

# Zur Kinetik des Br-Isotopenaustausches zwischen $[\text{MeBr}_6]^{--}$ (Me = Re, Os, Ir oder Pt) und $\text{Br}^-$ -Ionen\*

Von G. SCHMIDT und W. HERR

Aus dem Institut für Kernchemie der Universität Köln  
und dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforschg. 16 a, 748—754 [1961]; eingegangen am 23. Juni 1961)

Der Br-Isotopenaustausch der Komplexe  $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$  und  $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$  mit  $\text{Br}^-$ -Ionen wurde in saurer Lösung in Abhängigkeit von der Komplexsalz- und HBr-Konzentration, von der Temperatur und von Zusätzen untersucht. Der Isotopenaustausch des  $[\text{OsBr}_6]^{--}$ -Komplexes folgt in 1,5–7,5-n. HBr bei 75 °C dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$R = k_1[\text{K}_2\text{OsBr}_6] + k_2[\text{K}_2\text{OsBr}_6][\text{HBr}],$$

und für den  $[\text{IrBr}_6]^{--}$ -Komplex gilt bei 40 °C in 0,1–6-n. HBr:

$$R = k[\text{K}_2\text{IrBr}_6][\text{HBr}].$$

Ein geringer Einfluß der Alkali- bzw.  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration wurde beobachtet.

Die Aktivierungsenergie des  $^{82}\text{Br}$ -Austausches wurde für den Re-, Os- und Ir-Komplex in HBr-saurer Lösung zu 29,4 kcal/mol, für den  $[\text{PtBr}_6]^{--}$ -Komplex zu 12,6 kcal/mol bestimmt. Weiterhin wurde die katalytische Wirkung von Zusätzen auf die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches im System  $[\text{PtBr}_6]^{--}-\text{Br}^-$  näher untersucht. Licht,  $[\text{PtBr}_4]^{--}$  und Reduktionsmittel, wie  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Mohrsches Salz und  $\text{SnCl}_2$ , beschleunigen den Austausch, Oxydationsmittel, wie  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , außerdem  $\text{IrCl}_3$  und Hydrochinon, inhibieren stark. Aber auch Neutralstoffe und Komplexsalze sind von wechselndem Einfluß. Die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Konzentration der Inhibitoren  $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$  und  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  wurde gemessen. Die zugrunde liegenden Austauschmechanismen werden diskutiert.

Über den Isotopenaustausch von Hexahalogenokomplexen der Platinmetalle in saurer Lösung liegen bisher nur wenig detaillierte Angaben vor. Bei Zimmertemperatur wurde für den  $[\text{MeCl}_6]^{--}$ - und den  $[\text{MeBr}_6]^{--}$ -Komplex des Ir, Os und Re kein Austausch mit  $\text{Cl}^-$  resp.  $\text{Br}^-$  beobachtet<sup>1–4</sup>. Etwas eingehender ist der Ligand-Austausch vierwertiger Pt-Komplexe untersucht worden<sup>5–10</sup>, wo neben einem katalytischen Kettenmechanismus unter Beteiligung eines Pt(III)-Komplexes<sup>5</sup> auch ein Oxydations-Reduktions-Gleichgewicht<sup>7</sup> und schließlich noch ein Mechanismus über einen Brückenzwischenkomplex<sup>11</sup> diskutiert werden.

In der vorliegenden Arbeit sollte zunächst der Einfluß von Zusätzen auf den Br-Isotopenaustausch des  $[\text{PtBr}_6]^{--}$ -Komplexes näher untersucht werden,

um dann die Möglichkeit zu haben, durch Vergleich des Austauschverhaltens der analogen Hexabromokomplexe des Re, Os, Ir und Pt Aussagen über die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen zu gewinnen.

## Experimentelles

Die Darstellung der Komplexsalze  $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ <sup>12</sup>,  $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ <sup>13</sup>,  $\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$ <sup>14</sup> und  $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ <sup>15</sup> erfolgte nach bekannten Methoden. Die Salze wurden zur Markierung aus 30–40-proz. heißer, aktiver HBr umkristallisiert, beim  $\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$  unter  $\text{Br}_2$ -Zusatz. Zur Herstellung von  $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$  wurde „spektroskopisch reines“ Pt der Fa. Heraeus verwandt.

Die markierten Komplexsalze wurden zur Zeit  $t=0$  in dem jeweiligen Lösungsmittel der entsprechenden Temperatur rasch gelöst, in verschiedenen Zeitabstän-

\* Teilweise vorgetragen: I.A.E.A. Symposium on the Chemical Effects of Nuclear Transformation, Prag, Okt. 1960.

<sup>1</sup> A. A. GRINBERG u. E. A. BELOUSOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR 111, 599 [1956].

<sup>2</sup> W. HERR u. R. DREYER, Z. anorg. allg. Chem. 293, 1 [1957].

<sup>3</sup> L. L. LARSON u. C. S. GARNER, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2180 [1954].

<sup>4</sup> E. N. SLOTH u. C. S. GARNER, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1440 [1955].

<sup>5</sup> R. L. RICH u. H. TAUBE, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2608 [1954].

<sup>6</sup> A. A. GRINBERG, L. J. KOSLOVA, L. E. NIKOL'SKAYA u. G. A. SHAGISULTANOVA, Zh. Priklad. Khim. 28, 7 [1955].

<sup>7</sup> A. A. GRINBERG u. G. A. SHAGISULTANOVA, Izv. Akad. Nauk SSSR 1955, 981.

<sup>8</sup> A. A. GRINBERG, L. E. NIKOL'SKAYA u. G. A. SHAGISULTANOVA, J. ang. Chem. (USSR) 1955, 633.

<sup>9</sup> A. W. ADAMSON u. A. H. SPORER, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3865 [1958].

<sup>10</sup> A. J. POE u. M. S. VAIDYA, J. Chem. Soc. 1960, 691.

<sup>11</sup> F. BASOLO, A. F. MESSUNG, P. H. WILKS, R. G. WILKINS u. R. G. PEARSON, J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 203 [1958].

<sup>12</sup> F. KRAUS u. H. STEINFELD, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2554 [1931].

<sup>13</sup> A. G. TURNER, A. F. CHIFFORD u. C. N. R. RAO, Analyt. Chem. 30, 1708 [1958].

<sup>14</sup> A. GUTBIER u. M. RIES, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3906 [1909].

<sup>15</sup> E. BÜLMANN u. A. C. ANDERSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1565 [1903].



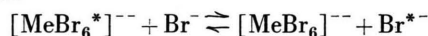
den jeweils 1 ml der Probe entnommen und die Komplexverbindung als Cs-Salz gefällt, abzentrifugiert und die  $^{82}\text{Br}$ -Aktivität ( $t_{1/2} = 35,9$  h) der überstehenden klaren Lösung im GM-Flüssigkeitszählrohr gemessen. Die Gesamtaktivität wurde mit 1 ml der ungefällten Komplexsalzlösung bestimmt.

Bei einer Reihe von Austauschversuchen mit  $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$  wurde die  $^{82}\text{Br}$ -Aktivität auch in Form von  $\text{NH}_4\text{Br}$  zur frischen Lösung des Komplexsalzes gegeben. Alle Austauschversuche mit  $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$  wurden wegen

der Lichtempfindlichkeit der Austauschgeschwindigkeit im Dunkeln durchgeführt. Die Probenentnahme erfolgte bei schwachem Rotlicht.

### Ergebnisse und Diskussion

Einige Versuchsergebnisse der Isotopenaustauschreaktion



Komplexsalz	$\text{K}_2\text{MeBr}_6$ (mol/l)	HBr (mol/l)	Zusatz (mol/l)	Temp. (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$R \cdot 10^5$ (mol $l^{-1}$ min $^{-1}$ )
$\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$	0,001	4,98	—	75	66	1,05
	0,01	4,98	—	75	66	10,5
	0,05	4,98	—	75	67	51,2
	0,01	4,98	—	98	6	115
	0,01	4,98	—	90	10	69,2
	0,01	4,98	—	80	33	21,0
	0,01	4,98	—	70	115	6,01
	0,01	4,98	—	60	430	1,61
	0,01	4,98	—	50	~ 1600	0,433
	0,01	—	0,1 NaBr + 1-n. $\text{H}_2\text{SO}_4$	20	kein Austausch in 7,5 h	
	0,01	4,0	1,0 NaBr	75	72	9,60
	0,01	4,0	1,0 KBr	75	96	7,20
	0,01	3,0	2,0 LiBr	75	75	9,21
	0,01	1,0	4,0 NaBr	75	93	7,44
	0,01	0,5	4,5 LiBr	75	95	7,28
	0,01	0,1	4,9 NaBr	75	52 <sup>a)</sup>	
	0,01	4,98	0,1 $\text{K}_2\text{SO}_4$	75	67	10,3
	0,01	4,98	0,0005 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$	75	64	10,8
	0,01	4,98	UV-Licht	75	61	11,3
$\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$	0,005	4,94	—	75	97	3,57
	0,01	4,94	—	75	100	6,93
	0,02	4,94	—	75	97	14,2
	0,01	5,0	—	75	104	6,65
	0,01	6,0	—	75	88	7,86
	0,01	7,0	—	75	68	10,2
	0,01	8,0	—	75	56	12,4
	0,01	4,94	—	98	9,5	72,8
	0,01	4,94	—	90	15	46,1
	0,01	4,94	—	80	51	13,5
	0,01	4,94	—	70	190	3,64
	0,01	4,94	—	60	640	1,08
	0,015	—	0,1 NaBr + 1-n. $\text{H}_2\text{SO}_4$	20	kein Austausch in 7,5 h	
	0,01	4,0	1,0 NaBr	75	116	5,97
	0,01	3,0	2,0 NaBr	75	71 <sup>a)</sup>	
	0,01	4,94	0,1 $\text{K}_2\text{SO}_4$	75	100	6,93
	0,01	4,94	UV-Licht	75	100	6,93
$\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$	0,002	5,0	—	40	72	1,92
	0,005	5,0	—	40	83	4,18
	0,01	5,0	—	40	75	9,23
	0,01	0,097	—	40	~ 2750	0,229
	0,01	1,0	—	40	420	1,63
	0,01	3,0	—	40	111	6,22
	0,01	6,0	—	40	60	11,5
	0,01	5,0	—	50	~ 10	$\text{Br}_2$ -Abspaltung
	0,01	5,0	—	40	72	9,61
	0,01	5,0	—	30	360	1,92
	0,01	5,0	—	20	~ 1420	0,487
	0,01	1,0	—	30	ca. 38 h (langsame Red.)	
	0,01	0,1	—	20	kein Austausch in 23 h	

a) Zersetzungserscheinungen des Komplexes.

Tab. 1.  $^{82}\text{Br}$ -Isotopenaustausch im System  $\text{K}_2[\text{MeBr}_6^*] \rightleftharpoons \text{HBr}$ .

der Os-, Re- und Ir-Komplexsalze haben wir in Tab. 1 zusammengestellt. Die Halbwertszeit des Austausches wurde nach der von MCKAY<sup>16</sup> abgeleiteten Reaktionsgleichung

$$Rt = -\frac{ab}{a+b} \ln(1-F), \quad (1)$$

$a, b$  Konzentration der Komplexe bzw. der  $\text{Br}^-$ -Ionen,

$$F = \frac{b_t^* - b_0^*}{b_\infty^* - b_0^*} = \text{Austauschgrad zur Zeit } t,$$

$$R = \frac{da^*}{dt} \left/ \left( \frac{b^*}{b+b^*} - \frac{a^*}{a+a^*} \right) \right. = \text{Austauschrate}$$

durch halblogarithmisches Auftragen der experimentellen Werte  $(1-F)$  gegen die Zeit  $t$  des Austausches ermittelt. Die Gleichgewichtsaktivität wurde aus den eingesetzten Brom-Konzentrationen berechnet. Es ergab sich für jeden Austauschversuch jeweils eine Gerade ohne Nullzeitaustausch.

Die Austauschrate wurde dann aus der experimentell ermittelten Halbwertszeit nach

$$R = \frac{ab}{a+b} \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (2)$$

berechnet.

Für den  $[\text{OsBr}_6]^{--}$ -Komplex haben wir in Abb. 1 die Austauschrate gegen die Komplexsalzkonzentra-

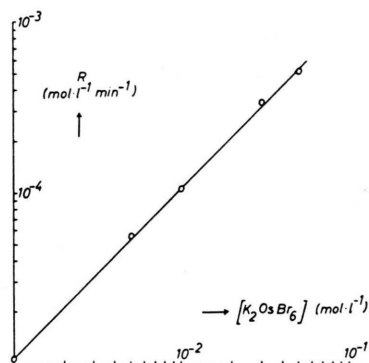


Abb. 1. Abhängigkeit der Austauschrate  $R$  von der Komplexsalzkonzentration im System  $\text{K}_2\text{OsBr}_6^* \rightleftharpoons 4,98\text{-n. HBr}$  bei  $75^\circ\text{C}$ .

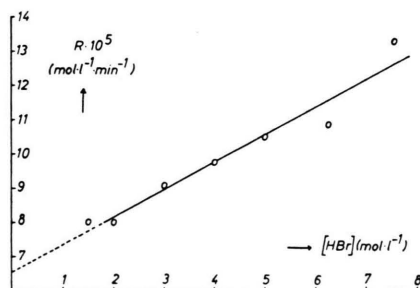


Abb. 2. Abhängigkeit der Austauschrate  $R$  von der HBr-Konzentration im System  $0,01\text{-m. K}_2\text{OsBr}_6^* \rightleftharpoons \text{HBr}$  bei  $75^\circ\text{C}$ .

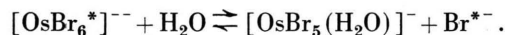
tion, und in Abb. 2 die Austauschrate gegen die HBr-Konzentration aufgetragen. Die Austauschrate steigt linear mit der Komplexsalz- und der HBr-Konzentration an. (In einer Lösung, die weniger als ca.  $1,5 \text{ mol/l}$  HBr enthält, ist der Komplex bei  $75^\circ\text{C}$  instabil und zersetzt sich.) Abb. 2 zeigt jedoch, daß bei der Extrapolation  $[\text{HBr}] \rightarrow 0$  ein endlicher Wert für  $R$  resultiert. Die Geschwindigkeit des Br-Isotopenaustausches im System  $[\text{OsBr}_6]^{--} \rightleftharpoons \text{HBr}$  scheint daher nach der Gleichung

$$R = k_1[\text{K}_2\text{OsBr}_6] + k_2[\text{K}_2\text{OsBr}_6][\text{HBr}] \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (3)$$

zu verlaufen. Für  $75^\circ\text{C}$  berechneten wir aus den Versuchsdaten für  $k_1 = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  und für  $k_2 = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

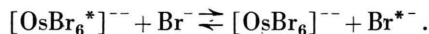
Komplexionen in Lösung vermögen über verschiedene Mechanismen auszutauschen. Da das Lösungsmittel meist in großem Überschuß vorhanden ist und Komplexionen in Lösung solvatisieren, ist es nicht verwunderlich, wenn Austauschmechanismen komplexer Ionen über eine reversible Dissoziation oder Aquokomplexe verlaufen. Besonders bei Wasser mit seiner hohen Dielektrizitätskonstanten und dem polaren Charakter ist dies in Betracht zu ziehen.

Erwartungsgemäß zeigt daher auch der erste Term, daß besonders bei erhöhter Temperatur und geringer HBr-Konzentration der Isotopenaustausch vorwiegend über Hydrolyse oder Aquokomplexionen verläuft. Die Reaktion läßt sich formulieren:



Ein solcher Hydrolysemechanismus wurde schon mehrfach bei Isotopenaustauschreaktionen von Komplexsalzen in wäßriger Lösung beobachtet<sup>17</sup>.

Nach dem zweiten Term der Gl. (3) tauscht jedoch  $[\text{OsBr}_6]^{--}$  auch teilweise nach einem bimolekularen Mechanismus mit  $\text{Br}^-$  aus:



Möglicherweise bildet sich hier ein instabiler Zwischenkomplex mit der Koordinationszahl 7.

Für das System  $[\text{IrBr}_6]^{--} \rightleftharpoons \text{HBr}$  lassen sich analog bei  $40^\circ\text{C}$  unsere Versuchsergebnisse in 0,1- bis

<sup>16</sup> H. A. C. MCKAY, Nature, Lond. **142**, 997 [1938].

<sup>17</sup> Vgl. etwa D. R. STRANKS in Modern Coordination Chemistry von J. LEWIS u. R. G. WILKINS, Interscience Publ. Inc., New York 1960.

6-n. HBr durch den Geschwindigkeitsausdruck darstellen:

$$R = k[\text{IrBr}_6^{--}][\text{HBr}]$$

$$k = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Bei tiefen Temperaturen ist daher anscheinend nur noch der bimolekulare Austauschmechanismus geschwindigkeitsbestimmend. Für den  $[\text{ReBr}_6]^{--}$ -Komplex haben wir kein Austauschgesetz abgeleitet, da dieser Komplex bei erhöhter Temperatur nur in sehr starker HBr stabil ist. Dann steigt jedoch die Austauschrate linear mit der HBr- und der Komplexsalzkonzentration an.

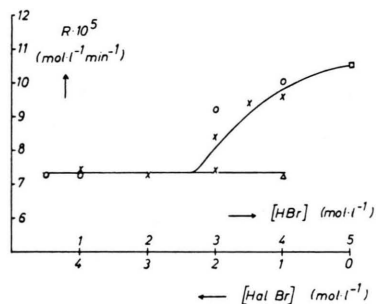


Abb. 3. Einfluß von  $\text{H}^+$  bzw. Alkali-Ionen auf die Br-Isotopenaustauschreaktion  $0,01\text{-m. K}_2\text{OsBr}_6^* \rightleftharpoons 5\text{-m. Br}^-$ ,  $t = 75^\circ\text{C}$ . Punkte x:  $\text{Na}^+$ , o:  $\text{Li}^+$ ,  $\Delta$ :  $\text{K}^+$ .

In Abb. 3 haben wir den Einfluß von  $\text{H}^+$  bzw. Alkali-Ionen auf die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches des  $[\text{OsBr}_6]^{--}$ -Komplexes dargestellt. Durch die Gegenwart von Alkali-Ionen wird die Austauschgeschwindigkeit herabgesetzt, obgleich der  $[\text{OsBr}_6]^{--}$ -Komplex bei Abnahme der  $[\text{H}^+]$ -Konzentration instabiler wird. So hydrolysiert der Komplex bei  $75^\circ\text{C}$  in einer neutralen wäßrigen Lösung sofort, auch wenn 5 mol/l NaBr zugegen sind.

Alkali-Ionen dürften sich mit  $[\text{OsBr}_6]^{--}$  teilweise zu assoziierten Ionen der Art  $\text{K}^+ \cdot (\text{OsBr}_6)^{--}$  zusammenlagern, die mit geringerer Geschwindigkeit Komplexbrom gegen Bromidionen austauschen. In Gegenwart eines großen Überschusses an  $\text{H}^+$ -Ionen steigt die Austauschgeschwindigkeit an, ein Effekt, den wir als Hinweis für die Bedeutung der Solvathülle des gelösten Komplexions auf die Austauschgeschwindigkeit werten können.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der untersuchten Austauschreaktionen haben wir in Abb. 4 gemäß der Arrhenius-Gleichung die Austauschraten gegen  $1/T$  aufgetragen. Für die Re-, Os- und Ir-Systeme erhielten wir aus dem Abfall der Austauschgeschwindigkeit gleich hohe Akti-

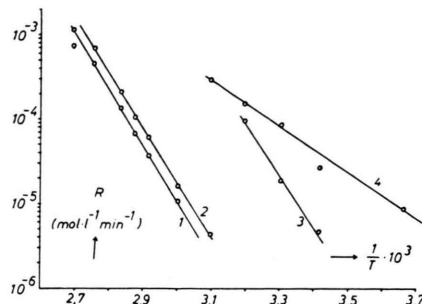


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Austauschraten des Br-Isotopenaustausches

Kurve 1:  $0,01\text{-m. K}_2\text{ReBr}_6^* \rightleftharpoons 5\text{-n. HBr}$ ,  
 Kurve 2:  $0,01\text{-m. K}_2\text{OsBr}_6^* \rightleftharpoons 5\text{-n. HBr}$ ,  
 Kurve 3:  $0,01\text{-m. K}_2\text{IrBr}_6^* \rightleftharpoons 5\text{-n. HBr}$ ,  
 Kurve 4:  $0,01\text{-m. K}_2\text{PtBr}_6^* \rightleftharpoons 1\text{-n. HBr}$ .

vierungsenergien von  $29,4 \text{ kcal/mol}$ , für das System  $[\text{PtBr}_6]^{--} \rightleftharpoons \text{Br}^-$  ergab sich  $A = 12,6 \text{ kcal/mol}$ .

Ein gegenüber dem  $[\text{ReBr}_6]^{--}$ ,  $[\text{OsBr}_6]^{--}$  und  $[\text{IrBr}_6]^{--}$ -Komplex merklich unterschiedliches Verhalten zeigte das System  $[\text{PtBr}_6]^{--} \rightleftharpoons \text{Br}^-$ . Einige Austauschversuche in saurer Lösung im Dunkeln haben wir in Tab. 2 zusammengestellt.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von GRINBERG und Mitarb.<sup>7</sup> steigt hier die Austauschgeschwindigkeit mit der Komplexsalz- und HBr-Konzentration an; jedoch überlagert sich diesem Anstieg der Einfluß von Spuren an Verunreinigungen und Zusätzen. Je reiner das zur Herstellung des  $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$  verwendete Pt-Mohr war, um so rascher tauschte unter sonst gleichen Bedingungen das Komplexsalz aus. Auch Spuren an freiem Brom, die in käuflicher HBr meist vorhanden sind, wirken bereits stark austauschinhibierend. Daher sind die Austauschversuche an diesem System nur mäßig gut reproduzierbar.

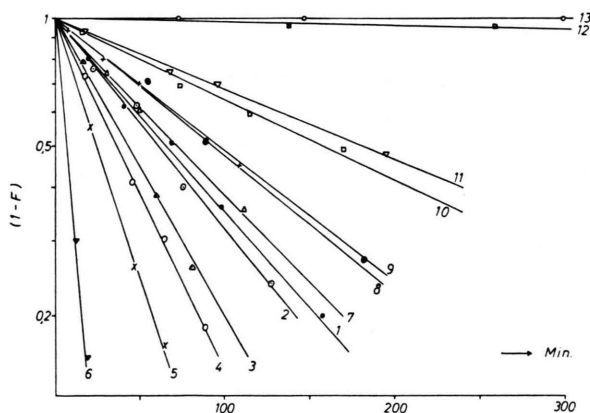
Um diesen sehr empfindlichen Einfluß von Fremdstoffen auf die Isotopenaustauschgeschwindigkeit näher zu untersuchen, wurden der  $[\text{PtBr}_6]^{--}$ -Lösung eine Reihe von Stoffen zugegeben. In Abb. 5 sind einige Austauschkurven dargestellt, aus denen die Wirkung der Zusätze hervorgeht. In Tab. 3 haben wir weitere Ergebnisse zusammengestellt.

Wie ersichtlich, inhibieren besonders stark Oxydationsmittel, z. B.  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ , aber bemerkenswerterweise auch Hydrochinon den Isotopenaustausch, während Reduktionsmittel, wie  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , MOHRsches Salz sowie  $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$  den Austausch beschleunigen. Ein Einfluß von  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$  und Hydrochinon auf den Austausch im analogen System  $[\text{PtCl}_6]^{--} - \text{Cl}^-$

Ausgangs-Pt	$K_2[PtBr_6]$ (mol/l)	HBr (mol/l)	Temp. (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$R \cdot 10^5$ (mol l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
chem. rein	0,005	0,097	20	205	1,61
chem. rein	0,015	0,097	20	115	7,84
spektralr.	0,01	0,1	20	82	7,70
spektralr.	0,015	0,1	20	66	13,7
spektralr.	0,02	0,1	20	42	27,5
spektralr.	0,01	0,1	50	43	14,6
spektralr.	0,01	0,1	0	159	3,96
spektralr.	0,015	0,0485	20	62	12,8
spektralr.	0,015	0,196	20	68	14,2
spektralr.	0,015	1-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1-n NaBr	20	8	113
spektralr.	0,015	0,1-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1-n NaBr	20	22	41,1
spektralr.	0,015	0,0001-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1-n NaBr	20	22	41,1
spektralr.	0,002	0,97 (gelbl.)	20	640	0,216
spektralr.	0,005	0,97 (gelbl.)	20	510	0,676
spektralr.	0,02	0,97 (gelbl.)	20	104	13,1
spektralr.	0,01	0,5 (gelbl.)	20	170	4,06
spektralr.	0,01	1,0 (gelbl.)	20	255	2,69
spektralr.	0,01	2,0 (gelbl.)	20	450	1,53
spektralr.	0,01	3,0 (gelbl.)	20	670	1,03
spektralr.	0,01	5,0 (gelbl.)	20	385	1,80

Tab. 2. <sup>82</sup>Br-Isotopenaustausch im System  $K_2[PtBr_6] \rightleftharpoons HBr$  im Dunkeln.

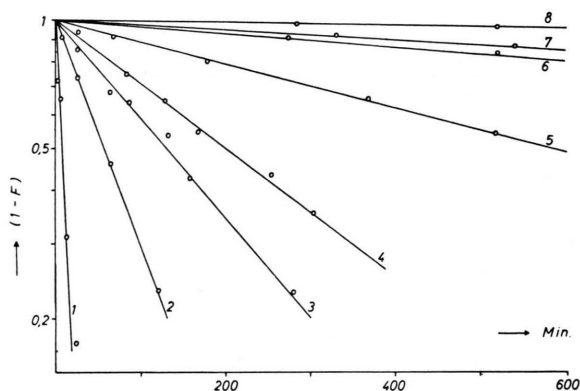
Im ersten Teil der Tabelle war HBr markiert, im zweiten Teil das Komplexsalz.

Abb. 5. Einfluß von Zusätzen ( $3-5 \cdot 10^{-4}$  mol/l) auf den Isotopenaustausch im System  $0,015\text{-}m. K_2PtBr_6 \rightleftharpoons 0,1\text{-}n. HBr^*$ ,  $20^\circ C$ , dunkel. — Kurve 1: ohne Zusatz, 2: mit  $CuSO_4$ , 3: mit  $RhCl_3 \cdot x H_2O$ , 4: mit  $K_2OsBr_6$ , 5: mit  $Na_2S_2O_3$ , 6: mit  $K_2[ReBr_6]$ , 7: mit  $K_2[OsCl_6]$ , 8: mit  $K_2[ReCl_6]$ , 9: mit  $PdCl_2$ , 10: mit  $KJ$ , 11: mit  $K_3[RhCl_6]$ , 12: mit  $AuCl_3$ , 13: mit  $IrCl_3$ .

wurde von RICH und TAUBE nachgewiesen<sup>5</sup>. Wir fanden aber, daß auch einige Neutralstoffe und Komplexsalze die Austauschgeschwindigkeit beeinflussen.

Die Abb. 6 und 7 zeigen Austauschkurven in Gegenwart wechselnder Mengen der Austauschinhibitoren  $K_3[Fe(CN)_6]$  bzw.  $K_2[IrCl_6]$ . Bereits ein sehr kleiner Zusatz von  $1,5 \cdot 10^{-7}$  mol/l verlangsamt deutlich den Isotopenaustausch.

Mit steigender Inhibitorkonzentration nimmt die Austauschgeschwindigkeit ab und wird schließlich

Abb. 6. Austauschkurven des Systems  $K_2[PtBr_6] \rightleftharpoons Br^{*-}$  in Gegenwart wechselnder Mengen  $K_3[Fe(CN)_6]$  ( $0,015$  mol/l  $K_2[PtBr_6]$  gelöst in 1-n.  $H_2SO_4 + 0,1\text{-}n. NaBr^*$ ,  $20^\circ C$ , dunkel).

Kurve 1: ohne Zusatz,  $t_{1/2} = 8$  min;  
 Kurve 2: mit  $1,5 \cdot 10^{-7}$  mol/l  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $t_{1/2} = 58$  min;  
 Kurve 3: mit  $7,5 \cdot 10^{-7}$  mol/l  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $t_{1/2} = 130$  min;  
 Kurve 4: mit  $1,5 \cdot 10^{-6}$  mol/l  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $t_{1/2} = 200$  min;  
 Kurve 5: mit  $1,5 \cdot 10^{-5}$  mol/l  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $t_{1/2} = 580$  min;  
 Kurve 6: mit  $4,5 \cdot 10^{-5}$  mol/l  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $t_{1/2} = 1900$  min;  
 Kurve 7: mit  $7,5 \cdot 10^{-5}$  mol/l  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $t_{1/2} = 3500$  min;  
 Kurve 8: mit  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $t_{1/2} = \text{ca. } 180 \text{ h}$ .

in Gegenwart von 1 Mol-% Inhibitor (bezogen auf die  $[PtBr_6]^{--}$ -Konzentration) fast unmeßbar klein. Zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-5}$  mol/l Inhibitor scheint für die Austauschrate zu gelten:  $R \sim [Inhibitor]^{-1/2}$ , oberhalb einer Konzentration von etwa  $10^{-5}$  mol/l Inhibitor fällt  $R$  stärker mit der Inhibitorkonzentration ab.

Lösungsmittel	Zusatz	Konz. (mol/l · 10 <sup>4</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)
0,1-n HBr	—	—	66
0,1-n HBr	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	3	60
0,1-n HBr	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3	30
0,1-n HBr	SnCl <sub>2</sub>	4,4	30
0,1-n HBr	AuCl <sub>3</sub>	3,5	4140
0,1-n HBr	K <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ]	2	sehr lang
0,1-n HBr	KMnO <sub>4</sub>	6	sehr lang
0,1-n HBr	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	3,5	sehr lang
0,1-n HBr	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,8	sehr lang
0,1-n HBr	Br <sub>2</sub> -Dämpfe	—	sehr lang
0,1-n HBr	Cl <sub>2</sub> -Dämpfe	—	sehr lang
1-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1-n NaBr	—	—	8
1-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1-n NaBr	HgCl <sub>2</sub>	1,5	12
1-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1-n NaBr	Na <sub>2</sub> WO <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	1,5	6
1-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1-n NaBr	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	1,5	4,5
1-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1-n NaBr	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,5	4,5
1-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1-n NaBr	K <sub>2</sub> [PtBr <sub>4</sub> ]	1,5	2
1-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1-n NaBr	SeO <sub>2</sub>	1,5	in 7 min Gleichgewicht
1-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1-n NaBr	Hydrochinon	1,5	sehr lang
1-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,0004-n NH <sub>4</sub> Br	—	—	7
1-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,0004-n NH <sub>4</sub> Br	K <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ]	1,5	sehr lang

Tab. 3. Einfluß verschiedener Zusätze auf die <sup>82</sup>Br-Austauschgeschwindigkeit im System [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> ⇌ Br<sup>-</sup>.  
K<sub>2</sub>[PtBr<sub>6</sub>] = 0,015 mol/l, t = 20 °C, dunkel.

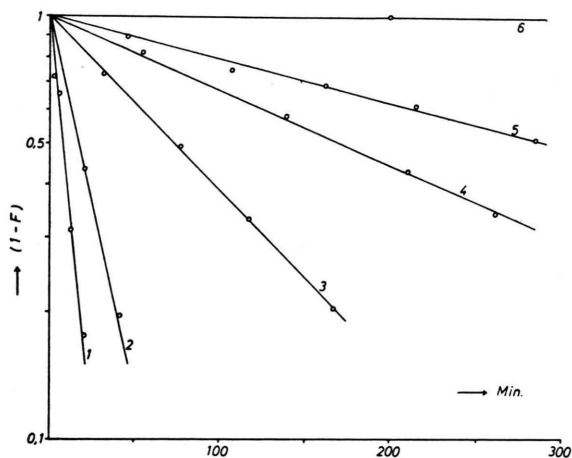
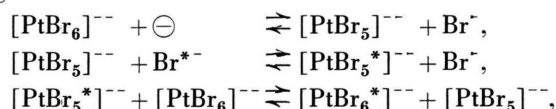


Abb. 7. Austauschkurven im System K<sub>2</sub>[PtBr<sub>6</sub>] ⇌ Br<sup>-</sup> in Gegenwart wechselnder Mengen K<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] (0,015 mol/l K<sub>2</sub>[PtBr<sub>6</sub>] gelöst in 1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1-n. NaBr\*, 20 °C, dunkel).

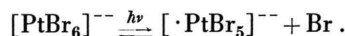
Kurve 1: ohne Zusatz, t<sub>1/2</sub> = 8 min;  
Kurve 2: mit 1,5 · 10<sup>-7</sup> mol/l K<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>], t<sub>1/2</sub> = 18 min;  
Kurve 3: mit 1,5 · 10<sup>-6</sup> mol/l K<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>], t<sub>1/2</sub> = 75 min;  
Kurve 4: mit 1,5 · 10<sup>-5</sup> mol/l K<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>], t<sub>1/2</sub> = 170 min;  
Kurve 5: mit 4,5 · 10<sup>-5</sup> mol/l K<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>], t<sub>1/2</sub> = 290 min;  
Kurve 6: mit 1,5 · 10<sup>-4</sup> mol/l K<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>], t<sub>1/2</sub> = ca. 130 h.

Diese außerordentliche Sensibilität des [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> – Br<sup>-</sup>-Austausches läßt sich wohl nur über einen katalytischen Kettenmechanismus deuten. Die beschleunigende Wirkung von Reduktionsmitteln und [PtBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> und die stark inhibierende Wirkung von Oxydationsmitteln würde dem von RICH und TAUBE<sup>5</sup> für das

System [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> – Cl<sup>-</sup> vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus über einen intermediären Pt(III)-Komplex auch für das Austauschsystem [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> – Br<sup>-</sup> entsprechen. Der Mechanismus wäre dann folgendermaßen zu formulieren:



Andererseits läßt sich die Lichtempfindlichkeit und die Wirkung von Neutralstoffen und Komplexsalzen wohl besser über einen Radikalmechanismus (vermutlich ·PtBr<sub>5</sub>- und ·Br-Radikale) deuten.



Diese Stoffe, ebenso wie Hydrochinon, dürften wohl am ehesten die Radikalkonzentration verändern. Über [·PtBr<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>-Radikale wird möglicherweise auch die Hydrolyse des [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexes verlaufen, die bekanntlich ebenfalls durch Licht stark beschleunigt wird.

In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von Interesse, daß die sichtbaren und UV-Spektren der Komplexsalze [ReBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [OsBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> und [IrBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> in schwefelsaurer Lösung durch Licht auch in 1–2 Tagen kaum resp. nur wenig verändert werden (Abb. 8), dagegen nimmt die Extinktion des [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexes in saurer Lösung bei Licht-

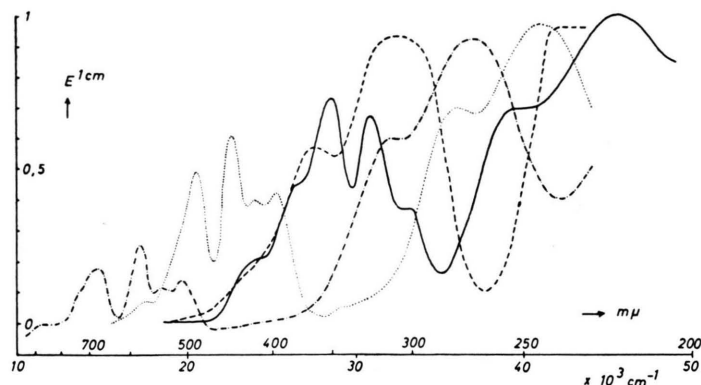


Abb. 8.  
Absorptionsspektren  $5 \cdot 10^{-5} m$ . Lösungen von  $K_2[ReBr_6]$  (—),  $K_2[OsBr_6]$  (·····),  $K_2[IrBr_6]$  (— · — ·) und  $K_2[PtBr_6]$  (---) in 1-n.  $H_2SO_4$ .

gegenwart im Absorptionsmaximum bei  $310 m\mu$  bereits nach wenigen Minuten stark ab; gleichzeitig steigt die Extinktion am Minimum bei  $268 m\mu$  an (Abb. 9). Diese Hydrolyse läßt sich jedoch durch Zusätze an  $K_2[IrCl_6]$  nicht aufhalten, während der Isotopenaustausch dadurch auch in Gegenwart von Licht noch stark verlangsamt wird. Aquokomplexionen dürften daher im Austauschmechanismus des  $[PtBr_6]^{--}$ -Komplexes nur eine untergeordnete Rolle spielen.

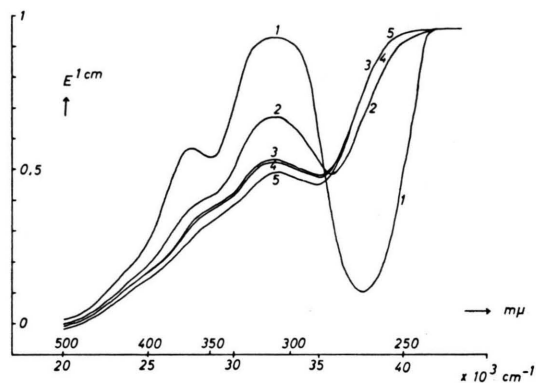
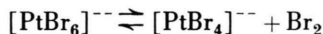


Abb. 9. Einfluß von Tageslicht auf die Absorption einer  $5 \cdot 10^{-5} m$ .  $K_2[PtBr_6]$ -Lösung in 1-n.  $H_2SO_4$ . Kurve 1: sofort nach dem Lösen (im Dunkeln); 2: nach 10 min; 3: nach 20 min; 4: nach 4 Std.; 5: nach 5 Std. (zusätzlich 15 min UV-Bestrahlung).

Das von GRINBERG und Mitarb.<sup>8</sup> diskutierte Oxydations-Reduktions-Gleichgewicht



erklärt unseres Erachtens weniger gut den Einfluß von Spuren an Zusätzen auf die Austauschgeschwin-

digkeit. Auch müßte ein Zusatz an  $Br_2$  über die Umkehrung des obigen Gleichgewichts den Austausch beschleunigen, während das Gegenteil beobachtet wurde. DREYER<sup>18</sup> diskutiert einen Reaktionsmechanismus unter Beteiligung von  $Pt(II)$  über intermediäre Brückenkomplexe.

Die Geschwindigkeit des Br-Isotopenaustausches der untersuchten Komplexsalze nimmt unter vergleichbaren Bedingungen in der Reihenfolge

$K_2[ReBr_6] < K_2[OsBr_6] < K_2[IrBr_6] < K_2[PtBr_6]$  zu. Dies ist die umgekehrte Reihenfolge, wie sie auf Grund der Komplexstabilität gegenüber einer Hydrolyse erwartet werden sollte. Auch GRINBERG u. Mitarb.<sup>8</sup> beobachteten an den Tetrahalogenoplatinaten ähnliches.

In der gleichen Reihenfolge, wie die Isotopenaustauschgeschwindigkeit abnimmt, verschiebt sich aber das sichtbare und UV-Spektrum zu kürzeren Wellenlängen (Abb. 8), was auf eine Verfestigung der Elektronenhüllen hinweist. Nicht die thermodynamische Stabilität, sondern mehr die Elektronen-anordnung und Solvation des gelösten Komplexions dürften daher für die resultierenden Austauschgeschwindigkeiten bestimmend sein.

Wir möchten an dieser Stelle Fr. K. LINDEMANN für ihre Hilfe, besonders bei den optischen Messungen, danken. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Geräten, ebenso sind wir dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

<sup>18</sup> R. DREYER, Z. phys. Chem., N. F., im Druck.