

ab, d. h. der Elastizitätsmodul nimmt zu. So errechnet sich z. B. aus Kurve I bei 40 °C (313° K) ein Elastizitätsmodul von 2,5 kg/cm<sup>2</sup>, bei 140 °C (413° K) von 3,2 kg/cm<sup>2</sup>.

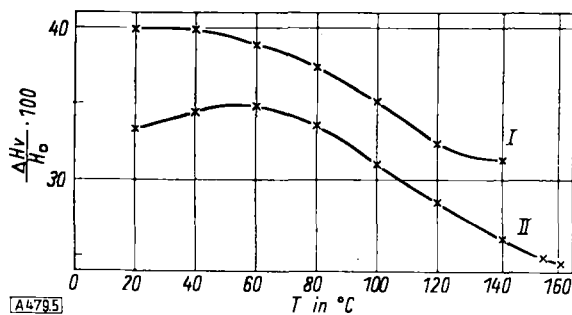
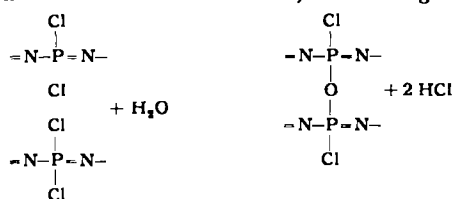


Bild 5

Reversible Verformung des (PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur; Probe I 4 h alt, Probe II 7 Tage an der Luft gealtert; Belastung 1 kg/cm<sup>2</sup>

Das ergibt eine gute Übereinstimmung der geforderten Proportionalität zwischen E-Modul und absoluter Temperatur. Ähnlich gute Werte ergeben sich aus Kurve II des Bildes 5 zwischen 60° und 160 °C.

Interessant ist die Änderung der Verformung von an der Luft gealterten Proben. Während von der Luft abgeschlossene Prüfkörper auch nach Monaten keine Veränderung zeigen, nimmt der E-Modul der der Luft ausgesetzten Proben stark zu. Das läßt sich damit erklären, daß die Luftfeuchtigkeit eine teilweise Hydrolyse bewirkt. Unter Abspaltung von 2 HCl zwischen zwei aneinander liegenden-P-Gruppen tritt eine Vernetzung benachbarter Ketten über Sauerstoff-Brücken ein, etwa in folgender Art:



Dabei tritt natürlich eine Abnahme des Netzbogengewichtes ein und damit eine Zunahme des E-Moduls, wie es die Theorie nach Kuhn verlangt.

Durch diesen einfachen und übersichtlichen chemischen Vorgang in einer hochpolymeren Molekel ist die Möglichkeit gegeben,

aus rein analytischen Daten die Vernetzung zu berechnen und somit den anorganischen Kautschuk als ein sehr einfaches anorganisches Modell für die Abhängigkeit des E-Moduls vom Netzbogengewicht zu benutzen, zum Unterschied von den immer unübersichtlichen Bindungsverhältnissen bei organischen hochelastischen Hochpolymeren. Damit ließe sich die eingangs erwähnte Unsicherheit in der Größe des Faktors  $a$  in der Beziehung

$$M_c = \frac{aRT \cdot e}{E}$$

überprüfen. Hinzu kommt noch, daß eine weitere, durch die Anwesenheit niedrigmolekularer Anteile bedingte Unsicherheit durch richtige Lenkung der Polymerisation des Phosphornitrichlorides vermieden werden kann<sup>30</sup>.

In einer großen Anzahl von Messungen wurde der E-Modul gleichmäßig hergestellter Prüfkörper aus (PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> bestimmt. Es ergab sich ein Durchschnittswert von 2 kg/cm<sup>2</sup> bei 25 °C. Setzt man diesen Wert in die Beziehung von Kuhn ein, dann errechnet sich ein Netzbogengewicht von über 80000, d. h. eine Kettenmolekel besteht aus mindestens 700 (PNCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gliedern; das wahre Molekulargewicht wird, wie eingangs diskutiert wurde, noch größer sein<sup>31</sup>.

### Schlußbemerkungen

Weitere anorganische Verbindungen, die bei mittleren Temperaturen hochelastisch sind und deren Zusammensetzung chemisch exakt definiert ist, sind nicht bekannt. Wohl entstehen bei der vorsichtigen Hydrolyse von SiCl<sub>4</sub> zähe, gummiartige Stoffe, die annähernd einer Formel (SiOCl<sub>2</sub>)<sub>x</sub> entsprechen<sup>34</sup>. Der von uns unternommene Versuch, von dem tetrameren Dichlorsiloxan — (SiOCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> — in Anlehnung an die Polymerisation des (PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> zu einem definierten Polydichlorsiloxan zu kommen, gelang nicht. Eine Darstellung auf diesem Wege wäre für die vergleichende Chemie anorganischer Hochpolymerer von besonderem Interesse gewesen.

Es ist zweifelhaft, ob reine anorganische Hochpolymere mit kautschukelastischen Eigenschaften technische Bedeutung in breiterem Maße gewinnen können. Dagegen spricht ihre starke Neigung zur hydrolytischen Zersetzung. Sie können aber wegen ihrer einfachen Zusammensetzung und übersichtlichen Bindungsverhältnisse vorteilhaft zur Klärung grundlegender Fragen des hochelastischen und des Glaszustandes herangezogen werden. Vor allem in dieser Richtung sind die beschriebenen Untersuchungen zu werten.

Eingeg. am 10. November 1952 [A 479]

<sup>33</sup>) F. Patat u. F. Kollinsky, Makromol. Chem. 6, 292 [1951].

<sup>34</sup>) Diskussionsbemerkung Vortragstagung GDCh, Bonn 1947.

## Zuschriften

### Trägerfreie Isolierung der durch Neutroneneinfangreaktion entstandenen Radioisotope der Seltenen Erden

Von Dr. W. HERR

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Oft wird für physikalische, chemische oder physiologische Untersuchungen mit Radioisotopen eine sehr hohe Konzentration des Indikators verlangt. Verfahren zur Gewinnung künstlich radioaktiver Atomarten, die aus dem (n, γ)-Kernprozeß entstehen, wurden für einige Elemente bereits beschrieben<sup>1</sup>. Die Isolierung gelingt durch ein Szilard-Chalmers-Verfahren<sup>2</sup>, d. h. das betreffende Atom wird aus seiner Bindung gerissen und kann als freies Atom oder Ion aus der bestrahlten Substanz analytisch abgetrennt werden. Voraussetzung ist, daß zwischen den Verbindungsformen kein nennenswerter Isotopen-Austausch stattfindet.

Verschiedene Elemente der Seltenen Erden, wie Dysprosium, Samarium, Europium usw. sind durch extrem große Wirkungsquerschnitte für langsame Neutronen ausgezeichnet; die gebil-

deten Radioisotope haben für Tracer- und kernphysikalische Untersuchungen großes Interesse. Genügend stabile anorganische oder organische Komplexverbindungen der Seltenen Erden, die der Anforderung einer Szilard-Chalmers-Abtrennung gerecht werden, waren aber nicht bekannt. Metallkomplex-Verbindungen vom Typ der Phthalocyanine haben sich, wie wir zeigen konnten<sup>3</sup>, für radiochemische Trennungen sehr geeignet erwiesen. Versuche, ähnliche Verbindungen auch von Seltenen Erden herzustellen, hatten ein positives Ergebnis. Die neuen Farbstoffkomplexe bilden sich durch Kondensation von überschüssigem Phthalodinitril in Gegenwart der Chloride der 3-wertigen Erden bei Temperaturen bis 320 °C. Die grünblauen Komplexe von Dy, Sm, Eu, Nd, Gd, Er u. a. m. sind in organ. Lösungsmitteln gut löslich, ebenso in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, werden aber bei Ausfällung durch Wasser, in dem sie gänzlich unlöslich sind, etwas zersetzt. Überschüssiges Phthalodinitril kann weitgehend bei 100 °C absublimiert werden. Durch Kristallisation und Umfällung, z. B. Lösen in Chinolin, Benzonitril usw. und Fällung mit Äther, in dem die Komplexe wenig löslich sind, gelingt die Reindarstellung. Das Zentralatom ist im Komplex außerordentlich fest gebunden. Isotopenaustausch findet, wie mit radioaktiven Atomen sicher-

<sup>1</sup>) O. Erbacher u. K. Philipp, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 893 [1936]; W. Herr, Z. Naturforschg. 3a, 645 [1948], 7b, 55 [1952]; s. a. Wahl u. Bonner: Radioactivity applied to Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New York [1951], Tabelle S. 467.

<sup>2</sup>) L. Szilard u. T. A. Chalmers, Nature [London] 134, 462 [1934].

<sup>3</sup>) W. Herr u. H. Götte, Z. Naturforschg. 5a, 629 [1950]; W. Herr, ebenda 7b, 201 [1952].

gestellt werden konnte, in der Lösung auch bei 100 °C in 24 h nicht statt. Auffallenderweise gelingt es nicht, die Seltenen Erd-Phthalocyanin-Komplexe zu sulfurieren. Es dürfte dies ein Hinweis für die spezifische Eigenart dieser Verbindungen sein.

Beispiel: Trennverfahren für Dysprosium. Es entstehen hier die Radio-Isotope  $^{165}\text{Dy}$  und  $^{165}\text{Dy}^*$  mit 2,42 h bzw. 1,45 min Halbwertszeit. Die bestrahlte, reine Komplexverbindung wird in Chinolin gelöst (0,1 g in 1 ml) und mit 20 ml 5proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , der man 0,5 g Na-citrat zugesetzt hat, ausgeschüttelt. Die vom Farbstoff abzentrifugierte klare Lösung wird mit konz. SodaaLösung abgestumpft und das ausgeschiedene Chinolin mit Äther extrahiert. Mit wenig Eisen (1 mg) als Träger wird die Aktivität aus der wässrigen Phase mit Tannin als Adsorptionsverbindung durch Kochen ausgefällt und schließlich, falls das Fe stört, dieses durch Extraktion aus salzsaurer Lösung als Rhodanid mit Isopropylalkohol entfernt. — Auch durch Adsorption an gereinigter Kohle läßt sich die Aktivität aus der Chinolin-Lösung des Komplexes entfernen, von der sie durch Kochen mit Säure oder auch durch Verglühen der Kohle getrennt wird. Das zweite Verfahren ist einfacher, doch unterliegt die Ausbeute entspr. dem Absorptionsvermögen der Kohle und dem Reinheitsgrad der Verbindung gewissen Schwankungen.

Die Retention des Radioisotops in der Verbindung beträgt etwa 20 %, wenn der Kristall bestrahlt wurde, in Chinolin-Lösung dagegen nur 15 %. Die nähere Prüfung dieser Befunde ist geeignet, weitere Einblicke in das Reaktionsgeschehen des „Hot“-Atoms zu geben<sup>4)</sup>.

Abschätzungen über die Größenordnung der zu erwartenden Strahlenszeretzung des Phthalocyanin-Komplexes durch stets vorhandene  $\gamma$ - und  $\beta$ -Strahlung und die resultierende, höchste spezifische Aktivität wurde bereits an einem ähnlichen Beispiel, am Cu-Phthalocyanin, angegeben<sup>5)</sup>. Die Strahlenszeretzung hat bei kurzlebigen Isotopen und bei Verwendung eines Hochspannungsgenerators als Neutronenquelle noch vernachlässigbar kleine Werte.

Die Abreicherung der inaktiven Atome von dem unveränderten, Seltenen Erd-Phthalocyanin gelang so weit, daß der Faktor  $> 10^4$  erreicht wurde. Obwohl die „trägerfreien“ Präparate keine

nachweisbaren Mengen des betreffenden Elementes enthalten sollten, so werden doch durch die chemisch analytische Trennung und auch durch die Einwirkung der ionisierenden Strahlung stets geringe Mengen des Metalls mitgenommen. Diese Spuren können durch die „Aktivierungsanalyse“<sup>6)</sup> an Hand bekannter Vergleichspräparate bestimmt werden. So ergab bei kurzfristiger Bestrahlung mit dem Neutronengenerator des Instituts eine Menge von 0,01 mg Dy eine Zählrohraktivität von etwa 1000 Teilchen pro Minute.

Das neue Verfahren ist geeignet, wegen des hohen Neutronenwirkungsquerschnittes des Dy und Sm u. a., äußerst geringe Neutronendichten durch Messung der erzeugten Radioaktivität zu bestimmen. Gegenüber der Kaliumpermanganat-Methode<sup>7)</sup> wäre dieses Verfahren etwa um den Faktor 50 empfindlicher.

Die Trennung der im Gemisch vorliegenden praktisch trägerfreien Radioisotope des Dy und Sm gelang an einer Harzaustauschersäule (Kationen-Austauscher Lewatit S 100) (Bild 1). Die Tatsache, daß die Trennsäule nur durch kleinste Substanzmengen belastet wird, läßt eine schnellere und leichtere Trennung mit Mikrosäulen als aussichtsreich erscheinen.

Herrn Prof. Dr. J. Matlauch danke ich für sein freundliches Interesse an der Untersuchung.

Eingeg. am 15. Mai 1953 [Z 65]

## Über eine neue Darstellung des Kalium-hexafluoromanganats(IV)

Von Prof. Dr. HANS BODE, H. JENSSEN und F. BANDTE  
Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Staatsinstituts der Universität Hamburg

Für die Darstellung von Hexafluoromanganat(IV),  $\text{Me}_2\text{MnF}_6$ , sind mehrere Verfahren angegeben, die sich in bemerkenswerter Weise unterscheiden. Weinland und Lauenstein<sup>8)</sup> benutzen die Disproportionierung von  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  in flußsaurer Lösung, doch fällt nach diesem Verfahren das Salz mit  $\text{KMnO}_4$  verunreinigt an und kann nur mit Verlusten durch Umkristallisation rein dargestellt werden. Ein anderer Weg geht vom Mangandioxyd aus, das in flußsaurer Lösung bei Gegenwart von Alkalifluoriden die Fluoromanganate gibt. Doch ist das Gelingen dieser Darstellung wesentlich von der Qualität des verwendeten  $\text{MnO}_2$  abhängig. Nach eigenen Beobachtungen ist es günstig, eine etwas stärkere als die übliche 40proz. Flußsäure (etwa 60 bis 80 %) zu wählen. Klemm und Huss<sup>9)</sup> haben durch direkte Fluorierung eines Gemisches von 2 Teilen KCl und 1 Teil  $\text{MnCl}_2$  diesen Komplex erhalten, Sharpe und Woolf<sup>10)</sup> durch Einwirkung von  $\text{BrF}_3$  auf  $\text{KMnO}_4$  und KCl. Diese beiden letzten Verfahren dürften wohl für präparative Zwecke nicht von Bedeutung sein; theoretisch verdient die Stabilisierung der Vierwertigkeit des Mangans unter den stark oxydierenden Bedingungen Beachtung.

Es zeigt sich nun, daß das vierwertige Mangan auch bei der Reduktion von  $\text{KMnO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei Gegenwart von Fluoriden abgefangen werden kann. Man löst in 100 cm<sup>3</sup> 40proz. Flußsäure 30 g  $\text{KHF}_2$ , sättigt mit etwa 1,5 g  $\text{KMnO}_4$  und fügt dann unter guter Kühlung tropfenweise 30 % Perhydrol (etwa 2 cm<sup>3</sup>) hinzu. Dabei soll gut gerührt und erst dann weiteres Perhydrol hinzugegeben werden, wenn die bei jedem Tropfen eintretende Sauerstoff-Entwicklung beendet ist. Die tiefviolette Lösung färbt sich zunächst braun, bald beginnt das goldgelbe Salz auszufallen. Nach Verschwinden der violetten Farbe wird die überstehende Lösung abdekantiert und der Niederschlag mehrere Male mit  $\text{KHF}_2$ -haltiger Flußsäure und zum Schluß mit reiner Flußsäure gewaschen. Die Schale mit dem feuchten Niederschlag wird auf dem Wasserbad getrocknet; Ausbeute 0,8 g  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  (= 32 % der Theorie). Zur Beschleunigung des Auflösens der Salze kann schwach erwärmt werden, doch muß vor Beginn und während der Reaktion in Eiswasser gut gekühlt werden; sonst verläuft die Reaktion unter Bildung von Verbindungen des dreiwertigen Mangans.

Eingeg. am 20. Mai 1953 [Z 66]

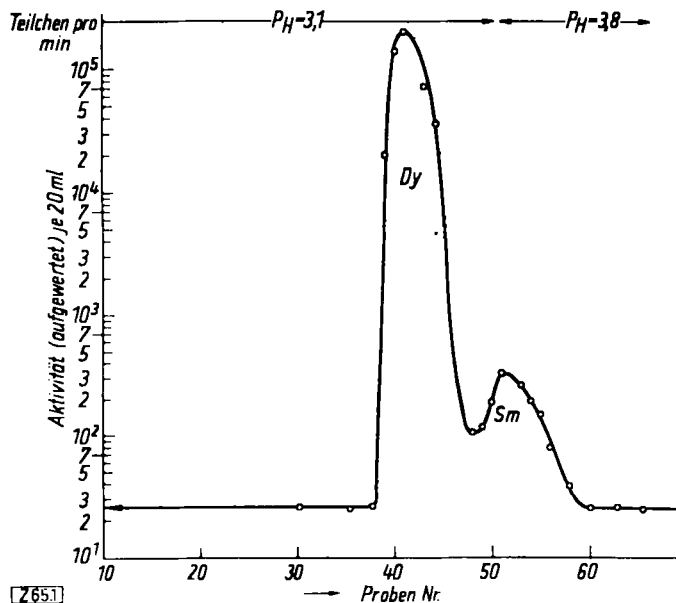


Bild 1

Trennung von  $^{165}\text{Dy}$  und  $^{153}\text{Sm}$  mittels Harzaustauschers. Elution mit 5proz. Citrat-Lösung. Kationen-Harzaustauscher „Lewatit“ S 100. Länge der Säule: 84 cm; Querschnitt: 0,6 cm<sup>2</sup>; Eluiergeschwindigkeit: 1,3 ml/cm<sup>2</sup>/min; Korngröße: 400–600 Maschen; Temp.: 20 °C

<sup>4)</sup> s. a. W. Herr, Z. Elektrochem. 56, 913 [1952]. W. F. Libby, J. Amer. chem. Soc. 62, 1930 [1940].

<sup>5)</sup> W. Herr, Z. Naturforsch. 7b, 206 [1952].

<sup>6)</sup> W. Herr, diese Ztschr. 64, 679 [1952].

<sup>7)</sup> E. Broda, J. Chim. physique 45, 193, 196 [1948].

<sup>8)</sup> R. F. Weinland u. O. Lauenstein, Z. anorg. allgem. Chem. 20, 40 [1894].

<sup>9)</sup> W. Klemm u. E. Huss, ebenda 262, 25 [1950].

<sup>10)</sup> A. G. Sharpe u. A. A. Woolf, J. chem. Soc. [London] 1951, 798.