

Die Dissoziation von Permanganation durch lokale Energiezufuhr.

Von

W. Rieder, E. Broda und J. Erber.

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

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Dez. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jan. 1950.)

Einleitung.

Ganz allgemein sind die Energietönungen bei Kernreaktionen den Energietönungen bei chemischen Reaktionen um mehrere Größenordnungen überlegen. Die korpuskulare oder Quantenstrahlung, durch die die Energie zunächst abgeführt wird, bewirken in der Umgebung des Ortes der Kernreaktion chemische Veränderungen. Die Energiemengen, die individuelle Moleküle der Umgebung im Verlauf der Bremsung und Absorption der Strahlen empfangen, sind ähnlich wie bei röntgenphotochemischen Reaktionen zwar sehr groß, aber schlecht definiert. Die experimentell bestimmten Umsätze stellen daher nur grobe Mittelwerte der Reaktionsmöglichkeiten dar, die bei Energiezufuhr verschiedenen Ausmaßes auftreten. Ihre Untersuchung bildet den Gegenstand der Strahlungschemie¹.

Man kann jedoch grundsätzlich einzelnen Molekülen in besser definierter Weise einen hohen Energiebetrag zuführen, wenn man sich auf die Betrachtung der Moleküle beschränkt, in denen ein Atom einer Kernreaktion unterworfen wird. Umwandlungen der Nachbarmoleküle werden also außer acht gelassen. Allerdings sind die Umsätze bei Verwendung der üblichen Quellen von Geschossen, die Kernreaktionen bewirken, im Gegensatz zur Strahlungschemie bescheiden. Z. B. emittiert ein Curie eines Radioelements (also die Menge, die mit einem Gramm Radium im radioaktiven Gleichgewicht steht) $3,7 \times 10^{10}$ Teilchen pro

¹ Siehe *F. S. Dainton*, Ann. Repts. chem. Soc. 45, 1 (1948).

Sekunde. Es werden also in einer Stunde nur $\sim 1,3 \times 10^{14}$ Atome, das heißt $\sim 2 \times 10^{-10}$ Mole des kernreagierenden Stoffes umgesetzt. Dagegen entstehen z. B. bei der Bremsung jedes einzelnen α -Strahles aus Polonium etwa 150000 Ionenpaare. Wenn man annimmt, daß die Umsätze, die den Gegenstand der Strahlungschemie bilden, etwa von der Größenordnung der Ionenzahlen sind, so belaufen sie sich schon auf $\sim 3 \times 10^{-5}$ Mole/Curie \times Stunde.

Obwohl also die Umsätze der kernreagierenden Stoffe nur den $\sim 10^5$ ten Teil der Umsätze in der Umgebung ausmachen, lassen sie sich doch leicht verfolgen, wenn nur Kernreaktionen betrachtet werden, bei denen sich radioaktive Kerne bilden. Man erkennt dann die Art der chemischen Reaktion durch die experimentelle Feststellung, in welcher chemischen Form sich das durch die Kernreaktion gebildete Radioelement befindet. Die Atome in den Nachbarmolekülen, die strahlungschemisch zersetzt worden sind, sind natürlich nicht radioaktiv und stören daher die Untersuchung nicht.

Eine Kernreaktion, die zu interessanten chemischen Umsetzungen des betroffenen Moleküls führt, ist der Einfang von Neutronen durch Mangan im MnO_4^- -Ion mit nachfolgender Emission von γ -Strahlen. Das Mangan, das nur aus dem einzigen stabilen Isotop mit der Masse 55 besteht, geht dabei in das Isotop $^{56}_{25}\text{Mn}$ über, das mit der Halbwertszeit 156 Minuten β -aktiv ist. Die innere Anregungsenergie, die das Ion durch die Kernreaktion erhält und die für chemische Umsetzungen verfügbar ist, ist von der Größenordnung 1000 kcal^{2, 3, 4}.

Es zeigt sich zunächst qualitativ, daß mindestens der Großteil der Mn^{VII} -Atome, die ein Neutron absorbieren, dabei zu Mn^{IV} reduziert wird⁵. Dieses Ergebnis wird sowohl bei Bestrahlung von gelöstem Ion als auch beim Auflösen bestrahlter Kristalle erhalten. Der Hauptteil des Radiomangans (Mn^*) kann dann einfach durch Filtration des in der Lösung hochdispers verteilten Mn^*O_2 abgetrennt werden. Die auf diese Weise ermöglichte Trennung der Hauptmenge des Radiomangans von der Hauptmenge des inaktiven Mangans ist für manche praktischen Zwecke bedeutsam^{6, 7}. Der Effekt einer derartigen Trennung ist allgemein als *Szilard-Chalmers-Effekt* bekannt^{8, 9, 10}.

² W. F. Libby, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1930 (1940).

³ W. Rieder, Dissertation, Wien (1949).

⁴ W. Rieder, Acta Phys. Austr., im Druck.

⁵ E. Amaldi, O. d'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti und E. Segrè, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **149**, 522 (1935).

⁶ J. Rotblat (1943), unveröffentlicht.

⁷ E. Broda, J. Chim. physique **45**, 193 (1949).

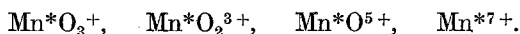
⁸ L. Szilard und T. A. Chalmers, Nature (London) **134**, 462 (1934).

⁹ Siehe K. Starke, Physik. Z. **42**, 184 (1941).

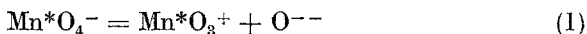
¹⁰ Siehe E. Broda, Österr. Chemiker-Ztg., **51**, 32 (1950).

Libby hat gezeigt², daß die Ausbeute der Bildung von Mn^*O_2 von der chemischen Zusammensetzung der Lösung, das heißt von der Anwesenheit gewisser Lösungsgenossen abhängt. Es bleibt nämlich ein je nach den Umständen wechselnder Bruchteil des Mn^* in VII-wertiger Form, das heißt in Form von gelöstem $Mn^*O_4^-$ zurück. Dieser Bruchteil wird als „Retention“ bezeichnet. Die Retention kann nicht durch einen nachträglichen Austausch von Mn^* zwischen MnO_2 und MnO_4^- erklärt werden, da dieser sehr langsam erfolgt¹¹. Man muß im Gegenteil annehmen, daß die durch den Neutroneneinfang ausgelöste Reaktionskette manchmal mit der Bildung von Mn^{*VII} und manchmal mit der Bildung von Mn^{*IV} endet. Nach *Libby* wird nun über die schließliche Wertigkeit des individuellen Mn^* -Atoms nicht in der Primärreaktion des durch die Kernreaktion hochangeregten Ions entschieden. Dabei kann zweckmäßig unter der Primärreaktion die Verteilung der Masse, Ladung und Energie über die Bruchstücke des $Mn^*O_4^-$ -Ions verstanden werden. Sie läuft ab, bevor die Bruchstücke mit benachbarten Atomen in Wechselwirkung treten können. Diese Primärreaktion ist definitionsgemäß davon unabhängig, ob z. B. gelöstes oder festes Permanganat bestrahlt wird.

Nach *Libby* soll die Primärreaktion stets in der Abdissoziation eines oder mehrerer Sauerstoffionen ohne Wertigkeitsänderung des Mn^* bestehen. Es handelt sich um eine durch Energiezufuhr ermöglichte Abart einer elektrolytischen Dissoziation. Es entsteht dabei eines der Ionen



Der Einfachheit halber soll sich die folgende Diskussion auf das erstangeführte Kation, also auf die Dissoziation gemäß



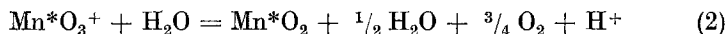
beziehen. Die Anregungsenergie des dissoziierenden Anions muß nun in der Weise auf die beiden Bruchstücke verteilt werden, daß der Impuls erhalten bleibt, das heißt im umgekehrten Verhältnis der Massen. So erhält das Ion $Mn^*O_3^+$ höchstens (das heißt wenn die gesamte Anregungsenergie auf translatorische Energie verwendet wird und keine Schwingungsenergie zurückbleibt) 13% der Anregungsenergie als kinetische Energie. Diese Energie geht schnell in Stößen mit Lösungsmittelmolekülen verloren. Schließlich muß sich das Kation, das ja instabil ist, durch irgendeine chemische Reaktion chemisch stabilisieren.

Die Stabilisierung erfolgt nach *Libby* vorwiegend „thermisch“ nach praktisch vollständigem Verlust der über die thermische Energie hinausgehenden kinetischen Energie. „Aktivierte“ Reaktionen, also Reaktionen von Bruchstücken, die mehr als thermische kinetische Energie tragen, treten offenbar zurück. Es zeigt sich nämlich, daß geeignete Zusätze

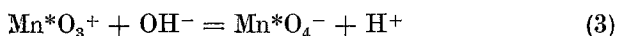
¹¹ *M. J. Polissar*, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1372 (1936).

zur Lösung noch in großer Verdünnung die Art der Stabilisierungsreaktionen beeinflussen; in solchen Lösungen ist aber die Wahrscheinlichkeit der Begegnung eines noch immer Überschußenergie besitzenden Bruchstücks mit einem Molekül des Zusatzes gering.

Als stabilisierende Reaktion („Sekundärreaktion“) faßt *Libby* einerseits die Oxydation von Wasser



ins Auge. Schon das beständigere MnO_4^- ist ja in wäßriger Lösung nur metastabil. Andererseits soll eine durch vorhergehende Hydratisierung des O^{--} -Ions modifizierte Umkehrung der Primärreaktion (1)



erfolgen. Diese Reaktion wird durch die elektrische Anziehung der Reaktionspartner gefördert. Die Tatsache, daß in neutraler verdünnter Lösung der Großteil der Aktivität bei der MnO_2 -Fraktion bleibt, zeigt dann, daß unter diesen Umständen (2) über (3) überwiegt. Unter anderen Umständen allerdings, nämlich in alkalischer Lösung, scheint nach *Libby* (3) vorzuherrschen. Gerade dieser Umstand ist es, der *Libby* zu der Annahme bewogen hat, daß die Reduktion erst sekundär erfolgt. Enthielte nämlich schon das Primärprodukt reduziertes Mn^* , dann wäre nicht verständlich, wie man die Aktivität bei geeigneter chemischer Zusammensetzung des Mediums (nämlich z. B. in Anwesenheit von OH^-) letzten Endes doch in der Mn^{VII} -Stufe vorfinden könnte. Das Primärbruchstück soll also Mn^*VII enthalten. Da es aber andererseits durch Reaktionsfähigkeit mit Wasser ausgezeichnet ist, muß es eine von Mn^*O_4^- abweichende Zusammensetzung haben. Die einzigen Bruchstücke, die diesen Forderungen gerecht werden, sind aber die oben aufgezählten Kationen. Es ist bemerkenswert, daß *Abel*¹² auf Grund ganz anderer Überlegungen unabhängig zur Annahme von Kationen als Zwischenstufen der chemischen Zersetzung von Permanganat kommt.

Im folgenden soll nun die „Sekundärreaktionshypothese“ weiter experimentell nachgeprüft und vom chemisch-thermodynamischen Standpunkt diskutiert werden.

Experimentelle Vorgangsweise.

KMnO_4 -Lösung (meistens 65 ccm 3,5%iger Lösung) wurde durch eine Radium-Beryllium-Neutronenquelle (200 Millicuries) einige Stdn. lang bestrahlt. Die Neutronen werden in der Lösung und auch durch Wasser in einem die Lösung umgebenden Behälter verlangsamt, so daß die Wirkung anderer als langsamer Neutronen vernachlässigt werden kann. Sodann wird die Lösung unter Zusatz von MnO_2 als Träger (im Normalfall 1,25 g) durch Blaubandfilter filtriert (übrigens ist G 4-Glasfilter ebenso wirkungsvoll).

¹² *E. Abel*, Mh. Chem. 80, 455 (1949).

Das MnO_2 bleibt im Filter. Um an den Glasflächen des Bestrahlungsgefäßes haftendes Mn^*O_2 nicht zu verlieren, werden sie mit HCl gewaschen. Diese Waschlösung wird alkalisch gemacht, dann wird H_2O_2 zugesetzt und das so gewonnene MnO_2 zum Niederschlag hinzugefügt. Der Niederschlag samt dem Filter wird verascht und geglüht (wobei er annähernd in Mn_2O_3 übergeht) und unter dem *Geiger-Müller-Zählrohr* mit Verstärker auf seine Aktivität geprüft. Andererseits wird das Mn^{VII} des Filtrats ebenfalls, und zwar durch Reduktion mit H_2O_2 in schwach saurer Lösung und anschließenden NaOH -Zusatz in MnO_2 übergeführt, ebenfalls geglüht und mit dem Zählrohr gemessen. Wenn $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ statt KMnO_4 verwendet wurde, mußte der Niederschlag des MnO_2 mit durch Ammonazetat abgestumpfter Essigsäure nachgewaschen werden, um eine Verunreinigung durch das in alkalischer Lösung ausfallende CaCO_3 zu verhindern.

Die Schichtdicke des geglühten MnO_2 war in der Regel etwa 0,4 g pro Quadratzentimeter, was ungefähr der Halbwertsdicke für Selbstabsorption der β -Strahlen des ^{56}Mn entspricht. Die als Träger des Mn^*O_2 verwendete Menge MnO_2 war stets so bemessen, daß die Gewichte der beiden Manganoxypreparate aus Niederschlag und Filtrat (nahezu) gleich waren. Infolgedessen unterschied sich auch die Selbstabsorption der β -Strahlen aus den beiden Präparaten nur unwesentlich. Nötigenfalls konnte mit Hilfe einer Eichkurve eine geringe Korrektur angebracht werden.

Besondere Versuche zeigten, daß die Wirksamkeit der Filtration von der Menge MnO_2 , die während der Bestrahlung in der Lösung suspendiert oder die nach der Bestrahlung als Träger zugesetzt wurde, unabhängig war^{3, 14}. In jedem Falle wurde das hochdisperse Mn^*O_2 mit Sicherheit vollständig durch das Filter zurückgehalten^{4, 13, 14}. Nur stark saure oder stark alkalische Lösungen oder mit Phosphat der Konzentration $> 10^{-3}$ m gepufferte Lösungen bildeten Ausnahmen^{13, 14}.

Die Retention ergibt sich einfach als $100 L/(N + L)\%$, wenn N und L die Aktivitäten der Präparate aus Niederschlag und Lösung bezeichnen. Selbstverständlich müssen N und L wegen des Abklingens der Aktivität auf den gleichen, aber willkürlich wählbaren Zeitpunkt bezogen werden.

Abhängigkeit der Retention von der Anregungsenergie.

Wenn man mit schnellen statt mit langsamen Neutronen arbeitet, kann man die Anregungsenergie um einen Faktor der Größenordnung ~ 100 gegenüber dem Normalwert vergrößern^{3, 4, 15}. Der Versuch läßt sich nur durchführen, indem man Kristalle bestrahlt. In Abwesenheit von Wasser als Lösungsmittel werden nämlich unvermeidlich einige Neutronen verlangsamt und verfälschen das Ergebnis bereits wesentlich, da der Einfangquerschnitt des Mn für langsame Neutronen viel größer als für schnelle Neutronen ist. Es wurde also festes KMnO_4 einerseits mit schnellen, andererseits mit langsamen Neutronen bestrahlt. Die Substanz wurde nach der Bestrahlung neutral in Wasser aufgelöst und die Retention in der beschriebenen Weise bestimmt. Bei den wegen

¹³ *E. Broda* und *J. Erber*, *Mh. Chem.* **81**, 53 (1950).

¹⁴ *J. Erber*, Dissertation, Wien (1949).

¹⁵ *E. Broda*, *J. Chim. physique* **45**, 196 (1949).

der geringen Intensität sehr schwierigen Versuchen ergab sich kein sicherer Unterschied der Retention.

Im Sinne der Vorstellungen *Libbys* läßt sich dieses Ergebnis in folgender Weise deuten: Die erhöhte Anregungsenergie wird weitergehende Dissoziation des Mn^*O_4^- -Ions ermöglichen, als dies mit langsamen Neutronen zutrifft. Die mehrfach geladenen Kationen reagieren aber schnell, sobald sie im Wasser Gelegenheit dazu haben, unter Bildung des stabileren einwertigen Kations, etwa nach

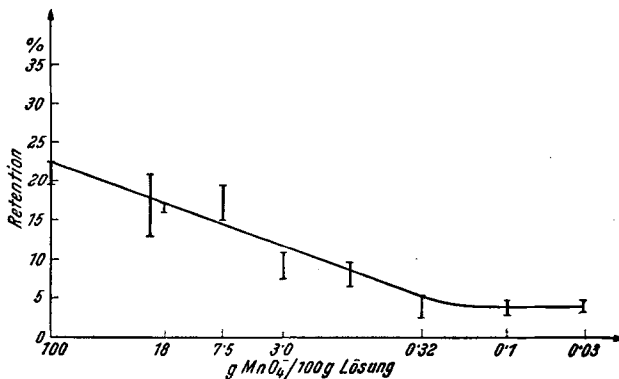
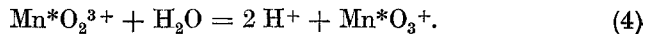
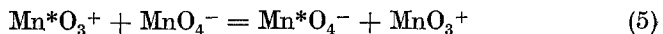


Abb. 1. Retention als Funktion der MnO_4^- -Konzentration.

Das Produkt dieser Reaktion stabilisiert sich dann in der üblichen Weise. Offenbar verläuft die chemische Stabilisierung immer auf dem Weg über MnO_3^+ . Das Fehlen eines Effektes bestätigt außerdem, daß die endliche Retention bei Verwendung langsamer Neutronen nicht dadurch erklärt werden kann, daß zwar in der Primärreaktion Reduktion erfolgen kann, die Energie der Primärreaktion aber nicht in allen Fällen dazu ausreicht.

Abhängigkeit der Retention von der Konzentration.

Von *Libby* wurde nur in saurer Lösung eine Abhängigkeit der Retention von der Konzentration des MnO_4^- beobachtet. Wir haben auch in neutraler KMnO_4 -Lösung im Bereich 0,025 bis 1,5 m eine Zunahme der Retention mit der Konzentration gefunden (Abb. 1). Die Zunahme ist jedenfalls auf die Reaktion



zurückzuführen. Das in außerordentlich geringem Ausmaß entstehende inaktive Kation reagiert alsbald analog (2) oder (3) weiter und verschwindet.

Abhängigkeit der Retention vom pH-Wert.

Libby hat gezeigt, daß die Retention im alkalischen Bereich einen starken, im sauren Bereich einen schwachen Anstieg aufweist. Der letztere Anstieg ist anscheinend durch Vergrößerung des Dispersitätsgrades des Mn^*O_2 vorgetäuscht¹³. Dagegen hat sich der Anstieg im alkalischen Bereich im wesentlichen bestätigen lassen, doch beginnt er erst bei höheren pH-Werten (Abb. 2) als von *Libby* angenommen. Natürlich bleibt eine pH-Änderung nach der Bestrahlung, z. B. durch Neutralisieren einer bestrahlten alkalischen Lösung, wirkungslos; die chemische

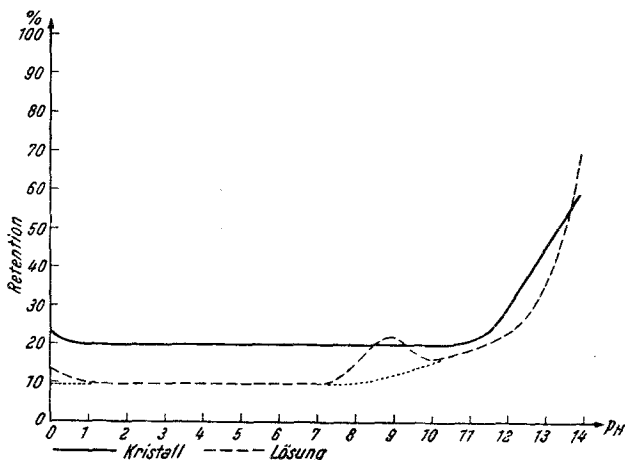


Abb. 2. Retention als Funktion des pH-Wertes.

Anmerkung: Der „Buckel“ bei pH = 9 kann infolge experimenteller Schwierigkeiten nicht als geklärt angesehen werden.

Stabilisierung des Primärproduktes erfolgt ja innerhalb unmeßbar kurzer Zeit. Die Abhängigkeit der Retention vom pH-Wert ist ähnlich, wenn statt der Lösung der feste Körper bestrahlt und nachträglich aufgelöst wird (Abb. 2). In jedem Falle wurden die pH-Werte der bestrahlten Lösungen und des zur Auflösung der bestrahlten Kristalle dienenden Wassers durch Phosphatpuffer unterhalb der Konzentration eingestellt, bei der Schwierigkeiten bei der Filtration aufzutreten beginnen.

Auch in neutraler Lösung sinkt die Retention niemals auf Null ab (Abb. 2). Vielmehr nimmt sie einen Minimalwert an, der in einem weiten pH-Bereich konstant ist. Da die Hydroxyionenkonzentration in diesem Bereich sehr klein ist, vor allem aber weil sie auch hier vom pH-Wert abhängt, erscheint es kaum möglich, die Retention gänzlich auf Reaktion (3) zurückzuführen. Auf diese Frage soll im letzten Abschnitt zurückgekommen werden.

Abhängigkeit der Retention von der Temperatur.

Die Retention nimmt in äußerst starkem Maße mit der Temperatur einer bestrahlten Lösung zu (Abb. 3). Diese Temperaturabhängigkeit ist ein weiterer Beweis dafür, daß das Ausmaß der Retention durch chemische Sekundärreaktionen bestimmt wird. Der höhere Temperaturkoeffizient der konzentrierteren Lösung scheint zu zeigen, daß Reaktion (5) stärker temperaturabhängig ist als die Reaktionen des Typus (3).

Auch bei Bestrahlung des Kristalls wächst die Retention mit der Temperatur an. Zuwachs erfolgt im Falle des Kristalls auch bei Erhitzung

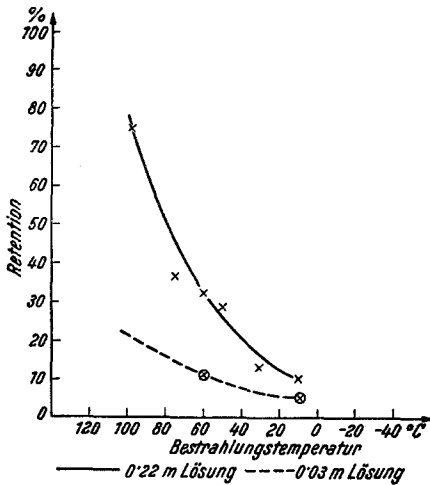


Abb. 3. Retention als Funktion der Bestrahlungstemperatur.

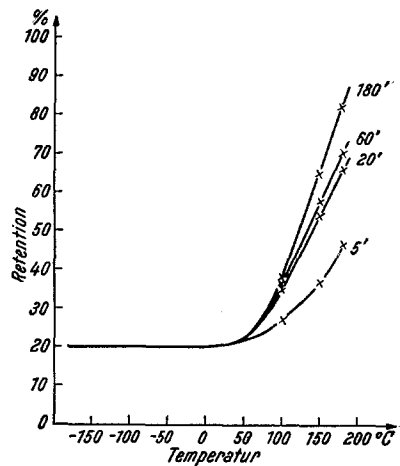


Abb. 4. Retention als Funktion der Temperatur bei konstanter Erhitzungszeit des Kristalls nach Bestrahlung.

über Zimmertemperatur nach Ende der Bestrahlung (Abb. 4). Interessanterweise macht es verhältnismäßig wenig aus, ob die Kristalle während oder nach der Bestrahlung erhitzt werden (Abb. 5). Der geringe Unterschied rührt offenbar nur daher, daß die durchschnittliche Erhitzungsdauer, die ja vom Zeitpunkt des Neutroneneinfanges an gerechnet werden muß, im letzteren Falle größer ist. Ein geringer Unterschied zeigte sich auch in der Retention, je nachdem die Kristalle in heißem Wasser oder Wasser von Zimmertemperatur aufgelöst wurden. Üblicherweise wurde kochendes Wasser verwendet. Die Tatsache, daß die Retention bei Bestrahlung des Kristalls von den Bedingungen bei der erst lange Zeit später erfolgenden Auflösung bestimmt wird, ist ein Hinweis darauf, daß die Primärbruchstücke im Kristallgitter in einer chemisch reaktiven Form gefangen bleiben müssen. Dies wird schon von Libby, wenn auch nur für einen Teil der Bruchstücke, angenommen. Der neue Befund

der Abhängigkeit der Retention von der „Temperatur der Lagerung“ zeigt nun, daß die Primärbruchstücke bei Zufuhr von Energie schon im Gitter ausreagieren und sich stabilisieren können. Bei nachträglicher Erhitzung der bestrahlten Lösung findet natürlich keine Veränderung der Retention statt, da alle Primärbruchstücke sich längst stabilisiert haben.

Die Kurven der Abb. 5 scheinen deutlich in zwei Abschnitte zu zerfallen. Es liegt nahe, die beiden Abschnitte verschiedenen retentions-

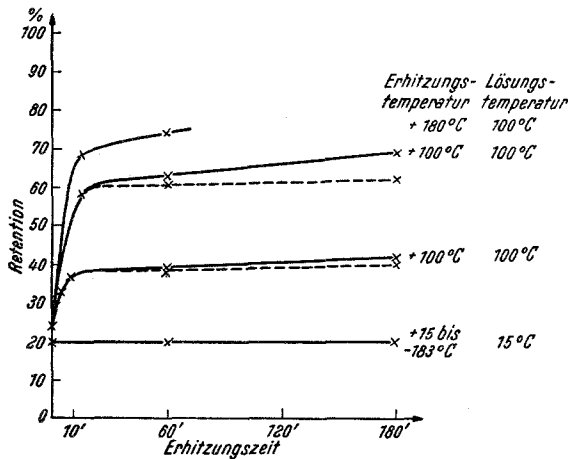
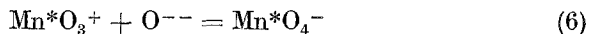


Abb. 5. Retention als Funktion der Zeit bei konstanter Temperatur (während — und nach --- der Bestrahlung erhitzt).

———— Erhitzung nach Bestrahlung - - - - - Erhitzung während der Bestrahlung

vergrößernden Reaktionen zuzuschreiben. Z. B. könnte der anfängliche steile Abschnitt der Reaktion



mit den im Kristallgitter gefangenen, der Dissoziation entstammenden Sauerstoffionen entsprechen. Der spätere langsamere Anstieg könnte der Reaktion (5) — aber im Kristallgitter — zugeschrieben werden.

Abhängigkeit der Retention von Fremdsalzen.

Zusatz von Phosphationen zur Lösung vor Bestrahlung verändert nicht die Retention, sondern nur den Dispersitätsgrad und damit die Filtrierbarkeit des Mn^*O_2 ^{13, 14}. Die Dispersitätserhöhung wird auch beobachtet, wenn der bestrahlte Kristall in Phosphatlösung aufgelöst wird^{13, 14}.

Zusätze von KNO_3 , Na_2SO_4 und NaClO_4 zur Lösung vor der Bestrahlung beeinflussen weder die Retention noch den Dispersitätsgrad (Abb. 6).

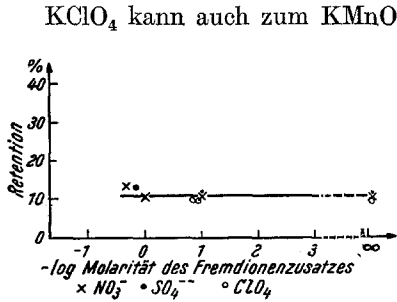
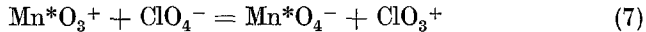


Abb. 6. Abhängigkeit der Retention einer 0,22 m KMnO_4 -Lösung von der Molarität des Fremdzusatzes.

wird eher ad hoc annehmen müssen, daß die Reaktion



im Kristall leichter erfolgt als Reaktion (5).

Diskussion.

Der von *Libby* und hier vertretene Gedanke, daß die Wertigkeit des Mn^* in der Primärreaktion unverändert bleibt, beruht hauptsächlich

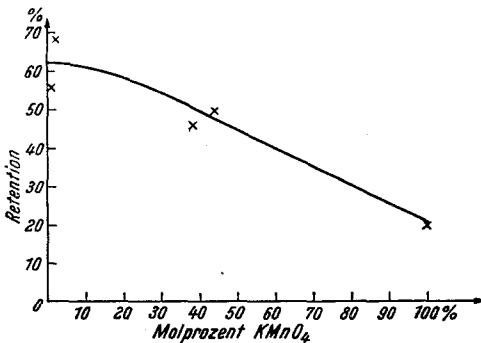
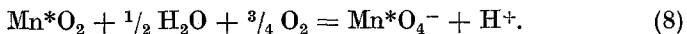


Abb. 7. Retention beim Mischkristall als Funktion der Molkonzentration von KMnO_4 .

auf dem Ergebnis, daß unter geeigneten Bedingungen, also in alkalischer Lösung, die Gesamtheit des Mn^* als Mn^*O_4^- vorliegt. Es könnte nun eingewendet werden, daß Reduktion im Primärprozeß erfolgen könnte, daß aber das entstehende Mn^*O_2 in alkalischer Lösung wieder oxidiert würde. Dies ist nun kaum denkbar, wie eine einfache thermodynamische Berechnung zeigt. Eine solche

Oxydation wäre durch die Gleichung gegeben:



Es würde sich also um eine Umkehrung von (2) mit Ersatz des Kations durch MnO_4^- handeln. Für die freien Energien der fünf Reaktions-

teilnehmer in ihren Standardzuständen können nach *Latimer*¹⁶ die Werte (—102,9), (—56,7), 0, (—100,6) und 0 kcal/Mol verwendet werden. Während Mn^*O_2 als Festkörper und H_2O als Flüssigkeit vorliegen, seien die drei anderen Reaktionsteilnehmer in den Konzentrationen 0,2 (entsprechend dem Partialdruck des Sauerstoffs), x und 10^{-14} anwesend; durch die Alkalität sind verhältnismäßig günstige Bedingungen für die Oxydation des Mn geschaffen. Da ein Faktor 10 in der Konzentration (die wir statt der Aktivität verwenden wollen) die freie Energie eines Stoffes um 1,36 kcal/Mol vergrößert, gilt im Gleichgewicht

$$-102,9 - \frac{1}{2} 56,7 - (0,7 \times 1,36) = -100,6 + 1,36 \log x - (14 \times 1,36).$$

Daraus erhält man als Gleichgewichtskonzentration des MnO_4^- den Wert von rund 10^{-9} , während die tatsächlichen Konzentrationen bei unseren Versuchen zwischen 2 und 0,025 lagen. Unter diesen Verhältnissen erscheint also Rückoxydation als unmöglich. Tatsächlich geht auch keine Aktivität aus einmal gebildetem Mn^*O_2 bei nachträglichem Alkalizusatz in MnO_4^- über². Um doch Rückoxydation annehmen zu können, müßte man voraussetzen, daß die freie Energie des Mangan-dioxyds in statu nascendi wesentlich größer als (—102,9) ist.

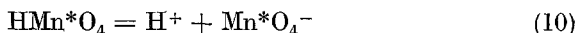
Was die Kinetik der Sekundärreaktion betrifft, so muß *Libbys* Annahme modifiziert werden, daß die Retention in Lösung stets auf Reaktion (3) zurückgeht. Erstens ist ja offenbar in konzentrierter Lösung Reaktion (5) bedeutsam. Zweitens kann die Minimalretention, die man bei Bestrahlung sehr verdünnter Lösungen in der Umgebung des Neutralpunktes erhält und die mindestens über 5 pH-Einheiten konstant ist (Abb. 2), nicht auf eine Reaktion mit OH-Ionen zurückgehen. Deren Konzentration ist doch pH-abhängig und außerdem sehr klein. Der Widerspruch wird aber durch die Annahme beseitigt, daß eine Reaktion



die Reaktion (3) überlagert oder sogar ersetzt. [Die Annahme einer (teilweisen) Stabilisierung von (3wertigen) Kationen durch Reaktion mit Wasser ist schon durch Gl. (4) gemacht worden]. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten von (2) und (9) sollte — im Einklang mit der Erfahrung — pH-unabhängig sein.

Man kann sich weiter vorstellen, daß die Stabilisierung als Mn^{II} oder Mn^{VII} über die Zwischenstufe eines Komplexes $\text{MnO}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{Mn}^*\text{O}_4)^+$ verläuft. Der Komplex würde natürlich alsbald ein H^+ -Ion abdissoziieren. Das verbleibende undissoziierte Permangan-säuremolekül HMn^*O_4 könnte dann — und zwar im alkalischen Gebiet mit einer vom Hydroxylionengehalt der Lösung abhängigen Geschwindigkeit — gemäß

¹⁶ *W. Latimer*, Oxidation Potentials. New York. 1938.



weiterdissoziieren. Oder aber es könnte mit einer vom pH-Wert unabhängigen Geschwindigkeit innere Oxydation stattfinden:



Die Gl. (10) und (11) treten in gewissem Sinne statt den Gl. (2) und (3) ein. Die Hypothese der vorübergehenden Bildung zuerst von $(\text{H}_2\text{Mn}^*\text{O}_4)^+$ und dann von HMn^*O_4 erlaubt es also, ein einheitliches Bild der Konkurrenz zwischen Reduktion und Retention, der endlichen pH-unabhängigen Retention in verdünnter neutraler bis saurer Lösung und der Zunahme der Retention im alkalischen Bereich zu geben.

Zusammenfassung.

Die Möglichkeit der lokalen Energiezufuhr zu bestimmten Atomen durch Atomkernreaktionen wird aufgezeigt. Die Anregung von Permanganation mit Energien der Größenordnung 1000 kcal durch Beschießung mit langsamen Neutronen und Einfang der Neutronen durch Mn (*Szilard-Chalmers-Effekt*) wird experimentell durchgeführt. Das entstehende Radio-Mn (Mn^*) liegt nach Ende der Bestrahlung teils als Mn^*O_2 , teils als Mn^*O_4^- vor. Die Untersuchung der Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses („Retention“) von den Versuchsbedingungen (Neutronenenergie, pH-Wert, Aggregatzustand, Konzentration, Temperatur, Anwesenheit von Fremdionen in Lösung oder in einem Mischkristall) führt im Einklang mit einer Hypothese *Libbys* zu dem Ergebnis, daß bei der Zerstörung des Anions Mn^*O_4^- (Primärprozeß) keine Reduktion des Mn^* mit Abdissoziation von Sauerstoffatomen, sondern eine Abdissoziation von Sauerstoffionen unter Hinterlassung eines Kations stattfindet. Das instabile Kation des Typus Mn^*O_3^+ verliert bald die im Primärprozeß erworbene kinetische Energie und setzt sich in einem „thermischen“ Sekundärprozeß mit Molekülen des Mediums zu Mn^*O_2 oder Mn^*O_4^- um. Diese chemische Stabilisierung der Primärprodukte verläuft innerhalb unmeßbar kurzer Zeit, wenn Lösungen bestrahlt werden, jedoch mit meßbarer temperaturabhängiger Geschwindigkeit, wenn die Primärprodukte in einem Kristallgitter eingeklemmt sind. Die Stabilisierungsreaktionen werden diskutiert.