold-Palladium bedampft. Für elektronenmikroskopische Untersuchungen wurde das Pulver in einen frischen Film von «Formvar» partiell eingebettet. Nach Trocknung wurden von der Oberfläche zweistufige Celluloseacetat/Pt-Pd-bedampfte Kohlenstoffabdrücke erstellt. Für die Durchstrahlungsmikroskopie eignen sich direkt nur die kleinsten Diamantpartikel (< 0,5 μ). Größere Partikel wurden bei 700°C in Sauerstoff partiell verbrannt; bei dieser Temperatur tritt keine Graphitierung auf, und die langsame Verbrennung wird so lange fortgesetzt, bis die Partikel auf einen Durchmesser von < 0,5 μ reduziert waren. Das so vorbereitete Material wurde in dest. Wasser aufgenommen, tropfenweise auf mit belochten Kohlenstofffolien versehene Trägernetze aufgebracht und unter Infrarot getrocknet.

Proben des im Gußeisen-Ausgangsmaterial vorhandenen Graphits wurden durch Auflösen des Eisens in Königswasser und Aufnehmen des Rückstandes in 52prozentiger Flußsäure hergestellt.



Abb. 1. Aus Gußeisen isolierter Graphit, Ausgangsmaterial für explosiv synthetisierten Diamant. Einlage: Beugungsdiagramm

Für die Rasterelektronenmikroskopie wurde ein Cambridge-«Stereo-scan»-Instrument verwendet, für Elektronenmikroskopie und Elektronendiffraktion ein mit Dunkelfeld-Strahlableitung versehenes RCA EMU-3G.

3. Resultate

Abb. 1 ist eine Durchstrahlungsaufnahme einer aus unverändertem Gußeisen isolierten Graphitprobe. Das Material bestand aus Flöckchen mit einem Durchmesser von 0,1 bis 30 μ, wobei das Häufigkeitsmaximum zwischen 1 und 3 μ lag. Das Beugungsdiagramm besteht aus starken diskreten Reflexen eines 2-μ-Einkristalles in 0002-Orientierung senkrecht zur Bildebene und schwachen Ringen, welche von den umliegenden, kleineren Graphitkriställchen herrühren. Die diskreten Reflexe deuten auf eine mit rhomboedrischen Lagen alternierende hexagonale Graphitstruktur, welche von CHANH und SANCHEZ als für Gußeisengraphit charakteristisch beschrieben wurde⁸.

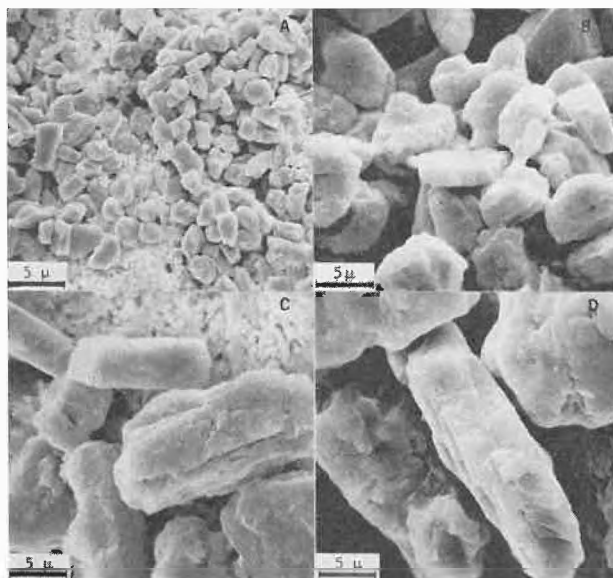


Abb. 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von explosiv synthetisierten Diamanten in verschiedenen Größenbereichen. A: 3 μ, B: 9 μ, C: 15 μ, D: 30 μ

Die Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in Abb. 2 zeigen, daß der aus Gußeisengraphit synthetisierte Diamant vorwiegend in der Form von Plättchen und Plättchenfragmenten auftritt; dies ist zweifellos auf die ursprüngliche Morphologie des Graphits zurückzuführen.

Aus dem Oberflächenabdruck in Abb. 3 ist ersichtlich, daß zwei verschiedene Oberflächentypen vorhanden sind: glatte Einkristallflächen und Faserbündel, welche entsprechend ihrer Orientierung zur Strahlrichtung eine longitudinale Textur oder ein Warzenmuster aufweisen. Solche Faseraggregate wiegen in den kleineren Fraktionen (0,5 bis 4 μ) vor; Fraktionen oberhalb 10 μ bestehen vorwiegend aus Einkristallen.

⁷ R. G. SHREFFLER und W. E. DEAL, *J. Appl. Physics* 24 (1953) 44.

⁸ N. B. CHANH und E. SANCHEZ, *C. R. Acad. Sci* 266 (C) (1968) 493.

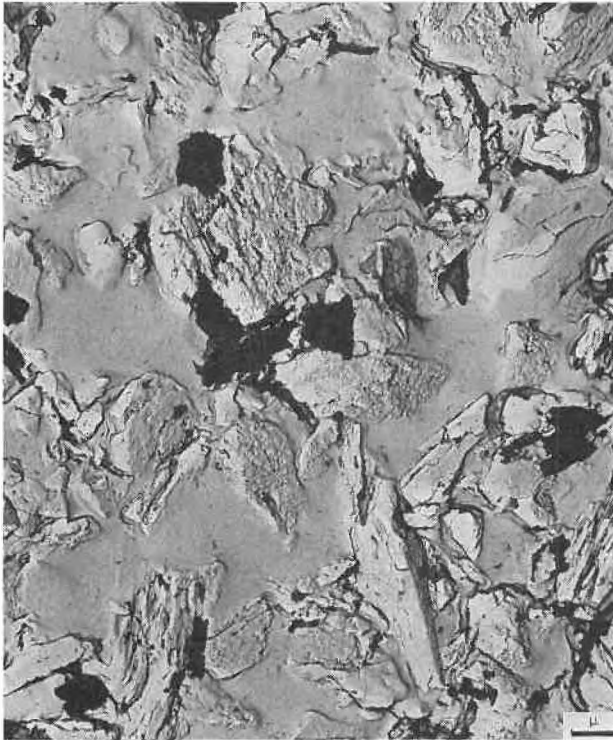


Abb. 3. Explosiv synthetisierter Diamant, in «Formvar» eingebettet; Oberflächenabdruck mit extrahierten Partikeln

Abb. 4 ist ein Durchstrahlungsbild eines typischen flachen Faserbündels; die individuellen Kriställchen

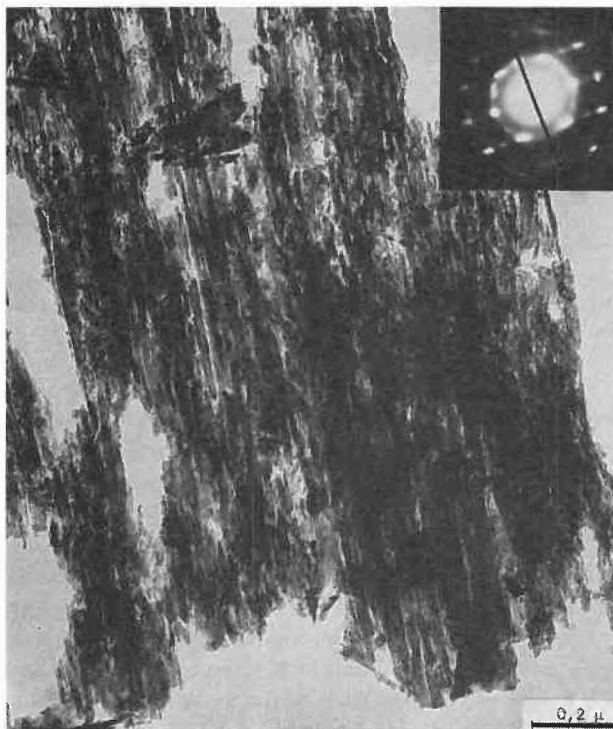


Abb. 4. Polykristalliner, aus Faserbündeln bestehender Diamant. Einlage: Beugungsdiagramm mit [110] kubischer und [1120] Texturaxis (ohne Korrektur für die 11° betragende Drehung zwischen Bild und Beugungsdiagramm)

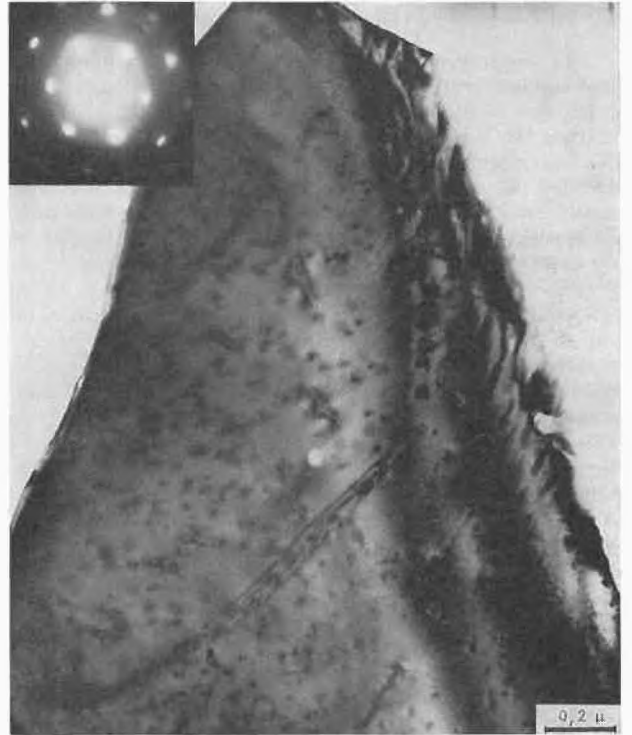


Abb. 5. Kubischer Diamantkristall nach partieller Verbrennung in Sauerstoff bei 700°C . Einlage: Beugungsdiagramm

sind $0,05$ bis $0,3 \mu$ lang und etwa $0,03 \mu$ breit. Das entsprechende Beugungsdiagramm weist eine starke Texturorientierung auf, mit einer kubischen [110]- und hexagonalen [1120]-Achse parallel zur Bildebene. Kubische



Abb. 6. Hexagonaler Diamanteinkristall, Dunkelfeldaufnahme mittels 1010-Reflex (s. Beugungsdiagramm, Einlage)

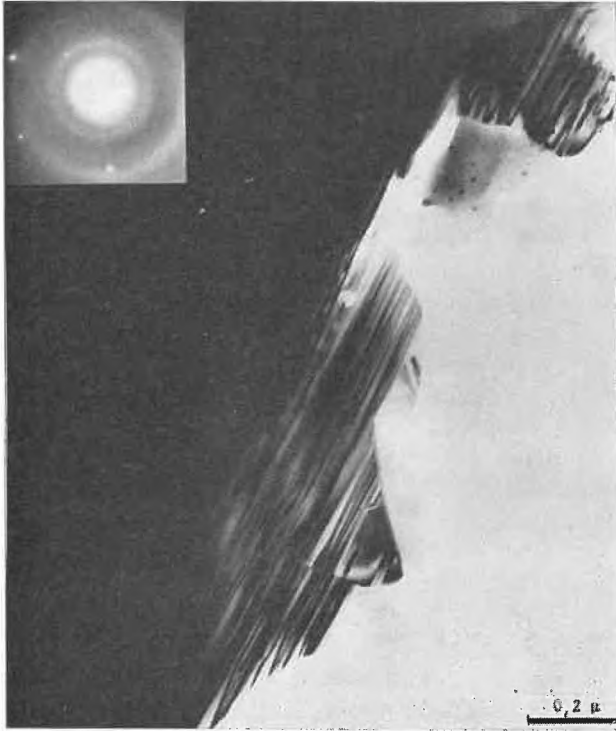


Abb. 7. Kubischer Diamanteinkristall mit Stapelfehlern. Einlage: Beugungsdiagramm

Diamanteinkristalle wie der in Abb. 5 gezeigte enthalten eine hohe Konzentration von ringförmigen Versetzungen, welche vermutlich auf den Kollaps von Fehlstellenaggregaten zurückzuführen sind. Lineare Versetzungen und Stapelfehler sind in Abb. 5 ebenfalls zu erkennen. Hexagonale Diamanteinkristalle sind ebenfalls vorhanden, jedoch seltener als die kubische Sorte. Abb. 6 zeigt einen solchen hexagonalen Einkristall im Dunkelfeld bei Benützung des $(10\bar{1}0)$ -Reflexes zur Abbildung; in diesem Falle sind lineare Versetzungen der vorwiegende Defekttyp. Einen dritten Typ von Einkristall zeigt Abb. 7, wo die kubische Matrix von einer großen Anzahl parallel angeordneter Stapelfehler durchsetzt ist.

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, weisen auch die polykristallinen Faseraggregate die für hexagonalen Diamant charakteristischen Reflexe auf (z. B. $[10\bar{1}2]$ und $[10\bar{1}3]$). Die Verteilung dieser Phase kann im Dunkelfeld unter Verwendung eines charakteristischen kubischen oder hexagonalen Reflexes zur Abbildung mit hoher Auflösung untersucht werden. So zeigt Abb. 8 ein mit einem kubischen $\langle 111 \rangle$ -Reflex aufgenommenes Dunkelfeldbild und das entsprechende Hellfeldbild. In Abb. 9 hingegen diente für das Dunkelfeldbild ein hexagonaler $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ -Reflex. Es geht daraus hervor, daß die faserförmigen Kristalle vorwiegend aus kubischem Diamant bestehen, welche etwa alle 30 \AA senkrecht zur Faserachse liegende Stapelfehler aufweisen, oder eine 20 bis 30 \AA breite Zone der hexagonalen Phase.

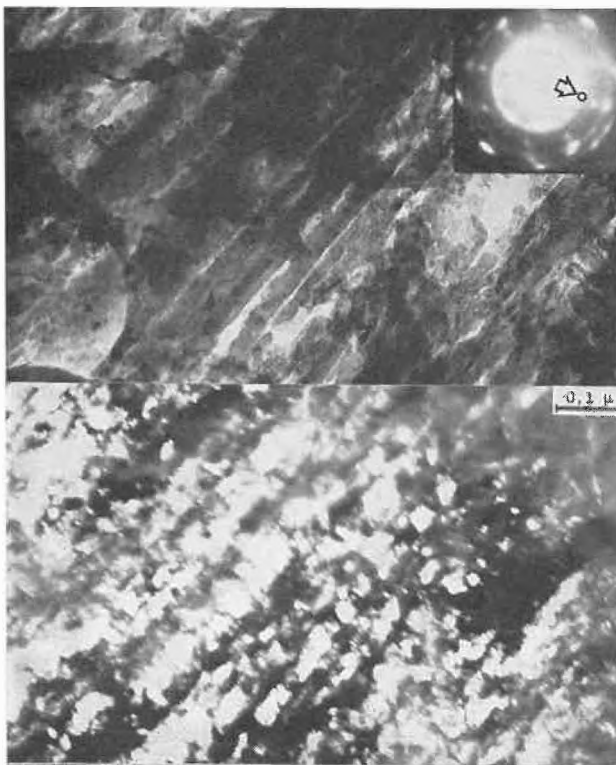


Abb. 8. Polykristalliner Diamant. Unten: Dunkelfeldaufnahme mittels kubischem $\langle 111 \rangle$ -Reflex (s. Pfeil im Beugungsdiagramm). Oben: Entsprechendes Hellfeldbild

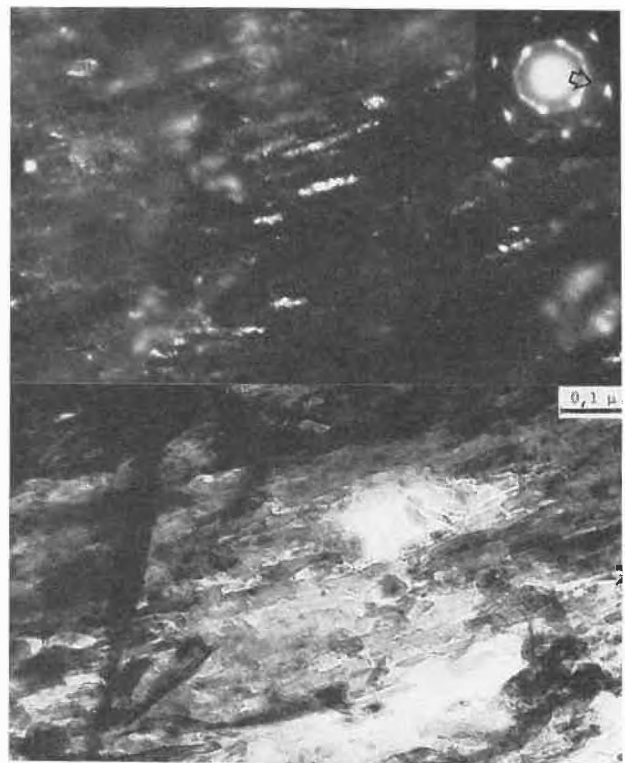


Abb. 9. Polykristalliner Diamant. Oben: Dunkelfeldaufnahme mittels $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ -Reflex (s. Pfeil im Beugungsdiagramm). Unten: Entsprechendes Hellfeldaufnahme

4. Diskussion

Die für den aus Graphit synthetisierten Diamanten charakteristischen Substrukturen hängen in kritischer Weise ab von der Amplitude und Dauer des Druckimpulses, der Schallimpedanz des den Graphit umgebenden Mediums und der kristallographischen Struktur des Graphits (hexagonal oder rhomboedrisch). Es ist darum nicht erstaunlich, daß die hier untersuchten Diamanten, verglichen mit anderen Arten Schockwellen-synthetisierter Diamanten, strukturell sehr verschieden sind (z. B. entsprechend dem DE-CARLI-Patent⁹ von der Allied Chemical Corporation aus Graphitblöcken oder von der E. I. Du Pont de Nemours aus Metallpulver-Graphit-Mischungen synthetisierter Diamant). Die polykristalline Fraktion des hier untersuchten Materials ist jedoch in gewissen Beziehungen meteoritischem Diamant ähnlich. Auf Grund der Arbeiten von LIPSCHUTZ^{3,4} scheint es gesichert, daß polykristalline Partikel mit Texturorientierung für hohe Schockdrucke charakteristisch sind. Aus dem Goalpara-Meteoriten isolierter Diamant³, welcher bei etwa 700 kbar entstand, weist z. B. eine wesentlich stärkere Texturorientierung auf als Material aus dem Novo-Urei-Meteoriten, bei welchem der Schockdruck auf etwa 300 kbar geschätzt wurde.

Besonders interessant ist die Tatsache, daß im Falle des aus Gußeisengraphit synthetisierten Diamanten ein wesentlicher Prozentsatz von Einkristallen anfällt. Dies scheint bei allen anderen bekannten Schockwellenmethoden nicht der Fall zu sein, obwohl eine solche Morphologie durch direkte Kompression der *c*-Achse um 1,86 Å und Erhöhung der interatomaren Distanz in der $a_1a_2a_3$ -Ebene des Graphits um 0,12 Å entstehen kann. Offenbar spielt die Feinstruktur der Schockwelle (insbesondere Abweichungen von der ebenen Fortpflanzung und lokal ausgelöste Schwingungen) hier eine wesentliche Rolle, was infolge der Inhomogenität der Schallimpedanz, welche in der Metallphase niedriger ist als im Graphit, naheliegend ist. Es ist bemerkenswert, daß die Entstehung der beiden oben beschriebenen Diamantkristalltypen aus Gußeisengraphit völlig reproduzierbar ist und daß keinerlei Zwischenformen auftreten.

Eine zweite Besonderheit des vorliegenden Diamanten ist der relativ hohe Prozentsatz der hexagonalen Diamantphase (sogenannter Lonsdaleit¹⁰), welche die Raumgruppe $P6_3/mmc - D_{6h}$ aufweist¹¹. Wie durch Integration der Röntgenreflexe ermittelt wurde, enthalten die kleineren Diamantfraktionen (0 bis 1 μ) etwa 38% der hexagonalen Phase, während größere Partikelfraktionen (12 bis 36 μ) nur etwa 20% enthalten. Diese Phase wurde im vorliegenden Diamant zum ersten Male experimentell nachgewiesen¹², später von BUNDY *et al.*^{11,13} statisch

synthetisiert und auch in gewissen Meteoriten aufgefunden¹³. Hexagonaler Diamant scheint bei hoher Temperatur nicht stabil zu sein; so enthält der aus relativ porösen (und darum beim Beschocken sehr heiß werdenden) Metall-Graphit-Mischungen explosiv synthetisierte Diamant nur Spuren dieser Phase, und das nach DE CARLI⁹ hergestellte Material ist davon völlig frei.

In den vorliegenden polykristallinen Diamantpartikeln ist die hexagonale Phase in senkrecht zur Faserachse liegenden, 20 bis 30 Å dicken Lagen vorhanden. Dies ist aus den Dunkelfeldaufnahmen direkt ersichtlich und wurde durch Analyse der Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagramme weiterhin bestätigt. Alle Reflexe des Typs $h-k = 3n \pm l$ ($l \neq 0$), d. h. hexagonal und nicht mit kubischen Reflexen koinzidierend (z. B. 10 $\bar{1}$ 1 und 10 $\bar{1}$ 2), sind stark verbreitert, was auf das Vorhandensein von Stapelfehlern hinweist. Nach TEUFER¹² weist die Verteilungsfunktion der Kristallite um die Texturorientierungsachse $[110]_{\text{kub}} // [1120]_{\text{hex}}$ eine $\{113\} [110] // \{1122\} [1120]$ -Orientierung senkrecht zum Elektronenstrahl auf.

Die Einkristalle, welche in den größeren Fraktionen vorwiegen, enthalten wesentlich weniger hexagonalen Diamant als die kleineren Fraktionen, wahrscheinlich infolge langsamerer Abschreckung nach Durchgang der Schockwelle. Wie schon erwähnt, findet man sowohl stapelfehlerreiche kubische wie auch hexagonale Kristalle, wobei letztere jedoch relativ selten sind.

Die spezielle Morphologie und Mikrostruktur der vorliegenden Diamanten beeinflussen in meßbarer Weise deren physikalische Eigenschaften. So ist die Spaltung der stapelfehlerreichen Kristalle etwas leichter als an normalem Diamant. Bei Verwendung als Schleifmittel entstehen somit kontinuierlich neue, scharfe Kanten. Letztere bewirken ein wesentlich rascheres Schleifen und einen besseren Oberflächenfinish, als mit natürlichem oder statisch synthetisiertem Diamant erreichbar ist.

Die Parameter, welche bei der explosiven Synthese von Diamant dessen Substruktur kritisch beeinflussen, sind noch nicht völlig abgeklärt, doch steht heute eindeutig fest, daß eine Vielzahl von Diamantkristallabarten auf kontrollierbare Weise explosiv hergestellt werden können. Über die Substruktur von aus kompakten Metall-Graphit-Mischungen explosiv synthetisiertem Diamant soll an anderer Stelle berichtet werden. Schon die vorliegende Mitteilung legt es jedoch nahe, daß in nicht allzuferner Zukunft für spezifische Anwendungen optimierte explosivsynthetisierte Industriediamanten erhältlich werden könnten.

Der Verfasser möchte seinen ehemaligen Kollegen am Eastern Laboratory, insbesondere W. C. BUTTERMAN, B. W. DUNNINGTON, H. B. COVERLY und G. TEUFER, für ihre wertvolle Mitarbeit bei der vorliegenden Untersuchung bestens danken.

LUCIEN F. TRUEB

Denver Research Institute, Metallurgy Division,
University of Denver, Denver (Colorado) 80210

⁹ P. S. DE CARLI, *U. S. Pat.* 3238019 (1966).

¹⁰ C. FRONDEL und U. B. MARVIN, *Nature* 214 (1967) 589.

¹¹ F. P. BUNDY und J. S. KASPER, *J. Chem. Physics* 46 (1967) 3437.

¹² G. TEUFER, private Mitteilung und Belg. Pat. 644 177, Niederl. Pat. 6506 395, Fr. Pat. 1 645 573, S. Afr. Pat. 65/7617, 66/3933, 66/4025.

¹³ R. E. HANNEMAN, H. M. STRONG und F. P. BUNDY, *Science* 155 (1967) 995.

Electrode Reaction Kinetics at High Electrolyte Concentrations. H₂ Oxidation and O₂ Evolution in KOH*

Herrn Prof. Dr. G. Trümpler zum 80. Geburtstag gewidmet

Summary

The kinetics of electrode reactions in concentrated electrolytes can be described with the usual rate equation provided that activities, rather than concentrations, of the reacting species are being used, that account is being taken of the activity of participating water molecules and that an activity coefficient of the activated complex estimated from the activity coefficient of reacting and/or resulting species, is being introduced.

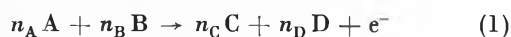
Introduction

Although much theoretical and experimental work on electrochemical kinetics has been reported in recent years, as summarized in several excellent reviews^{1, 2, 3}, attempts to describe quantitatively the electrode behaviour at highest electrolyte concentrations are lacking. Traditionally, electrochemists studying the kinetics of reactions have preferred relatively dilute solutions or electrolytes of constant ionic strength, such that activity coefficients of the reacting species could be set equal to unity or at least to a constant factor, respectively.

However, electrode reactions of interest to industrial applications, such as batteries, electrolysis, electro-deposition involve often high electrolyte concentrations with varying ionic strength. For these systems it would be very useful to have equations at hand predicting the dependence of the reaction rates on solution composition. Moreover, from a theoretical standpoint it would be of interest to resolve if, and to which extent, individual activities of reacting ionic species may be represented by mean thermodynamic activities of the electrolyte and to assess if the activity coefficient of the activated complex may be expressed in terms of activity coefficients of reacting and/or resulting species. The present paper outlines a method for the calculation of reaction rates at high concentrations. Its applicability is being tested with two reactions in concentrated KOH solutions, hydrogen oxidation and oxygen evolution.

The rate equation

In the terminology of the absolute reaction rate theory⁴ the velocity of an electrochemical reaction, written as a one-electron transfer process,



becomes

$$v = k_f \cdot a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B} \cdot (1/y^\ddagger) \exp(-\Delta F^\ddagger/RT), \quad (2)$$

where k_f is a standard (forward) rate constant, a_A and a_B are the activities of the reacting species, y^\ddagger is the (molar) activity coefficient of the activated complex and ΔF^\ddagger the free energy of its formation.

For electrochemical reactions ΔF^\ddagger depends linearly on the electrode potential E across the interface⁵

$$\Delta F^\ddagger = \Delta F_0^\ddagger - \alpha FE, \quad (3)$$

where α is the symmetry factor (transfer coefficient) having a value equal to or close to (1/2). The electrode potential E may be expressed as the sum of the equilibrium potential E_e and the overvoltage η

$$E = E_e + \eta. \quad (4)$$

The equilibrium potential E_e for reaction (1) is given by

$$E_e = E_0 + (RT/F) \ln \frac{a_C^{n_C} \cdot a_D^{n_D}}{a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B}}. \quad (5)$$

Combining (2) to (5) one derives for the rate of the reaction

$$v = k_f \cdot a_C^{\alpha n_C} \cdot a_D^{\alpha n_D} \cdot a_A^{(1-\alpha)n_A} \cdot a_B^{(1-\alpha)n_B} \times (1/y^\ddagger) \exp(-A/RT) \quad (6)$$

with $A = \Delta F_0^\ddagger - (\alpha F\eta/RT) - (\alpha FE_0/RT)$.

In the following, equation (6) will be applied to two different reactions in concentrated KOH electrolyte, namely to hydrogen oxidation on platinum electrodes and to oxygen evolution on silver oxide electrodes.

Hydrogen oxidation on Pt electrodes

The understanding of the hydrogen oxidation kinetics in concentrated KOH solutions is of importance for alkaline fuel cells^{6, 7} and hermetically sealed batteries^{8, 9}.

* Received June 2, 1969.

¹ P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Inc., New York 1954.

² K. J. VETTER, *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin 1961.

³ P. DELAHAY, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 1 and 3, Interscience, 1961 and 1963.

⁴ S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER and H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York 1941, p. 402.

⁵ P. RUETSCHI, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 835.

⁶ E. JUSTI and A. WINSEL, *Fuel Cells*, Verlag Franz Steiner, Wiesbaden 1962.

⁷ W. VIELSTICH, *Brennstoffelemente*, Verlag Chemie, Weinheim 1965.

⁸ P. RUETSCHI and J. B. OCKERMAN, *J. Electrochem. Technol.* 4 (1966) 383.

⁹ P. RUETSCHI, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 301.

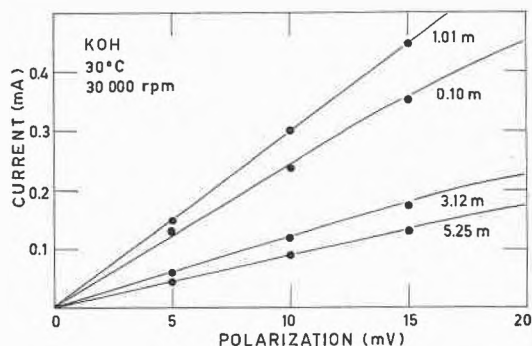


Fig. 1. Polarization curves for hydrogen oxidation on a rotating disk platinum electrode of 0,196 cm² surface near the equilibrium potential in KOH electrolytes of different concentrations at 30°C

The reaction may be written as an univalent process in the form of



In order to minimize mass-transport polarization effects it can be studied with advantage by means of a rotating platinum disk electrode^{10,11}. Current-voltage plots obtained with this technique¹² at extremely high rotational speeds (30000 rpm) are illustrated in Fig. 1. The exchange currents for reaction (7) calculated by

$$i_0 = (RT/F) (i/\eta) \quad (8)$$

from the slopes of the curves are listed in Table I. The experimental findings indicate that the exchange current passes through a maximum between 1 and 2 m KOH. A maximum in the exchange currents was also observed by VIELSTICH¹³. It is also present in H₂SO₄ solutions¹². The maximum occurs only slightly above the particular KOH concentration where the mean molal activity coefficient reaches its minimum. This coincidence, at first sight difficult to understand, can however be explained by means of equation (6), as will be shown in the following.

Applying (6) to reaction (7) and considering that for a one-electron process the current is equal to vF where F

Table I

Molality m	$\log i_0$ (mA/cm ²)	$1/2 \log a_{\text{OH}^-}$ $+ (1/2) \log a_{\text{H}_2\text{O}} - 2 \log \gamma_{\pm}$
0,10	0,50	- 0,375
1,01	0,60	+ 0,208
3,12	0,20	+ 0,171
5,25	0,08	- 0,081

¹⁰ B. G. LEVICH, *Acta Physicochim. URSS* 17 (1942) 257, 19 (1944) 117; *Zhur. Fiz. Khim. USSR* 18 (1944) 335, 32 (1958) 1565.

¹¹ A. FRUMKIN and E. AIKAZYAN, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 2 (1959) 202.

¹² P. RUETSCHI, J. HARMAN and R. F. AMLIE, *J. Physic. Chem.*, submitted for publication.

¹³ See reference ⁷, p. 50.

is the Faraday number, one derives readily for the exchange current i_0 ($\eta = 0$) at $a_{\text{H}_2} = 1$

$$\log i_0 = \log (F k_f) + \alpha \log a_{\text{H}_2\text{O}} + (1 - \alpha) \log a_{\text{OH}^-} - \log \gamma^{\ddagger} - A/2,303 RT. \quad (9)$$

In considering the dependence of i_0 on KOH concentration only, at constant temperature and H₂ pressure, the first and the last term of (9) remain invariant and a plot of

$$\alpha \log a_{\text{H}_2\text{O}} + (1 - \alpha) \log a_{\text{OH}^-} - \log \gamma^{\ddagger} \quad (10)$$

against electrolyte molality should yield a curve paralleling that of the logarithm of the experimental exchange current i_0 .

Numerical values for expression (10) were computed with $\alpha = (1/2)$, (justified in view of the constance of Tafel slopes for H₂ evolution up to highest KOH concentrations), $a_{\text{H}_2\text{O}}$ values from AKERLOF and BENDER,¹⁴ a_{OH^-} data from the same reference, using the assumption that the individual (OH)⁻ ion activity coefficient γ_{OH^-} could be expressed by the mean molal activity coefficient γ_{\pm} of KOH

$$a_{\text{OH}^-} = m \gamma_{\text{OH}^-} = m \gamma_{\pm}. \quad (11)$$

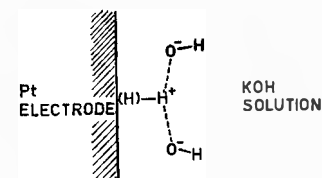


Fig. 2. Schematic illustration of activated complex formation for the reaction $(1/2) \text{H}_2 + (\text{OH})^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e^-$

In order to estimate γ^{\ddagger} one has to consider that the activated complex for reaction (7) must be formed with the help of (OH)⁻ ions, as illustrated schematically in Fig. 2. The (OH)⁻ ions are turned with their negative dipole end towards the metal surface. In this way, a minimum bond rotation is required to form the resulting H₂O molecule by mutual neutralization of the charges on the H and OH groups. It is plausible to presume that the activity of the adsorbed H groups is at constant potential almost independent of KOH concentration.⁵ The activity coefficient of the activated complex would thus be a function of $\gamma_{\text{OH}^-} = \gamma_{\pm}$ only. Indeed, if one sets

$$\log \gamma^{\ddagger} = \log \gamma_{\pm} + \text{const} \quad (12)$$

a maximum appears in the calculated expression (10) at a molality between 1 and 2. The experimental curve for i_0 is matched still better when one assumes

$$\log \gamma^{\ddagger} = 2 \log \gamma_{\pm} + \text{const}. \quad (13)$$

¹⁴ G. C. AKERLOF and P. BENDER, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 2366.

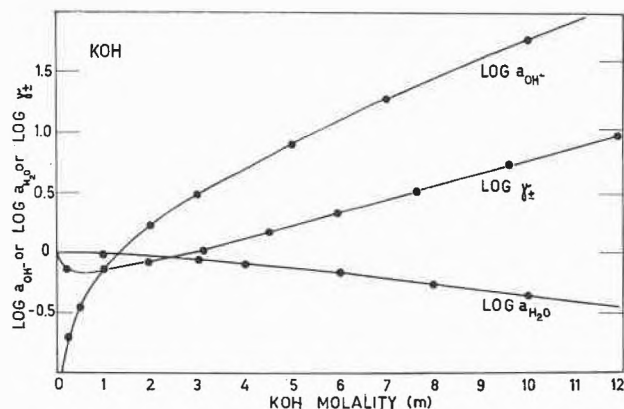


Fig. 3. Data used to calculate expression (10). Logarithms of the activity of water a_{H_2O} , mean molal activity coefficient γ_{\pm} of KOH, and activity of $(OH)^-$ ions $a_{OH^-} = m \gamma_{\pm}$

This relation would hold if the activated complex were formed with two $(OH)^-$ ions and if its concentration were proportional to m^2 .

Fig. 3 illustrates the activity data computed from the literature,¹⁴ $\log a_{H_2O}$, $\log \gamma_{\pm}$ and $\log a_{OH^-}$. Fig. 4 represents the calculated expression (10), obtained with (13), in comparison with the experimental $\log i_0$ values, as a function of KOH molality m . The maximum in the plot of $\log i_0$ versus m may indeed be properly predicted on the basis of the rate equations and arguments presented.

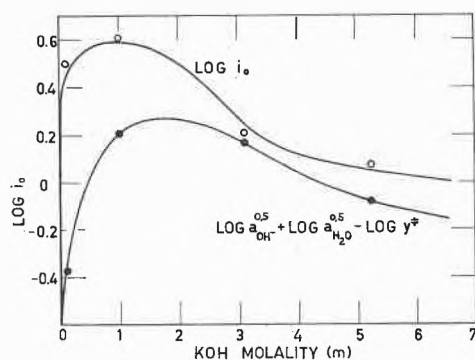


Fig. 4. Experimental $\log i_0$ values for the hydrogen oxidation reaction in comparison with computed values of the term $\alpha \log a_{H_2O} + (1 - \alpha) \log a_{OH^-} - \log \gamma_{\pm}$

Oxygen evolution on Ag electrodes

The understanding of the oxygen evolution reaction on silver electrodes in concentrated KOH solutions is of particular importance for O_2 diffusion electrodes in alkaline electrolytes and for silver-zinc batteries.

Two types of silver oxides are known to be formed anodically on silver electrodes in alkaline electrolytes, Ag_2O and AgO .¹⁵ In the potential range where oxygen evolution starts at appreciable rates, the higher oxide is present.

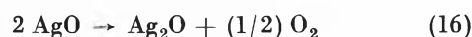
At 25°C the potential of the Ag_2O/AgO couple is given by

$$E_{AgO} = 0,601 - 0,05916 \log a_{OH^-} + 0,02958 \log a_{H_2O}, \quad (14)$$

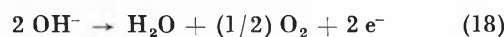
while for the theoretical reversible oxygen electrode one has

$$E_{O_2} = 0,401 - 0,05916 \log a_{OH^-} + 0,02958 \log a_{H_2O} + 0,01479 \log p_{O_2}. \quad (15)$$

At constant O_2 pressure of 760 mm the Ag_2O/AgO electrode potential is thus at any KOH concentration 0,200 V above the O_2 electrode potential. It follows that AgO is thermodynamically unstable. Experimentally, one observes indeed a slow oxygen evolution when AgO is placed in contact with alkaline electrolytes. The decomposition of AgO



results from two concurrent electrochemical component reactions,¹⁶ namely



The potential is controlled by (17). The oxygen evolution according to (18) is thus proceeding at a constant overvoltage η of 0,200 V.

The rate of reaction (18) was measured by placing weighed samples of AgO in thermostated sealed glass cells and measuring the evolved oxygen by micro-volumetric means.^{9, 17} Results are shown in Fig. 5. These O_2

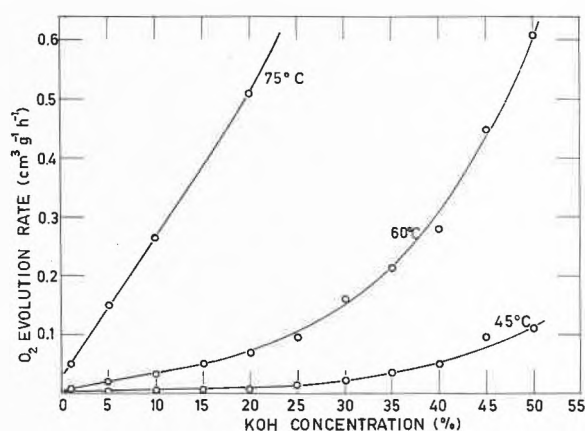


Fig. 5. Oxygen evolution rate on AgO as a function of KOH concentrations at 45°C, 60°C and 75°C

¹⁵ B. D. CAHAN, J. B. OCKERMAN, R. F. AMLIE and P. RUETSCHI, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 725.

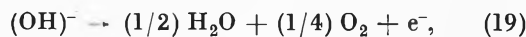
¹⁶ R. F. AMLIE and P. RUETSCHI, *J. Electrochim. Soc.* 108 (1961) 813.

¹⁷ P. RUETSCHI, Invited Lecture, Fall Meeting of the Electrochemical Society, Montreal 1968.

evolution rates refer to volume changes in the cells as read, uncorrected for H₂O water vapour pressure and temperature.

In the following it shall be shown how the results may be interpreted by means of the outlined theory.

Applying (6) to the oxygen evolution reaction (18), written as a one-electron process,



one derives

$$\log v = \log k_f - (A/2,303 RT) + (\alpha/4) \log a_{\text{O}_2} + (\alpha/2) \log a_{\text{H}_2\text{O}} + (1-\alpha) \log a_{\text{OH}^-} - \log y^\ddagger. \quad (20)$$

The activated complex for reaction (19) is probably involving discharged OH radicals, the reaction products being O₂ and H₂O. As for adsorbed hydrogen, the activity coefficient of adsorbed, discharged OH groups can be assumed independent of KOH concentration.⁵ If $\log y^\ddagger$ is thus considered constant, one may, at constant partial O₂ pressure, constant temperature and constant overvoltage ($\eta = 0,200$ V), according to (20), plot the term

$$\log a_{\text{OH}^-} - \log v$$

against the expression

$$\log a_{\text{OH}^-} - (1/2) \log a_{\text{H}_2\text{O}}$$

and should then obtain a straight line with the slope α .

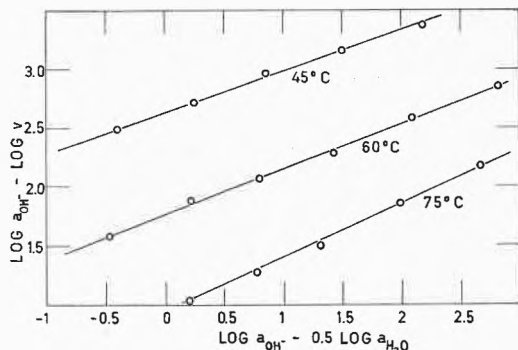


Fig. 6. Plots of $\log a_{\text{OH}^-} - \log v$ against $\log a_{\text{OH}^-} - (1/2) \log a_{\text{H}_2\text{O}}$ for oxygen evolution on AgO for three temperatures

Table II. Activities of a_{OH^-} ions and H₂O in concentrated KOH solutions and gassing rate of AgO

	KOH concentration %	$\log a_{\text{OH}^-}$	$\log a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\log v$ (v in cm^3 STP O ₂ per hour and per g AgO)
45°C	10	0,218	- 0,079	- 2,500
	20	0,794	- 0,141	- 2,165
	30	1,380	- 0,244	- 1,770
	40	1,973	- 0,426	- 1,396
	50	2,645	- 0,664	- 1,047
60°C	10	0,194	- 0,064	- 1,692
	20	0,740	- 0,121	- 1,329
	30	1,325	- 0,219	- 0,952
	40	1,888	- 0,404	- 0,697
	50	2,510	- 0,630	- 0,346
75°C	10	0,165	- 0,074	- 0,880
	20	0,715	- 0,140	- 0,566
	30	1,196	- 0,246	- 0,296
	40	1,785	- 0,424	- 0,064
	50	2,336	- 0,665	0,156

Again, activity data obtained by AKERLOF and BENDER¹⁴ were used for the numerical calculations (Table II).

Fig. 6 shows the experimentally measured evolution rate v , corrected to STP conditions, that is STP cm³ O₂ per g AgO and per hour, in the proposed representation. Straight lines covering the entire concentration range from 1% to 50% KOH were obtained with slopes of 0,36, 0,40 and 0,45 for 45°C, 60°C and 75°C, respectively. These slopes are close to the expected value $\alpha = 1/2$. The plot of

$$(1-\alpha) \log a_{\text{OH}^-} + (1/2) \log a_{\text{H}_2\text{O}} - \log v$$

against $(1/T)$, including experimental data for all concentrations and all three temperatures studied, yielded a straight line, from which the activation energy A was calculated to be $28,4 \pm 0,5$ kcal.

It may be concluded that, under the assumptions stated, equation (6) can adequately describe the experimental findings. Therefore, it is possible to interpret quantitatively by means of plausible arguments the unusual and hitherto unexplained, experimental facts relating to the electrolyte concentration-dependence of the reaction rates for H₂ oxidation and oxygen evolution in KOH solutions. The same procedure is applicable for other concentrated electrolyte of practical importance, in particular to reactions in sulfuric acid.¹²

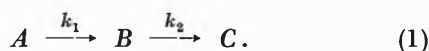
PAUL RUETSCHI

Leclanché S. A., Yverdon

Bestimmung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten zweier aufeinanderfolgender Reaktionen*

Herrn Prof. Dr. G. Trümpler zum 80. Geburtstag gewidmet

Es seien zwei aufeinanderfolgende Reaktionen erster Ordnung mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 betrachtet:



Wenn die Konzentration des ersten Reaktionsproduktes B als Funktion der Zeit t bekannt ist, so können nach LAIDLER¹ die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 bestimmt werden. Es gilt sodann die folgende Beziehung:

$$\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} - \frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B, \quad (2)$$

wobei c_A , c_B und c_C die Konzentrationen der Konstituenten A , B und C darstellen.

Nach Integration und Umformung dieser Gleichung erhält man

$$c_B = c_A^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (3)$$

mit $c_A^0 = c_A$, wenn $t = 0$.

Aus dieser Gleichung (3) kann das Maximum der Funktion $c_B(t)$ bestimmt werden zu

$$c_{B, \max} = c_A^0 (k_2/k_1)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (4)$$

bei

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2}. \quad (5)$$

Das System der beiden Gleichungen (4) und (5) ist vollständig bestimmt und kann für k_1 und k_2 gelöst werden, sofern die Konzentrationen c_A und c_B bekannt sind.

Die Autoren wissen nicht, ob je gezeigt wurde, wie k_1 und k_2 bestimmt werden können, wenn die Konzentration c_B nicht absolut, sondern nur bis auf einen konstanten, aber unbekanntem Faktor a bekannt ist, d. h.

$$c_B = a \cdot D. \quad (6)$$

In dieser Gleichung (6) bedeutet D irgendeine meßbare, zur Konzentration c_B direkt in Beziehung stehende Größe, wie z. B. die optische Dichte (Spektrophotometrie), die Grenzstromdichte (Polarographie, Amperometrie) usw. Die Eliminierung des Faktors a kompliziert

indessen die Formulierung der Gleichungen nicht unwesentlich. Es wird daher im folgenden eine einfache graphische Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 vorgeschlagen.

Indem c_B und $c_{B, \max}$ in den Gleichungen (3) und (4) durch D_1 und D_{\max} ersetzt werden und der Quotient dieser beiden Gleichungen gebildet wird, kann der unbekannte Proportionalitätsfaktor a aus dem Gleichungssystem eliminiert werden. Es bedeuten D_1 und D_{\max} die Werte der Meßgröße D bei den Zeiten t_1 und t_{\max} . Man erhält:

$$\frac{D_{\max}}{D_1} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_1} - e^{-k_2 t_1}) = (k_2/k_1)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}. \quad (7)$$

Nunmehr kann das System der Gleichungen (5) und (7) gelöst werden, da es durch die meßbaren Größen D_1 , D_{\max} , t_1 , t_{\max} vollständig bestimmt ist. Einführen der folgenden Substitutionen

$$\begin{aligned} a &= t_{\max} & \lambda &= k_1/k_2 \\ b &= t_1 & \delta &= D_{\max}/D_1 \end{aligned} \quad (8)$$

und Erheben der Gleichung (5) in die (b/a) -Potenz ergibt

$$e^{b k_2} = \lambda^{(b/a) \cdot \frac{1}{\lambda - 1}} \quad (9)$$

und

$$k_2 = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{\lambda - 1} \cdot \ln \lambda. \quad (10)$$

Schließlich erhält man durch die Kombination der Gleichungen (9) und (7) eine Funktion $\delta = \delta(\lambda)$, nämlich

$$\delta(\lambda) = \frac{1 - \lambda}{\lambda(\lambda^{-(b/a)} - 1)} \cdot \lambda^{\frac{(b/a) - 1}{\lambda - 1}}, \quad (11)$$

die für verschiedene (b/a) -Verhältnisse graphisch dargestellt werden kann. Damit sind alle Voraussetzungen geschaffen, um aus einer Kurve für ein gegebenes (b/a) -Verhältnis den λ -Wert herauszulesen, der dem gemessenen δ -Wert entspricht. Durch Einsetzen des auf diese Weise bestimmten Wertes für λ in die Gleichungen (10) und (8) können die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 berechnet werden.

* Aus der These des einen von uns (P. J.), Eingegangen am 2. Juni 1969.

¹ K. J. LAIDLER, *Chemical Kinetics*, 2nd ed., McGraw-Hill, 1965, S. 323.

A Chemical Sectioning Method for the Measurement of Small Diffusion Coefficients in Solids*

Abstract

A mathematical analysis of diffusion measurements in silver bromide, obtained by a chemical sectioning method, may lead to a more general application of this simple experimental technique for the determination of small (10^{-10} to 10^{-14} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) diffusion coefficients in solids. The mathematical treatment which involves the exact solution of Fick's law can be used to establish optimal experimental procedures for the measurement of small diffusion coefficients within a relatively short period of time.

I. Introduction

In a previous paper,¹ experimental results have been presented on the measurement of the diffusion coefficient of radioactive silver ions (Ag-110 m) in large crystals of pure silver bromide by a chemical sectioning technique. The experimental simplicity of this technique, which also leads to a relatively fast and accurate determination of small diffusion coefficients ($\leq 10^{-12}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), suggests its application for the measurement of diffusion coefficients in similar systems.

We here discuss the validity and limitations of a proposed mathematical treatment of these results¹ and indicate the inherent errors involved in its application. Results show that the chemical sectioning technique can be used for the measurement of small (10^{-10} to 10^{-14} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) diffusion coefficients in other solids with an accuracy comparable to mechanical sectioning methods,² but within a shorter total diffusion time. In addition, the experimental method described here is much easier than that used hitherto as the residual radioactivity in the crystal is measured instead of the activity contained in the dissolved layers.

II. Experimental**

Large crystals of pure AgBr, obtained by the Kyropoulos method,³ were shaped into cylinders (2–3 cm diameter, 1–2 cm thickness) and their plane faces chemically polished by wrapping the crystal on a soft velvet cloth impregnated with a solution of KCN 1-M. The crystallographic orientation of the surface to be studied was determined by chemical development as described in Ref. 4. For diffusion measurements, a polished glass ring (\varnothing 1.5 cm) was firmly held against one of the polished plane surfaces of the crystal. A volume of a radioactive AgNO₃ solution,*** sufficient to cover

the entire portion of the surface enclosed by the glass ring, was then introduced into the latter and left in contact with the crystal surface until it reached a state of homogeneous* radioactivity (by the exchange of part of its surface silver ions) of ca. 10^4 c/min (time of exchange t_0 ca. 24 hrs or less).

The radioactive AgNO₃ solution was then removed and the crystal left at constant temperature for t_1 hours (total diffusion time $t = t_0 + t_1$). The residual activity in the crystal has been determined by successive dissolution of thin (2–5 μ) layers of AgBr. This chemical sectioning was obtained by wrapping the activated crystal surface on a velvet cloth impregnated with a 0.1-M solution of KCN, and the thickness x of the dissolved layers was determined by weight ($\Delta x = \pm 0.1 \mu$). The radioactivity remaining in the AgBr crystal after the dissolution of each layer was measured** with a KI-Tl scintillation counter under constant geometric conditions (statistical error 1%). No reactivation of the crystal has been observed during the chemical sectioning procedure.

III. Theory and Results

FICK,⁵ in his theoretical study of diffusion, drew an analogy between the diffusion process in gases and the phenomenon of a solute dissolving in a solvent. By comparing the latter with the diffusion of heat through a conductor, he asserted that the concentration of solute in a solvent was governed by Fourier's law of heat conduction with concentration substituted for temperature. This hypothesis has become known as Ficks' law. Many more sophisticated theories of diffusion, applicable to mixtures of general continua—fluid-solid, solid-solid, mixtures of fluids etc., have since been developed by numerous authors.^{6–10} However, Fick's law [Eq. (1)] suffices when the diffusion coefficients are small as in the experiments under consideration in this paper.

Solving

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

* Equally distributed as controlled by autoradiography of the activated surface.

** The absorption of γ -rays by the AgBr-crystals has been less than 2% in all our experiments. The absorption coefficient for 0.88 MeV γ -rays in AgBr is 0.062 $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$.

⁴ R. VUILLE, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2264.

⁵ A. FICK, *Ann. Physik* 94 (1855) 59–86.

⁶ C. TRUESDELL, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 2336.

⁷ I. PRIGOGINE, *The Molecular Theory of Solutions*, North Holland Publishing Company, 1957.

⁸ M. A. BIOT, *J. Appl. Physics* 12 (1941) 155, 426.

⁹ A. E. GREEN and J. E. ADKINS, *Arch. Rat. Mech. Anal.* 15 (1964) 235.

¹⁰ A. E. GREEN and P. M. NAGHDI, *Int. J. Eng. Sci.* 3 (1965) 231.

* Received by the editor May 2, 1969.

** For further details see reference 1.

*** AgNO₃ 1-M, containing 1 mC Ag^{110m} per liter ($t_{1/2} = 253$ d, $E_{\gamma} = 0.66$ MeV).

¹ R. F. STEIGER, *Chimia* 18 (1964) 306.

² R. J. FRIAUF, *Physic. Rev.* 105 (1957) 843; R. J. FRIAUF, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2380.

³ S. KYROPOULOS, *Z. anorg. Chem.* 154 (1926) 308.

for the linear diffusion (in the x -direction only) into a semi-infinite cylinder of arbitrary shape, having at its plane surface an infinitely thin layer of radioactive ions, we obtain the following equation (since activities are proportional to concentrations):

$$A(x,t) = \frac{A_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp - (x^2/4Dt), \quad (2)$$

where $A_0 = \int_0^\infty A(x,t) dx$ is the total radioactivity of the solid at $t = 0$, D is the diffusion coefficient and t the diffusion time.

We define

$$R(x,t) = A_0 - \int_0^x A(y,t) dy = \int_x^\infty A(y,t) dy, \quad (3)$$

where $R(x,t)$ is the activity measured in the solid after dissolution of a thickness x and a total diffusion time t .

From (2) and (3) we find that

$$R(x,t) = \frac{A_0}{\sqrt{\pi Dt}} \int_x^\infty \exp - (y^2/4Dt) dy, \quad (4)$$

which, after substitution of

$$\operatorname{erfc}(u) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-z^2) dz$$

leads to

$$R(x,t) = A_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = A_0 - A_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (5)$$

which can also be written as

$$\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \operatorname{erf} \frac{1}{\sqrt{D}} \frac{x}{2\sqrt{t}} = \frac{A_0 - R(x,t)}{A_0}. \quad (6)$$

By using the inverse error function G defined by

$$G(\operatorname{erf}(u)) = u$$

and substituting into (6) we find

$$\frac{1}{\sqrt{D}} \frac{x}{2\sqrt{t}} = G \left\{ \frac{A_0 - R(x,t)}{A_0} \right\}. \quad (7)$$

Thus, by plotting G as a function of $x/2\sqrt{t}$ we should find a straight line with the slope $1/\sqrt{D}$ (see Figures 1 and 3). STEIGER, in a previous note,¹ plotted as a first approximation

$$\log_{10} R(x,t) \text{ versus } x^2,$$

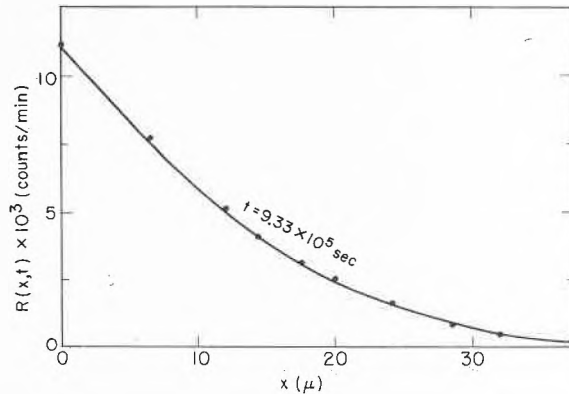


Fig. 1. Measured values of $R(x,t)$ versus x , where $R(x,t)$ is the residual radioactivity in the AgBr crystal after dissolution of a section of thickness x . Total diffusion time: 259 hours

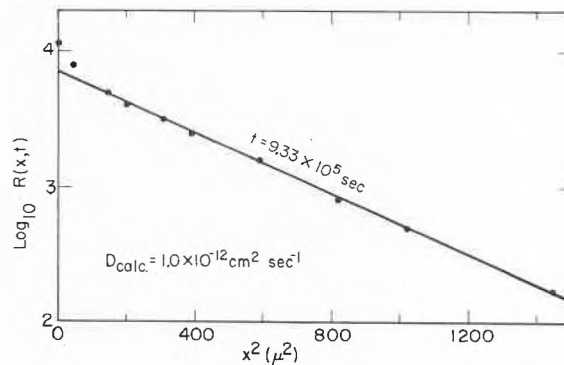


Fig. 2. Logarithmic approximation $\log_{10} R(x,t)$ versus x^2 as calculated from the measured values of Fig. 1

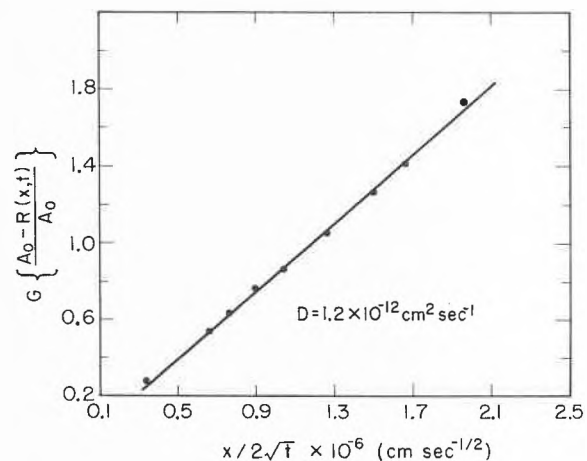


Fig. 3. Inverse error function G versus $x/2\sqrt{t}$, as calculated from the measured values of Fig. 1 by means of Eq. (7)

(using the values in Fig. 1) and obtained a straight line of slope

$$-\frac{1}{2.303} \cdot \frac{1}{4Dt} *$$

* By error, the author omitted in [1] to introduce the factor $1/2.303$. The indicated values of the diffusion coefficients should be multiplied by this factor.

for $x \geq 10^{-3}$ cm (see Fig. 2). For smaller values of x he observed a strong deviation from the linearity using this approximation. The following analysis explains this result and suggests the optimal experimental procedure to apply in order that the error involved in using this approximation lies within the desired limits.

A. Theoretical Basis of the Approximation

It is apparent from the results in Figures 1 and 2 that by plotting on a graph $\log R(x,t)^*$ against x^2 we obtain a curve which, for larger values of x , approximates closely to a straight line of slope $-1/4Dt$. However, it can be seen from Eq. (4) that this curve is not a straight line and the justification for calculating D by this means is not immediately apparent. If this approach can be justified, then, it is obviously a much simpler method than plotting the inverse error function G as a function of $x/2\sqrt{t}$.

We here give the justification for this method, show why there is a deviation for small x and give graphs showing the error involved in calculating D by this method, taking the straight line as the tangent to the actual curve at x . The errors are shown for different values of x , D and t (Fig. 4).

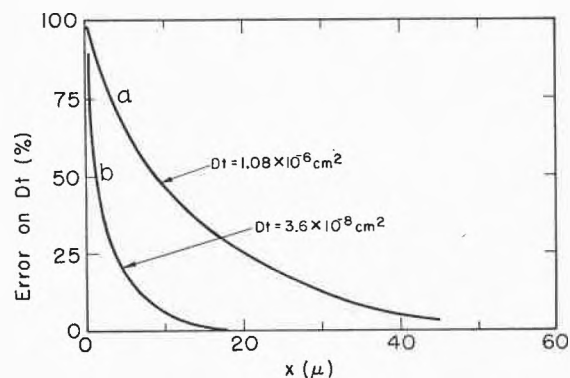


Fig. 4. Error on Dt versus distance x as obtained if the logarithmic approximation (Fig. 2) is used instead of the exact solution of Fick's law represented by Eq. (7). Curves *a* and *b* have been calculated for two different values of Dt by means of Eq. (15)

We can rewrite (4) as

$$R(x,t) = \frac{A_0}{\sqrt{\pi}} \int_{x^2/4Dt}^{\infty} \frac{e^{-y}}{\sqrt{y}} dy, \quad (8)$$

and the slope of the graph $\log R(x,t)$ versus x^2 is therefore given by

$$\frac{d(\log R)}{d(x^2)} = -\frac{1}{4Dt} \cdot \frac{\left(\frac{x^2}{4Dt}\right)^{-1/2} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{\int_{x^2/4Dt}^{\infty} \frac{e^{-y}}{\sqrt{y}} dy}. \quad (9)$$

* Where log denotes \log_e .

Changing the variable in the integral, the inverse of the slope is given by

$$\frac{1}{\frac{d(\log R)}{d(x^2)}} = -4Dt \cdot \frac{\frac{x}{\sqrt{Dt}} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp - \frac{x^2}{4Dt}}, \quad (10)$$

using the definition of erfc . By repeated integration by parts of the integral $\int_0^u \exp(-z^2) dz$ used in the definition of $\operatorname{erfc} u$, we can show that for small values of x/\sqrt{Dt} ,

$$\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2/4Dt} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{1}{1.3.2^2} \times \left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right)^3 + \frac{1}{1.3.5.2^3} \left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right)^5 + \dots \right], \quad (11)$$

where the error involved in terminating the series at any stage is less than $x^2/2Dt$ times the last term inside the square brackets.

From (10) and (11), therefore, we see that for small values of x/\sqrt{Dt} ,

$$\frac{1}{\frac{d(\log R)}{d(x^2)}} = -4Dt \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{x}{\sqrt{Dt}} e^{x^2/4Dt} - \left[\frac{x^2}{2Dt} + \frac{1}{1.3} \left(\frac{x^2}{2Dt}\right)^2 + \frac{1}{1.3.5} \left(\frac{x^2}{2Dt}\right)^3 + \dots \right] \right\} \quad (12)$$

which accounts for the deviation from $-4Dt$ observed for small values of x .

Similarly, by repeated integration by parts of the integral $\int_u^{\infty} \exp(-z^2) dz$, it can be shown¹¹ that for large values of x/\sqrt{Dt}

$$\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2/4Dt} \times \left[\frac{\sqrt{Dt}}{x} - 2 \left(\frac{\sqrt{Dt}}{x}\right)^3 + 1.3.2^2 \left(\frac{\sqrt{Dt}}{x}\right)^5 - \dots - 1.3.5.2^3 \left(\frac{\sqrt{Dt}}{x}\right)^7 - \dots \right], \quad (13)$$

where the error involved in terminating the series at any stage is less than the next term in the series.

¹¹ T. J. BROMWICH, *Introduction to the Theory of Infinite Series*, McMillan Publishing Company, London 1949, p. 332.

Hence, for large values of $\frac{x}{\sqrt{Dt}}$,

$$\frac{1}{\frac{d(\log R)}{d(x^2)}} = -4Dt \times \left[1 - \frac{2Dt}{x^2} + 1.3 \left(\frac{2Dt}{x^2} \right)^2 - 1.3.5 \left(\frac{2Dt}{x^2} \right)^3 + \dots \right] \quad (14)$$

and clearly this tends to a constant value of $-4Dt$ as $x \rightarrow \infty$. This explains why the graph in Fig. 1 tended to a straight line of slope $-\frac{1}{2.30 \times 4Dt}$ for larger values of x .

The error involved in the calculated value of D when one assumes that the slope of the graph of $\log R(x, t)$ against x^2 , at the point x is equal to $-\frac{1}{4Dt}$, is given by

$$D - D \cdot \frac{\frac{x}{\sqrt{Dt}} \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{Dt}}}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2/4Dt}} = \text{error},$$

using Eq. (10).

Hence,

$$\text{error} = D \left(1 - \frac{2u(1 - \operatorname{erf}[u])}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2}} \right), \quad (15)$$

where

$$u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (16)$$

The order of the error can therefore be calculated for different values of x and t if the order of magnitude of the diffusion coefficient is known. The results are given for two different orders of magnitude of Dt in Fig. 4.

IV. Conclusions

A. Experimental Results on AgBr

A diffusion coefficient of magnitude $D = 1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ has been calculated with the previously discussed¹ approximation (see Fig. 2), while, on the basis of the same experimental results* (Fig. 1) but using the exact solution of Fick's law [Eq. (7)], a value of $D = 1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ was obtained (Fig. 3). The discrepancy between these two values of D is of the order of the experimental error on D which is expected when measuring very small diffusion coefficients by sectioning methods. The discussion of errors mentioned above (section III) as applied to our experimental results ($Dt \approx 10^{-6} \text{ cm}^2$, $D \approx 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $t \approx 10^6 \text{ s}$) shows that the observed discrepancy between the two theoretical treatments is in agreement with the calculated error (Fig. 4, curve *a*). A comparison between the two calculated curves (Figures 2 and 3) and the error curve (Fig. 4 *a*) confirms our obser-

vation (section III) that the logarithmic approximation (Fig. 2) can be used for $x \geq 10^{-3} \text{ cm}$ (10μ) where our experimental values of $\log_{10} R(x, t)$ obey a linear law when plotted against x^2 . As, however, such good agreement between the proposed theoretical treatments is not generally true, it was necessary to discuss the diffusion equations in order to apply our experimental technique in the general case.

B. Diffusion Measurements in Other Systems

The preceding analysis of the experimental results on AgBr crystals suggests the application of this chemical sectioning method for diffusion measurements in other solids by using either the exact solution of Fick's law [Eq. (7)] or the logarithmic approximation previously used¹ (which is more easily plotted since no inverse error function must be calculated) and gives results lying within the limits of experimental error. It is possible (see Fig. 1) to dissolve very thin successive layers (2μ) with a good precision ($\pm 0.1 \mu$), and hence, diffusion coefficients as low as 10^{-13} to $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ may be measured within a reasonable total diffusion time. This procedure involves small experimental errors* and difficulties. Such difficulties generally arise when the activity must be determined in the removed layers instead of the activity remaining in the crystal.** In order to reduce the self-absorption of radiation by the crystal to a minimum, it is advisable to use energetic gamma emitters as tracers, and the activation period t_0 can be minimized by the application of higher radioactivities in the tracer-solution. The optimum experimental conditions, using the proposed technique for the measurement of diffusion coefficients in similar systems to ours, will finally be such that a minimum error is obtained within the smallest total diffusion time t for which the diffusion distance x can be split into a sufficient number of sections for accurate measurements.

Acknowledgements

This work was supported in part by the United States Atomic Energy Commission.

R. F. STEIGER^o and T. R. STEEL^{oo}

Inorganic Materials Research Division,
Lawrence Radiation Laboratory,
and Department of Mechanical Engineering,
University of California, Berkeley (California)

* Following Fig. 4b, one sees for example that the average value of D using the logarithmic approximation would be of the order $1.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ instead of $1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ as calculated by Eq. (7) if five experimental points 2 microns apart are measured after a total diffusion time $t = 3.6 \times 10^6 \text{ s}$.

** The previously used [2] sectioning of AgBr crystals by microtome-techniques may introduce uncertainties in the thickness of the section as well as in the physical structure of the crystal itself.

^o Present address: CIBA Photochemical Ltd., Fribourg, and University of Neuchâtel (Switzerland).

^{oo} Present address: Lehigh University, Bethlehem (Pa., U.S.A.).

* Other results which agree with the ones discussed here within the limits of experimental error are presented in reference¹.

Über Struktur und Reaktivität von Mangan(IV)oxiden*

Summary

The preparation and the probable structures of $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (hitherto named manganomanganite) and $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ are described. The former is available by oxidation of a fresh $\text{Mn}(\text{OH})_2$ suspension in NaOH by molecular oxygen. It yields the latter by gentle heating in suspension with diluted nitric acid. Both compounds are double layer manganates(IV) resembling other double layer manganates(IV) such as chalcophanite. Whereas $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ has an orthorhombic unit cell ($a = 8,54$, $b = 15,39$, $c = 14,26$ Å; density meas. 3,56, calc. 3,88 g/cm³), $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ shows undistorted hexagonal symmetry ($a = 2,84$, $c = 7,27$ Å; density meas. 3,66, calc. 3,72 g/cm³). – The group of compounds known as « δ - MnO_2 » prove to be cryptocrystalline varieties which cannot be attributed to one of the two defined manganates(IV) purely by X ray methods but which may be considered as non-stoichiometric and disordered members of that same family of compounds. – The sodium free manganese(III)manganate(IV) oxidises cinnamic alcohol easily, whereas the manganate(IV) containing sodium in the intermediate layers is by far more stable and thus is not a suitable oxidising agent. The cryptocrystalline varieties are likely to behave as the stabler, sodium containing compound. – All manganates(IV) described formerly as « δ - MnO_2 », hence, can no longer be considered as true modifications of MnO_2 .

Einleitung

W. FEITKNECHT und W. MARTI fanden bei der raschen Oxydation einer frisch hergestellten Manganhydroxid-Suspension in überschüssiger Lauge ein Produkt, das als «Manganomanganit» bezeichnet wurde¹. Das dieser Verbindung entsprechende Pulver-Röntgendiagramm wurde später auch bei der Untersuchung natürlicher Mineralvorkommen gefunden, wenn auch teilweise ohne Basisreflexe^{2,3}; das Mineral wurde nach dem Fundort «Birnessit» bzw. nach dem vermeintlichen Elementenbestand « δ - MnO_2 » benannt. Eine ganze Anzahl synthetischer Manganoxide ähnlicher Zusammensetzung und mit vergleichbaren Röntgendaten hat O. GLEMSER⁴ aufgezählt.

Die von FEITKNECHT und MARTI vorgeschlagene Wechselstruktur für diese Verbindungsgruppe, vom C6-Typ abgeleitet, fand nicht allgemeine Billigung (vgl. z. B. GLEMSER). In der vorliegenden Arbeit wird versucht, über zwei Kristallarten aus dieser Verbindungsgruppe genauere Daten zu liefern.

Experimentelles

Folgende Präparationsvorschrift erwies sich als reproduzierbar und lieferte ein verhältnismäßig gut kristallines Produkt: In eine mit einer Lösung von 55,0 g NaOH in 250 ml H_2O frisch gefällte Lösung von 200 ml 0,5-m $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ wurde durch eine G1-Glasfritte in einem 1-Liter-Standzylinder bei ZT während 4 bis 5 Stunden ein Sauerstoffstrom von 2,5 Liter/min eingeleitet. Das Produkt wurde abgenutscht und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion des Waschwassers mehrmals aufgeschlämmt und erneut abgenutscht. Danach wurde mehrere Tage lang über P_4O_{10} im Wasserstrahlpumpenvakuum getrocknet; bei ungenügender Trocknung kann im Röntgendiagramm noch eine wasserreichere Kristallart nachgewiesen werden (besonders erkennbar an einem intensiven Reflex bei etwa 10 Å). – Dieses Produkt weist die Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ auf; sie wurde nach G. GATTOW und H.-G. WENDLANDT⁵ komplexometrisch als Oxydationsgrad $\text{MnO}_{1,803}$ bzw. (Natrium) flammenphotometrisch bestimmt; der Wassergehalt wurde durch Austreiben bei 600°C und Auffangen in einem CaCl_2 -Röhrchen gravimetrisch erhalten.

Zur röntgenographischen Charakterisierung diente die Guinier-de-Wolff-Kamera (Bauart Nonius). Mit einem Hitachi-HU-11-Elektronenmikroskop wurden die Morphologie beobachtet und Feinbereichs-Elektronenbeugungen einzelner, ausgeblendet Kristalle unter Kühlung mit flüssigem N_2 aufgenommen. Für die thermoanalytischen Untersuchungen verwendeten wir teils eine Chevenard-Sadamel-Thermowaage und teils den Mettler-Thermoanalyzer. Die spezifische Oberfläche wurde nach BET in einem Betograph der Atlas-Werke bestimmt.

Ergebnisse

Die Kristallart $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zeigt ein charakteristisches Röntgendiagramm, das sich orthorhombisch wie folgt indizieren läßt:

$$\begin{aligned} a &= 8,54 \text{ \AA} \\ b &= 15,39 \text{ \AA} \\ c &= 14,26 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Berechn. Dichte: 3,88 g/cm³

Pyknom. Dichte: 3,56 g/cm³ (in Dekalin)

Die Feinbereichs-Elektronenbeugung einzelner Plättchen (Abb. 1) zeigt eine fast unverzerrte, pseudohexagonale Zone mit schwachen Überstruktureflexen, die häufig fehlen.

Die vorliegenden Daten lassen sich im Hinblick auf die Entstehung aus einer Suspension von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -Kristallen am einfachsten mit einer Verfeinerung des Vorschlags von FEITKNECHT und MARTI deuten: Es liegen Hauptschichten von oktaedrisch koordinierten Mn^{4+} -Ionen vor, deren Oktaeder innerhalb der Schicht Kantenberührung aufweisen. Von sechs Oktaedern ist eines unbesetzt, so daß für die Hauptschichten die Zusammensetzung $(\text{Mn}_5\text{O}_{12})^{4-}$ resultiert.

⁵ G. GATTOW und H.-G. WENDLANDT, *Z. anal. Chem.* 174 (1960) 15.

* Vorgetragen anlässlich der Wintertagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 15. Februar 1969 in Neuenburg. Vorläufige Mitteilung.

¹ W. FEITKNECHT und W. MARTI, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 129, 149. W. MARTI, Dissertation, Bern 1944.

² H. F. McMURDIE, *Trans. Electrochem. Soc.* 86 (1944) 313.

³ L. H. P. JONES und A. A. MILNE, *Min. Mag.* 31 (1956) 283.

⁴ O. GLEMSER, G. GATTOW und H. MEISIEK, *Z. anorg. allg. Chem.* 309 (1961) 1; daselbst zahlreiche weitere Zitate.

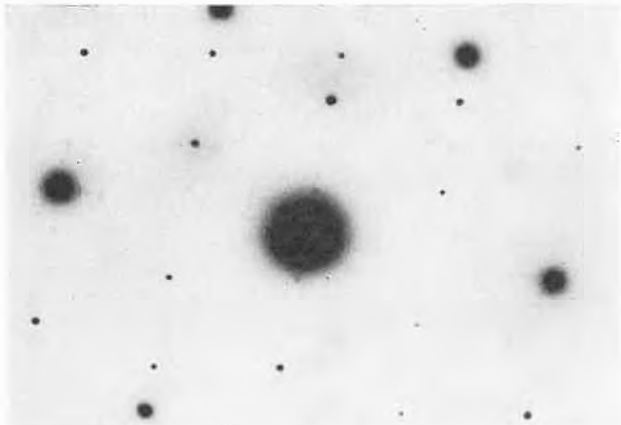


Abb.1. Feinbereichs-Elektronenbeugung eines ausgeblendeten Kristalls von Natriummangan (II,III)manganat (IV)

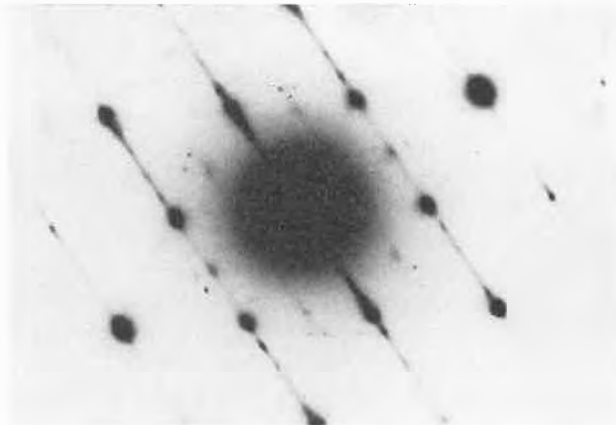


Abb.2. Feinbereichs-Elektronenbeugung eines ausgeblendeten Kristalls von Mangan (III)manganat (IV)

Nimmt man in Analogie zum Chalkophanit $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$ ⁶ und zur Kristallart Mn_5O_8 ⁷ und anderen, verwandten Schichtgitterstrukturen an, daß ober- und unterhalb jedes unbesetzten Oktaeders je ein Mn^{2+} - und Mn^{3+} -Ion angeordnet ist, welche beide durch OH^- -Ionen und Wassermolekeln koordinativ abgesättigt sind, so erhält man die von FEITKNECHT und MARTI angegebene Zwischenschicht. Die Lage der Na^+ innerhalb dieser Zwischenschicht kann nicht angegeben werden.

Der Strukturvorschlag läuft auf eine dichte Sauerstoffpackung hinaus, in der die oktaedrischen Plätze der Zwischenschicht gerade senkrecht über bzw. unter den Oktaederplätzen der Hauptschicht liegen. Es existieren nicht beliebig viele dichte Sauerstoffpackungen, welche dieser Bedingung genügen; außer der hier skizzierten Anordnung gibt es nur noch eine zweite, die in der Kristallart Chalkophanit $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$ realisiert ist und gegenüber der hier skizzierten eine halb so große Identitätsperiode in der *c*-Richtung aufweist*.

FEITKNECHT und MARTI hatten beschrieben, daß die von ihnen gefundene Kristallart, deren Analysenbestand wir mit $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$ angaben und die wir als Natriummangan (II,III)manganat (IV) bezeichnen, durch Behandeln mit verdünnten Säuren in γ - MnO_2 übergeht. Bei dieser Reaktion konnten wir ein Zwischenprodukt isolieren, das sich morphologisch vom Ausgangsprodukt nicht unterscheidet, aber kein Natrium mehr enthält und zudem einen etwas höheren Oxydationsgrad aufweist. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$; das Röntendiagramm konnte mit der einfachen, unverzerrt hexagonalen Subzelle indiziert werden, die den starken Reflexen des Elektronenbeugungsdiagramms des Natriummangan (II,III)manganats (IV) entspricht:

gungsdiagramms des Natriummangan (II,III)manganats (IV) entspricht:

$$a = 2,84 \text{ \AA}$$

$$c = 7,27 \text{ \AA}$$

Berechn. Dichte: $3,72 \text{ g/cm}^3$

Pyknom. Dichte: $3,66 \text{ g/cm}^3$ (in Dekalin)

Die Feinbereichs-Elektronenbeugung dieser Kristallart zeigt, daß die Verbindung anisotrop fehlgeordnet ist; zum Teil wurden von einem Reflex zum andern durchlaufende Streifen beobachtet (Abb.2).

Nach der strukturtreuen Umsetzungsreaktion bei der Bildung des $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ aus dem Natriummangan (II,III)manganat (IV) darf man auf eine Strukturverwandtschaft beider Kristallarten schließen. Nimmt man wiederum Hauptschichten von (MnO_6) -Oktaedern mit Kantenberührung an, in denen jedes 6. Oktaeder unbesetzt ist, so ergibt dies wie oben die Zusammensetzung $(Mn_5O_{12})^{4-}$. Befindet sich je ein Mn^{3+} oberhalb bzw. unterhalb jedes unbesetzten Hauptschichtoktaeders, so resultiert für die 4wertigen Hauptschicht-Manganionen und die 3wertigen Zwischenschicht-Manganionen gesamthaft die Zusammensetzung $(Mn_7O_{12})^{2+}$. Die positiven Überschlußladungen werden durch zwei Hydroxidionen kompensiert, die zugleich auch die koordinative Absättigung des Mn^{3+} , zusammen mit den restlichen Bestandteilen der analytischen Bruttoformel, ergeben.

Die skizzierte Schichtabfolge ist mit derjenigen des Chalkophanits verwandt:

	$Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$	Chalkophanit	
	Mn^{4+}	Mn^{4+}	
	O^{2-}	O^{2-}	
	Mn^{3+}	Zn^{2+}	
	H_2O, OH^-	H_2O	
	Mn^{3+}	Zn^{2+}	
	O^{2-}	O^{2-}	
	Mn^{4+}	Mn^{4+}	
7,27 Å			7,1 Å

* Den Hinweis auf die Tatsache, daß nur zwei solche dichte Sauerstoffpackungen möglich sind, verdanken wir Herrn Dr. H. BÜRKI (Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Bern, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre).

⁶ A. D. WADSWLEY, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 165.

⁷ H. R. OSWALD, W. FEITKNECHT und M. J. WAMPETICH, *Nature* 207 (1965) 72; H. R. OSWALD und M. J. WAMPETICH, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2023.

Damit fügt sich diese Kristallart, die wir Mangan (III)-manganat (IV) nennen, in die Gruppe der Doppelschichtstrukturen ein. Weil die Herstellung genügend großer Einkristalle nicht gelang, konnte diese Struktur nicht voraussetzungslos überprüft werden; immerhin ist sie die einfachstmögliche Lösung aller vorliegenden Daten.

Der Vergleich des Röntgendiagramms von $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ mit Diagrammen für sogenannte « δ - MnO_2 », soweit sie aus der Literatur bekannt sind^{2,3,4}, sowie mit Diagrammen nachgearbeiteter Produkte dieser Bezeichnung ergibt nun das überraschende Resultat, wonach die Reflexe der kryptokristallinen Produkte in Lage und Profil dem von uns als Mangan (III)manganat (IV) bezeichneten Produkt vollständig entsprechen (Abb. 3).

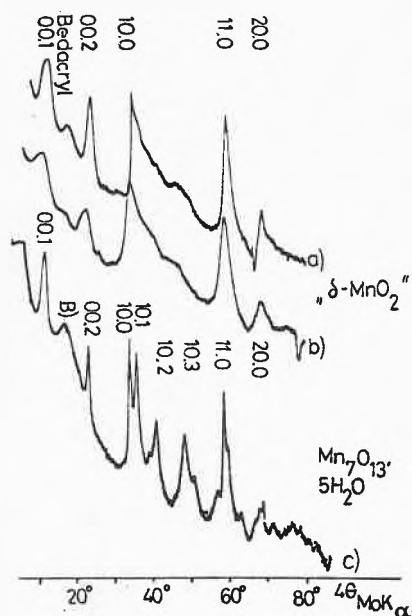


Abb. 3. Densitometerkurven von Guinier-Röntgendiagrammen zweier « δ - MnO_2 » sowie von Mangan (III)manganat (IV):

- a) aus Kaliumpermanganat und NaBr dargestellt
- b) aus Kaliumpermanganat und H_2O_2 dargestellt
- c) $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$

Die Indizierung bezieht sich auf die pseudo-hexagonale Subzelle

Diese kryptokristallinen Produkte enthalten, wie analytisch gezeigt werden kann, fast nur noch Mn^{4+} , was wir mit der Reflexverbreiterung in Verbindung bringen. Wie bereits FEITKNECHT und BUSER⁸ beschrieben, nimmt mit steigendem Verhältnis O:Mn die Gitterordnung rapid ab, so daß die orthorhombischen Überstrukturreflexe gar nicht mehr in Erscheinung treten und nur

noch die hexagonale Subzelle im Pulverdiagramm manifest wird. Morphologisch handelt es sich bei allen bisher von uns untersuchten Produkten um Aggregationen feinsten Blättchen, die je nach Herstellungsvorschrift im Durchmesser und der Plättchendicke etwas variieren. Damit steht die in Abb. 3 erkennbare, im Vergleich zu den $hk.l$ -Reflexen stärkere Verbreiterung der $00.l$ - und der $hk.l$ -Reflexe im Zusammenhang.

Sowohl die beiden von uns untersuchten, verhältnismäßig kristallinen Manganate (IV) mit Schichtengitter als auch die früher als « δ - MnO_2 » bezeichneten kryptokristallinen Produkte haben wir nun als Oxydationsmittel für die Überführung von Zimtalkohol in Zimtaldehyd verwendet und dabei die Veränderungen der festen Phase untersucht, wie wir das bereits für verschiedenen kristallinen γ - MnO_2 getan haben⁹. Aus diesen Versuchen¹⁰, über die gesondert berichtet wird, geht hervor, daß das Natriummangan (II,III) manganat (IV) sehr reaktionsträge, das Mangan (III) manganat (IV) dagegen sehr reaktiv ist, und daß unter den feinteiligen Produkten das Verhalten fast von einer Präparationsvorschrift zur andern schwankt. Je nach Fällungsgenossen erhält man natriumarme, aber kaliumreiche Produkte usw.; diese Fremdkationen sind nur zum Teil auswaschbar und scheinen nach unseren Beobachtungen das chemische Verhalten weitgehend zu beeinflussen, wogegen der reine Oxydationsgrad nur eine zweitrangige Rolle spielt.

Auf Grund dieser Versuche gelangten wir zum Ergebnis, daß die bisher als « δ - MnO_2 » bezeichneten Verbindungen röntgenographisch keineswegs einwandfrei zugeordnet werden können, daß sie aber auf jeden Fall kryptokristalline Varietäten der beiden Kristallarten $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$ und $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ sind. Auch wenn ihre Zusammensetzung nahe an MnO_2 herankommt, handelt es sich nicht um echte MnO_2 -Modifikationen, sondern um nichtstöchiometrische Varietäten von Manganaten (IV) mit Schichtengitter.

Die Autoren sind Herrn Dr. H. BÜRKI (Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Bern, Abteilung für Kristallographie) für strukturelle Ratschläge, Fräulein R. HUG für präparative und analytische Arbeiten, Fräulein E. ETTINGER für photographische Arbeiten, Herrn H. G. WIEDEMANN (Mettler AG, Greifensee) für die Ausführung thermoanalytischer Untersuchungen auf dem Mettler-Thermoanalyzer und dem Schweizerischen Nationalfonds für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

R. GIOVANOLI, E. STÄHLI und W. FEITKNECHT

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

⁸ W. BUSER, P. GRAF und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2322.

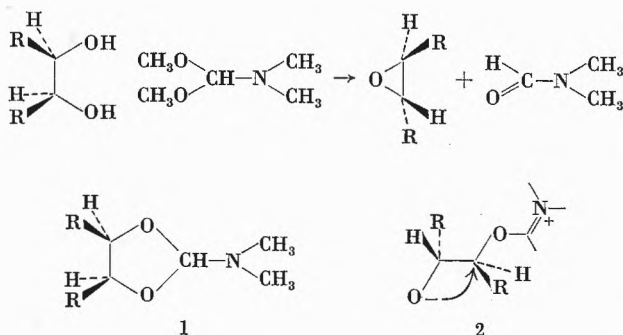
⁹ R. GIOVANOLI, K. BERNHARD und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 355.

¹⁰ F. FISCHER, Lizentiatsarbeit, Bern 1968.

Über die Umsetzung vicinaler Dirole mit Dimethylformamid-dimethylacetal: eine neue Methode zur Bildung von Epoxyden

Ausgehend von der Erfahrung der Veresterung von Carbonsäuren mit Acetalen des Dimethylformamids¹ kann man voraussehen², daß sich vicinale Dirole mit Dimethylformamid-dimethylacetal nach Schema 1 zu Epoxyden umsetzen lassen.

Schema 1



Diese Erwartung wurde in einigen Fällen realisierbar gefunden, und im folgenden werden die Ergebnisse mitgeteilt: *trans*-Cyclohexan-1,2-diol wurde in *cis*-Cyclohexenoxyd umgewandelt, 5 α , 6 β -Cholestandiol in α - Δ^5 -Cholestenoxyd und *meso*-Hydrobenzoin in *trans*-Stilbenoxyd. In Anbetracht der Einfachheit des Verfahrens und der guten Ausbeuten ist diese Reaktion unter Umständen eine brauchbare Methode zur Darstellung von Epoxyden.

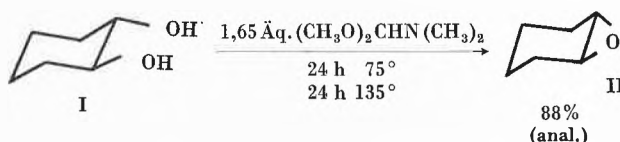
Die Reaktion scheint über zyklische Acetale des Typs 1 zu verlaufen, wie sie erstmals von H. MEERWEIN dargestellt wurden⁴. Dafür spricht auch die Isolierung dieses zyklischen Zwischenproduktes im Falle des *meso*-Hydrobenzoins und dessen glatte Überführung in *trans*-Stilbenoxyd.

Das Dissoziationsprodukt (2) des zyklischen Acetals hat die Möglichkeit, durch eine klassische intramolekulare S_N-Reaktion ins Epoxyd überzugehen. In dieser Stufe dürfte die Inversion eintreten, wie sie sich aus der Stereochemie der isolierten Epoxyde ergibt.

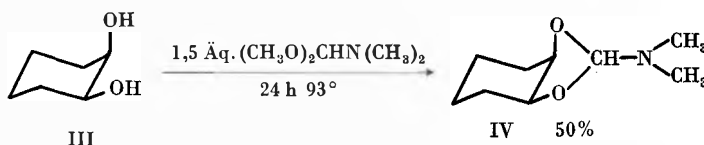
Die Reaktion mit *cis*-Cyclohexandiol liefert erwartungsgemäß kein Epoxyd, die Reaktion bleibt beim zyklischen Acetal stehen. Ebenso wurde im Falle des D,L-Hydrobenzoins lediglich das zyklische Acetal isoliert.

Die für diese Versuche verwendete Apparatur bestand aus einem Rundkolben mit zwei aufeinander gesetzten

Kühlern. Der untere Kühler wurde vom Wasser eines an ihn angeschlossenen Umwälzthermostaten erwärmt (Temperatur bei den einzelnen Versuchen zwischen 60 und 80°C), während der obere mit Leitungswasser gekühlte Kühler so konstruiert war, daß das durch Transesterifizierung freigesetzte Methanol aufgefangen werden konnte.



Eine Lösung von 1,927 g (16,6 mmol) *trans*-Cyclohexan-1,2-diol (I) in 3,270 g (27,5 mmol) Dimethylformamid-dimethylacetal wurde 24 Stunden bei 75°, danach 24 Stunden bei 130° gehalten → 3,30 g einer leicht gelblichen Flüssigkeit, die nach gaschromatographischer Analyse (stationäre Phase: Emulphor-O) ein Gemisch von Dimethylformamid-dimethylacetal, *cis*-Cyclohexenoxyd (II) und Dimethylformamid darstellt. Der Gehalt an *cis*-Cyclohexenoxyd wurde unter Zuhilfenahme des Gaschromatogramms eines ausgewogenen Gemisches der drei Komponenten ermittelt: analytische Ausbeute 1,420 g (88%). Präparative Gaschromatographie → analytisch reines *cis*-Cyclohexenoxyd, in IR und NMR mit authentischer Substanz identisch.



Eine Mischung von 1,945 g (16,75 mmol) *cis*-Cyclohexan-1,2-diol (III) und 3,050 g (25,6 mmol) Dimethylformamid-dimethylacetal wurden 24 Stunden auf 93° erhitzt → 4,12 g einer leicht gelblichen Flüssigkeit, wovon 3,78 g in einem Vigreux-Kolben am Wasserstrahlvakuum destilliert wurden → 1,30 g (50%) des zyklischen Acetals IV (Diastereomergemisch) als farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 75 bis 80°/12 Torr.

IR (flüssig): Banden u. a. bei 2940(s), 1680(m), 1450(m), 1300(w), 1085(s), 1051(m), 940(m), 750(m) cm⁻¹.

NMR (CDCl₃): δ = 1,20 bis 1,95 (m, 8H), 2,36 und 2,45 (Singletts im Intensitätsverhältnis 9:5, zusammen 6H), 4,00 bis 4,30 (m, 2H), 5,53 und 5,58 (Singletts im Intensitätsverhältnis 5:9, zusammen 1H) ppm.

MS: m/e = 171 (2, M⁺), 143 (3), 127 (15), 116 (4), 99 (8), 98 (42), 81 (23), 73 (19), 72 (9), 70 (35), 67 (22), 57 (24), 55 (99), 44 (81), 42 (100).

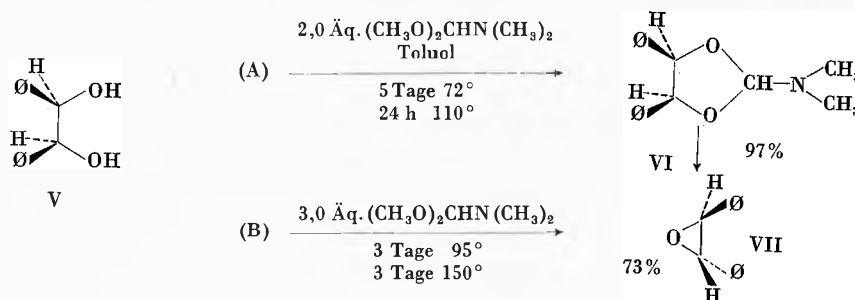
C₉H₁₇NO₂: gef. C: 63,13% H: 10,07% N: 8,07%
ber. C: 63,13% H: 10,00% N: 8,18%

¹ H. BRECHBÜHLER, H. BÜCHI, E. HATZ, J. SCHREIBER und A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1746.

² Herrn Professor Dr. A. ESCHENMOSER danke ich sehr herzlich für die Anregung und Anleitung zu dieser in meiner Dissertation³ enthaltenen Arbeit.

³ H. NEUMANN, Dissertation ETH, 1968.

⁴ H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHOEN und G. STOPP, *Ann. Chem.* 641 (1961) 1.



(A) Eine Lösung von 900 mg (4,2 mMol) *meso*-Hydrobenzoin (V) und 1000 mg (8,4 mMol) Dimethylformamid-dimethylacetal in 20 ml absolutem Toluol wurden 5 Tage auf 97°, anschließend 24 Stunden auf 110° erwärmt. Entfernung des Toluols unter reduziertem Druck bei 80° → leicht gelbe Flüssigkeit, deren Destillation bei 135°/0,05 Torr 1,096 g (97%) des zyklischen Acetals VI als farblose Flüssigkeit ergab (Gemisch der beiden Diastereomeren im Verhältnis 2 : 3).

IR (flüssig): Banden u. a. bei 3040 (*w*), 2880 (*w*), 1609 (*w*), 1502 (*w*), 1459 (*m*), 1220 (*w*), 1120 (*s*), 1095 (*s*), 720 (*m*), 698 (*s*) cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): $\delta = 2,46$ und $2,69$ (Singletts im Intensitätsverhältnis 3 : 2, zusammen 6 H), $5,34$ und $5,57$ (Singletts im Intensitätsverhältnis 2 : 3, zusammen 2 H), $5,66$ und $5,99$ (Singletts im Intensitätsverhältnis 2 : 3, zusammen 1 H), $6,87$ bis $7,37$ (*m*, 10 H) ppm.

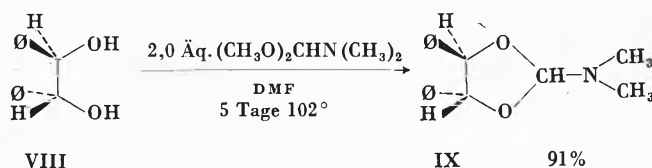
(B) Eine Mischung von 800 mg (3,73 mMol) *meso*-Hydrobenzoin (V) und 1215 mg (10,19 mMol) Dimethylformamid-dimethylacetal wurde 3 Tage lang auf 95° erwärmt, anschließend während weiterer 3 Tage auf 150° → 990 mg eines braunen Öls, wovon 940 mg im Kugelrohr destilliert wurden. Bei 100 bis 105°/0,005 Torr gingen 577 mg einer farblosen Flüssigkeit über, die langsam kristallisierte. Umkristallisation aus Alkohol/Wasser → 509 mg (73%) dünn-schichtchromatographisch einheitliches *trans*-Stilbenoxyd (VII) als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 69° (Lit.⁵: 69 bis 70°), im Mischschmelzpunkt mit authentischem Material identisch.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$: gef. C: 85,37% H: 6,09%
ber. C: 85,68% H: 6,16%

IR (CHCl_3): Banden u. a. bei 3018 (*w*), 1608 (*w*), 1503 (*m*), 1459 (*m*), 1072 (*w*), 1029 (*w*), 871 (*s*), 840 (*w*), 695 (*s*) cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): $\delta = 3,85$ (*s*, 2 H), $7,34$ (*s*, 10 H) ppm.

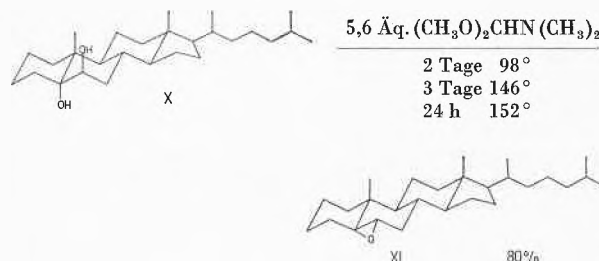
MS: $m/e = 196$ (17, M^+), 168 (16), 167 (100), 166 (11), 152 (17), 139 (4), 115 (5), 105 (24), 91 (13), 90 (17), 89 (18), 63 (11), 51 (14), 39 (11), 28 (34).



Eine Lösung von 1,000 g (4,68 mMol) *D,L*-Hydrobenzoin (VIII) und 1,115 g (9,38 mMol) Dimethylformamid-dimethylacetal in 20 ml Dimethylformamid wurden unter Stickstoff 5 Tage auf 102° erwärmt. Darauf entfernte man das Dimethylformamid am Wasserstrahlvakuum und destillierte den flüssigen gelben Rückstand am Hochvakuum. Nach 163 mg Vorlauf destillierten bei 120 bis 130°/0,001 Torr 1150 mg (91,3%) Dimethylformamid-*D,L*-hydrobenzoinacetal (IX) als leicht gelbliche Flüssigkeit.

IR (CHCl_3): Banden u. a. bei 3040 (*m*), 2880 (*m*), 1610 (*w*), 1500 (*m*), 1450 (*m*), 1110 (*s*), 1085 (*s*), 1050 (*m*) cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): $\delta = 2,53$ (*s*, 6 H), $4,72$ (*s*, 2 H), $5,87$ (*s*, 1 H), $7,22$ bis $7,30$ (*m*, 10 H) ppm.



Eine Lösung von 228 mg (0,56 mMol) $5\alpha,6\beta$ -Dihydroxycholestan (X) in 270 mg (2,3 mMol) Dimethylformamid-dimethylacetal wurde unter Stickstoff zwei Tage lang auf 98° erwärmt, nach Zugabe weiterer 100 mg (0,85 mMol) Dimethylformamid-dimethylacetal drei Tage auf 146°, schließlich noch 24 Stunden auf 152°. Das Reaktionsprodukt, 210 mg leicht gelbe Flüssigkeit, kristallisierte beim Abkühlen. Man kristallisierte aus Alkohol um und erhielt 169 mg farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 66°, die zusammen mit den 21 mg vom gleichen Schmelzpunkt, die man durch Einengen der Mutterlauge gewann, nochmals umkristallisiert wurden. So wurden 140 mg vom Schmelzpunkt 71 bis 72° gewonnen. Den gleichen Schmelzpunkt hatten auch die 18 mg, welche man aus der Mutterlauge dieser zweiten Umkristallisation gewann. Beim Eindampfen der zweiten Mutterlauge der ersten bzw. zweiten Umkristallisation blieben 27 mg bzw. 20 mg einer gelblichen amorphen Masse zurück, die zusammen an 3 g Silicagel chromatographiert wurden. Mit Hexan/Benzol = 1/1 wurden

⁵ M. Tiffenau und J. Levy, *Bull. Soc. Chim. France* 39 (1926) 763.

26,5 mg α - Δ^5 -Cholestenoxyd (XI) vom Schmelzpunkt 76 bis 76,5° eluiert. Die Produkte des Chromatogramms und der Kristallisation, zusammen 184,5 mg, wurden bei 125°/0,001 Torr während zwei Tagen sublimiert und ergaben 173,5 mg (80%) reines α - Δ^5 -Cholestenoxyd vom Schmelzpunkt 78 bis 78,5° (Lit.⁶: 79,5 bis 80,5°), das sich in Mischschmelzpunkt, optischer Drehung, IR- und NMR-Spektrum sowie Analyse mit durch Epoxydierung von Δ^5 -Cholesten gewonnenem authentischem Material als identisch erwies.

Drehung: $[\alpha]_D = -53,7^\circ$ (47,5 mg in 2 ml CHCl_3) (Lit.⁶: $[\alpha]_D = -55,7^\circ$).

IR (CHCl_3): Banden u.a. bei 2955 (s), 2895 (s), 1475 (m), 1454 (m), 1384 (m), 908 (w) cm^{-1} .

⁶ P. PLATTNER, T. PETRILKA und W. LANG, *Helv. Chim. Acta* 27 (1944) 513.

NMR (CDCl_3): $\delta = 0,60$ (s, 3 H), 0,80 (s, 3 H), 0,90 (s, 6 H), 1,03 (s, 3 H), 0,70 bis 2,40 (m, 11 H), 2,85 (d, 1 H) ppm.

$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$: gef. C: 83,65% H: 11,82%
ber. C: 83,87% H: 11,99%

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: wo nicht anders vermerkt, in etwa 5% Chloroformlösung. NMR-Spektren: aufgenommen auf Varian-Spektrometer A60, δ -Werte in ppm, bezogen auf internen Standard Tetramethylsilan $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm, s = Singlett, t = Triplet, m = Multiplett. Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der ETH (Leitung: W. MANSER) ausgeführt.

HELMUT NEUMANN*

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

* Zur Zeit: Departments of Biology and Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.) 02139 (U.S.A.).

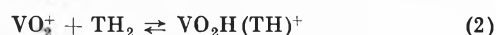
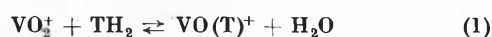
Reaktivität von Koordinationsverbindungen XX¹ Redoxverhalten von Oxo-3,5-disulfobrenzcatechinato-vanadium (V)*

Summary

The oxydation of pyrocatechole-3,5-disulfonic acid by vanadium (V) in acidic solution has been studied spectrophotometrically. Analysis of kinetic data suggests two parallel reaction paths: (a) An initially formed intensely coloured VO_2^+ -substrate complex reacts monomolecularly to give a semi-quinone intermediate which is rapidly oxidized to the quinone by a second VO_2^+ . (b) The VO_2^+ -substrate complex is attacked directly by a second VO_2^+ yielding the quinone and 2 VO^{2+} . Catalysis by Fe^{3+} is explained by reaction of the corresponding iron(III)-chelate of the substrate with VO_2^+ .

Wie von anderen Autoren bereits beschrieben wurde, werden saure Lösungen von Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure («Tiron»²) nach Zugabe von Vanadat vorübergehend intensiv violett³. Wir vermuteten intermediäre Bildung eines redoxaktiven Komplex-Ions und versuchten mit Hilfe spektrophotometrischer Methoden zunächst die Zusammensetzung der violetten Partikel zu ermitteln und alsdann die sich bei der Entfärbung der Lösung abspielenden Reaktionen zu deuten. Wir fanden, daß im pH-Bereich ≤ 1 Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure $(\text{TH}_2)^4$ mit VO_2^+ in reversibler Weise ein 1 : 1-Komplex-Ion bildet, das bei 524 nm mit $\epsilon = 4,6 \cdot 10^3 \pm 0,3 \cdot 10^3$

absorbiert. Innerhalb des genannten Bereiches ist die Bildung pH-unabhängig. Für die Bilanz des Komplexbildungsgleichgewichts folgt daraus, daß Protonen weder gebunden noch freigesetzt werden, und die Reaktion ist daher mit (1) oder (2) zu formulieren:



Die Gleichgewichtslage von (1) bzw. (2) ist durch Zugabe anderer Komplexbildner nach links verschiebbar; die violette Partikel kann daher mit Sicherheit noch nicht das Produkt einer irreversiblen Redoxreaktion sein. Für die Gleichgewichtskonstante entsprechend (1) bzw. (2) ermittelten wir bei 22° den Wert 14 ± 2^6 . Zwischen den beiden Partikeln $\text{VO}(\text{T})^+$ (1) und $\text{VO}_2\text{H}(\text{TH})^+$ (2), für die eine Chelatstruktur I bzw. II angenommen werden muß⁷, kann nicht entschieden

* Eingegangen am 16. Juni 1969.

¹ XIX: Kinetik der Dissoziation des μ -Disauerstoff- μ -hydroxo-bis-(triäthylentetramin)-dikobalt(II)-Ions, S. FALLAB, *Chimia* 23 (1969) 177.

² Der Name stammt von Y. H. YOE (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 16 [1944] 111) und bezeichnet die Verwendbarkeit zur kolorimetrischen Bestimmung von Titan und Eisen.

³ B. SARMA, *J. Sci. & Ind. Res. India* 16 B (1957) 569. Die gleiche violette Farbe beobachteten H. A. BRAUN und L. M. INSKY (*Toxicol. Appl. Pharm.* 1 [1959] 38) im Urin von Kaninchen, die mit einer letalen Dosis von NH_4VO_3 gefüttert, durch Injektion mit Tiron jedoch am Leben erhalten wurden.

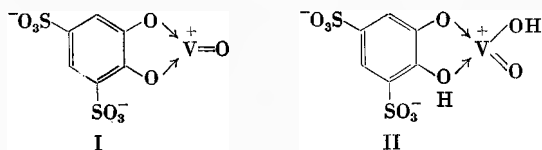
⁴ Die Abkürzung deutet die beiden zur Komplexbildung befähigten und redoxaktiven Phenolgruppen an. Die Sulfonsäuregruppen sind in den Formeln nicht berücksichtigt.

⁵ Nach O. W. HOWARTH und R. E. RICHARDS (*J. Chem. Soc.* 1965, 864) ist in Lösungen mit $\text{pH} \leq 1,2$ VO_2^+ die einzige Form des fünfwertigen Vanadiums. VO^{3+} kann aufgrund von NMR-Spektren ausgeschlossen werden.

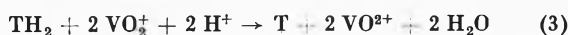
⁶ Alle Messungen wurden in schwefelsauren Lösungen von konstanter Ionenstärke 1 vorgenommen.

⁷ Chelate mit unvollständig deprotonierter Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure sind verschiedentlich nachgewiesen worden (vgl. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, L. G. SILLEN und A. E. MARTELL, The Chemical Society, Special Publication No. 17, London 1964, S. 501). In der Folge wird der Einfachheit halber für die spektrophotometrisch nachgewiesene Partikel die Formel $\text{VO}(\text{T})^+$ (1) angenommen.

werden, da sie sich nur im Hydratisierungsgrad unterscheiden.

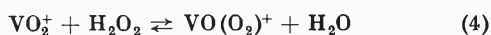


Die spektrale Verfolgung der gleichzeitig mit der Bildung des Zwischenprodukts I bzw. II einsetzenden Redoxreaktion läßt auf eine Umsetzung nach (3) zunächst zu einem *o*-Chinonderivat (T)



schließen. Wir beobachteten aber, daß bereits nach einer Halbwertszeit, gemessen an der Abnahme von TH_2 , der Verbrauch an VO_2^+ größer ist, als nach der Stöchiometrie von (3) erwartet werden kann. Es muß daher die relativ rasche Weiteroxydation des *o*-Chinons angenommen werden⁸. Mit den im folgenden beschriebenen kinetischen Versuchen bezweckten wir die Ermittlung des Reaktionsmechanismus von (3) und im speziellen der Rolle, die darin das intermediär gebildete Komplex-Ion (I) spielt.

Unsere nachfolgenden Aussagen über den detaillierten Verlauf von (3) stützen sich auf direkte spektrophotometrische Verfolgung des Zwischenproduktes I und auf Bestimmung der jeweils vorliegenden $[\text{VO}_2^+]$ mittels H_2O_2 . Ein bestimmtes Volumen der Reaktionslösung wurde in Abständen von wenigen Minuten zu einer 0,3prozentigen H_2O_2 -Lösung in 3-N H_2SO_4 gegeben. Unter diesen Bedingungen ist die Bildung des gelben Peroxokomplex-Ions $\text{VO}(\text{O}_2)^+$ (4)



praktisch momentan⁹, die Rückoxydation des nach Umsetzung mit TH_2 entstandenen VO^{2+} aber so langsam, daß durch Ermittlung der Extinktion bei 450 nm die aktuelle $[\text{VO}_2^+]$ mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden kann.

Die Reaktionsanfangsgeschwindigkeiten wurden zunächst graphisch aus den Konzentrations-Zeit-Kurven abgeschätzt. Z. B. findet man bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ an Tiron und VO_2^+ mit Hilfe der Peroxidmethode für 22° $d[\text{VO}_2^+]/dt = -10^{-4}$ Mol Liter⁻¹ min⁻¹. Gleichzeitig ändert sich die Konzentration des spektrophotometrisch direkt bestimmbaren Komplex-Ions mit $d[\text{VO}(\text{T})^+]/dt = -5 \cdot 10^{-6}$ Mol Liter⁻¹ min⁻¹. Die Diskrepanz erklärt sich dadurch, daß unter den genannten Bedingungen Tiron, gemäß Gleichgewicht (1), nur etwa zu 2,8% in komplex gebundener Form $\text{VO}(\text{T})^+$ vorliegt. Beide Methoden, Bestimmung von $d[\text{VO}_2^+]/dt$ und $d[\text{VO}(\text{T})^+]/dt$, ergaben aber übereinstimmend die kinetische Beziehung (5).

$$-d[\text{VO}_2^+]/dt = k' [\text{TH}_2] [\text{VO}_2^+] + k'' [\text{TH}_2] [\text{VO}_2^+]^2 \quad (5)$$

⁸ Es gelang nicht, aus den 10^{-3} - bis 10^{-2} M-Lösungen irgendwelche Oxydationsprodukte mit Sicherheit zu identifizieren. Bei der Oxydation von unsubstituiertem *o*-Chinon wird als Endprodukt *cis-cis*-Muconsäure erhalten. Vgl. A. A. PATCHETT und B. WITKOP, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 1477.

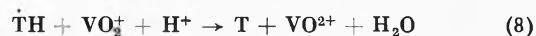
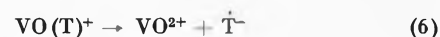
⁹ G. KAKABAOSSE und H. I. WILSON, *J. Chem. Soc.* 1960, 2475.

Innerhalb des untersuchten pH-Bereiches von 0,25 bis 0,9 konnten wir keine signifikante Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH feststellen.

Bei Versuchen, die Konzentration des nicht oxydierten Tiron durch andere, redoxstabile Partikeln liefernde Komplexbildungsreaktionen zu bestimmen, fanden wir überraschenderweise, daß die Oxydation (3) durch Zusatz von Eisen(III)-Salzen wesentlich beschleunigt wird. Das in saurer Lösung entstehende Eisen(III)-Chelat $\text{Fe}(\text{TH})^{2+}$ absorbiert bei 524 nm nur mit $\epsilon = 2,8 \cdot 10^3$, so daß Bildung von $\text{VO}(\text{T})^+$ und dessen nachfolgende Redoxreaktion auch in Gegenwart von Fe^{3+} noch beobachtet werden kann. In Versuchen mit den oben angegebenen Konzentrationen an Tiron und VO_2^+ bewirkt der Zusatz von einem Äquivalent Fe^{3+} eine um etwa einen Faktor 4 erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit $d[\text{VO}(\text{T})^+]/dt$. Entsprechende Katalyseversuche mit Mn^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} waren negativ.

Unter Zugrundelegung verschiedener mechanistischer Modelle und durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten versuchten wir mit Hilfe eines Computerprogrammes, das die in den konsekutiven Reaktionsschritten entstehenden Konzentrationsinkremente integriert, die experimentell erhaltenen Konzentrations-Zeit-Kurven optimal anzunähern. Die auf solche Weise ermittelten «besten» Geschwindigkeitskonstanten lieferten befriedigende Übereinstimmung mit der kinetischen Relation (5).

Für den Mechanismus von (3) folgt zunächst aus der pH-unabhängigen Kinetik (5), daß der aktivierte Komplex des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes den gleichen Protonierungsgrad wie das spektrophotometrisch beobachtete Zwischenprodukt $\text{VO}(\text{T})^+$ aufweisen muß. Es darf daher Identität des in geringer Gleichgewichtskonzentration gebildeten Komplex-Ions $\text{VO}(\text{T})^+$ (I) mit der in (3) reagierenden redoxaktiven Partikel vermutet werden¹⁰. In Übereinstimmung mit dem linearen Term von (5) muß $\text{VO}(\text{T})^+$ alsdann unter Elektronentransfer vom komplex gebundenen Tiron auf Vanadium(V) zerfallen (6)¹¹. Der weitere Verlauf der Redox-



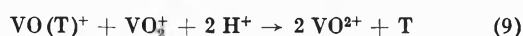
reaktion dürfte nach Protonierung des in (6) gebildeten Radikalanions¹² (7) mit einem zweiten 1-Elektronen-Schritt (8) zu formulieren sein. Aufgrund der direkten Beobachtung von $d[\text{VO}(\text{T})^+]/dt$ muß angenommen werden, daß (6) die Geschwindigkeit des Umsatzes $d[\text{VO}_2^+]/dt$ bestimmt. Dieses naheliegende mechanisti-

¹⁰ Nicht ganz auszuschließen ist allerdings die Möglichkeit, daß die Bildung von I bzw. II nur eine kompetitive Nebenreaktion darstellt, in der die Redoxpartner nicht aktiviert, sondern stabilisiert sind. Bei der feststehenden Zusammensetzung des wahren redoxaktiven Zwischenproduktes ist aber kaum eine andere Struktur als I oder II denkbar.

¹¹ Ein solcher Mechanismus ist in zahlreichen Arbeiten über die Oxydation organischer Verbindungen mit Vanadium(V) postuliert worden. Vgl. z. B. J. S. LITTLE und W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.* 1959, 1299; J. R. JONES und W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.* 1963, 352.

¹² Vgl. G. F. ATKINSON und W. A. E. MCBRYDE, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 477.

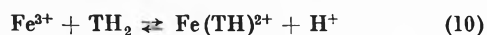
sche Modell zur Beschreibung der nach reversibler Bildung des Chelat-Zwischenproduktes $\text{VO}(\text{T})^+$ einsetzen- den Reaktion, die parallel der optisch erkennbaren Ab- nahme an $[\text{VO}(\text{T})^+]$ erfolgt, vermag aber den experimen- tell ermittelten Reaktionsverlauf nicht quantitativ zu erklären. Die mathematische Analyse ergibt, daß, wie auch immer Konzentrationen und Geschwindigkeits- konstanten für die Reaktionsschritte (6) und (8) ge- wählt werden, in keinem Fall die in der experimentell bestimmten kinetischen Relation (5) zum Ausdruck kommende quadratische Abhängigkeit¹³ von $[\text{VO}_2^+]$ er- zeugt werden kann. (5) ist nur mit einem zusätzlichen, bei Überschuß an VO_2^+ maßgeblich werdenden Reak- tionsweg erklärbar, bei dem anstelle des monomoleku- laren Redoxschrittes (6) der bimolekulare Vorgang (9)



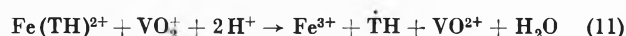
tritt. Optimale Übereinstimmung mit den experimen- tellen kinetischen Daten erhält man auf dieser Basis mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für den mono- molekularen Zerfall des redoxaktiven Zwischenproduk- tes $\text{VO}(\text{T})^+$ (6) bzw. für die bimolekulare Umsetzung von $\text{VO}(\text{T})^+$ mit einem zweiten VO^+ (9): $k_1 = 0,5 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 10^2 \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (22°).

¹³ Eine quadratische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der $[\text{VO}_2^+]$ wird auch bei der Oxydation von Ameisensäure, Oxalsäure und Malonsäure gefunden: T. J. KEMP und W. A. WA- TERS, *J. Chem. Soc.* 1964, 1301, 1610.

Die Tatsache, daß Reaktion (3) durch Fe^{3+} katalysiert werden kann, ist überraschend, da Fe^{3+} mit Tiron ein Chelat bildet, das im Vergleich zu $\text{VO}(\text{T})^+$ relativ redox- stabil ist. Sie findet jedoch in der Annahme eines dem Reaktionsweg (9) analogen Mechanismus eine plausible Deutung. Das nach (10) gebildete Chelat $\text{Fe}(\text{TH})^{2+}$ ver- mag offenbar mit VO_2^+ ähnlich zu reagieren wie $\text{VO}(\text{T})^+$.



Unter Berücksichtigung der bekannten Stabilitätskon- stanten von $\text{Fe}(\text{TH})^{2+}$ ¹⁴ finden wir befriedigende Über- einstimmung von berechneten Werten mit experimen- tellen kinetischen Daten der Eisen(III)-Katalyse. Unser Optimierungsverfahren lieferte für (11)



die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante $k_3 = 2 \cdot 10^2 \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, welche erwartungsgemäß in der glei- chen Größenordnung wie k_2 liegt. Die Gleichungen (9) und (11) belegen die bemerkenswerte Tatsache, daß Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure durch Chelatbildung für den Angriff einer oxydativen Partikel aktiviert wer- den kann.

D. BRAUN-STEINLE und S. FALLAB

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

¹⁴ G. SCHWARZENBACH und A. WILLI, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 528.

Etude par RMN des éthylènediaminetétraacétates de scandium, yttrium, lanthane et lutécium*

Summary

We report preliminary results from a ^1H NMR study of EDTA complexes of rare earths. Chemical shifts measurements permit evaluation of the stability constants of hydroxocomplexes. Line broadening technique allows determination of the rate of ligand exchange; the rate depends on the nature of the rare earth in the order $\text{Sc} < \text{Lu} < \text{Y} \ll \text{La}$.

La technique de résonance magnétique nucléaire s'est révélée efficace pour l'étude de la structure, de la stabilité et de la labilité des chélates en général¹ et des aminopolycarboxylates en particulier². De plus, elle permet l'étude des réactions d'échange de ligand^{3, 4}.

Dans le cadre d'une étude par RMN des aminopoly- carboxylates des terres rares, nous obtenons les résultats préliminaires suivants concernant les complexes de scandium, yttrium, lanthane et lutécium avec l'acide éthylènediaminetétraacétique (H_4L).

Partie expérimentale

Les mesures de RMN ont été effectuées sur un spectromètre Varian A-60A équipé du système de température variable V-6057. Les déplacements chimiques δ ont été mesurés à $40 \pm 1^\circ\text{C}$ par rapport au tertio-butanol comme référence interne, mais les valeurs de δ reportées sont relatives au TMS* (3-triméthylsilyl 1-propanesulfonate de sodium) ($\delta_{\text{t but OH}} = -1,23 \text{ ppm}$). Les largeurs de pics ont été mesurés à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ et sont la moyenne de cinq passages.

Les pH ont été mesurés à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ à l'aide d'un pH-mètre Metrohm E300. Les complexes $\text{KM}(\text{EDTA}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$) ont été préparés à partir d'oxydes M_2O_3 de pureté $> 99,9\%$, de $\text{H}_4(\text{EDTA})$ et de KOH, et recristallisés deux fois.

* Reçu le 19 juin 1969.

¹ K. NAKAMOTO et P. J. MCCARTY, *Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds*, Wiley, New York 1968.

² L. V. HAYNES et D. T. SAWYER, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 2146; Y. O. AOCHI et D. T. SAWYER, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 2085 et références citées.

³ R. J. KULA et D. L. RABENSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 552.

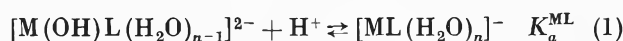
⁴ J. D. CARR, K. TORRANCE, C. J. CRUZ et C. N. REILLY, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1358.

Tableau 1. Déplacements chimiques des complexes KM (EDTA) 0,1-M

M	log K_{ML}^6	r_i (Å)	δ_{ac} (ppm)	δ_{et} (ppm)	$\delta_{et} - \delta_{ac}$ (ppm)	J_{AB} (cps)
Sc	23,1	0,68	-3,45 (q)	-2,87 (s)	0,58	16,8
Lu	19,83	0,85	-3,42 (q)	-2,85 (s)	0,57	16,7
Y	18,09	0,88	-3,41 (q)	-2,83 (s)	0,58 lit. ² : 0,59	16,8
La	15,50	1,06	-3,39 (s)	-2,71 (s)	0,68 lit. ⁷ : 0,68	-

Nous avons mesuré les déplacements chimiques δ_{ac} des protons des groupes acétates (centre du quartet AB) et δ_{et} des protons éthyléniques. Il existe une corrélation qualitative entre les constantes de stabilité K_{ML} des éthylènediaminotétraacétates étudiés et ces déplacements chimiques (tableau 1). De plus, selon REILLEY⁵, l'observation d'un singulet (s) pour les protons éthyléniques et d'un quartet AB (q) (constante de couplage J_{AB}) pour les protons des groupes acétates, indique des liaisons métal-oxygène labiles et des liaisons métal-azote peu labiles; ceci est le cas pour ScL^- , LuL^- , YL^- . Le complexe LaL^- présente des singulets pour les deux types de protons indiquant une plus grande labilité des liaisons métal-azote.

Les éthylènediaminotétraacétates des terres rares forment des hydroxocomplexes et des complexes acides selon les équations suivantes :



Nous avons mesuré les déplacements chimiques de KML 0,1-M (M = Sc, Y, La, Lu) en fonction du pH. La diminution de l'effet d'écran diamagnétique par protona-

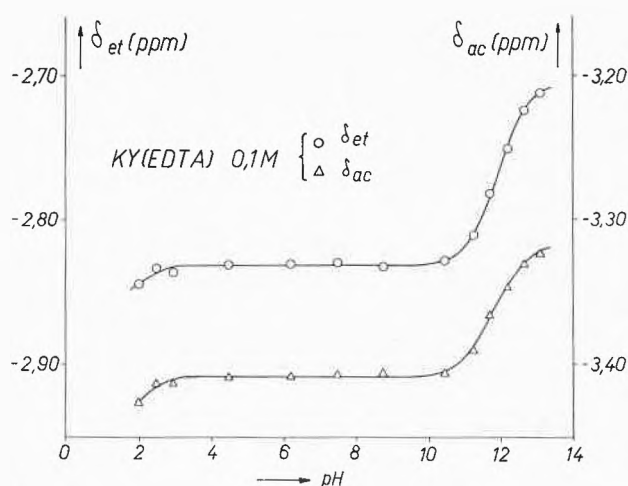


Fig. 1

⁵ R. J. DAY et C. N. REILLEY, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1073.

⁶ G. SCHWARZENBACH, R. GUT et G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 937.

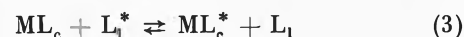
⁷ T. H. SIDDALL et W. E. STEWART, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 5 (1969) 421.

tion de l'hydroxocomplexe nous permet d'évaluer K_a^{ML} (figure 1). En raison de la précipitation de MHL en milieu acide, nous ne pouvons donner qu'une limite supérieure pour K_a^{MHL} (tableau 2).

Tableau 2. Hydroxocomplexes et complexes acides

	Sc	Lu	Y	La
log K_a^{ML}	10,6 ± 0,2 lit. ⁸ : 10,9	11,7 ± 0,2	11,9 ± 0,2	> 11,0
log K_a^{MHL}	< 1,5 lit. ⁸ : 2	< 2,0	< 2,0	< 4,0 lit. ⁹ : 3,28

En présence d'un excès de ligand, les spectres de RMN des éthylènediaminotétraacétates de Sc, Y, La, Lu présentent des pics séparés pour le ligand libre L_1 et pour le ligand coordonné L_c . En augmentant le pH, les pics s'élargissent plus ou moins selon la nature de M, ce qui nous permet d'étudier la réaction d'échange globale du type :



Dans l'approximation de l'échange lent, la durée de vie τ_{ML} du complexe est liée à la largeur à mi-hauteur W_{ML} du pic du ligand fixé, par la relation :

$$-\frac{d[ML]}{[ML] dt} = \frac{1}{\tau_{ML}} = \pi (W_{ML} - W_{ML}^0) \quad (4)$$

avec W_{ML}^0 = largeur en absence d'échange.

Nous communiquons les résultats obtenus pour $[ML] = [L_1] = 0,143\text{-M}$ ($\mu \sim 1$). Dans le domaine de pH étudié, nous pouvons négliger la participation des espèces MHL et $M(OH)L^{2-}$ au mécanisme d'échange. Les réactions suivantes ont été envisagées :



⁸ G. ANDEREGG et E. BOTTARI, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2341.

⁹ L. G. SILLÉN et A. E. MARTELL, *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, The Chemical Society Special Publication no 17, London 1964.

Par combinaison de (4), (5) et (6) nous obtenons l'expression suivante :

$$\frac{1}{\tau_{ML}} = - \frac{d[ML^-]}{[ML^-] dt} = k_1[L^{4-}] + k_2[HL^{3-}]. \quad (7)$$

En tenant compte de la concentration totale du ligand libre et en utilisant les constantes de protonation de l'éthylènediaminetétraacétate¹⁰ l'équation (7) prend la forme :

$$\frac{1}{\tau_{ML}} = f(k_1, k_2, pH). \quad (8)$$

Cette relation nous a permis par ajustement non linéaire de $1/\tau_{ML}$ en fonction du pH d'obtenir k_1 et k_2 pour l'yttrium et le lutécium (tableau 3). La figure 2 représente les courbes calculées pour la réaction globale (eq. 3) et les contributions de k_1 et k_2 à cette dernière (eq. 5 et 6).

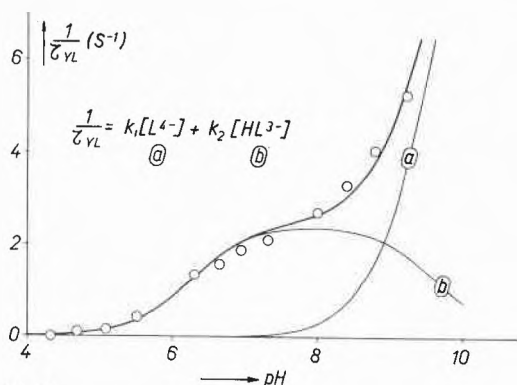


Fig. 2

¹⁰ G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2338 ($\mu = 1$, $t = 20^\circ\text{C}$; $\log K_1 = 9,95$; $\log K_2 = 6,26$; $\log K_3 = 2,7$; $\log K_4 = 2,2$).

Dans le cas du lanthane, la contribution de k_2 est très faible devant celle de k_1 et nous ne pouvons donner qu'une limite supérieure à k_2 ; nous obtenons une relation linéaire entre $1/\tau_{ML}$ et $[L^{4-}]$ aux erreurs d'expérience près.

Pour le scandium, nous n'obtenons pas d'élargissements mesurables même à pH 9; mais des mesures de l'échange intramoléculaire par l'intermédiaire du rapport vallée-pic de la portion centrale du quartet AB nous permettent de donner une limite supérieure pour k_1 et k_2 .

Tableau 3. Constantes de vitesse des réactions d'échange

M	Sc	Lu	Y	La
$k_1 (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	< 10	52 ± 4	187 ± 10	$(5,4 \pm 0,5) \cdot 10^4$
$k_2 (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	< 2	< 5	17 ± 2	< 25

La vitesse de la réaction d'échange dépend donc de la nature de la terre rare et croît dans l'ordre $\text{Sc} < \text{Lu} < \text{Y} \ll \text{La}$.

Nous remercions J. C. BÜNZLI de la mise au point des programmes de régression non linéaire et l'Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne (Directeur: Professeur H. DAHN) qui a mis à notre disposition son spectromètre de RMN. Ce travail bénéficie de l'aide du Fonds national suisse de la recherche scientifique auquel nous exprimons notre gratitude.

A. MERBACH et F. GNÄGI

Institut de chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne (Suisse)