

Chemische Effekte des isomeren Überganges von Brom-80m in Pentamminkobalt(III)- und Bisäthylendiaminkobalt(III)-bromiden

Von

Shizuko Ambe, Takeshi Tominaga und Nobufusa Saito*

Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo,
Hongo, Tokyo, und The Institute of Physical and Chemical Research,
Yamato-machi, Saitama, Japan

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Juni 1970)

*Chemical Effects of the Isomeric Transition of ^{80m}Br in
Pentamminecobalt(III) and Bisethylenediaminecobalt(III) Bromides*

The chemical effects of the isomeric transition of ^{80m}Br were investigated at temperatures of -78°C and -196°C with ^{80m}Br -labeled samples of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Br}_{3,2n}\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2']\text{Br}_{3,1n}\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{NH}_3, \text{NCS}, \text{NO}_2, \text{OH}_2, \text{ONO}, \text{ONO}_2, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, and $\text{X}' = \text{en}, \text{NH}_3, \text{NCS}, \text{Cl}, \text{Br}$). The ligand yield of ^{80}Br in the complexes was found to increase with the decrease in the frequency of the maximum in the first absorption band of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]$ and $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2']$. In other words, less stable ligands were more easily replaced by radiobromine as a consequence of isomeric transition in solid complexes.

Die chemischen Effekte des isomeren Überganges von ^{80m}Br wurden bei Temperaturen von -78°C und -196°C an mit ^{80m}Br markierten Proben von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Br}_{3,2n}\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2']\text{Br}_{3,1n}\text{H}_2\text{O}$ untersucht ($\text{X} = \text{NH}_3, \text{NCS}, \text{NO}_2, \text{OH}_2, \text{ONO}, \text{ONO}_2, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, und $\text{X}' = \text{en}, \text{NH}_3, \text{NCS}, \text{Cl}, \text{Br}$). Es zeigte sich, daß die Ligandenausbeute an ^{80}Br in den Komplexen mit abnehmender Frequenz des Maximums in der ersten Absorptionsbande des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]$ und des $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2']$ zunimmt. Mit anderen Worten, weniger stabile Liganden werden leichter von Radiobrom ersetzt als Folge des isomeren Überganges in festen Komplexen.

Obwohl sich eine große Anzahl von Autoren mit den chemischen Effekten des isomeren Überganges von ^{80m}Br in einer Vielfalt von Verbindungen beschäftigten, beziehen sich doch nur wenige Untersuchungen

* Herrn Prof. Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

auf feste anorganische Komplexsalze. *Herr* und Mitarb.¹⁻⁵ untersuchten die Rückstoßreaktionen von ⁸⁰Br mit festen Pentamminkomplexen von Kobalt, Rhodium und Iridium, Hexabromokomplexen von Rhenium, Osmium, Iridium und Platin, und mit anionischem ^{80m}Br markierten Amminkomplexen von Rhodium und Iridium. *Yoshihara* und *Harbottle*⁶ befaßten sich mit dem chemischen Verhalten von ⁸⁰Br in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{80\text{m}}\text{Br}_3$.

Im Laufe einer systematischen Untersuchung des Verhaltens von heißen Radiobromatomen, die durch (n,γ)- und (n,2n)-Reaktionen erzeugt wurden, in Pentamminkobalt(III)- und Bisäthylendiaminkobalt(III)-bromiden fanden *Saito* und Mitarb.⁷⁻⁸, daß der Prozentsatz an energetischen Radiobromatomen, die schließlich an ein Kobaltatom gebunden wurden, in Beziehung zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Liganden des Komplexes standen. Um das chemische Schicksal von Radiobrom, das verschiedenartigen Kernreaktionen entstammte, zu vergleichen, untersuchten die Autoren dieser Arbeit die Rückstoßreaktionen, die dem isomeren Übergang von ^{80m}Br folgten, an derselben Reihe von Verbindungen, wie sie in den vorangehenden Untersuchungen mit (n,γ)- und (n,2n)-Reaktionen verwendet wurde. Bei einer Reihe von Äthylendiaminkobaltbromiden wurde ferner untersucht, ob ein Teil der Radiobromatome an die Äthylendiamingruppen gebunden ist, anstatt an das Kobaltatom, oder nicht.

Experimenteller Teil

Herstellung der markierten Verbindungen

Die Kobalt(III)komplexe wurden nach den üblichen, in der Literatur beschriebenen Methoden hergestellt. Die Reinigung der Salze erfolgte durch Umkristallisation aus Wasser. Identifiziert wurden die Salze mit Hilfe ihrer Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich und außerdem durch Bestimmung von N, C und Halogen in den Salzen. Die mit ^{80m}Br markierten Bromide wurden aus den erhaltenen Lösungen durch Zusatz von NH₄Br, das mit ^{80m}Br markiert war, ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert,

¹ *G. B. Schmidt* und *W. Herr*, Chemical Effects of Nuclear Transformations, IAEA Symposium, Prag (1960), Vol. I, p. 527 (1961).

² *W. Herr* und *G. B. Schmidt*, Z. Naturforsch. **17 a**, 309 (1962).

³ *G. B. Schmidt* und *W. Herr*, Z. Naturforsch. **18 a**, 505 (1963).

⁴ *G. B. Schmidt*, *K. Heine* und *W. Herr*, Radiation Damage in Solids, IAEA Symposium, Venedig, Vol. III, p. 93 (1963).

⁵ *G. B. Schmidt* und *W. Herr*, Chemical Effects of Nuclear Transformations, IAEA Symposium, Wien (1965), Vol. II, p. 373 (1965).

⁶ *K. Yoshihara* und *G. Harbottle*, Radiochim. Acta **1**, 68 (1963).

⁷ *N. Saito*, *T. Tominaga* und *H. Sano*, Bull. Chem. Soc. Japan **35**, 63 (1962).

⁸ *N. Saito*, *M. Takeda* und *T. Tominaga*, *ibid.*, **40**, 690 (1967).

mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Weil bekannt ist, daß sich Mononitritopentamminkobaltsalze nach längerem Stehen bei Raumtemp. isomerisieren, wurde eine Probe von markiertem Mononitritopentamminkobalt(III)bromid aus frischem Mononitritopentamminkobalt(III)chlorid hergestellt, das seinerseits aus Monochlorpentamminkobaltchlorid bereitet worden war. Monoaquopentamminkobaltbromid, markiert mit ^{80m}Br , stellten wir aus Monoaquopentamminkobaltoxalat her, da Monoaquopentamminkobaltbromid leicht Ligandenaustausch erleidet, der beim Stehen zu Monobrompentamminkobalt(III)ionen führt.

Die so hergestellten, markierten Bromide wurden in Glaseprouvetten 3 Stdn. in einer Mischung aus Trockeneis und Äthanol, in flüss. N_2 oder in Eiswasser aufbewahrt.

Trennungsmethode

Jedes Salz wurde in eisgekühltem Wasser gelöst und die in verschiedener chemischer Form vorliegenden Radiobromatome über Ionenaustauscher getrennt.

Wir ließen eine Lösung des markierten Salzes über Säule Nr. 1 mit einem Kationenaustauscherharz, Diaion SK1 (in der Natriumform) laufen, anschließend dann über Säule Nr. 2 mit dem Anionenaustauscherharz Diaion Sa100 (in der Chloridform). Dadurch wurde der Teil des ^{80}Br , der in der Ligandensphäre eingebaut war (von nun an mit *F-1* bezeichnet), auf Säule Nr. 1 absorbiert, während die Fraktion mit dem anionischen ^{80}Br (*F-2*) auf Säule Nr. 2 zurückgehalten wurde.

Um festzustellen, ob Radiobromatome an eine Äthylendiamingruppe im Liganden gebunden sind oder nicht, wurde folgende Trennung an den mit ^{80}Br markierten Äthylendiaminkobaltkomplexionen durchgeführt. Säule Nr. 1 des Kationenaustauscherharzes, die mit den Komplexionen beladen war, wurde mit heißem Wasser behandelt, um durch Aquotisation jenen Teil der Bromatome gegen H_2O auszutauschen, der direkt koordinativ an das Kobaltatom gebunden war. Die freigesetzten Bromidionen (von nun an mit *F-4* bezeichnet) wurden auf Säule Nr. 3 eines Anionenaustauscherharzes absorbiert. Die Fraktion von ^{80}Br (*F-3*), die nach dieser Behandlung auf Säule Nr. 1 zurückbleibt, stellt jenen Bruchteil von ^{80}Br -Atomen dar, der nicht direkt koordinativ an Kobalt, sondern an die Äthylendiamingruppe gebunden ist.

Zählung

Die Radioaktivität von ^{80}Br in den Fraktionen *F-1*, *F-3* und *F-4* wurde mit einem GM-Zähler gemessen. Die Radioaktivität in der Fraktion *F-2* wurde nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes mit ^{80m}Br gemessen. Zur Absorption der β -Strahlung von ^{82}Br wurde eine Aluminiumfolie verwendet. Der Beitrag der γ -Strahlung von ^{82}Br zu den beobachteten Aktivitäten wurde durch eine Analyse der Zerfallskurven abgeschätzt. Die Verteilung von ^{80}Br in den Fraktionen *F-1* und *F-2* wurde durch Extrapolation der Zerfallskurven auf den Zeitpunkt Null der Trennung bestimmt.

Bestimmung von Brom

Der Betrag an inaktivem Brom in den einzelnen Fraktionen wurde spektrophotometrisch nach der Bromphenolblaumethode bestimmt⁹.

⁹ V. A. Stenger und I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 831 (1935).

Anreicherungs-faktoren

Der Betrag an inaktivem Brom, der nach dem isomeren Übergang in der Ligandensphäre gefunden wurde, war sehr gering. In einzelnen Fällen lag er unterhalb der spektrophotometrischen Erfassungsgrenze ($\sim 1 \gamma/\text{ml}$). Die Anreicherungs-faktoren wurden berechnet zu $> 10^3$.

Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tab. 1 und 2 angegeben.

Temperatureffekt

Es konnten keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Ligandenausbeuten* jener Proben, die in einer Trockeneis—Äthanol-Mischung gelagert wurden, und denen der in flüssigem Stickstoff gekühlten Proben beobachtet werden. Das traf für alle Kobaltamminkomplexsalze zu. Bei Hexamminkobalt- und Trisäthylendiaminkobaltbromiden jedoch wurden Ligandenausbeuten von 4,9, bzw. 1,0% bei Lagerung bei 0°C gemessen. Diese Werte waren beträchtlich tiefer als jene, die wir bei Lagerung der Proben bei der Temperatur von Trockeneis erhielten.

Tabelle 1. Ligandenausbeuten von ^{80}Br in mit ^{80m}Br markierten Verbindungen

Nr.	Markierte Verbindungen	Ligandenausb., (-78°C), %	Ligandenausb., (-196°C), %	Ligandenausb., (0°C), %
1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	$7,3 \pm 1,5$	$7,3 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,2$
2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]\text{Br}_2$	$6,1 \pm 1,0$	$5,4 \pm 1,0$	
3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$	$6,0 \pm 1,1$	$7,8 \pm 0,2$	
4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Br}_3$	$8,4 \pm 1,7$	$9,4 \pm 0,9$	
5	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$	$7,5 \pm 1,2$	$8,5 \pm 1,9$	
6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}_2]\text{Br}_2$	$7,7 \pm 1,0$	$8,8 \pm 1,0$	
7	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]\text{Br}_2$	$8,2 \pm 1,3$	$8,0 \pm 2,5$	
8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_2$	$12,5 \pm 2,8$	$13,8 \pm 1,0$	
9	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$	$11,4 \pm 2,1$	$13,9 \pm 0,8$	
10	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{Br}_2$	$10,5 \pm 1,6$	$10,8 \pm 2,0$	
11	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$2,6 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,0$
12	$^{100}\text{trans}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2,4 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,1$	
13	$^{100}\text{trans}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{Br} \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$	$5,8 \pm 0,7$	$5,3 \pm 1,9$	
14	$^{100}\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$4,5 \pm 0,7$	$4,7 \pm 0,3$	
15	$^{100}\text{trans}-[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Br}$	$2,9 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,2$	
16	$^{100}\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,3 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,8$	
17	$^{100}\text{trans}-[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$	$11,3 \pm 1,2$	$13,2 \pm 2,3$	

* Die Ligandenausbeute ist definiert als jener Bruchteil der ^{80}Br -Aktivität, der als Folge des isomeren Überganges in die Ligandensphäre eingebaut wurde.

Tabelle 2. Ligandenausbeuten von ^{80}Br in Äthylendiaminkomplexen (-78°C)

Nr.	Markierte Verbindungen	<i>en</i> - ^{80}Br *	Co- ^{80}Br **
11	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$1,5 \pm 0,4$	$0,4 \pm 0,4$
12	<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2,0 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,3$
13	<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{Br} \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$	$2,3 \pm 0,0$	$3,4 \pm 0,5$
14	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,9 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,6$
15	<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Br}$	$1,1 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,2$
16	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \pm 0,9$	$3,2 \pm 1,5$
17	<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$	1 ~ 2	9 ~ 10

* *en*- ^{80}Br : Ligandenausbeuten von ^{80}Br , das in der Äthylendiamin-
gruppe steht.

** Co- ^{80}Br : Ligandenausbeute von ^{80}Br , das an das zentrale Co-Atom
gebunden ist.

Substitution der Liganden durch „heiße“ Radiobromatome

Bei den Reihen von Kobaltkomplexsalzen, die in dieser Arbeit behandelt wurden, war der Zusammenhang zwischen der Stabilität von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]$ oder $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2']$ und der Wellenlänge des Maximums in ihren Absorptionsspektren als spektrochemische Reihen bekannt. In Abb. 1 wurde die Ligandenausbeute bei einer Reihe von Pentamminkomplexen gegen die Frequenz des Maximums in der ersten Absorptionsbande des Komplexes aufgetragen, wie man es bei den Untersuchungen mit (n,γ) -Reaktionen getan hatte⁷. Im Falle der Äthylendiaminkobaltkomplexsalze wurde der prozentmäßige Anteil der ^{80}Br -Atome, die direkt koordinativ an Kobaltatome gebunden sind, aufgetragen. Abb. 1 zeigt, daß die Ligandenausbeute dazu neigt, mit abnehmender Frequenz des Maximums in der ersten Absorptionsbande zuzunehmen. Mit anderen Worten, je weniger stabil ein Ligand ist, desto leichter wird er von einem heißen Radiobromatom ersetzt.

Die Ligandenausbeute bei Aquopentamminkobalt ist groß. Da es bekannt ist, daß sich festes Aquopentamminkobaltbromid bei längerem Stehen in Bromopentamminkobaltbromid umwandelt, ist es wahrscheinlich, daß Rückstoßbromatome mit Leichtigkeit eine Aquogruppe ersetzen können und auf diese Weise einen thermodynamisch stabilen Bromoamminkomplex bilden.

Zwischen Liganden und äußeren Anionen wurde während der Lagerung keine Austauschreaktion beobachtet. Man konnte feststellen, daß die Aktivitäten in *F-1*, *F-3* und *F-4* mit der Halbwertszeit von ^{80}Br abnahmen. Daraus kann man schließen, daß die chemische Austauschreaktion von Brom zwischen den Liganden und dem äußeren anionischen

Brom während der Lagerung unter den gegebenen experimentellen Bedingungen vernachlässigbar war.

Verteilung von ^{80}Br in Äthylendiaminkobaltkomplexionen

Tab. 2 zeigt die prozentuelle Verteilung von ^{80}Br in Äthylendiaminkobaltkomplexionen. In früheren Untersuchungen mit (n,γ) -Reaktionen hatten wir fast kein Radiobrom in den Liganden von Trisäthylendiaminkobaltbromid gefunden. Jedoch wurden ungefähr 2% des ^{80}Br in

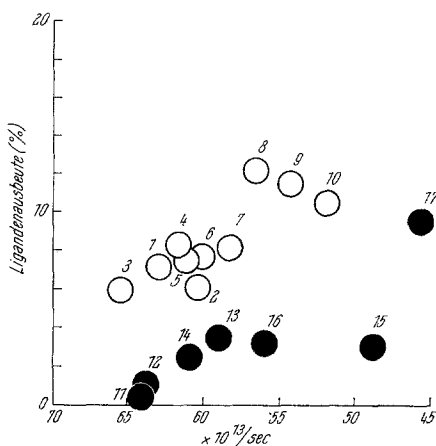


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Ligandenausbeute und der Frequenz des Maximums in der ersten Absorptionsbande. ○ Mit ^{80}mBr markierte Hexa- und Pentamminkomplexe. ● Mit ^{80}mBr markierte Äthylendiaminkomplexe ($\text{Co-}^{80}\text{Br}$). Die Nummern in Abb. 1 entsprechen jenen in Tab. 1 und 2

den Liganden von Trisäthylendiaminkobaltbromid als Folge des isomeren Überganges von ^{80}mBr gefunden. Wir untersuchten daher, ob die Radiobromatome nicht nur an das Kobaltatom gebunden waren, sondern auch an die Äthylendiamingruppen. Bei Trisäthylendiaminkobaltbromid fand man den größten Teil des Radiobroms in der Äthylendiaminfraktion (mit *en*- ^{80}Br bezeichnet). In dieser Verbindung sind die heißen Radiobromatome möglicherweise nicht imstande, die koordinative Bindung aufzubrechen und das Ligandenmolekül zu ersetzen, da das bidentale Äthylendiamin mit dem Kobaltzentralatom eine sehr starke Bindung eingeht. Bei Bisäthylendiaminkobaltbromiden fand man Radiobrom sowohl in *F-3* als auch in *F-4*. Mit anderen Worten, man konnte feststellen, daß 1—2% ^{80}Br in allen Salzen an Kobaltatome gebunden wurden. Die Ligandenausbeuten der Äthylendiaminkobaltbromide ($\text{Co-}^{80}\text{Br}$) sind im allgemeinen geringer als jene der entsprechenden Kobaltamminbromide.

Vergleich mit den chemischen Effekten von (n,γ)- und (n,2n)-Reaktionen

In Abb. 1 sind die Ligandenausbeuten gegen die Frequenz der ersten Absorptionsbande der Komplexionen aufgetragen. Man sieht, daß die Ligandenausbeute von ^{80}Br , das durch isomeren Übergang entstand, zu einer Zunahme mit abnehmender Frequenz des Maximums der ersten Absorptionsbande neigt. Diese Tendenz ist jener sehr ähnlich, die wir im Fall der (n,γ)- und der (n,2n)-Reaktion beobachteten, außer daß die Tendenz beim isomeren Übergang weniger ausgeprägt ist als im Falle von (n,γ)- und (n,2n)-Reaktionen^{7, 8}. Nach unseren Schätzungen liegt die, durch die bei der (n,γ)-Reaktion auftretenden γ-Strahlen hervorgerufene Rückstoßenergie und der entsprechende, durch die Neutronen hervorgerufene Wert bei der (n,2n)-Reaktion in der Größenordnung von $\sim 10^2$ eV, beziehungsweise über 10^4 eV. Die Ähnlichkeit der Ergebnisse, die für drei verschiedene Arten von Kernreaktionen erhalten wurden, zeigt, daß das chemische Schicksal der Rückstoßatome nicht entscheidend von den anfänglichen Rückstoßenergien der Radiobromatome beeinflußt wird.