

Konduktometrische Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Pertechnetat-Ionen in wässriger Lösung

Von K. SCHWOCHAU und L. ASTHEIMER

Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich und Institut für Kernchemie der Universität Köln *

(Z. Naturforschg. 17 a, 820 [1962]; eingegangen am 19. Juli 1962)

Bei polarographischen Untersuchungen an Pertechnetaten ist zur Auswertung der ILKOVIČ-Gleichung die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten D des TcO_4^- -Ions erforderlich. COLTON et al.¹ und MAGEE et al.² verwendeten unter der Annahme, daß das TcO_4^- - und ReO_4^- -Ion ähnliche Radien haben, den Diffusionskoeffizienten des Perrhenat-Ions. LINGANE³ berechnete diesen aus Leitfähigkeitsmessungen von PUSCHIN und TUTUNDŽIĆ⁴ für 25 °C und unendliche Verdünnung zu $D^0(\text{ReO}_4^-) = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Dagegen ergibt sich aus neueren Leitfähigkeitsdaten von JONES⁵ für $D^0(\text{ReO}_4^-)$ bei 25 °C der Wert $1,456 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Für eigene Untersuchungen schien es uns daher notwendig, den Diffusionskoeffizienten des TcO_4^- -Ions experimentell zu ermitteln.

Wir bestimmten die Leitfähigkeiten verdünnter wässriger Lösungen von Kaliumpertechnetat. KTcO_4 wurde durch Umsetzung von NH_4TcO_4 mit der äquivalenten Menge $n/10$ Kalilauge gewonnen, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Lösungen wurden durch Einwaage des Salzes bzw. wegen der geringen verfügbaren Substanzmengen auch durch Verdünnung der Ausgangslösungen hergestellt. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten bei $(25,0 \pm 0,1)$ °C mit dem Wechselspannungs-Leitfähigkeitsmesser CDM 2 der Fa. Radiometer; als Meßzelle diente eine Pipetten-Elektrode, die sich besonders zur Messung kleiner Lösungsvolumina eignet. Ihre Widerstandskapazität wurde zu $k = (1,339 \pm 0,003) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Eigenleitfähigkeit des verwendeten Wassers betrug 0,8 bis $1,0 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$. Die gefundenen molaren Leitfähigkeiten der KTcO_4 -Lösungen sind in Tab. 1 wiedergegeben.

* Z. Zt. im Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) Mainz.

¹ R. COLTON, J. DALZIEL, W. P. GRIFFITH u. G. WILKINSON, J. Chem. Soc., Lond. **1960**, 71.

² R. J. MAGEE, I. A. P. SCOTT u. C. L. WILSON, Talanta, Lond. **2**, 376 [1959].

³ J. J. LINGANE, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1001 [1942].

Konzentration $c \cdot 10^3$ mol/l	Molare Leitfähigkeit Λ $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
9,716	122,7
5,829	124,0
2,915	125,0
1,943	126,8
1,166	126,3
0,7478	127,1
0,4986	127,6
0,0583	128,6

Tab. 1. Molare Leitfähigkeiten von wässrigen KTcO_4 -Lösungen bei 25 °C.

Durch graphische Extrapolation von $\Lambda = f(\sqrt{c})$ nach $c = 0$ ergibt sich für die molare Leitfähigkeit des KTcO_4 bei 25 °C und unendlicher Verdünnung $\Lambda^0(\text{KTcO}_4) = (129,0 \pm 0,5) \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Für das Kalium-Ion⁶ ist die Äquivalent-Leitfähigkeit $l^0(\text{K}^+) = 73,50 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$, so daß die Äquivalent-Leitfähigkeit des $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Ions bei 25 °C und unendlicher Verdünnung zu

$$l^0(\text{KTcO}_4^-) = (55,5 \pm 0,5) \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$$

folgt. Aus der Beziehung⁷

$$D^0(\text{Ion}) = (R T/F^2) l^0(\text{Ion})$$

mit der Gaskonstanten R , der absoluten Temperatur T und der FARADAYSchen Konstanten F errechnet sich der Diffusionskoeffizient des TcO_4^- -Ions für 25 °C und unendliche Verdünnung zu

$$D^0(\text{KTcO}_4^-) = (1,48 \pm 0,01) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

Der von uns für das Perrhenat-Ion berechnete Wert $D^0(\text{ReO}_4^-) = 1,456 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ unterscheidet sich demnach von $D^0(\text{KTcO}_4^-)$ nur wenig, was auf Grund eines Vergleiches der Gitterkonstanten analoger Perrhenate und Pertechnetate^{8, 9} zu erwarten ist.

Herrn Prof. W. HERR möchten wir für sein föderndes Interesse danken. Dem Bundesministerium für Atomkernenergie dankt Herr L. ASTHEIMER für finanzielle Unterstützung.

⁴ N. A. PUSCHIN u. P. S. TUTUNDŽIĆ, Z. anorg. Chem. **193**, 420 [1930].

⁵ J. H. JONES, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 240 [1946].

⁶ G. C. BENSON u. A. R. GORDON, J. Chem. Phys. **13**, 473 [1945].

⁷ I. M. KOLTHOFF u. J. J. LINGANE, Polarography, Vol. 1, New York—London 1952, S. 52.

⁸ B. J. McDONALD u. G. J. TYSON, Acta Cryst. **15**, 87 [1962].

⁹ K. SCHWOCHAU, Z. Naturforschg. **17 a**, 630 [1962].

