

$(3,33 \pm 0,12) \cdot 10^9$ Jahren bestimmt wurde. Eine Verfälschung des Kalium-Argon-Alters durch Urargon scheint nur in geringem Maße möglich, so daß die Differenz des radiogenen Heliumalters zum Kalium-Argon-Alter wohl durch Diffusionsverluste von radiogenem Helium erklärt werden muß. Daneben ist in geringem Maße vermutlich auch radiogenes Argon verloren gegangen.

Die Proben des Meteoriten Breitscheid verdanken wir der Sammlung F. A. PANETH.

Für Mithilfe bei der Ausführung der experimentellen Arbeiten danken wir herzlich Fräulein H. LÜCKERT, Fräulein H. HARASIN und den Herren B. SPETTEL und B. WELLNER.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die leihweise Überlassung eines HF-Generators und dem Bundesministerium für Atomkernenergie für weitere Sachbeihilfen zu danken.

The research reported in this paper has been sponsored in part by the Office of Aerospace Research, Air Force Cambridge Research Laboratories, U.S. Air Force, through its European Office under Contract No. AF 61 (052)-334.

Über den Bruch der chemischen Bindung in Bromokomplexen der Edelmetalle als Folge des ^{80}Br -Kernisomeren-Übergangs*

Von W. HERR und G. B. SCHMIDT

Aus dem Institut für Kernchemie der Universität Köln
und der Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich
sowie dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforschg. 17 a, 309–314 [1962]; eingegangen am 22. Februar 1962)

An den $^{80\text{m}}\text{Br}$ -markierten Hexabromokomplexen der vierwertigen Metalle Re, Os, Ir und Pt sowie den Pentamminbromokomplexen des Co, Rh und Ir wurde der als Folge des ^{80}Br -Kernisomeren-Überganges abtrennbare Prozentsatz von freien $^{80}\text{Br}^-$ -Ionen gemessen. Während an den festen Hexabromokomplexen keine Trennung beobachtet wurde, konnten wir dagegen an den kristallinen Pentamminbromokomplexen des Co, Rh und Ir 88, 80 bzw. 75% der ^{80}Br -Tochter-Aktivität abtrennen. Bei 150 °C beobachteten wir an der Rh-Verbindung 51% Retention gegenüber 20% bei 20 °C.

In Lösung fanden wir je nach Art des Komplexes charakteristische Werte (79–92%) für die $^{80}\text{Br}^-$ -Ausbeute. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß auch in Lösung für die jeweilige Retention Stabilisierungsprozesse bestimmend sind. Den empfindlichen $[\text{PtBr}_6]^{4-}$ -Komplex konnten wir hingegen nur in Gegenwart von Br-Austausch-Inhibitoren (wie $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Br_2 , Cl_2 usw.) untersuchen. Allerdings beeinflussen diese Stoffe selbst die Ausbeute an $^{80}\text{Br}^-$. Im Pt-System ließen sich in H_2SO_4 -saurer Lösung je nach Art des Inhibitors 55–72% $^{80}\text{Br}^-$ abtrennen. Weiterhin wurde gefunden, daß hier die $^{80}\text{Br}^-$ -Ausbeute mit der freien Halogenionenkonzentration der Lösung auf maximal 85% ansteigt. Zugabe von Aceton oder Methanol wirkt ausbeuteerhöhend. Die Befunde werden als Folge der hohen positiven Aufladung des vom Kernprozeß betroffenen ^{80}Br -Atoms diskutiert. Am Pt-System werden zusätzlich „aktivierte“ Halogenaustausch-Reaktionen und Reaktionen „angeregter“ Komplexionen angenommen.

Es ist seit längerer Zeit bekannt^{1,2}, daß beim Kernisomeren-Übergang $^{80\text{m}}\text{Br} \rightarrow ^{80}\text{g}\text{Br}$ das Tochteratom eine chemische Bindung zu lösen oder neu einzugehen imstande ist^{3–12}. Diese Reaktivität wird

allgemein zurückgeführt auf die hohe positive Aufladung^{13–16} nach der Emission von Konversions- und AUGER-Elektronen. Demgegenüber ist die effektive Rückstoß-Energie vergleichsweise sehr gering.

* Teilweise vorgetragen: I.A.E.A. „Symposium on the Chemical Effects of Nuclear Transformation“, Prag, Okt. 1960. Kurzfassung: Z. Elektrochemie 64, 1037 [1960].

¹ D. C. DE VAULT u. W. F. LIBBY, Phys. Rev. 55, 322 [1939]; J. Amer. Chem. Soc. 63, 3216 [1941].

² E. SEGRÉ, R. S. HALFORD u. G. T. SEABORG, Phys. Rev. 55, 321 [1939].

³ J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. 62, 256 [1940].

⁴ W. H. HAMILL u. J. A. JOUNG, J. Chem. Phys. 20, 888 [1952].

⁵ A. W. ADAMSON u. J. M. GRUNLAND, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5508 [1951].

⁶ C. C. COFFIN u. W. D. JAMIESON, J. Chem. Phys. 20, 1324 [1952].

⁷ J. F. HORNING u. J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. 75, 461 [1953].

⁸ G. LEVEY u. J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2351 [1956].

⁹ A. A. GORDUS u. J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4609 [1957].

¹⁰ R. H. LUEBBE JR. u. J. E. WILLARD, J. Chem. Phys. 29, 124 [1958].

^{10a} R. DREYER, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin 1958.

¹¹ J. G. CAMPBELL, J. Chim. Phys. 56, 480, 665 [1959].

¹² G. HARBOTTLE, J. Amer. Chem. Soc. 82, 805 [1960].

¹³ E. P. COOPER, Phys. Rev. 61, 1 [1942].

¹⁴ S. WEXLER u. T. H. DAVIES, Phys. Rev. 88, 1203 [1952].

¹⁵ S. WEXLER u. G. R. ANDERSON, J. Chem. Phys. 33, 850 [1960].

¹⁶ M. L. PERLMAN u. J. A. MISKEL, Phys. Rev. 91, 899 [1953].

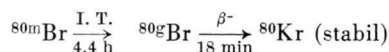


Während nun die chemischen Folgereaktionen nach dem ^{80}Br -Kernisomeren-Übergang an organischen Bromverbindungen eingehend studiert wurden, sind solche bisher nur an wenigen anorganischen Komplexen untersucht worden^{5, 11, 12}. Beispielsweise wurde am KBrO_3 die Entstehung eines instabilen Fragments, vermutlich „Bromit“ wahrscheinlich gemacht¹¹.

In dieser Arbeit sollte an analogen Hexabromokomplexen der vierwertigen Metalle Re, Os, Ir und Pt geprüft werden, ob der Kernisomeren-Übergang bzw. dessen chemische Folgeerscheinungen Aussagen über die Bindungsverhältnisse und Stabilität dieser Komplexe zuläßt, und ob sich durch Variation der Versuchsbedingungen Einblicke in den Reaktionsablauf gewinnen lassen. Für diese Komplexe wurde sichergestellt, daß der Br-Isotopenaustausch unter geeigneten Bedingungen vernachlässigbar klein ist (s. Anm. ^{17, 18}).

Experimentelles

Etwa 2 l Bromoform wurden über Nacht mit (thermischen) Neutronen einer 155 mg Ra-Be-Quelle bestrahlt und Radiobrom mit ca. 30 ml 1-proz. HBr ausgeschüttelt und durch Eindampfen auf 1–2 ml konzentriert. Mit dieser $^{80}\text{gBr}^-$, $^{80\text{m}}\text{Br}^-$ und $^{82}\text{Br}^-$ enthaltenden HBr markierten wir dann Hexabromo-rhenat(IV), -osmiat(IV), -iridat(IV) bzw. -platinat(IV) durch Isotopenaustausch bei Siedetemperatur. Die Komplexe wurden durch Abkühlung kristallin ausgefällt und dann in HBr oder H_2SO_4 gelöst. Beim Pt-Komplex war es notwendig, vor dem Lösen jeweils eine genügende Menge Austauschinhäbitor (meist $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l K_2IrCl_6) zuzusetzen¹⁷. Bis zur Erreichung des radioaktiven Gleichgewichts



und zum Abfall der direkt über $^{79}\text{Br}(\text{n}, \gamma) ^{80\text{g}}\text{Br}$ gebildeten $^{80\text{g}}\text{Br}$ -Aktivität wurden die Lösungen 3 h (meist bei 0 °C) stehen gelassen, darauf halbiert und in dem einen Teil der Komplex mit Cs^+ -Ionen (unter Zugabe von Br^- -Träger) zur Zeit t_0 schnell gefällt und im Filtrat der Abfall des 18 min- $^{80\text{g}}\text{Br}$ im Flüssigkeitszählrohr gemessen.

In der anderen Hälfte wurde jeweils die Gesamtaktivität bestimmt. Die Abfallkurven wurden auf die Zeit t_0 der Fällung extrapoliert und so die jeweilige radiochemische Ausbeute an $^{80\text{g}}\text{Br}^-$ ermittelt. Die begleitende ^{82}Br -Aktivität (etwa 5%) und ein in einigen Versuchen stattgefundenener geringfügiger Isotopenaustausch

wurden auskorrigiert. Da der Br-Isotopenaustausch am $[\text{PtBr}_6]^-$ -Komplex sehr lichtempfindlich ist, wurden alle Versuche mit dieser Verbindung im Dunkeln oder bei Rotlicht durchgeführt.

Zur $^{80\text{m}}\text{Br}$ -Markierung von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$ wurde $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (Fa. Heraeus) in 7-proz. NaOH 1 Stde. erhitzt und danach aus der in Eis gekühlten Lösung mit konz. HBr $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$ gefällt. Hieraus wurde durch Erhitzen in $^{80\text{m}}\text{Br}$ -haltiger verdünnter HBr $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2^*$ erhalten, das darauf durch Lösen in 1-n. H_2SO_4 und Fällen mit konzentrierter HNO_3 in $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*](\text{NO}_3)_2$ überführt wurde¹⁹. Dieser Komplex wurde in 1-n. H_2SO_4 -saurer Lösung zur Erreichung des radioaktiven Gleichgewichts 3 Stunden stehen gelassen und sodann wieder mit konz. HNO_3 schnell ausgefällt und wie oben der Prozentsatz der $^{80\text{g}}\text{Br}^-$ -Aktivität ermittelt. Dichteunterschiede wurden experimentell auskorrigiert. In analoger Weise wurde markiertes $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*](\text{NO}_3)_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*](\text{NO}_3)_2$ dargestellt.

Zur Bestimmung der Retention in den festen Komplexsalzen wurden die $^{80\text{m}}\text{Br}$ -markierten Verbindungen nach 3 Stdn. Wartezeit rasch gelöst und sofort wieder mit dem jeweiligen Fällungsmittel (Cs^+ -Ionen bzw. konz. HNO_3) niedergeschlagen und im Filtrat der verbleibende Anteil an $^{80\text{g}}\text{Br}^-$ gemessen.

V Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse der untersuchten Komplexsalze haben wir in Tab. 1 zusammengefaßt:

Es fällt auf, daß an den gelösten Verbindungen die $^{80\text{g}}\text{Br}^-$ -Ausbeuten relativ hoch sind. Sie betragen bis zu 90%, was anzeigt, daß ein großer Teil der Kernisomeren-Übergänge, die am gelösten Komplexion stattfinden, zu einem Bruch der Metall-Brom-Bindung führt. An den kristallinen Hexabromokomplexen stellten wir im Gegensatz dazu weder bei Zimmertemperatur noch bei Aufbewahrung in Trockeneis eine merkliche Trennung der Kernisomere fest; auch ADAMSON und GRUNLAND⁵ beobachteten am festen $(\text{NH}_4)_2[\text{PtBr}_6]$ keine Trennung der Kernisomere.

Diese Ergebnisse lassen sich deuten:

1. Entweder findet schon primär keine Trennung im Kristall statt, weil zu starke ordnende Kraftfelder wirksam sind und die übertragene Energie nicht ausreicht, um eine Dissoziation herbeizuführen. — Es mag eine Anregung des ganzen Komplexions resultieren, aber diese Energie wird sofort an die Umgebung abgegeben.

¹⁷ G. SCHMIDT u. W. HERR, Z. Naturforsch. **16 a**, 748 [1961].

¹⁸ G. SCHMIDT, Dissertation, Köln 1961.

¹⁹ GMELIN System Nr. 64 Rhodium (1938), S. 111, 138.

Komplex	Konzentration (mol/l)	Temp. °C	Lösungsmittel	$^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute
$\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$	0,015	0–20	0,1–6-n. HBr oder 0,1–1-n. H_2SO_4	$90 \pm 1,5$
$\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$	0,015	0–20	0,1–5-n. HBr oder 0,1–1-n. H_2SO_4 oder 0,1-n. D_2SO_4	$85 \pm 1,5$
$(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$	0,02	0	0,1-n. HBr oder 1-n. H_2SO_4	85 ± 1
$\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$	0,015	0–20	0,1–5-n. HBr oder 1-n. H_2SO_4	$79 \pm 1,5$
$\text{K}_2[\text{PtBr}_6]^*$	0,001–0,02	0	$\geq 0,1$ -n. HBr	$85 \pm 1,5$
$\text{K}_2[\text{PtBr}_6]^*$	0,001–0,02	0	$\geq 0,1$ -n. NaBr + H_2SO_4	$85 \pm 1,5$
$\text{K}_2[\text{PtBr}_6]^*$	0,001–0,02	0	0,1–1-n. H_2SO_4 oder D_2SO_4 oder 0,01–0,1-n. HNO_3	70 ± 1
$(\text{NH}_4)_2[\text{PtBr}_6]^*$	0,015	0	1-n. H_2SO_4	$70 \pm 0,5$
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$	0,01–0,02	0–20	1-n. H_2SO_4	$81 \pm 1,2$
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$	0,005–0,01	0	1-n. H_2SO_4	$92 \pm 1,5$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$	0,015	0	1-n. H_2SO_4	$92 \pm 0,5$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$				100 ^a
$\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$	(fest)	0		0 ± 2
$\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$	(fest)	0		0 ± 2
$\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$	(fest)	0		0 ± 2
$\text{K}_2[\text{PtBr}_6]^*$	(fest)	0		0 ± 2
$\text{K}_2[\text{PtBr}_6]^*$	(fest)	–78		0
$(\text{NH}_4)_2[\text{PtBr}_6]$	(fest)			0 ^a
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$	(fest)	0		88 ± 2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$	(fest)			86 ^a
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$	(fest)	–78		79 ± 1
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$	(fest)	20		80 ± 1
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$	(fest)	100		68 ± 2
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$	(fest)	150		$49 \pm 1,5$
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$	(fest)	0		75 ± 1

* In Gegenwart von K_2IrCl_6 als Br-Austauschinhibitor.^a A. W. ADAMSON u. J. M. GRUNLAND, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5508 [1951].Tab. 1. $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeuten nach dem ^{80}Br -Kernisomeren-Übergang.

2. Oder, was wahrscheinlicher ist, die primären Fragmente heilen sehr rasch und vollständig aus. Hierfür spricht einmal die hohe $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute im gelösten Zustand; zum anderen fanden wir am kristallinen $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$ bei 0 °C etwa 75% und am $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$ bei –78 °C und 20 °C je 80%; bei 100 °C und 150 °C, wo mit erhöhter „Ausheilung“ zu rechnen ist, 68% bzw. 49% $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute. Auch am festen KBrO_3 ^{11,12} und am $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$ ⁵ wurden $^{80}\text{Br}^-$ -Ausbeuten von 65–70% bzw. 86% beobachtet. Das letztere zeigt jedenfalls, daß die freiwerdende Energie ausreichen sollte, um auch im Kristallgitter eine chemische Veränderung und damit eine Trennung der Kernisomere herbeizuführen. Obgleich der Kernprozeß in allen Fällen den gleichen Energiebetrag zur Verfügung stellt, sieht man an den vier Hexabromokomplexen doch unterschiedliche Ausbeuten, was of-

fenbar auf die speziellen Bindungsverhältnisse des Komplexions zurückgeführt werden muß. Die $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeuten fallen in der Reihenfolge $[\text{ReBr}_6]^{--}$, $[\text{OsBr}_6]^{--}$, $[\text{IrBr}_6]^{--}$, $[\text{PtBr}_6]^{--}$ ab. Am gelösten Re-, Os- und Ir-Hexabromokomplex ist die Ausbeute nahezu unabhängig von den Versuchsbedingungen. H^+ -Ionen, Br^- -Ionen, Zusätze wie $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Br_2 , KMnO_4 oder $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ und UV-Bestrahlung, sowie eine Änderung der Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C haben praktisch keinen Einfluß. Eine Ausnahme macht hierin allerdings der empfindlichere $[\text{PtBr}_6]^{--}$ -Komplex. Dieses System konnten wir nur in Gegenwart von Br-Austauschinhibitoren untersuchen, da sonst $[\text{PtBr}_6]^{--}$ bereits bei Zimmertemperatur rasch mit Br^- austauschen würde¹⁷. Je nach Art des verwendeten Austauschinhibitors hat die $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute aber in H_2SO_4 -saurer Lösung reproduzierbare Werte zwischen 55 und 72% (Tab. 2).

Alle Inhibitoren wurden in solcher Menge zugesetzt, daß praktisch kein Br^- -Austausch während des 3-stündigen Stehens erfolgte. Die $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute erwies sich dann als weitgehend unabhängig von der zugesetzten Inhibitormenge (falls eine erforderliche Minimalkonzentration überschritten war), von der $[\text{PtBr}_6]^{--}$ -Konzentration (0,001–0,02 mol/l), der Normalität (0,01–1-n.) der H_2SO_4 und der Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C.

Im Platin-System soll nicht übersehen werden, daß auch der Inhibitor selbst die chemische Folge-reaktion nach dem Kernisomeren-Übergang beeinflußt. Da es sich hierbei in fast allen Fällen um Oxydationsmittel handelt, ist anzunehmen, daß die Zusätze besonders geeignet sind, die spontane positive Aufladung des betroffenen Komplexes abzuleiten bzw. zu neutralisieren. Andererseits kann aber auch an eine Beeinflussung der chemischen Reaktionsfolge über hoch „angeregte“ Komplexionen (nach Ladungs-Neutralisation) gedacht werden.

Bemerkenswerterweise erwies sich nun die $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute am $[\text{PtBr}_6]^{--}$ -Komplex als abhängig von der jeweiligen Halogenionen-Konzentration in der Lösung, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist.

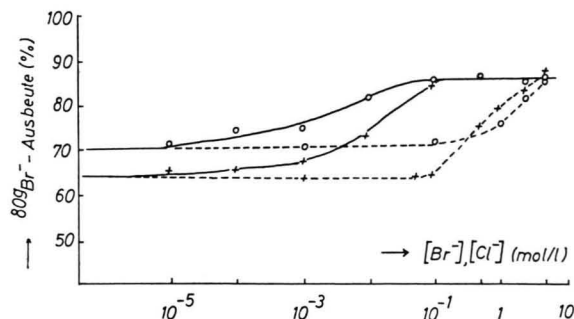


Abb. 1. Einfluß von Br^- (—) und Cl^- (---) auf die $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute in 1-n. H_2SO_4 -saurer $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ -Lösung bei 0 °C im Dunkeln. \circ : Br-Austauschinhibitor $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$. \times : Br-Austauschinhibitor $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Mit ansteigender Br^- -Konzentration steigt die Kernisomeren-Ausbeute an und erreicht schließlich in einer Lösung von 0,1 mol/l Br^- einen Grenzwert von 85%. Denselben Wert erhielten wir erst in nahezu gesättigter Cl^- -Lösung. Dieser Grenzwert ist unabhängig von der Konzentration des Pt-Komplexes (0,001–0,01 mol/l), der H^+ -Konzentration (0,1 bis 5-n.), der Temperatur (0–50 °C) und der Art und Konzentration des verwendeten Austauschinhitors; allerdings muß die notwendige Minimalkon-

zentration des Inhibitors überschritten sein. — Der Einfluß der Br^- -Ionen überdeckt wohl hier die in rein H_2SO_4 -saurer Lösung beobachtete Abhängigkeit von der chemischen Natur des Inhibitors.

Eine Beeinflussung durch UV-Licht konnten wir unter Bedingungen, wo der Br-Isotopenaustausch noch klein gehalten werden konnte, nicht mit Sicherheit feststellen.

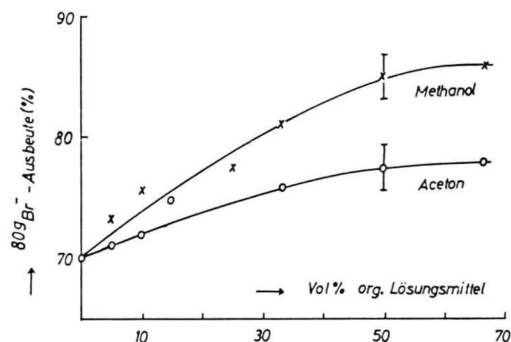


Abb. 2. Einfluß von Aceton und Methanol auf die $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute am $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ in 1-n. H_2SO_4 -saurer Lösung bei 0 °C im Dunkeln ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/l $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ als Br-Isotopenaustauschinhibitor zugesetzt).

Am gelösten KBrO_3 -Komplex wurde gezeigt, daß ein Zusatz von Methanol die mit AgBr abtrennbare 18 min-Aktivität erhöht¹¹. Auch an unseren Komplexen prüften wir den Alkohol- und Aceton-Einfluß und stellten fest, daß am $[\text{ReBr}_6]^{--}$ - und $[\text{IrBr}_6]^{--}$ -Komplex beispielsweise Methanol und Aceton ohne Einfluß sind. Am $[\text{OsBr}_6]^{--}$ wird in Gegenwart von 50 Vol.-% Aceton die $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute von 85% auf etwa 76% herabgesetzt. Methanol ist auch hier unwirksam. Dagegen steigt am $[\text{PtBr}_6]^{--}$ -Komplex die $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute mit zunehmendem Aceton- und mehr noch mit dem Methanolgehalt an (Abb. 2).

Die organischen Lösungsmittel-Moleküle wirken demzufolge in der gleichen Richtung wie Br^- -Ionen. In Gegenwart von mehr als 50 Vol.-% Methanol konnten wir 85% der 18 min-Tochteraktivität chemisch abtrennen. Die Wirkung von Methanol dürfte wohl darin zu suchen sein, daß es vornehmlich mit „angeregten“ Komplexionen zu reagieren vermag.

Diskussion

Die hier angewandte analytische Methode der Cs-Fällung unterscheidet nur zwischen komplexgebundenen und freien Br^- -Ionen. Da es sich jedoch um die Messung eines Gleichgewichtszustandes — die

18 min-Tochter- ^{80}gBr zerfällt und entsteht ständig neu — handelt, ließen sich die hier zeitraubenden elektrophoretischen oder chromatographischen Trennmethode nicht anwenden. Obgleich wir also nicht zwischen verschiedenen komplexgebundenen Br-Spezies, z. B. $[\text{MeBr}_6]^{--}$, $[\text{OsBr}_5(\text{OH})]^{--}$ usw. unterscheiden können, haben wir doch Hinweise, daß das ^{80}gBr -Tochteratom entweder nur in Form des Mutterkomplexes oder als freies Br^- -Ion vorliegt. Beispielsweise prüften wir in Vorversuchen am festen K_2OsBr_6 die Verteilung der (n, γ) - ^{82}Br -Rückstoßatome auf elektrophoretischem Wege. Während sich das Zentralatom chemisch in mehreren Formen²⁰ differenzierte, ist das Radiobrom nur in den zwei Formen, nämlich Br^- und $[\text{OsBr}_6]^{--}$, zu finden. Da im festen K_2OsBr_6 die ^{82}Br -Retention je nach Bestrahlungsbedingungen bei 89–93%¹⁸ liegt (also wesentlich höher als beim Kernisomeren-Übergang in Lösung), sollten im Festkörper viel eher differenzierte ^{82}Br -Komplex-Spezies auftreten können. Da dies offensichtlich nicht der Fall ist, läßt sich schließen, daß beim ^{80}Br -Kernisomeren-Übergang, wenn er in Lösung stattfindet, Spezies wie $[\text{MeBr}_5^*(\text{OH})]^{--}$ usw. nicht (oder nur zu einem vernachlässigbaren Anteil) gebildet werden.

Ein Vergleich unserer Versuchsergebnisse zeigt nun, daß sich die Abtrennung an ^{80}gBr -Kernisomer am gelösten $[\text{PtBr}_6]^{--}$ nicht über ca. 85% steigern ließ. Wir möchten hieraus schließen, daß in etwa 15% aller Kernisomeren-Übergänge die Ausheilung sehr leicht ist oder, was noch wahrscheinlicher, daß erst gar kein Bruch der Bindung stattgefunden hat. Ähnliche hohe Retentionen (10, 15 bzw. 21%) beobachteten wir auch an dem entsprechenden Hexabromorhenat(IV), -osmiat(IV) und -iridat(IV). Diese Werte sind auch vergleichbar mit der „Minimum“-Retention von 10% am KBrO_3 , die CAMPBELL fand¹¹.

Auch am $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{++}$ - und $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{++}$ -Komplex fanden wir je 92% $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute, am analogen $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{++}$ -Komplex hingegen nur 81%. — Demgegenüber müssen wir wohl den von ADAMSON und GRUNLAND am $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{++}$ -Ion gemessenen Wert von 100% Ausbeute als zu hoch ansehen⁵. Wenn wir am $[\text{PtBr}_6]^{--}$ je nach den Versuchsbedingungen zwischen 55 und 85% $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute erhielten, würde dies bedeuten können, daß etwa 30% aller Kernprozesse nicht sofort zu einem

Bruch der Bindung, sondern zu „angeregten“ Komplexionen führen. — Es ist in der verdünnten Lösung recht unwahrscheinlich, daß ein bereits getrenntes ^{80}gBr -Atom bzw. -Ion mit dem zurückbleibenden Komplexfragment wieder zur Rekombination kommt.

Bemerken möchten wir noch, daß die von ADAMSON und GRUNLAND⁵ am $[\text{PtBr}_6]^{--}$ -Ion beobachtete Retention von ca. 52% sich nicht direkt mit unseren Ergebnissen vergleichen läßt, da wir (nach eingehender Untersuchung des Br-Isotopenaustausches^{17, 18}) den Kernisomeren-Übergang in diesem labilen System überhaupt nur in Gegenwart einer ausreichenden Menge eines Austauschinhibitors untersuchen konnten. Die Reinheit des Salzes und die einzelnen Inhibitoren beeinflussten aber selbst die „abtrennbare“ $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute (s. Tab. 2).

Inhibitor (1,5–3 · 10 ⁻⁴ ml/l)	$^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute
Br_2	55 ± 2
Cl_2	57 ± 2
KMnO_4	55 ± 2
H_2O_2	65 ± 2
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	64 ± 1
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	72 ± 2
AuCl_3	69 ± 1
K_2IrCl_6	70 ± 1
Hydrochinon	70 ± 1

Tab. 2. Einfluß verschiedener Br-Austauschinhibitoren auf die $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute am $[\text{PtBr}_6]^{--}$ (0,015 mol/l $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$, gelöst in 0,1-n. H_2SO_4 , 0 °C, dunkel).

Die Kernisomeren-Ausbeuten am Re-, Os- und Ir-Hexabromokomplex sind praktisch Konstanten. Man kann wohl daraus entnehmen, daß in diesem Fall die Stabilisierungsreaktionen nach dem I.T.-Kernprozeß außerordentlich rasch ablaufen. Demgegenüber dürften diese im Pt-Komplex länger andauern, da sie von außen beeinflussbar sind.

Der Befund, daß freie Halogenionen die Retention am Pt-Komplex erniedrigen, läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die als Folge des Kernprozesses entstandenen „angeregten“ Komplexionen mit den freien Halogenionen der Lösung austauschen können. Hierbei werden die arteigenen Br^- -Ionen gegenüber Cl^- -Ionen, die erst bei weit höherer Konzentration gleiche Wirksamkeit haben, deutlich bevorzugt.

Wir sind geneigt anzunehmen, daß die „angeregten“ Zustände der $[\text{ReBr}_6]^{--}$, $[\text{OsBr}_6]^{--}$ und $[\text{IrBr}_6]^{--}$ -Ionen sehr kurze Lebensdauer haben und der Komplex-Verband augenblicklich zerplatzt (diese

²⁰ W. HERR u. K. HEINE, Z. Naturforsch. 15 a, 323 [1960].

Komplexe sind auch in wässriger Lösung relativ instabiler als der $[\text{PtBr}_6]^{--}$ -Komplex). „Angeregte“ Austauschreaktionen sind bei den Hexabromo-Komplexen des Re, Os und Ir auch auf Grund des gefundenen Austauschverhaltens¹⁷ recht unwahrscheinlich.

Der ^{80}Br -Kernisomeren-Übergang vollzieht sich nun in zwei sukzessiven Schritten²¹, von denen der erste 49 keV-Sprung vollständig, der zweite 37 keV-Sprung zu 55% in der K- und L-Schale konvertiert wird²². Das Komplexion wird also in sehr kurz aufeinanderfolgenden Zeiten zweimal durch einen Ladungsschauer erschüttert.

Im einfachsten Fall kann es durch Verlust der Bindungselektronen zu einem Zerbrechen kommen. Verteilt sich die ursprüngliche am Br-Atom befindliche Ladung über den Komplex, so wird COULOMBsche Abstoßung zum Bruch der Bindung führen¹⁵. In kondensierten Phasen werden nun Entladungsreaktionen besonders rasch ablaufen, vorwiegend durch Zusammenstöße mit Nachbar-Ionen bzw. -Molekülen. Der Komplex kann hierdurch kinetische und Anregungsenergie erhalten. Solche angeregten Komplexionen könnten dann allein schon durch erhöhte Schwingungsenergie zerbrechen. Andernfalls sind sie imstande, die Energie abzuleiten oder zu speichern und zur chemischen Reaktion mit Nachbarmolekülen zu verwenden. Die gefundene Beeinflußbarkeit der $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute am $[\text{PtBr}_6]^{--}$ -Ion läßt sich wohl am einfachsten über die Annahme von solchen „angeregten“ Komplexionen erklären.

Es ist nun erwiesen^{1, 10}, daß sich auch ein Teil der ^{80}Br -Kernisomeren-Übergänge nur unter Aussendung eines einzelnen Konversionselektrons voll-

zieht bei anschließender RÖNTGEN-Emission. Der Rückstoß, den ein Br-Atom hierdurch formal erhalten würde, beträgt nur etwa 0,2 eV, ein Betrag, der sicher viel kleiner ist, als der chemischen Bindungsenergie entspricht. Der Konversionsanteil, der durch den Verlust nur eines Elektrons gekennzeichnet ist, wurde — allerdings in hoch verdünntem Gas-Zustand — am $\text{CH}_3^{80\text{m}}\text{Br}$ zu etwa 10% bestimmt¹⁵. Immerhin können wir uns vorstellen, daß ein Hexabromo-Komplexion den Verlust nur eines Konversionselektrons im Gesamtverband am leichtesten erträgt und so bestimmte Chancen zum Überleben hat.

Es ist wohl nicht allzu abwegig, wenn wir daher versuchen, die am Hexabromo-rhenat(IV), -osmiat(IV) und -iridat(IV) beobachteten Retentionen von 10,15 bzw. 21% mit dem von WEXLER angegebenen 10%-Grenzwert (für den Verlust nur eines Elektrons im CH_3Br) in Verbindung zu bringen. Schließlich wird auch am Hexabromoplatinat(IV) nur maximal 85% $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute erhalten. Die individuellen Ausbeute-Unterschiede müssen auf die jeweiligen Elektronenanordnungen und die besonderen Eigenschaften des Zentralatoms (welches evtl. auch einem spezifischen Wertigkeitswechsel unterliegen kann) zurückgeführt werden. — Hierzu läßt sich vorerst nur allgemein sagen, daß unter vergleichbaren Versuchsbedingungen die ^{80}gBr -Retention in den untersuchten Verbindungen mit der jeweiligen Komplexstabilität ansteigt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir für die Bereitstellung von Meßgeräten Dank sagen, ebenso sind wir dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

²¹ D. STROMINGER, J. M. HOLLANDER u. G. T. SEABORG, Rev. Mod. Phys. **30**, Teil II, 649 [1958].

²² P. ROTHWELL u. D. WEST, Proc. Phys. Soc., Lond. A **63**, 539 [1950].