

Zum Sauerstoffaustausch zwischen ReO_4^- und H_2O

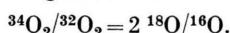
B. HESS, H. H. PIEPER, A. WIECHEN und K. SCHWOCHAU

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 thermostasierte 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 freiwerdenden Sauerstoffs massenspektrometrisch die Bestimmung des Verhältnisses



Trotz sorgfältigen Waschens enthielten die AgReO_4 -Niederschläge noch etwas AgNO_3 , das jedoch durch Vorheizen 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 $p\text{H}$ -Wert stark ab.

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].

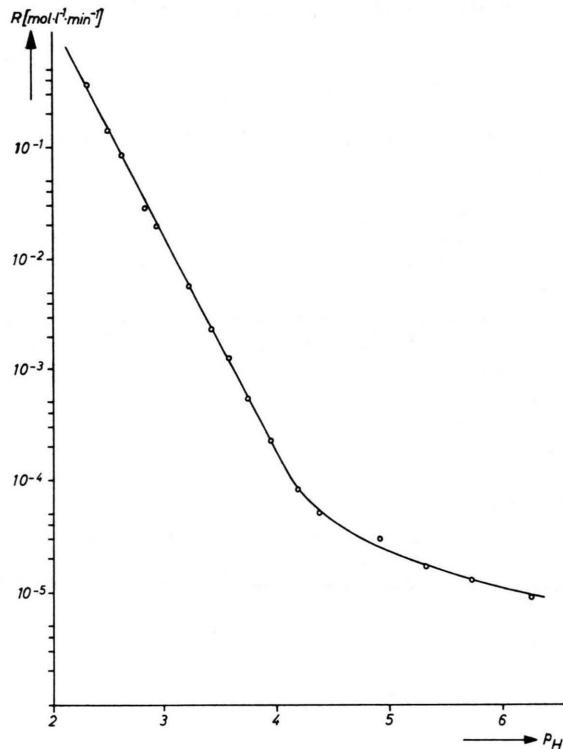


Abb. 1. Abhängigkeit der Austauschrate R vom $p\text{H}$ -Wert der Reaktionslösung. NaReO_4 -Konzentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Temperatur 30°C .

Der Verlauf von $\log R$ ist bis $p\text{H} \sim 4$ linear, für $p\text{H} > 4$ 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 $p\text{H} < 4$ 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 $p\text{H} < 4$ 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.

⁴ Nach privater Mitteilung stimmt diese $p\text{H}$ -Abhängigkeit mit neueren Messungen von R. K. MURMANN überein.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.