

Zum Sauerstoffaustausch zwischen ReO_4^- und H_2O

B. HESS, H. H. PIEPER, A. WIECHEN und K. SCHWOCHAU

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

(Z. Naturforsch. 21 a, 2115 [1966]; eingegangen am 30. November 1966)

Im Zusammenhang mit vergleichenden Untersuchungen über die Kinetik analoger Verbindungen des Technetiums und Rheniums¹ wurde die Geschwindigkeit des Sauerstoffaustausches zwischen ReO_4^- und H_2O in Abhängigkeit von der H^+ -Aktivität und der Temperatur gemessen. Da unsere Ergebnisse von den von MURMANN² 1960 am gleichen System gewonnenen Resultaten trotz ähnlicher Arbeitsweise beträchtlich abweichen, seien sie hier mitgeteilt.

Für die Austauschmessungen wurde NaReO_4 , das in 8-fach an ^{18}O angereichertem D_2O markiert worden war, im Quarz-Reaktionsrohr in schwach alkalischem Wasser gelöst, die thermostatisierte Lösung mit verdünnter HClO_4 angesäuert und die H^+ -Aktivität mit einer Glaselektrode ermittelt. In gewissen Zeitabständen wurden 0,5 ml der unter Lichtabschluß befindlichen Reaktionslösung abpipettiert, gekühlt, ReO_4^- mit AgNO_3 gefällt und AgReO_4 mehrfach mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Nach thermischer Zersetzung weniger mg AgReO_4 bei $\sim 1000^\circ\text{C}$ im Vakuum von $\sim 10^{-5}$ Torr erfolgte an den geringen Mengen freierwerdenden Sauerstoffs massenspektrometrisch die Bestimmung des Verhältnisses

$$^{34}\text{O}_2/^{32}\text{O}_2 = 2 \text{ }^{18}\text{O}/^{16}\text{O}.$$

Trotz sorgfältigen Waschens enthielten die AgReO_4 -Niederschläge noch etwas AgNO_3 , das jedoch durch Vorhitzen der Proben auf $\sim 500^\circ\text{C}$ zersetzt werden konnte. Die Meßpunkte der Auftragung $\log(1-F)$ gegen die Zeit t lagen auf Geraden, so daß die Reaktion nach der McKAYSchen Gleichung³ verläuft. Der Austauschgrad ist durch

$$F = \frac{^{18}\text{O}_0/^{16}\text{O}_0 - ^{18}\text{O}_t/^{16}\text{O}_t}{^{18}\text{O}_0/^{16}\text{O}_0 - ^{18}\text{O}_\infty/^{16}\text{O}_\infty}$$

gegeben, wenn die Indizes 0, t und ∞ die Reaktionsdauer bezeichnen. $^{18}\text{O}_0/^{16}\text{O}_0$ wurde durch Extrapolation von $^{18}\text{O}_t/^{16}\text{O}_t - ^{18}\text{O}_\infty/^{16}\text{O}_\infty$ gegen $t=0$ gewonnen.

Nach Abb. 1 nimmt die Austauschrate R mit wachsendem pH -Wert stark ab.

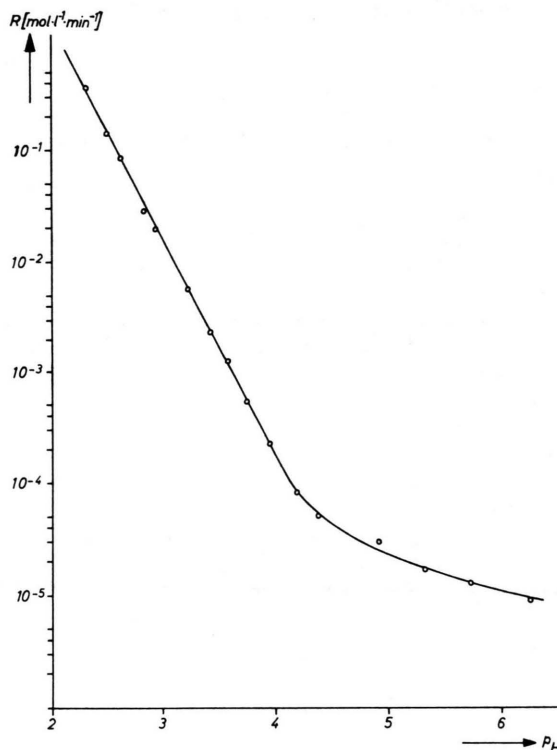


Abb. 1. Abhängigkeit der Austauschrate R vom pH -Wert der Reaktionslösung. NaReO_4 -Konzentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Temperatur 30°C .

Der Verlauf von $\log R$ ist bis $\text{pH} \sim 4$ linear, für $\text{pH} > 4$ geht die Gerade in eine nahezu horizontale Kurve über. Die Steigung der Geraden beträgt $\sim 1,95$, so daß hier R nicht linear, sondern quadratisch von der H^+ -Aktivität abhängig ist⁴. Für $\text{pH} < 4$ gilt

$$R = k[\text{ReO}_4^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+]^2$$

mit

$$k = 2,95 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{l}^3 \cdot \text{min}^{-1} \text{ bei } 30^\circ\text{C}.$$

Aus Messungen von R in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 10° und 75°C ergab sich die Aktivierungsenergie der Austauschreaktion für $\text{pH} < 4$ zu $8,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Herrn Professor W. HERR möchten wir für die Anregung und freundliche Förderung dieser Arbeit verbindlich danken.

¹ K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. 20 a, 1286 [1965].

² R. K. MURMANN, J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 226 [1961].

³ H. A. C. MCKAY, Nature, Lond. 142, 997 [1938].

⁴ Nach privater Mitteilung stimmt diese pH -Abhängigkeit mit neueren Messungen von R. K. MURMANN überein.

