

Mangandioxyd als Radiokolloid.

Von

E. Broda und J. Erber.

Aus dem II. Physikalischen Institut und dem I. Chemischen Laboratorium
der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Ältere Beobachtungen an Radiokolloiden.

Radioaktive Stoffe („Radioelemente“) sind bekanntlich noch in außerordentlich kleiner Konzentration nachweisbar. Als Einheit der Radioaktivität gilt das Curie (C); ein Präparat hat die Stärke 1 C, wenn es im gleichen Zeitraum ebenso vielen Zerfallsprozessen unterliegt wie ein Gramm Radium ($3,7 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$). Vom Standpunkt der experimentellen Nachweisbarkeit ist schon ein Mikrocurie ($1 \mu\text{C} = 10^{-6} \text{ C}$) eine große Menge. Eine Quantität a (in Gramm) eines Radioelements X hat diese Stärke, wenn

$$a = 10^{-6} \tau_X \cdot A_X / \tau_{\text{Ra}} \cdot A_{\text{Ra}},$$

wo τ_X und τ_{Ra} die Halbwertszeiten von X und von Radium (1590 Jahre) und A_X und A_{Ra} die Atomgewichte bezeichnen. Z. B. besitzen im Falle des β -aktiven Bleisotops Thorium B (Halbwertszeit 10,6 Stunden)

$$a = 10^{-6} \cdot 10,6 \cdot 212/24 \cdot 365 \cdot 1590 \cdot 226 = 7,15 \cdot 10^{-13} \text{ g}$$

die Aktivität $1 \mu\text{C}$. Eine ThB-Lösung von $1 \mu\text{C}/\text{Liter}$ ist daher $3,4 \cdot 10^{-15}$ molar; das entsprechende Ionenprodukt von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ist unter Annahme völliger Dissoziation in neutraler Lösung ($3,4 \cdot 10^{-15}$) $(10^{-7})^2 = 3,4 \cdot 10^{-29}$. Daß nun bei derartig kleinen Konzentrationen dennoch Fällungsreaktionen möglich sind, muß zunächst überraschen. So werden für das Löslichkeitsprodukt von Bleihydroxyd Werte zwischen 10^{-15} und 10^{-10} angegeben¹. Schon *Soddy*² hat bemerkt, daß

¹ Siehe *Haissinsky*, Acta physicochim. URSS **3**, 517 (1935).

² *Soddy*, The Chemistry of the Radioelements. London. 1911.

sich die Radioelemente in ihren Fällungsreaktionen aus hochverdünnten Lösungen besser definiert verhalten, als man eigentlich erwarten dürfte. Es zeigt sich allgemein, daß Fällungsreaktionen mit nur in radioaktiv nachweisbaren Spuren vorliegenden Radioelementen häufig möglich sind, wenn im gleichen System bei Anwendung wägbarer Stoffmengen eine Fällung stattfindet.

Die Bildung von Niederschlägen in hochverdünnten Lösungen wurde zum erstenmal vor fast vier Jahrzehnten systematisch untersucht. *Godlewski*³ zeigte, daß in extremer Verdünnung erzeugte Niederschläge von $Pb^*(OH)_2$, $Bi^*(OH)_3$ und $Po^*(OH)_x$ (die Sterne zeigen Radioaktivität der Atome an) nach Art von hydrophoben Kolloiden im elektrischen Feld wandern. Die Substanzen werden stark von Filtrierpapier adsorbiert. Auch Abscheidung durch Zentrifugierung — also ohne Mitwirkung fester Grenzflächen — ist möglich⁴. *Paneth*⁵ fand, daß die gleichen Stoffe bei der Dialyse durch Pergament zurückgehalten werden. *Hevesy* und *Paneth*⁶ schlossen aus dem Wert der Diffusionskoeffizienten dieser Körper, daß der mittlere Teilchenradius $\sim 5 \text{ \AA}$ betragen dürfte. Die seither als „Radiokolloide“ bezeichneten Kolloide sind also höchst-dispers. Schließlich gelang es *Frl. Chamie*⁷, die Bildung von Aggregaten bei Fällungsreaktionen in den hochverdünnten Lösungen anschaulich nachzuweisen: Die Flüssigkeiten wurden mit der Oberfläche einer Photoplatte in Berührung gebracht, wobei sich unter Mikroskop zeigte, daß die etwa 15 bis 30 Mikron langen Spuren der (α -)Strahlen an gewissen Stellen sternförmig konzentriert erscheinen. Solche durch Radiokolloide (Poloniumhydroxyd) in verschiedenen Stadien der Aggregation erzeugte Sterne wurden neuerdings auch mit den verbesserten Platten der Firma Ilford⁸ von *Epstein*⁹ erhalten.

Der Mechanismus der Radiokolloidbildung.

Nach *Zsigmondy*¹⁰ und *Hahn*¹¹ sollen die Radiokolloide durch Adsorption von Ionen an Staubteilchen, Fasern usw. entstehen („Pseudokolloide“). Vor allem nach den Untersuchungen von *Haiissinsky*¹² scheint es aber, daß die Radiokolloide tatsächlich eente, feinst verteilte Nieder-

³ *Godlewski*, J. Rad. **10**, 250 (1913).

⁴ *Chamie* und *Guillot*, C. R. Acad. Sci. Paris **190**, 1187 (1930).

⁵ *Paneth*, Kolloid-Z. **6**, 1, 297 (1913).

⁶ *Hevesy* und *Paneth*, siehe Anm. 5.

⁷ *Chamie*, C. R. Acad. Sci. Paris **184**, 1243 (1927); J. Physique Radium **7**, 345 (1946).

⁸ *Powell*, *Occhialini*, *Livesey* und *Chilton*, J. sci. Instruments **23**, 102 (1946).

⁹ *Epstein*, Dissertation Wien, 1948.

¹⁰ *Zsigmondy*, siehe Anm. 5.

¹¹ Siehe *Hahn* und *Imre*, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 161 (1929).

¹² *Haiissinsky*, Les Radiocolloides. Paris. 1934.

schläge hochunlöslicher Stoffe sind. Nach *Haissinsky* kann bei solchen Stoffen — besonders Schwermetallhydroxyden und -sulfiden — die Einstellung eines echten Gleichgewichtes Lösung-Bodenkörper infolge der extrem kleinen Umlösungsgeschwindigkeit der bei Fällung zunächst entstehenden Aggregate so stark verzögert sein, daß in der Lösung Teilchen verschiedensten Dispersitätsgrades metastabil nebeneinander bestehen. Bei der Untersuchung der Löslichkeit mit den üblichen Methoden werden Werte erhalten, die die wahre Löslichkeit um viele Größenordnungen übertreffen. Auch stimmen bei derartigen Stoffen die Werte, die nach verschiedenen Methoden erhalten werden, untereinander gar nicht überein, da die verschiedenen Methoden gegenüber den Aggregaten verschiedener Größe verschieden „empfindlich“ sind. *Haissinsky* spricht daher den in der Literatur angegebenen Löslichkeitswerten der hochunlöslichen Stoffe reale Bedeutung ab. Die Radiokolloide bestehen demnach aus kleinsten Teilchen, die während der Abscheidung eines hochunlöslichen Stoffes „eingefroren“ sind. Sie stehen weder in einem äußeren Gleichgewicht mit der flüssigen Phase, noch in einem inneren Gleichgewicht. Doch können sie sich durch Altern, Wärmebehandlung usw. einem Gleichgewicht nähern. Der Begriff der Löslichkeit erhält natürlich erst für den Gleichgewichtszustand, in dem eine scharfe Phasentrennung grundsätzlich möglich ist, einen Sinn.

Nach dieser Auffassung hat die Kolloidbildung mit der Radioaktivität der Substanzen nichts zu tun, vielmehr gestattet die Radioaktivität nur den Nachweis des kolloiden Zustandes. Man muß demnach annehmen, daß z. B. inaktives Bleihydroxyd — oder auch etwa Eisenhydroxyd — in extremen Verdünnungen sich ebenso wie die Verbindungen der radioaktiven Isotope in kolloider Form ausscheiden, obwohl die in der Literatur zu findenden Löslichkeitsprodukte nicht erreicht werden. Nur ist der kolloide Zustand in solchen Fällen mangels einer empfindlichen Methode nicht nachweisbar. Die Untersuchung der Radiokolloide stellt also einfach die Anwendung der radioaktiven Indikatorenmethode auf die Untersuchung des Verteilungszustandes hochunlöslicher Stoffe dar.

Kolloidbildung von Atomen in statu nascendi.

Bisher ist anscheinend in der Literatur nicht hervorgehoben worden, daß Radiokolloide, die nicht durch Fällungsreaktionen von vorgebildeten Atomen erzeugt werden, sondern dadurch, daß man die Atome der aktiven Substanz erst in der Flüssigkeit durch eine Kernreaktion entstehen läßt, einen besonders hohen Dispersitätsgrad aufweisen sollten. Wenn die chemische Zusammensetzung des Mediums geeignet ist, wird sich an allen Stellen, wo solche Atome entstehen, sogleich ein isoliertes Molekül der hochunlöslichen Gattung abscheiden. Die mittlere Ent-

fernung der neugebildeten Moleküle voneinander wird wegen des Verdünnungsgrades der Lösungen, in denen Zustandsänderungen noch mit radioaktiven Methoden verfolgt werden können, viel größer sein als bei makroskopisch-chemischen Fällungsreaktionen. Sie wird aber auch die mittlere Entfernung bei Fällungsreaktionen mit hochverdünnten vorgebildeten Radioelementen übertreffen, da ja die hochunlöslichen Moleküle im letzteren Falle gleichzeitig im ganzen Lösungsvolumen gebildet werden; dies trifft um so mehr zu, wenn in solchen Lösungen neben den aktiven Ionen noch isotope inaktive Ionen vorliegen, was praktisch oft unvermeidlich ist. Daher wird beim Entstehen der kolloidbildenden Radioelemente in der Lösung durch eine Kernreaktion eine vergrößerte Wahrscheinlichkeit dafür bestehen, daß sich die gebildeten Moleküle einzeln oder in besonders kleinen Gruppen in normaler Weise durch Ionenadsorption elektrisch aufladen, bevor sie sich noch zu größeren Teilchen vereinigen können; das heißt die „in den Kolloidzustand hineingeborenen“ Atome werden Kolloide besonders hohen Dispersitätsgrades und daher auch besonders hoher Stabilität bilden.

Z. B. entsteht „kolloid geborenes“ Polonium (Isotop: Thorium A) beim α -Zerfall von in Wasser gelöstem Thoron. In neutralem Wasser liegt Po als ein hochunlösliches Hydroxyd vor. Thorium A ist kurzlebig ($\tau = 0,14$ Sek.) und gibt durch weiteren α -Zerfall das (β -aktive) Bleisotop Thorium B ($\tau = 10,6$ Std.), so daß sich das hochdisperse Kolloid des $\text{Po}^*(\text{OH})_x$ alsbald in ein vermutlich ebenso hochdisperses Kolloid des $\text{Pb}^*(\text{OH})_2$ umwandelt.

Die Erzeugung von radiokolloidem Mangandioxyd.

Es zeigt sich, daß beim Bestrahlen von KMnO_4 in Form des Kristalls oder der wäßrigen Lösung mit Neutronen radiokolloides Mn^*O_2 entsteht. Durch den Einfang eines Neutrons verwandelt sich das Mn-Isotop 55, aus dem das natürliche Mn ausschließlich besteht, in das Isotop mit dem Gewicht 56 ($\tau = 156$ Min.), das durch seine β -Aktivität nachgewiesen werden kann. Der Einfang des Neutrons ist mit starker Energieentbindung (etwa 10^8 kcal/Mol) verbunden. Der weitaus größte Teil dieser Energie wird in Form eines oder mehrerer γ -Strahlen abgegeben. Bei der γ -Strahlenmission erfährt jedoch der ^{56}Mn -Kern einen Rückstoß der Energie $\sim 10^3$ kcal/Mol¹³. Diese Energie reicht jedenfalls zum Sprengen chemischer Bindungen hin. Tatsächlich findet sich der Großteil des Radiomangans in der bestrahlten Lösung oder in der Lösung des bestrahlten Kristalls nicht in Form von Mn^*O_4^- -Ion, sondern in Form von dispersem Mn^*O_2 . Im Gegensatz zu den Radiokolloiden von $\text{Po}^*(\text{OH})_x$ und $\text{Pb}^*(\text{OH})_2$ ist radiokolloides Mn^*O_2 natürlich auch

¹³ Siehe z. B. *Starke*, Physik. Z. **42**, 184 (1941).

in saurer Lösung beständig und überhaupt nur durch Reduktionsmittel angreifbar.

Experimentell¹⁴ wurde so vorgegangen, daß in die bestrahlte 3,5%ige Lösung (65 ccm) oder die Lösung des bestrahlten Kristalls, in denen das Mn^*O_2 dispers vorlag, 1,25 g MnO_2 als Träger eingetragen wurden. Sodann wurde durch Blaubandpapier- oder (G 4)-Glassinterfilter filtriert. Bei Benützung von Papier wurde das Filter mit dem Niederschlag geglüht und seine Aktivität mit einem *Geiger-Müller*-Zählrohr und Verstärker gemessen; bei Benützung eines Glassinterfilters wurde der MnO_2 -Niederschlag mit heißer HCl aufgelöst, das Mn mit Lauge gefällt, mit H_2O_2 oxydiert, nunmehr durch Papier filtriert, geglüht und gemessen. Andererseits wurde die Aktivität im Filtrat bestimmt, indem das MnO_4^- in schwach schwefelsaurer Lösung mit H_2O_2 reduziert und das gebildete Mn^{++} -Ion mit Lauge gefällt und der dabei entstandene Niederschlag oxydiert, filtriert, geglüht und als MnO_2 gezählt wurde. Die Dicke der beiden Präparate (aus Niederschlag und Filtrat gewonnen) war stets (nahezu) gleich; soweit praktisch kleine Abweichungen vorlagen, durch die sich die Selbstabsorption der β -Strahlen und daher die gemessene Aktivität veränderte, wurde eine geeignete geringe Korrektur auf Grund einer Eichkurve vorgenommen¹⁴.

Es wurde gefunden, daß die Abscheidung des Mn^*O_2 aus reinen $KMnO_4$ -Lösungen durch Filtration unter diesen Bedingungen tatsächlich praktisch quantitativ verläuft. Dies trifft auch dann zu, wenn die bestrahlte Lösung ohne vorherigen Zusatz von Träger filtriert wird. Wird die Lösung mit oder ohne jedesmaligen Trägerzusatz mehrmals filtriert, so findet sich im zweiten, dritten usw. Niederschlag fast keine Aktivität (1 bis 2% der Gesamtaktivität). Im Filtrat befindet sich dann offenbar nur der geringe Teil des Mn^* , der bei der Bestrahlung in 7wertiger Form verblieben ist; dieser nicht reduzierte Bruchteil wird als „Retention“ bezeichnet und beträgt in stark verdünnter neutraler $KMnO_4$ -Lösung $\sim 4\%$ ¹⁴; in 3,5%iger Lösung, mit der die hier beschriebenen Versuche mit Bestrahlung in Lösung ausgeführt wurden, 10%, und schließlich beim Auflösen des bestrahlten Kristalls 20%. Die völlige Abscheidung schon durch einfache Filtration, erklärbar durch starke Adsorbierbarkeit, kann als Beweis dafür betrachtet werden, daß unter diesen Umständen kein höchstdisperses und daher besonders stabiles Kolloid vorliegt.

Dagegen haben manche Ionen, falls sie der Lösung vor der Bestrahlung zugesetzt werden, die Fähigkeit, das Kolloid zu stabilisieren. Wenn die Lösung Phosphatpuffer der Konzentration $> 10^{-3}$ m enthält, findet sich ein Teil des Mn^*O_2 im Filtrat (Abb. 1) und kann erst durch vielmaliges Filtrieren quantitativ abgeschieden werden. Die Aktivität des Filtrats läßt sich also nur mit Schwierigkeit auf den durch die Retention gegebenen Wert herabdrücken. Auch beim Auflösen des bestrahlten Kristalls in Pufferlösungen ergab sich eine erhöhte Aktivität des Filtrats,

¹⁴ Rieder, Dissertation Wien, 1949.

nur wurde der Effekt erst bei 10^{-2} molaren Pufferlösungen beobachtet. Die abgeschiedenen Mn^* -Mengen nehmen mit der „Nummer“ der aufeinander folgenden Niederschläge ab. Die Ergebnisse hängen nicht wesentlich vom pH-Wert (5,2, 6,0, 8,3) ab. Die Abscheidung wird erleichtert, wenn an Stelle von oberflächenarmem geglühtem MnO_2 frisch hergestelltes Dioxydhydrat (aus $KMnO_4 + H_2O_2$ oder $KMnO_4 + HCOOH$) als Träger verwendet wird. Sehr bemerkenswert ist, daß Zusatz von Phosphat nach der Bestrahlung wirkungslos ist. Offenbar kann höchstdisperses Mn^*O_2 durch die Phosphationen (in diesem pH-Bereich:

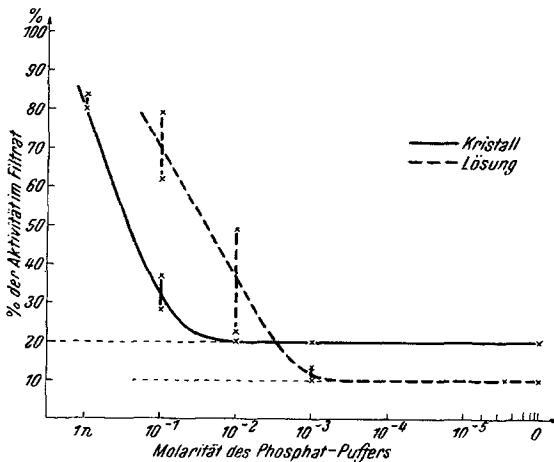


Abb. 1.

HPO_4^{--} und $H_2PO_4^-$) nur stabilisiert werden, wenn die Anionen in statu nascendi einwirken. Wahrscheinlich ist das Radiokolloid negativ geladen. Der höchstdisperse Zustand in m/10 Phosphatpuffer wird nicht gebrochen, wenn nach der Bestrahlung mit HNO_3 m/2 sauer gemacht wird. Vermutlich wird das Kolloid umgeladen.

Außer durch vielmaliges Filtrieren kann die Lösung auch durch Kochen, durch Ultrafiltration (Cellafilter), Dialyse (Pergament) und Behandeln mit Kohle mindestens teilweise von den Kolloidteilchen befreit werden. Am wirkungsvollsten sind aber die Elektrolyse und die Koagulation durch Elektrolyte.

Zur Elektrolyse, die 1 Stunde mit 220 Volt betrieben wurde, wurde die bestrahlte phosphatstabilisierte $KMnO_4$ -Lösung in den Mittelraum zwischen zwei konzentrische zylindrische Tonzellen gefüllt, während sich im Innen- und Außenraum Wasser befand¹⁵. Als Anode diente Platin, als Kathode ein beliebiges Metall. Im Anodenraum sammelten sich

¹⁵ Müller, Dissertation, in Arbeit.

Permangansäure und Phosphorsäure und erwiesen sich als völlig frei von Mn^*O_2 : Die spezifische Aktivität (Aktivität pro Gramm) des Gesamt-Mn im Anodenraum entsprach nur der Retention, also dem im 7wertigen Zustand vorliegenden Anteil des Mn^* . Es war demnach kein Mn^*O_2 in den Anodenraum geschleppt worden. Vermutlich verliert das Mn^*O_2 beim Eintreffen an der Grenze des stark sauren Anolyten in der Wand der Zelle seine negative Ladung und kann nicht weiterwandern. Ob es entladen und ausgefällt oder aber umgeladen wird, müssen weitere Versuche entscheiden.

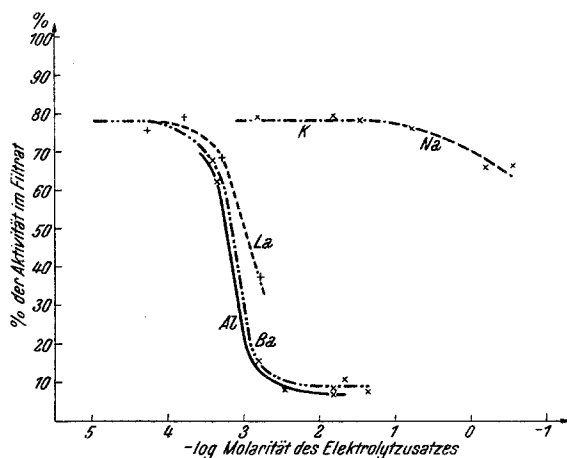


Abb. 2.

Jedenfalls aber wird das Kolloid durch Zusatz von mehrwertigen Kationen nach der Bestrahlung geflockt¹⁵ (Abb. 2). Man erkennt, daß die zur völligen Koagulation des in m/10 Phosphatpuffer erzeugten Radiokolloids hinreichenden Ba-, La- und Al-Konzentrationen weit unterhalb der Grenze liegen ($1,5 \cdot 10^{-1}$, 10^{-1} , 10^{-1}), die zur chemischen Fällung des gesamten Phosphats notwendig wären.

Hochdisperses Mn^*O_2 -Kolloid ergibt sich auch bei Bestrahlung von KMnO_4 -Lösung, die statt Phosphationen Wasserstoff- oder Hydroxylionen enthält. Der Effekt ist aber im ersteren Fall wenig ausgeprägt, indem nach Bestrahlung in 1 n-Säure nur etwa 5% des Mn^*O_2 nicht durch das Papierfilter zurückgehalten werden. Bei Verwendung von OH^- -Ion andererseits wird der Effekt durch einen zweiten Effekt ganz verschiedener Natur überlagert, der ebenfalls zu erhöhter Aktivität des Filtrats führt: In Anwesenheit von OH^- -Ionen erhöht sich nämlich die Retention durch eine chemische Reaktion der beim Neutroneneinfang auftretenden primären Bruchstücke¹⁶. Dagegen haben Zusätze von

¹⁶ Libby, J. Amer. chem. Soc. 62, 1930 (1940).

NaNO_3 (5 m), Na_2SO_4 (2 m) und NaClO_4 (0,2 m) während der Bestrahlung keine Dispersitätserhöhung des Mn^*O_2 zur Folge.

Trotz seiner feinen Verteilung tauscht das Mn^*O_2 normalerweise kein Mn^* mit gelöstem MnO_4^- aus. Ein ähnliches Ergebnis war von *Polissar*¹⁷ mit makroskopischen — nicht fein verteilten — Mengen MnO_2 erhalten worden. Wohl aber tauscht Mn^*O_2 mit gelöstem Mn^{++} aus^{18, 19}. Wir haben einen geringen Austausch zwischen Mn^*O_2 und MnO_4^- erst bei langem Kochen der bestrahlten Lösung beobachtet, wenn diese n-alkalisch oder n-sauer gemacht worden war.

Zusammenfassung.

Der gegenwärtige Stand des Problems der Radiokolloide wird dargelegt.

Bei Bestrahlung einer reinen KMnO_4 -Lösung mit Neutronen wird radiokolloides Mn^*O_2 in statu nascendi erhalten. Dieses Radiokolloid läßt sich unter Bedingungen, unter denen Adsorption wirksam ist, durch Filtration von der Lösung trennen. Das Radiokolloid des Mn^*O_2 ist im Gegensatz zu den Radiokolloiden von Po^* -, Bi^* - und Pb^* -Hydroxyd auch in saurer Lösung beständig.

Bei Zusatz gewisser Ionenarten während der Bestrahlung, insbesondere von Phosphation, werden Dispersitätsgrad und Stabilität des Radiokolloids soweit erhöht, daß es nicht mehr durch einfache Filtration abgeschieden werden kann. Durch Säurezusatz zu einem solchen Kolloid findet keine Koagulation, sondern Umladung statt. Die Dispersitätserhöhung bleibt aber aus, wenn das Phosphation erst nach der Bestrahlung zugefügt wird.

Die quantitative Trennung der Lösung vom höchstdispersen Mn^*O_2 ist durch Elektrolyse mit zwei Diaphragmen möglich.

Durch mehrwertige Kationen wird das höchstdisperse Radiokolloid koaguliert.

Ein Austausch von Mn^* zwischen radiokolloidem Mn^*O_2 und MnO_4^- findet bei Zimmertemperatur überhaupt nicht, bei langem Kochen höchstens in geringem Ausmaß statt.

Wir danken Herrn Prof. *K. Przißram* und Herrn Prof. *L. Ebert* für ihr Interesse, Frau Prof. *B. Karlik* für die freundliche Erlaubnis zur Benützung einer Neutronenquelle, und unseren Kollegen *W. Rieder*, *H. Müller* und *E. Giegerl* für Zusammenarbeit bei den Experimenten.

¹⁷ *Polissar*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1372 (1936).

¹⁸ *Broda*, J. Chim. physique **45**, 193 (1948).

¹⁹ *Pullman* und *Haissinsky*, J. Physique **8**, 36 (1947).