

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}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. H_2SO_4 , der man 0,5 g Na-citrat zugesetzt hat, ausgeschüttelt. Die vom Farbstoff abzentrifugierte klare Lösung wird mit konz. Sodaauslösung 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 geben⁴⁾.

Abschätzungen über die Größenordnung der zu erwartenden Strahlenszerstörung des Phthalocyanin-Komplexes durch stets vorhandene γ - und β -Strahlung und die resultierende, höchste spezifische Aktivität wurde bereits an einem ähnlichen Beispiel, am Cu-Phthalocyanin, angegeben⁵⁾. Die Strahlenszerstörung 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“⁶⁾ 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-Methode⁷⁾ 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), Me_2MnF_6 , sind mehrere Verfahren angegeben, die sich in bemerkenswerter Weise unterscheiden. Weinland und Lauenstein⁸⁾ benutzen die Disproportionierung von K_2MnO_4 in flußsaurer Lösung, doch fällt nach diesem Verfahren das Salz mit 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 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 Huss⁹⁾ haben durch direkte Fluorierung eines Gemisches von 2 Teilen KCl und 1 Teil MnCl_2 diesen Komplex erhalten, Sharpe und Woolf¹⁰⁾ durch Einwirkung von BrF_3 auf 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 KMnO_4 mit H_2O_2 bei Gegenwart von Fluoriden abgefangen werden kann. Man löst in 100 cm³ 40proz. Flußsäure 30 g KHF_2 , sättigt mit etwa 1,5 g KMnO_4 und fügt dann unter guter Kühlung tropfenweise 30 % Perhydrol (etwa 2 cm³) 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 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 K_2MnF_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]

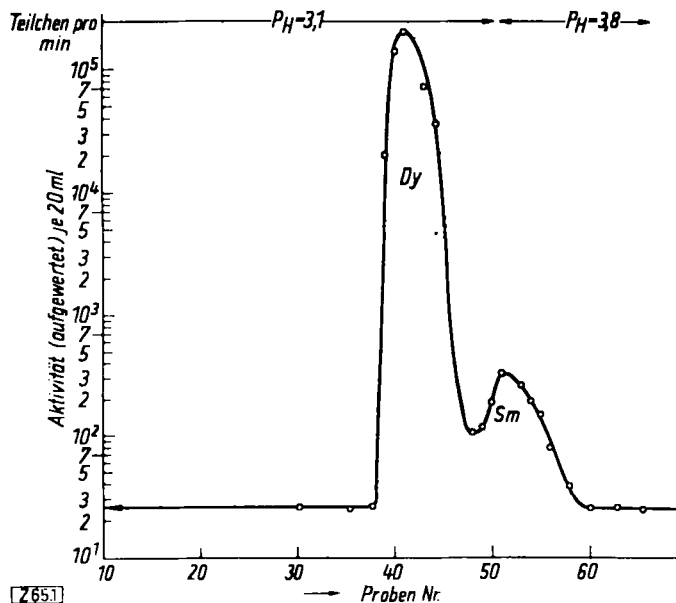


Bild 1

Trennung von ^{165}Dy und ^{153}Sm mittels Harzaustauschers. Elution mit 5proz. Citrat-Lösung. Kationen-Harzaustauscher „Lewatit“ S 100. Länge der Säule: 84 cm; Querschnitt: 0,6 cm²; Eluiergeschwindigkeit: 1,3 ml/cm²/min; Korngröße: 400–600 Maschen; Temp.: 20 °C

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

⁵⁾ W. Herr, Z. Naturforsch. 7b, 206 [1952].

⁶⁾ W. Herr, diese Ztschr. 64, 679 [1952].

⁷⁾ E. Broda, J. Chim. physique 45, 193, 196 [1948].

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

⁹⁾ W. Klemm u. E. Huss, ebenda 262, 25 [1950].

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