

Über den Kernrückstoß im kristallinen Hexachlorokomplex des vierwertigen Iridiums*

Von W. HERR und K. HEINE

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) Mainz
und aus dem Institut für Kernchemie der Universität Köln
(Z. Naturforschg. 15 a, 323—325 [1960]; eingegangen am 12. Februar 1960)

The Szilard-Chalmers reaction in crystals of $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, K_2IrCl_6 , and $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ has been investigated by paper-electrophoresis. Several ^{192}Ir -recoil species could be separated, their number and relative abundance being different for the three salts. E. g. in neutron irradiated $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ six recoil species could be distinguished. On heating the crystals to 123°C the original substance is regenerated only by some of the fragments. The re-formation of the original compound (annealing) may be described by a first order reaction.

Die Reaktorbestrahlung eines Festkörpers führt zu nachweisbaren Änderungen in den physikalischen und chemischen Eigenschaften. Diese können im wesentlichen auf drei Ursachen zurückgeführt werden: die ionisierende Strahlung des Reaktors, die elastische Streuung der Neutronen und den Rückstoß nach Kernreaktionen. Auf diese Weise erzeugte Strahlungsdefekte können beispielsweise durch Änderungen der Leitfähigkeit in Metallen und Halbleitern¹ festgestellt werden. In geeigneten Ionenkristallen kann der Nachweis selbst sehr geringer Strahlenschädigungen auch chemisch erbracht werden. So läßt sich von einem neutronenbestrahlten Kaliumpermanganatkristall der größte Teil der induzierten ^{56}Mn -Radioaktivität in praktisch trägerfreier Form als $^{56}\text{Mn}(\text{IV})\text{O}(\text{OH})_2$ (s. Anm. 2, 3) abtrennen. Solche Szilard-Chalmers-Reaktionen haben sich zur präparativen Gewinnung von Radioisotopen aus organischen^{4, 5} und anorganischen Verbindungen⁶ zahlreicher Elemente als recht wertvoll erwiesen. In den letzten Jahren ist jedoch das Studium der nach dem Kernprozeß ausgelösten chemischen Folgeerscheinungen mehr in den Vordergrund getreten.

Wenn die bisher angewandten Trennverfahren, die vornehmlich auf Fällungen beruhten, zumeist nur eine recht grobe Unterscheidung zwischen den

chemisch veränderten (radioaktiven) Rückstoßatomen und der in der bestrahlten Ausgangsverbindung verbliebenen Radioaktivität erlaubten, so ist anzunehmen, daß es bei der Verwendung von schonenden und leistungsfähigen Trennmethoden — wie Chromatographie und Ionenelektrophorese — möglich sei, auch chemisch sehr ähnliche Rückstoßverbindungen noch zu differenzieren. So konnten kürzlich RAUSCHER und HARBOTTLE⁷ am neutronenbestrahlten $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ zeigen, daß mehrere verschiedene Rückstoßverbindungen gebildet werden **.

In unserem Laboratorium wurden ähnliche Untersuchungen an den Hexachlorokomplexen des Rheniums⁸, Iridiums und Osmiums⁹ schon seit längerer Zeit durchgeführt. Wir bemühten uns, eine Auftrennung der Rückstoßprodukte mittels Harz-Ionen austauschern vorzunehmen, jedoch zeigten diese Versuche, daß infolge unkontrollierbarer Adsorption und chemischer Reaktionen die „gewichtslos“ vorliegenden Fragmente nicht eindeutig separiert werden konnten. Diese analytischen Schwierigkeiten konnten jedoch bei Anwendung eines elektrophoretischen Verfahrens auf anorganischer Glasfaser weitgehend behoben werden. Von den untersuchten Hexahalogenkomplexen erwiesen sich besonders die Iridiumverbindungen als geeignet. Bereits CROATTO,

* Vorgetragen auf dem „International Symposium on Radiochemical Recoil Effects“ vom 10.—12. September 1959 in Louvain/Belgien; s. a. Angew. Chem. 71, 738 [1959].

¹ K. LINTNER u. E. SCHMID, Ergebni. exakt. Naturwiss. 28, 302 [1955].

² E. FERMI, E. AMALDI et al., Proc. Roy. Soc., Lond. A 149, 522 [1935]. — O. D'AGOSTINO, Gazz. Chim. Ital. 65, 1071 [1935].

³ W. F. LIBBY, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1930 [1940].

⁴ J. E. WILLARD, Ann. Rev. Nucl. Sci. 3, 193 [1953].

⁵ W. HERR, Z. Naturforschg. 7 b, 201 [1952].

⁶ Vgl. auch G. HARBOTTLE u. N. SUTIN, „The Szilard-Chalmers Reaction in Solids“ in Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 1, p. 268; Academic Press, New York, London 1959.

⁷ H. RAUSCHER u. G. HARBOTTLE, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 155 [1957].

^{**} In organischen Systemen ist dieser Sachverhalt schon seit längerer Zeit bekannt; vgl. auch E. GLUECKAUF u. J. FAY, J. Chem. Soc. 1936, S. 390; M. S. FOX u. W. F. LIBBY, J. Chem. Phys. 20, 487 [1952].

⁸ W. HERR, Z. Elektrochem. 56, 911 [1952].

⁹ W. HERR u. R. DREYER, Z. anorg. allg. Chem. 293, 1 [1957].



GIACOMELLO und MADDOCK¹⁰ konnten das Auftreten von Rückstoßfragmenten in einem neutronenbestrahlten K_2IrCl_6 -Komplex wahrscheinlich machen.

Zur elektrophoretischen Trennung der Rückstoßprodukte wurden die neutronenbestrahlten Kristalle in 0,1-*n*. HCl gelöst und auf Glasfaserpapier (Nr. 6, Firma Schleicher & Schüll) gebracht. Als Elektrolyten verwendeten wir ebenfalls 0,1-*n*. HCl. Der feuchte Streifen wurde zwischen zwei Glaspalten ($5 \times 35 \text{ cm}^2$) eingespannt, und eine Gleichspannung von 300 Volt angelegt. Nur die obere der beiden Platten wurde mit Wasser gekühlt. Es wurde so während der Versuchsdauer Temperaturkonstanz erreicht und eine Verdunstung des Lösungsmittels weitgehend vermieden. Die Lage der verschiedenen ^{192}Ir -Rückstoßverbindungen wurde durch langsames Vorbeiführen der mit Warmluft getrockneten Streifen an einer mit Blei abgeschirmten Blende eines GM-Zählers bestimmt. Zu vermerken ist noch, daß die neutronenbestrahlten Kristalle zumeist 10 Tage und mehr ablagerten. ^{32}P und ^{35}S , durch (*n*, α)- bzw. (*n*, p)-Reaktionen entstanden, waren nur in vernachlässigbarer Menge vorhanden und störten nicht.

Unsere Versuchsergebnisse an drei mit Neutronen bestrahlten Salzen des Hexachloroiridats sind in Abb. 1 dargestellt.

Da nur anionische Rückstoßprodukte auftreten, kann man die gesamte Streifenlänge zur Trennung

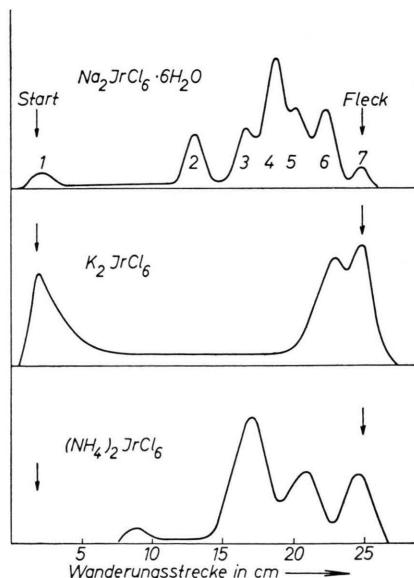


Abb. 1. Elektrophoretische Trennung der ^{192}Ir -Kernrückstoßprodukte von neutronenbestrahlten $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, K_2IrCl_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ -Kristallen. Elektrolyt: 0,1-*n*. HCl; Gleichspannung: 300 Volt.

benutzen. Links im Bild – mit „Start“ bezeichnet – befindet sich der Auftragspunkt, von dem aus die Substanzen nach der Anode wandern. Bei einer Versuchsdauer von 120 min beträgt die Wanderungsstrecke 20–25 cm. Die Lage des Hexachloroiridat-Ions lässt sich sehr leicht an der intensiven Rotbraunfärbung des Fleckes erkennen. Die Retention – d. h. die ^{192}Ir -Aktivität, welche sich in der Form des $[\text{IrCl}_6]^{4-}$ -Ions wiederfindet – ist bei den unter gleichen Bedingungen bestrahlten Salzen sehr unterschiedlich und beträgt ca. 15% für das kristallwasserhaltige Natrium-, 35% für das Kalium- und 25% für das Ammoniumsalz. Die Anzahl der neu entstandenen Rückstoßverbindungen und auch ihre relative Häufigkeit ist jeweils verschieden. Das $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ hat von den untersuchten Salzen mit 6 Fragmenten die größte Anzahl von Reaktionsprodukten. Auffallend ist das unterschiedliche Retentionsergebnis des Kalium- und Ammoniumsalzes, obwohl beide dem gleichen Gittertyp angehören und die Salze kein Kristallwasser enthalten. Der Nachweis, daß es sich nur um ^{192}Ir -Rückstoßverbindungen handelt, konnte durch Bestimmung des γ -Spektrums erbracht werden. Zusätzlich wurden die Halbwertsdicken in Blei und Aluminium gemessen.

Bekanntlich lassen sich Strahlungsdefekte durch Zufuhr thermischer Energie oder durch Einwirkung von ionisierender Strahlung ausheilen (*annealing*) (s. Anm. ^{6, 11}). Um einen Einblick in das sogenannte *annealing*-Verhalten der bestrahlten Iridiumsalze zu bekommen und die Reaktionen der metastabilen Fragmente im Kristall studieren zu können, wurden die Verbindungen nach der Neutroneneinwirkung bei 123 °C verschieden lange Zeit getempert. Unsere Versuchsergebnisse am $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ sind in Abb. 2 dargestellt.

In Abb. 2 ist für jedes Rückstoßfragment der Anteil an der Gesamtaktivität (in %) gegen die jeweilige Erhitzungsdauer *t* aufgetragen. Die Kurvenpunkte stellen Mittelwerte aus mehreren Messungen dar. Die Versuchswerte zeigen eine vergleichsweise starke Abnahme der Fragmente Nr. 2, 3 und 4 (vgl. Abb. 1). Nach ungefähr 5 Stdn. Erhitzungszeit wird ein Grenzwert des Ausheilungsvermögens erreicht. Entsprechend der Abnahme der Bruchstücke Nr. 2, 3 und 4 wächst der Anteil der Iridiumaktivität der

¹⁰ U. CROATTO, G. GIACOMELLO u. A. G. MADDOCK, Ric. Sci. **21**, 1788 [1951] und **22**, 265 [1952].

¹¹ J. H. GREEN, G. HARBOTTLE u. A. G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc. **49**, 1413 [1953]. — A. G. MADDOCK u. M. M. DE MAINE, Can. J. Chem. **34**, 275 [1956].

Verbindung Nr. 7 an – welche mit dem $[IrCl_6]^{4-}$ -Ion identisch ist – und erreicht ebenfalls einen Grenzwert. Auffallend ist das Verhalten der Fragmente Nr. 5 und 6, welche bei der Ausheilungstemperatur von 123°C praktisch keine Veränderung erleiden, so daß ihre Aktivitätsanteile von 10% bzw.

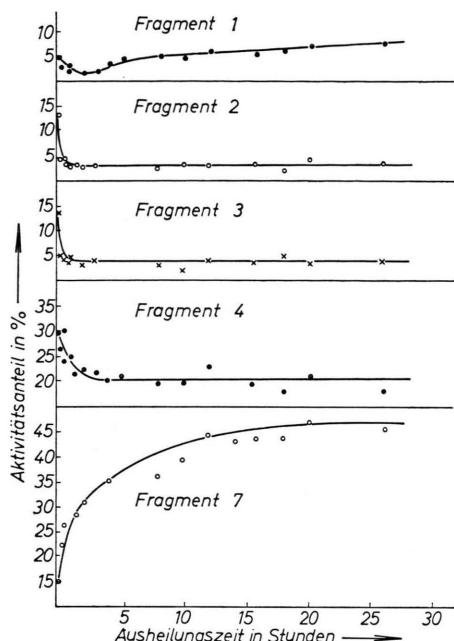
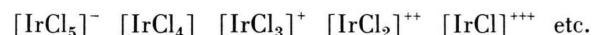


Abb. 2. Ausheilung (Annealing) von ^{192}Ir -Rückstoßfragmenten bei 123°C in neutronenbestrahlten $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen. Ordinate: Anteil der einzelnen Fragmente an der Gesamtaktivität in %. Abszisse: Erhitzungsdauer in Stunden.

28% konstant bleiben. (Dies braucht nicht unbedingt zu bedeuten, daß die letztgenannten Fragmente an der Ausheilung unbeteiligt sind.) – Das beobachtete Reaktionsgeschehen dürfte jedoch recht kompliziert sein, und sichere Aussagen über den Ausheilungsmechanismus sind zur Zeit noch nicht möglich. Das durch Ausheilung bedingte Anwachsen der Verbindung Nr. 7 (vgl. Abb. 2) läßt sich formal durch eine Gleichung 1. Ordnung wiedergeben. Unsere Versuchsergebnisse lassen sich zumindest im Prinzip mit denen von RAUSCHER und HARBOTTLE⁷ am $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ vergleichen, doch finden diese Autoren bemerkenswerterweise in ihrem System, daß alle Arten von Rückstoßfragmenten ausheilen können.

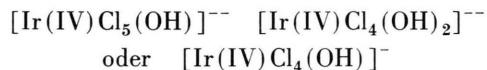
In unserem Falle bereitet eine einwandfreie chemische Identifizierung der Rückstoßreaktionsprodukte bzw. der stabilisierten Fragmente große Schwierigkeiten. Wenn wir die von LIBBY⁸ am KMnO_4 entwickelten Modellvorstellungen (die von

der Voraussetzung ausgehen, daß ein von der Kernreaktion betroffenes Manganatom primär seine VII-Wertigkeit beibehält und jeweils nur die Sauerstoffliganden abgestreift werden) auf unsere Systeme übertragen, dürfen wir mit der Entstehung etwa folgender metastabiler Fragmente rechnen:



Beim Auflösen des Kristalls in verdünnter Salzsäure können diese „labilen“ Bruchstücke mit dem Lösungsmittel reagieren, d. h. sich zu stabilen Ir-Komplexen umsetzen. Das kann nun Hydratation, Oxidation oder Reduktion bedeuten. Es muß aber dahingestellt bleiben, ob ein betroffenes Iridiumatom nach dem Kernrückstoß seine IV-Wertigkeit beibehält oder ob es (entsprechend seinem chemischen Potential) reduziert oder zu einer höheren Wertigkeit oxydiert wird. Die Anzahl der Reaktionsmöglichkeiten ist jedenfalls sehr groß; und die bisher bekannte Chemie der Iridium-Halogenverbindungen dürfte wohl nicht ausreichen, diese alle zu umfassen. Beispielsweise könnte eine Reduktion auch zu (stabilen) Iridium-(III)-chloriden führen, welche – wie in der Literatur vermerkt – kaum merklich dissoziieren¹². (Diese würden daher im elektrischen Feld nicht wandern.)

Auch die Existenz von „gemischten“ Komplex-anionen etwa der Form



müßte diskutiert werden. Die gleichen Betrachtungen würden natürlich auch für Rückstoßindividuen anderer Ir-Wertigkeit gelten. Die Existenz solcher Komplexe läßt sich auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen¹³ wahrscheinlich machen.

Da alle durch Kernrückstoß neu entstandenen Fragmente nur in „gewichtsloser“ Menge (in der Größenordnung von $< 10^{-8}\text{ g}$) vorliegen, wird deren Identifizierung nach normalen chemischen Methoden kaum möglich sein. Falls die Charakterisierung durch die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit nicht ausreicht, versprechen wir uns durch ein Studium der Ir-Isotopenaustauschgeschwindigkeit der Komplexe einige Erfolge.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle dem Ministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für die Bereitstellung von Geräten und Forschungsmitteln unseren verbindlichsten Dank zu sagen.

¹² Gmelin System-Nr. 67, S. 55–59.

¹³ E. OGAWA, J. Chem. Soc., Japan 50, 242 [1929].
Ref. Gmelin System-Nr. 67, S. 93.