

Austausch von Chrom(III) mit Chrom(II) und Szilard—Chalmers-Reaktion von Kaliumchromat

Von

H. Marchart und F. Grass

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien und dem Atominstitut der Österreichischen Hochschulen

(Eingegangen am 15. Mai 1965)

Durch Versuche mit ^{51}Cr wird gezeigt, daß Cr^{3+} mit Cr^{2+} austauscht, wenn man ein Chrom(III)-Salz in wässriger Cr^{2+} -Lösung auflöst, d. h. die Hydratation zum reaktionsträgen $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ verläuft relativ langsam. Die Bedeutung dieses Austausches für die Szilard—Chalmers-Reaktion von Chromat wird diskutiert.

Experiments with ^{51}Cr prove the exchange of Cr^{3+} with Cr^{2+} when a Cr(III)-salt is dissolved in an aqueous solution of Cr^{2+} . This indicates that the hydration to the inert $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ is relatively slow. The importance of this exchange for the Szilard—Chalmers reaction of chromate is discussed.

Bei allen bis Ende 1964 vorliegenden Arbeiten über die Szilard—Chalmers-Reaktion von K_2CrO_4 wurde der der Retention komplementäre Anteil der Chromaktivität ($1-R$) in dreiwertiger Form gefunden. Dieser Befund wurde von Green, Maddock und Harbottle¹ durch die Annahme einer Reihe von Rückstoßfragmenten, CrO_3 , CrO^{2+} , CrO^{4+} und Cr^{6+} , im Sinne der Hypothese von Libby gedeutet, die besagt, daß bei der Szilard—Chalmers-Reaktion von Oxy-anionen der Übergangselemente Rückstoßfragmente entstehen, die das Zentralatom in der ursprünglichen Oxydationszahl enthalten.

Nachdem auf Grund von Versuchen in organischen Lösungsmitteln Andersen und Maddock² Zweifel an der Gültigkeit der Libbyschen Hypothese geäußert hatten, berichteten Andersen und Olesen³ über Versuche

¹ H. V. Green, G. Harbottle und A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc. **49**, 1413 (1953).

² T. Andersen und A. G. Maddock, Radiochim. Acta **2**, 93 (1963).

³ T. Andersen und K. Olesen, Sympos. Effects Assoc. with Nuclear React. and Radioactive Transform., Vienna, 7—11 Dec. 1964, SM 57/10.

an K_2CrO_4 , bei denen 1-*R*. als zweiwertiges Chrom gefunden wurde. Dieses Ergebnis erhielten die erwähnten Autoren, indem sie das neutronenbestrahlte Chromat in einem Überschuß von Cr^{2+} -Träger auflösten. Das Verhältnis von Einwaage zu Trägermenge war dabei so groß, daß — nach Trennung von Cr^{2+} und Cr^{3+} — die dreiwertige Aktivität der Retention *R*, die zweiwertige 1-*R* entsprach. Daraus schließen die Autoren, daß Reduktion der Fragmente schon im Kristall stattfindet, da es unwahrscheinlich ist, daß Cr^{2+} durch Reaktion sechswertiger Fragmente mit Wasser entstehen kann. Es ist jedoch schwer vorstellbar, daß zweiwertiges Chrom in einer Chromatmatrix beständig sein soll, weswegen wir ermitteln wollten, ob die Ergebnisse von *Andersen* und *Olesen*³ auch durch Austausch-Reaktion dreiwertiger Fragmente mit dem Cr^{2+} -Träger zustande gekommen sein konnten. Es ist bekannt, daß Cr^{3+} mit Cr^{2+} nicht austauscht, sofern das erste in hydratisierter Form vorliegt, und zwar wegen der reaktionskinetischen Trägheit von $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Es ist aber nicht auszuschließen, daß während des Lösevorganges *vor* der Hydratation des Cr^{3+} Austausch eintritt.

Wasserfreies $CrCl_3$ und $Cr_2(SO_4)_3$ wurden während 60 Stdn. im Seibersdorfer Reaktor ASTRA bei einem thermischen Neutronenfluß von $5 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ aktiviert.

0,2 *m*- $Cr(ClO_4)_3$ -Lösung, die 0,2 *m*-perchlorsauer war, wurde durch Schütteln mit amalgamiertem Zn reduziert und je 1 mg der bestrahlten Substanz unter Stickstoff in 5 ml dieser Cr^{2+} -Lösung aufgelöst.

Hierauf wurden 10 ml 0,5 *m*-Oxalsäure zugesetzt und Cr^{2+} von Cr^{3+} über Dowex 50 nach der Vorschrift von *Andersen* und *Bonner*⁴ getrennt. Die ^{51}Cr -Aktivitäten der einzelnen Fraktionen der Säulenoperation wurden auf einem $NaJ(Tl)$ -Szintillationsdetektor gemessen. Die von der Säule nicht sorbierte Aktivität entspricht bei dieser Methode dem zweiwertigen Chrom, das in einen anionischen Oxalatkomplex übergeführt wird. Der nicht sorbierte Anteil der Chromaktivität betrug beim Sulfat 47% und beim Chlorid 83%.

Damit ist gezeigt, daß beim Lösen von nicht hydratisiertem Cr_3^+ in Cr^{2+} -Lösung die Austauschreaktion des Cr^{3+} mit Cr^{2+} in Konkurrenz mit der Hydratation tritt, bzw. sogar überwiegend abläuft. Die bekannte Tatsache, daß Cr^{2+} den Lösevorgang von $CrCl_3$ in H_2O katalysiert, beruht auf diesem Austausch. Wenn durch den Gammarrückstoß nach dem Neutroneneinfang von K_2CrO_4 dreiwertige Aktivitäten entstehen, so wäre ebenfalls Austausch zu erwarten, wenn man in einem Überschuß von Cr^{2+} -Träger löst. Die Ergebnisse von *Andersen* und *Olesen*³ wären also durch die Annahme dreiwertiger Fragmente im Kristall zwanglos deutbar.

⁴ A. Anderson und N. A. Bonner, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3826 (1954).