

ポスター発表

第2日 10月27日 (火)





第2日 10月27日 (火)

2 P-01 ~ 2 P-08

【序論】光誘起型スピנקロスオーバー錯体は鉄二価錯体では見いだされているが鉄三価錯体ではまだ見いだされていない。空气中でより安定である光誘起型スピנקロスオーバー鉄三価錯体を合成できればいろいろな素子としての応用があり得ると考えられる。このような目的をもってまず感光性配位子を用いて錯体を合成することにした。選んだ配位子はサリチルアルデヒド系のシッフ塩基である。この中から $[\text{Fe}(5\text{-NO}_2\text{-sapa})_2]\text{BPh}_4$ のみが感光性であった。この錯体の固体状態において低スピン状態の結晶(緑色)と、高スピン状態の結晶(赤色)の2種類が合成され分離された。しかしいずれもアセトン溶媒中では温度依存によるスピנקロスオーバーの性質を示す。

【実験】配位子X-sapaは2-アミノメチルピリジンとサリチルアルデヒドから得た。これにトリエチルアミンを加え、硝酸鉄(III)九水和物を加え、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを加えて錯体 $[\text{Fe}(\text{X-sapa})_2]\text{BPh}_4$ を得た。この配位子の構造をFig. 1に示す。

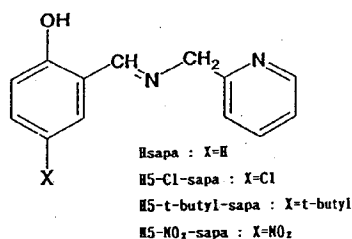


Fig. 1 Structure of Ligand

【結果と考察】Fig. 1に示した配位子を用いて合成した鉄三価錯体は、アセトン溶媒中ではスピנקロスオーバーの性質を示すが、固体ではスピנקロスオーバーの性質を示さない。さらに光照射による錯体の色の変化は $[\text{Fe}(5\text{-NO}_2\text{-sapa})_2]\text{BPh}_4$ で観測されたが他の錯体は示さなかった。

そこで $[\text{Fe}(5\text{-NO}_2\text{-sapa})_2]\text{BPh}_4$ について詳しく述べる。この錯体は合成段階で赤色の錯体Rと緑色の錯体Gが得られる。錯体Rの磁気モーメントは80Kから300Kの全温度範囲で約6.0B. M.を示し、Fig. 2のメスバウアースペクトルからも錯体Rは高スピン錯体である。一方錯体Gの磁気モーメントは80Kから300Kの全温度範囲で約2.0B. M.であり低スピン錯体である。Fig. 3に示したメスバウアースペクトルからも錯体Gは低スピン錯体である。錯体Gに光(UV)を照射すると錯体の色が緑色から黒色に変わり更には褐色に変わる。光照射により何が起きたのかということであるが、3つの場合が考えられる。まず錯体の分解が起こったということである。逆反

まえだよねぞう、はやみしんや、たかしまよしまさ

応が起こらなかったということはこのことを示しているように思える。しかし光照射し過ぎていれば当然のことであり重要なことは初期過程で何が起きているかということである。次に配位子に光転移反応が起こったということである。ピリジンのかわりにフェニル基がついた配位子単体では転移反応がみられることより、この配位子にも互変異性が起こっていることも考えられる。しかしこれにはかなり大きなエネルギーが必要なことと、結晶構造上の空間的なゆとりも必要であると考えられることから、互変異性があっても大きなものではなく小さな変異だと推定される。最後に LIESST が起きているということである。LIESST を証明するには低温での光照射が必要であり検討してみるつもりである。もし LIESST が起こっているならば、今回観測した室温という条件は高スピン状態と準安定な低スピン状態間のポテンシャルエネルギーの差に比べて非常に高い温度であることも考えられ、そうだとすれば室温では2つの状態間の遷移が何回も起こりそのため錯体の分解が起きていることも考えられる。

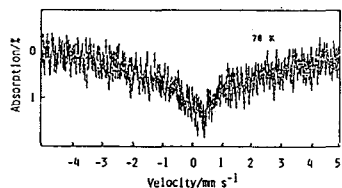


Fig. 2 Mössbauer Spectrum of Complex R

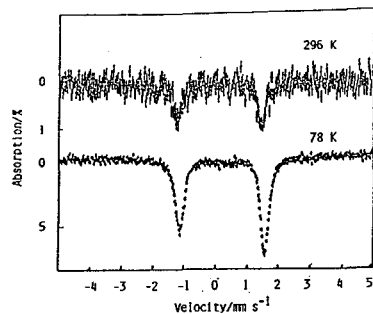


Fig. 3 Mössbauer Spectra of Complex G

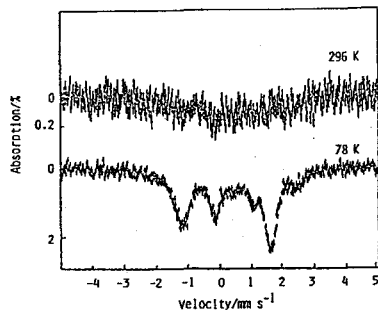


Fig. 4 Mössbauer Spectra of Complex irradiated light

APPROACH TO THE SYNTHESIS OF IRON(II) COMPLEXES WITH LIGHT-INDUCED EXCITED-SPIN-STATE

Yonezo MAEDA, Shinya HAYAMI, Yoshimasa TAKASHIMA, Kyushu University

$[\text{Fe}(\text{5-NO}_2\text{-sapa})_2]\text{BPh}_4$ was synthesized as green complex G (G, low-spin state) or red one (R, high-spin state). Complex G shows spin-crossover behavior in acetone and turns to brown in colour by ultraviolet ray in solid state. Magnetic properties of the brown complex are discussed.

(東北大理) ○鍛冶東海、吉原賢二

目的

陽子数が魔法数近傍である核種の励起状態からの高次の遷移のK conversion coefficient (α_K) は核構造の観点から検討すべき問題がある。この点から γ 線のM3、M4、E4など高次の遷移の α_K を研究対象として、 ^{112m}In のM3壊変の α_K の研究をおこなった。研究対象の ^{112m}In の155keV (4^+) \rightarrow ground (1^+) の α_K については1962年に吉沢らのグループが β 線スペクトロメータを用いて測定 5.80 ± 1.20 なる値を報告している。この値は理論値 (5.29, 5.12) とかなり異なっている。最近 (1991年) にKrishnaらによって、 4.82 ± 0.29 なる値が報告された。彼らの測定法は、 β 線スペクトロメータよりは効率がよいが、別々の検出器すなはち、X線をSi(Li)、 γ 線をHPGeで測定しており問題点が若干あるものとみられる。そこで我々はX線と γ 線をHPGeで同時に測定して α_K を求め従来のデータとの比較をおこなった。

実験

^{112m}In ($T_{1/2}$: 20.9m) は東北大学理学部核理研の200MeV電子直線加速器の制動放射線を用いて $^{113}\text{In}(\gamma, n)^{112m}\text{In}$ 反応で製造した。ターゲットは純度99.99%、厚さ0.1mm、大きさ5mm \times 5mmのIn金属を用いた。照射エネルギーは15MeV、照射時間は20mであった。これは、ターゲットとしてnaturalな金属Inを用いたので、妨害となるInの放射性同位体の生成を避ける為である。測定の対象は155keVの γ 線とInの K_α 線の24.2keVと K_β 線の27.4keVである。測定は化学分離をせずにそのままHPGeで測定をした。スペクトルと半減期の測定により妨害となる核種が生成していない事を確認した。Fig. 1に ^{112}In の部分励起状態を、Fig. 2に測定したX線と γ 線のスペクトルを示す。

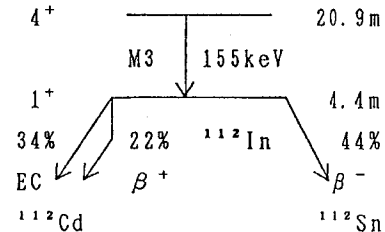


Fig. The partial excited level of ^{112}In .

結果

^{112m}In の155keVの遷移の α_K を α 、遷移の γ 線の強度 γ とする。またK殻の fluorescence yield を ω ¹⁾、X線の強度をXとすると

$$\alpha = \frac{X}{\gamma} \frac{1}{\omega}$$

^{112m}In の155keVの遷移の α_K を求める際、信頼性のある $^{137}\text{Cs} \rightarrow ^{137}\text{Ba}$ の662keVの遷移の α_K (0.0976 ± 0.0055 ²⁾) の値を標準とする方法を取り、次に示す式を用いて α_K を求めた。なお添字のSは標準として用いた ^{137}Cs の値である。

かじはるみ、よしはらけんじ

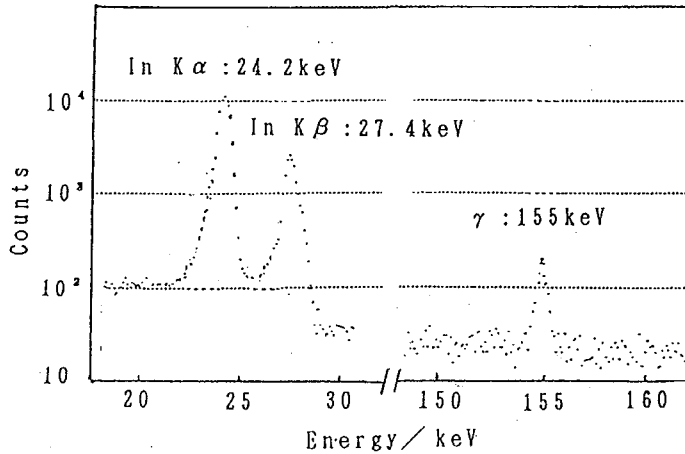


Fig. 2 The X and γ spectra of ^{112m}In .

$$\alpha = \alpha_s \left(\frac{\gamma_s}{\gamma} \right) \left(\frac{X}{X_s} \right) \left(\frac{\omega_s}{\omega} \right)$$

得られた結果を、他の報告も含めて理論値と一緒に下記に示した。我々のデータが他のデータより誤差が小さくかつ理論値に一番近い。

	α_K	
Theory		relative error
Rosel et al. (1978年) ³⁾	5.12	
Hager & Seltzer (1968年) ⁴⁾	5.29	
Exp.		
吉沢が $M-7'$ (1962年) ⁵⁾	5.80 ± 1.20	21%
K. R. Krishna et al. (1991年) ⁶⁾	4.82 ± 0.29	6%
Present work	4.95 ± 0.23	4.8%

- 1) W. Bambynek, B. Cresemann, R. W. Fink, H. U. Fround, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price, P. V. Rao Rev. Mod. Phys. 44, 716 (1972).
- 2) Y. Yoshizawa Nucl. Phys. 5, 122 (1958).
- 3) F. Rosel, H. M. Fries, H. C. Pauli At. Data Nucl. Data Tables 21, 91 (1978).
- 4) R. S. Hager, E. C. Seltzer Nucl. Data A4, 1 (1968).
- 5) R. Jian-Zhi, Y. Yoshizawa, Y. Koh Nucl. Phys. 36, 431 (1962).
- 6) K. R. Krishna, D. L. Sastry, K. V. Reddy, S. N. Chintalapudi J. Phys. G 17, 1727 (1991).

K-CONVERSION COEFFICIENT OF THE M3 TRANSITION IN ^{112m}In

Harumi KAJI, Kenji YOSHIHARA, Faculty of Science, Tohoku University

The K conversion coefficient of the 155keV M3 transition in the first excited level of ^{112}In was measured with a HPGe detector. The α_K is found to be 4.95 ± 0.23 in agreement with the theoretical value of 5.12.

(東邦大・理) ○竹田満洲雄, 高橋 正, 柳田保雄,
(広島大・理) 小島聡志, 中田尚志, 秋葉欣哉

はじめに ヘキサフルオロクミルアルコール、 $C_6H_5 \cdot C(CF_3)_2 \cdot OH$ (H_2L と略記)はhypervalentな結合を安定化する配位子として最近知られるようになった。われわれはこれを配位子とする三方両錐構造のアンチモン(V)錯体の研究をおこなってきた。全ての錯体は e^2qQ が負で、電場勾配テンソルのz軸はアピカル方向であった。ところが、陰性の配位原子3個をもつ SbL_2Cl と SbL_2Br において、正の e^2qQ を観測した。当初、ハロゲンが架橋した $SbC_2O_2X_2$ 型の八面体六配位構造(二量体)を仮定して、電場勾配テンソルのz軸はC—Sb—Cであるとしてこれを説明した。しかし、X線構造解析をおこなってみると、 SbL_2Cl は塩素原子がエクアトリアル位でターミナル配位した三方両錐型(単量体)であることが判明した。

そこで、電場勾配の加成則を適用して、 SbL_2Cl と SbL_2Br の電場勾配の符号を考えたところ、メスバウアースペクトルとX線解析の結果が矛盾しないことが明らかになった。以下、 $Tol = p-CH_3 \cdot C_6H_4$, $Ar = p-CF_3 \cdot C_6H_4$ を表す。

実験 20Kのメスバウアー測定は、既報の通りで、X線結晶構造解析は、室温でMac Science社MXC18 (Mo K_{α} 線を使用)を用いて行なった。

結果と考察 Fig.1に SbL_2Cl と SbL_2Br のメスバウアースペクトル($e^2qQ > 0$)を $TolSbL_2$ ($e^2qQ < 0$)と共に示す。Fig.2に構造解析された SbL_2Cl の分子構造と $TolSbL_2$ の推定構造を示す。

四極子結合定数 $e^2qQ = -V_{zz}$ とし、配位子の¹²¹Sbのpartial quadrupole splitting (pqs)パラメータを[Ligand]とすると、電場勾配テンソルの主軸成分は次のように表すことができる。

$$V_{xx} = \sum_L (3 \sin^2\theta \cos^2\varphi - 1) [Ligand], \quad V_{yy} = \sum_L (3 \sin^2\theta \sin^2\varphi - 1) [Ligand]$$

$$V_{zz} = \sum_L (3 \cos^2\theta - 1) [Ligand]$$

Ruddickらにより、 $[Ph]^{tba} = -7.2$, $[OH]^{tba} = -0.3$, $[Br]^{tba} = -0.2$, $[Cl]^{tba} = 0$, $[F]^{tba} = 0.3$, $[CH_3]^{tbc} = -8.0$, $[Ph]^{tbc} = -6.9$, $[Cl]^{tbc} = \pm 0.9 \text{ mm s}^{-1}$ が与えられている (tbaは三方両錐のアピカル位、tbcはエクアトリアル位に対応)。

我々の次の化合物の測定から、すなわち Tol_4SbBr , Ar_3Sb , Ph_3SbI_2 , Tol_3SbCl_2 および Ar_3SbCl_2 から、 $[Tol]^{tba} = -7.0$, $[Ar]^{tba} = -3.7$ (?), $[I]^{tba} = -0.9$, $[Tol]^{tbc} = -6.6$, $[Ar]^{tbc} = -6.5 \text{ mm s}^{-1}$ が求められる。

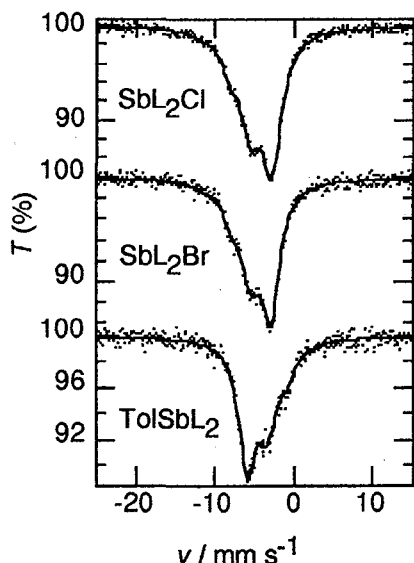


Fig. 1 ¹²¹Sb Mössbauer spectra at 20 K for SbL_2X ($X=Cl, Br, Tol$)

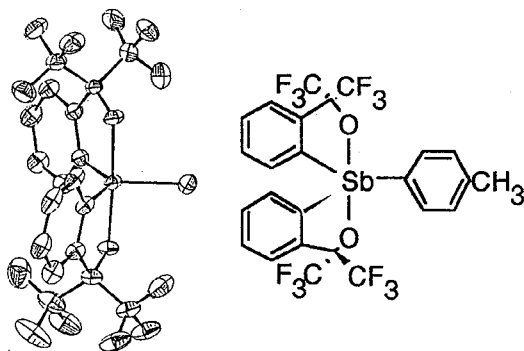


Fig. 2 Molecular structure of SbL_2Cl and speculated structure of $TolSbL_2$

ただけだますお, たかはしまさし, やなぎだやすお, こじまさとし, なかたひさし, あきばきんや

Table 1 Observed and calculated e^2qQ values for organoantimony(V) complexes

compound	$e^2qQ / \text{mm s}^{-1}$		compound	$e^2qQ / \text{mm s}^{-1}$	
	obsd.	calcd.		obsd.	calcd.
SbL ₂ Cl	+17.8	+16.8	Tol ₃ SbBr ₂	-18.6	-19.0
SbL ₂ Br	+17.3	—	Tol ₃ SbI ₂	-15.5	-16.2
TolSbL ₂	-18.3	-18.6	Ar ₃ SbCl ₂	-19.6	-19.6
Tol ₂ SbLF	-20.2	-19.8	Ar ₃ SbBr ₂	-17.7	-18.7
Tol ₂ SbLCl	-19.2	-19.2	Ar ₃ SbI ₂	-13.7	-15.9
Tol ₂ SbLBr	-18.4	-18.8	Ph ₄ SbCl	-6.2	-6.3
Tol ₂ SbLI	-16.6	-17.4	Ph ₄ SbBr	-7.5	-5.9
Tol ₃ SbL	-5.7	-5.2	Ph ₄ SbI	-5.2	-4.5
Ph ₃ SbCl ₂	-20.7	-20.7	Tol ₄ SbBr	-5.5	-5.4
Ph ₃ SbBr ₂	-19.6	-19.9	Tol ₄ SbI	-3.4	-4.0
Ph ₃ SbI ₂	-17.0	-17.1	Tol ₅ Sb	-4.3	-8.2
Tol ₃ SbF ₂	-21.5	-21.0	Ar ₅ Sb	-4.7	-4.7
Tol ₃ SbCl ₂	-19.8	-19.8			

さて、二座配位子、ヘキサフルオロクミルアルコール (Martin ligandともよばれる) の配位原子O (OMで表す) とC (CMで表す) については、R₃SbCl₂ (R = Ph, Tol, Ar)の平均値から[CM]^{bc} = -6.6 mm s⁻¹、[OM]は先の[OH]と等しい値の-0.3 mm s⁻¹をとると仮定する。またBancroftらの報告値、[Cl]^{bc} = +1.34 mm s⁻¹を参考に[Cl]^{bc} = +0.9 mm s⁻¹とする。

問題のSbL₂Clについては、z軸をエクアトリアル面にとって、Sb-Cl結合と垂直で、Sb-Cと30°の角度の方向にとると、V_{zz} = -16.8 mm s⁻¹、すなわちe²qQ = +16.8 mm s⁻¹と求められ、これは観測値+17.8 mm s⁻¹とよく合う。しかし、R₃SbX₂のようにz軸をアピカル方向にとるとe²qQ = -11.1 mm s⁻¹と計算され、観測値と符号も反対となる。また、エクアトリアル面内のSb-Clをz軸にとっても、e²qQ = -5.7 mm s⁻¹となり符号は反対で、値も小さい。

一方TolSbL₂に対して、アピカル方向のO—Sb—Oをz軸にとると、V_{zz} = +18.6 mm s⁻¹すなわちe²qQ = -18.6 mm s⁻¹と計算され、実測値 (-18.3 mm s⁻¹) とよく一致する。

これら以外の化合物について、e²qQの実測値と計算値を表1に示す。一般に二つの値の一致はよい。次の2点を付け加えておく。SbL₂Brについては[Br]^{bc} = 1.4とするとe²qQ = +17.3 mm s⁻¹、[Br]^{bc} = [Cl]^{bc} = +0.9 mm s⁻¹とするとe²qQ = +16.8 mm s⁻¹と計算される。観測値がSbL₂Clより小さいことは[Br]^{bc}が[Cl]^{bc}より小さいことを示唆している。二番目に、Ar₃Sbから求めた[Ar]^{ba} = -3.7 mm s⁻¹はPh₄SbClとTol₄SbBrからもとめた[Ph]^{ba} = -7.2, [Tol]^{ba} = -7.0 mm s⁻¹と大きく異なっている。

以上、三方両錐型錯体のe²qQは加成則でよく説明され、この加成則でz軸を適当にとることにより、SbL₂Xのe²qQをX線構造解析で決定された構造で説明することができた。

ADDITIVE MODEL FOR ¹²¹Sb MÖSSBAUER QUADRUPOLE COUPLING CONSTANT IN HYPERVALENT TRIGONAL-BIPYRAMIDAL ORGANOANTIMONY(V) COMPLEXES

Masuo TAKEDA, Masashi TAKAHASHI, Yasuo YANAGIDA, Faculty of Science, Toho University
Satoshi KOJIMA, Hisashi NAKATA, Kin-ya AKIBA, Faculty of Science, Hiroshima University
The e²qQ values observed for 25 antimony(V) complexes agreed well with those calculated using 15 pqs values for the tbp structure. Very rare positive e²qQ of SbL₂Cl and SbL₂Br were explained based upon the crystallographically determined tbp structure and the additive model for ¹²¹Sb Mössbauer quadrupole coupling constant.

(名大理, 阪大理¹, 京大工², 高工研³) ○篠原 厚, 室山俊浩,
谷口勇仁, 倉知淳史, 重兼史尚, 新帯淳一郎, 古川路明, 斎藤 直¹,
横山明彦¹, 竹迫和浩¹, 渡辺誠也¹, 今西信嗣², 三浦太一³, 吉村喜男³

【はじめに】 負中間子の物質への捕獲機構はまだ完全な理解には至っていない。特に水素含有物質に対しては、中間子水素原子からより重い原子への負中間子の転移現象が起こり、捕獲過程を複雑にしている。パイ中間子水素原子(π^-p)は、荷電交換反応($\pi^-p \rightarrow n + \pi^0$)による π^0 の壊変($\rightarrow 2\gamma$)を検出することにより高感度で測定できるため、転移過程を含めた捕獲過程の研究に有効である。本研究では、さらに重陽子と π^- との荷電交換反応がほとんど起こらないことに着目し、対象とする分子とその重水素置換体を組み合わせて、化学的状態の異なる水素への捕獲率を選択的に測定することを試みた。今回は一連のアルコールと-OHをD化したアルコール(-d₁)について、C-HのHとO-HのHを選択的に測定することに成功し、側鎖に対する π^- 捕獲率の依存性からいわゆる"external transfer"が観測されたのでその結果を報告する。

【実験】 実験はKEK-PSの π^- μチャンネルでこれまでと同様の方法¹⁾で行った。測定試料はBeもしくはAl製のホルダー(50×60×15mm³)に入れたR-OHとR-OD [R=CH₃, CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, (CH₂)₃CH₃]で、測定はHe気流中で各試料につき4~8時間行った。CとOへの捕獲確率はX線強度から、Hへの捕獲確率 W_H は2 γ イベントから求め、これらから原子当たりの捕獲率 R を導出した。C-HのHへの捕獲率 R_H^C は $W_H(OD)$ より、 R_H^O は $W_H(OH) - W_H(OD)$ から得られる。ここで、 $W_H(OD)$ については π^-p からDへの転移の寄与をStanislausら²⁾のデータに基づき補正した。

【結果と考察】 Table 1 に得られた各構成原子への捕獲率をまとめた。また、Fig.1 にその比 R_H^C/R_C 及び R_H^O/R_O を炭素の数に対してにプロットしその依存性を調べた。双方の値の違いはC-HのHに比べO-HのHの電子密度が低いことを良く反映している。また、 R_H^C/R_C と R_H^O/R_O のどちらもi-propanolを除くと同様な単調増加を示す。凝縮系で主に寄与していると考えられている隣の原子へのトンネル効果による π^- 転移機構(tunneling transfer)のみではこれらの比は変化しないため、得られた結果は他の転移機構の存在を示している。現象論的解析によると R_H^C/R_C (i-propanolを除く)の変化は2成分の transfer rate $\Lambda_c = 4.5 \pm 0.4$ と $\Lambda_o = 1.5 \pm 0.2$ で再現され、 R_H^O/R_O の変化も誤差の範囲で説明できる(Fig.1の曲線)。このことは遊離した π^-p は起源(C-HかO-H)にかかわらず同様の挙動を示唆し、Collisional transferの描像に一致する。

Λ_c と Λ_o の大きな差は、これまで水素混合ガスによる実験でかなり確立されている Λ 値のZ依存性($\propto Z^{1/3}$)では説明できず、化学構造の効果が現れていると考えている。i-propanolの異常な結果もH→D transferに分子構造の寄与が現れている可能性もあり、その補正法について再考する必要がある。これらの問題の解決のためにn-propanol, t-butanol,

しのはらあつし, むろやまとしはる, たにぐちゆうじん, くらちじゅんじ, しげかねふみひさ, しんたいじゅんいちろう, ふるかかわみちあき, さいとうただし, よこやまあきひこ, たけさこかずひろ, わたなべせいや, いまにしのおつぐ, みうらたいち, よしむらよしお

等に対する実験を予定している。このようなパイオニックX線と 2γ の同時測定と重水素化法は、転移過程における化学状態の影響を詳細に調べるのに有効であり、さらに、水素存在状態を選択的に探る新しい手段にも発展し得ると考えている。

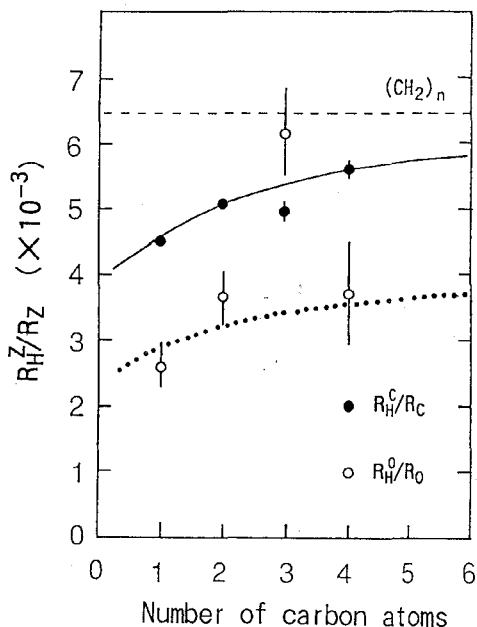
[References]

- 1) N. Imanishi, et al., Nucl. Instrum. Method Phys. Res., A261, 465 (1987).
- 2) S. Stanislaus, et al., Phys. Lett. A, 143, 239 (1990).

Table 1. Pion capture rates per atom R_Z and the ratio R_H^Z/R_Z

Sample	(upper Z=C) R_Z (%) (lower Z=O)	R_H^Z (%)	R_H^Z/R_Z ($\times 10^{-3}$)
CH ₃ OH	47.6±0.9	0.215±0.004	4.51±0.12
	51.1±0.7	0.133±0.017	2.60±0.35
C ₂ H ₅ OH	31.7±0.6	0.161±0.002	5.09±0.12
	35.6±0.6	0.130±0.015	3.65±0.43
i-C ₃ H ₇ OH	24.0±0.5	0.120±0.002	4.98±0.13
	26.8±0.6	0.165±0.018	6.16±0.70
n-C ₄ H ₉ OH	19.3±0.3	0.108±0.001	5.60±0.11
	21.8±0.4	0.080±0.016	3.70±0.79

Fig. 1. Capture ratio R_H^Z/R_Z as a function of the number of carbon atoms in alcohols. Solid curve is a spline fit through the calculations with the obtained Λ_C and Λ_O for R_H^C/R_C , and dotted curve is that for R_H^O/R_O .



TRANSFER PROCESS IN NEGATIVE PION CAPTURE BY ALCOHOLS

Atsushi SHINOHARA, Toshiharu MUROYAMA, Eugene TANIGUCHI, Junji KURACHI, Fumihisa SHIGEKANE, Junichirou SHINTAI, Michiaki FURUKAWA,

Faculty of Science, Nagoya University

Tadashi SAITO, Akihiko YOKOYAMA, Kazuhiro TAKESAKO, Seiya WATANABE,

Faculty of Science, Osaka University

Nobutsugu IMANISHI, Faculty of Engineering, Kyoto University

Taichi MIURA, Yoshio YOSHIMURA, The National Laboratory for High Energy Physics

The transfer of negative pions captured by hydrogen to heavier atoms has been investigated in alcohols by measuring both 2γ rays from π^0 decay and pionic X rays. Each capture rate for the pionic hydrogen of different chemical state in the molecule was determined from a comparison between the data for the ordinary compound and the deuterated one. The external transfer in the condensed phase was revealed by the dependence of the capture rate of hydrogen on the number of carbon atoms in the alkyl group. Influence of the chemical structure on the transfer process is discussed from a large difference between the relative transfer rates, $\Lambda_C=1.5\pm 0.2$ and $\Lambda_O=4.5\pm 0.4$, corresponding to carbon and to oxygen, respectively.

2P05

A STUDY OF $^{51}\text{Cr(VI)}$ REDUCTION IN NITRIC ACID SOLUTIONS

José Francisco Lugo Rivera,¹ Cielita Archundia,²
Carol H. Collins³ and Kenneth E. Collins³

¹Centro Regional de Estudios Nucleares, Universidad Autónoma de Zacatecas, ZAC, México

²Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, México, DF. México

³Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, Campinas, SP, Brasil

Chromium species in aqueous solution are usually present in the (III) or (VI) oxidation states. The literature considers that solutions of Cr(VI) are indefinitely stable with the distribution between the different hydrolytic species (chromic acid, bichromate, chromate and dichromate) depending exclusively on the Cr(VI) concentration and the pH of the solutions.

The present study was undertaken to examine this proposition at low Cr(VI) concentrations in nitric acid, using $^{51}\text{Cr(VI)}$ as a convenient tracer. Acid solutions of Cr(VI) in the 10^{-6} to 10^{-4} mol L⁻¹ concentration range were prepared by appropriate dilution of Cr(VI) stock solutions with nitric acid in the concentration range from 2 mol L⁻¹ to 10^{-5} mol L⁻¹. Aliquots of these solutions were analyzed after appropriate time periods by using a pair of small ion-exchange columns, one containing 1 mL of BioRad AG50Wx8 (200-400 mesh, Na⁺ form) cation exchange resin and one containing 1 mL of BioRad AGLx8 (200-400 mesh, Cl⁻ form) anion exchange resin. The relative quantities of Cr(VI) and Cr(III), this latter a reduction product in the acid solution, are estimated after comparing the radioactivities of the reference sample with the column eluents. Depending on the concentrations of Cr(VI) and HNO₃ the solutions are monitored for periods up to 90 days.

The results show that the quantity of Cr(VI) present in the acid solutions decreases with time, producing Cr(III), while a complete cation exchange analysis reveals the presence of diverse Cr(III) species. Thus, in the pH range from 1 to 5 the velocity of reduction of Cr(VI) depends on the initial concentrations of Cr(VI) and HNO₃, with less reduction occurring as the Cr(VI) concentration increases or the acid concentration decreases.

These results show that low concentrations of Cr(VI) are not stable in an acid solution, an observation which has implications with respect to the storage of Cr(VI) solutions in studies of environmental contamination.

Acknowledgements:

(CONACYT, México); (CNPq, Brasil); (FINEP, Brasil).

2P06

RADIATION-INDUCED ISOMERIZATION OF THIOUREA
INTO AMMONIUM THIOCYANATE

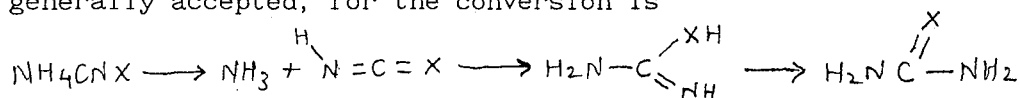
H. J. Arnika^{1,2}, A. H. Kapadi², D. G. Naik² and J. G. Chandwadkar¹

1. Department of Chemistry, University of Poona, Pune.

2. Agharkar Research Institute, Pune.

Abstract

The isomerization of urea and ammonium cyanate and their thiocompounds have continued to be of interest. The mechanism, generally accepted, for the conversion is



where X = O, S

Studies on the γ -radiolysis of thiourea, reported hitherto do not mention the formation of the isomerization product (NH_4CNS). Our observation of a small yield of the isomerization product in the γ -radiolysis of thiourea would appear to be of interest in Radiation Chemistry. γ -irradiation of a neutral solution of thiourea (2 ml, 6.25%) was carried out using a 2.5 kCi source of ^{60}Co . The dose rate determined by Fricke dosimetry was 0.4 Mrad/hour. The yield of NH_4CNS was measured by spectrophotometry in the presence of FeCl_3 at 450 nm. The observation of a 6-fold increase in the electrolytic conductance lends independent support to the formation of the ionic product. The G-value for the formation of NH_4CNS obtained from the conductance data is distinctly higher than that obtained from the spectrophotometric method. This suggests the formation of additional species, mainly SO_4^{--} in the γ -radiolysis of thiourea.

Tracer-diffusion of Mn^{2+} ions in gel medium containing
alkali metal chlorides.

S.F.Patil, N.S.Rajurkar and A.V.Borhade
Department of Chemistry, University of Poona,
Pune-411 007. INDIA.

Tracer-diffusion of Mn^{2+} ions, labelled with $^{54}Mn^{2+}$, has been studied in 1% agar gel medium containing alkali metal chlorides using zone-diffusion technique¹. The concentration of electrolytes is varied between 10^{-3} to 0.2 M and the diffusion coefficients are measured over the temperature range of 25-50°C. The activation energies for the tracer-diffusion of Mn^{2+} ions, computed by least square fitting of the data in Arrhenius equation, in various supporting electrolytes and at various concentrations are listed in Table 1.

Table 1. Activation energy for tracer-diffusion of Mn^{2+} ions in various supporting electrolytes.

Concentration/M	E/KJ mol ⁻¹			
	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
10^{-3}	20.1±0.9	21.7±0.7	27.0±0.6	28.6±0.9
10^{-2}	16.4±0.6	20.0±0.1	23.5±0.2	24.8±0.5
10^{-1}	12.9±0.8	19.0±0.7	20.5±0.8	21.6±0.6
0.2	11.1±0.9	14.7±0.9	15.7±0.7	16.5±0.7

As can be seen from the Table 1, for a given electrolyte, activation energy decreases with increasing electrolyte concentration. This observation is accounted on the basis of Wang's² model, proposed to interpret the diffusion coefficients at higher concentrations. According to him, as the electrolyte concentration increases, it becomes increasingly difficult for water molecules to orient themselves in order to keep the semicrystalline structure existing at infinite dilution. This in turn decreases the local dielectric constant of the medium which in turn increases the self-energy of the diffusing ion in the ground state, excited state remaining unaffected. Thus, total energy barrier for diffusion decreases with concentration, as observed.

Further examination of Table 1 shows that at a fix concentration, activation energy decreases with increasing charge density of cations from the supporting electrolyte. This observation is explained on the basis of extent of gel melting in presence of various ions. The loose gel-water structure through which diffusion occurs gets distorted in presence of various ions because of their greater attractive forces for water molecules than agar. Anion being common, this degree of distortion is expected to depend on the charge density of cations. Lithium ions with higher charge density attract more water molecules towards them than other ions which means that Li^+ ions melt gel-water structure to a greater extent as compared to other ions. The distortion thus caused in short range crystalline structure of water, as mentioned earlier, results in the decrease in total energy barrier for diffusion. This picture indicates that activation energy required for a given diffusing ion in different supporting electrolytes should be in the reverse order of charge density of cations, as observed.

1. Arnikar, H.J., Patil, S.F., Adhyapak, N.G. and Potdar, J.K., Z. Phys. Chem. (Neue Folge), 120, 51 (1980).
2. Wang, J.H., J. Am. Chem. Soc., 74, 1182 (1952).

