

Abb. 12. Konstruktion der Wirkungsquerschnitte für die Emission nach der statistischen Theorie σ_{stat} . und der „direkten“ Theorie σ_{dir} . aus dem gemessenen Wirkungsquerschnitt¹ für den (γ, n) -Effekt in Blei.

bezeichnet. Dieser „direkte“ Wirkungsquerschnitt beginnt bei $E_\gamma = 15$ MeV, d. h. etwa 8 MeV oberhalb des Schwellenwertes für den (γ, n) -Prozeß und erreicht bei $E_\gamma = 20$ MeV ein flaches Maximum. Die in σ_{dir} enthaltenen Anteile aus den Prozessen $(\gamma, 2n)$, (γ, np) und $(\gamma, 3n)$ sind im Vergleich zum gesamten Wirkungsquerschnitt klein und werden bei dieser näherungsweisen Betrachtung vernachlässigt; das ist in erster Näherung berechtigt, da der gemessene Wirkungsquerschnitt oberhalb des Maximums mit großen Fehlern (bis zu 30%) behaftet ist.

Das Spektrum der „direkt“ emittierten Neutronen kann man aus dem „direkten“ Wirkungsquerschnitt er-

halten, wenn man beachtet, daß der Kern bei diesem Prozeß quasi ein „Gedächtnis“ dafür hat, welche Energie das absorbierte Photon an den Kern abgegeben hat. Das „direkt“ emittierte Neutron trägt dann die gesamte Photonenenergie E_γ abzüglich der Bindungsenergie E_s und einer Energie E_d , die zur Auslösung einer „direkten“ Emission notwendig ist (nach WILKINSON 7 bis 8 MeV).

Für die Energie des Neutrons folgt:

$$E_n = E_\gamma - E_s - E_d. \quad (5)$$

Wird zur Erzeugung der Neutronen keine monoenergetische γ -Linie benutzt, sondern ein Bremspektrum, so gilt Gl. (5) für jedes Photonenenergieintervall.

Als resultierendes „direktes“ Photoneutronenspektrum wäre dann eine breite Verteilung mit einem Maximum bei $E_n = 5$ MeV zu erwarten.

Diese Annahme wird durch die eigenen wie auch durch die Messungen von ASKEW² bestätigt, der im Spektrum der Photoneutronen aus Gold, neben dem aus der Verdampfungstheorie zu erwartenden Maximum bei 1,5 MeV, ein zweites Maximum bei 5 MeV fand.

Herrn Prof. B. RAJEWSKY danke ich für die Überlassung der Arbeit, den Herren Privatdozent Dr. W. POHLIT und Dr. H. KÜHN bin ich für freundliche Unterstützung verpflichtet.

Zur thermischen Ausheilung von Kernrückstoßdefekten in neutronenbestrahlten, kristallinen Ir(IV)- und Os(IV)-Hexahalogen-Komplexen

Von W. HERR, K. HEINE * 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. Naturforsch. 17 a, 590—596 [1962]; eingegangen am 4. März 1962)

The SZILARD-CHALMERS process of ligand and central atoms in neutron irradiated $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2IrBr_6 , K_2OsBr_6 and $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$ has been investigated in some detail. Whereas in $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ seven ^{192}Ir -recoil species are formed, which show an individual annealing behaviour, recoil ^{82}Br has been observed only in the chemical forms of Br^- and the original hexabromocomplexes. The retention of the ^{192}Ir central atom is only 3% in $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 38% in K_2IrBr_6 . In contrast, we observed 80–90% ^{82}Br -retention (R_0) of the ligand atom. These high R_0 -values indicate an instantaneous annealing reaction, which might be explained by a billiard-ball mechanism and/or by activated exchange reactions. The thermal annealing of ^{82}Br approaches a retention value of 100% quickly at high temperatures ($\sim 200^\circ\text{C}$) or for long heating times. The kinetics of ^{192}Ir and ^{82}Br annealing are discussed. For the fast annealing process of recoil- ^{82}Br an activation energy of about 3–4 kcal/mol was calculated. The results show, that physical models alone do not explain the annealing behaviour of the recoils satisfactorily. We must therefore assume, that also chemical reactions are important.

Thermische Neutronen erzeugen in kristallisierten, chemischen Verbindungen durch (n, γ) -Kernprozeß radioaktive Fragmente, die längere Zeit metastabil im Gitter erhalten bleiben. Beim Erhitzen der be-

strahlten Kristalle oder bei Einwirkung ionisierender Strahlung wird aus diesen Fragmenten die ursprüngliche Verbindungsform zurückgebildet (annealing)^{1–3}. Obwohl bereits zahlreiche Untersuchungen

* Jetzt Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen.

¹ R. R. WILLIAMS, J. Phys. Coll. Chem. 52, 603 [1948].

³ W. HERR, Z. Elektrochem. 56, 911 [1952].

² J. H. GREEN u. A. G. MADDOCK, Nature, Lond. 164, 788 [1949].



vorliegen, konnte man den Ablauf dieser Reaktion bisher nicht eindeutig klären. Eine Übersicht experimenteller Ergebnisse und von Ansätzen für eine theoretische Deutung geben HARBOTTLE und SUTIN⁴.

In einer früheren Untersuchung⁵ wurde gezeigt, daß in neutronenbestrahlten Hexachloroiridaten mehrere ¹⁹²Ir-Kernrückstoßprodukte auftreten, die sich papierelektrophoretisch trennen lassen und thermisch ausheilen. Eine Untersuchung des differenzierten Ausheilungsverhaltens der verschiedenen Rückstoßprodukte sollte Aufschlüsse über chemische Reaktionen, Diffusionsprozesse und Platzwechselreaktionen geben können. Nun wurde beobachtet, daß ganz unabhängig davon auch das Ligandatome in den Hexahalogenkomplexen der vierwertigen Platinmetalle SZILARD-CHALMERS Reaktionen eingeht⁶. Die genannten Verbindungen bieten daher die Möglichkeit, sowohl das Ausheilungsverhalten des Zentralatoms als auch das des Liganden im gleichen Komplex zu untersuchen.

Experimentelles

Wir benutzten für unsere Untersuchungen vorwiegend $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, K_2IrBr_6 , K_2OsBr_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$. $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde von der Fa. Heraeus, Hanau, bezogen und in der gelieferten Form für die Versuche verwendet. K_2IrBr_6 stellten wir aus löslichen Ir(IV)-chlorid-Präparaten (37,8% Ir) her⁷.

K_2OsBr_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$ und Rb_2OsBr_6 wurden aus OsO_4 nach bekannten Methoden^{8,9} präpariert. Die Hexabromoplatinate erhielten wir durch Auflösen von Platinmohr in 48-proz. $\text{HBr} + \text{Br}_2$ und anschließendes Fällen der Alkalisalze¹⁰. K_2ReBr_6 bildet sich beim Lösen von KReO_4 in konz. HBr und mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß¹¹. Die Hexabromokomplexe wurden zweimal aus 25-proz. HBr umkristallisiert und 45 min bei 105 °C getrocknet.

Die Salze wurden in Quarzampullen im homogenen Leichtwasserreaktor des Instituts für Kernphysik der Universität Frankfurt mit thermischen Neutronen aktiviert [$3,7 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$; γ -Dosisleistung $\sim 10^5 \text{ r/h}$; Temperatur 40–60 °C bzw. –78 °C (Trockeneis)]. Die genauen Angaben der jeweiligen Bestrahlungsbedingungen sind jedem Versuch beigelegt.

Zur Ausheilung wurden Anteile der bestrahlten Salze in Präparateröhrchen unter Luftzutritt im Thermo-

staten erhitzt. In einigen Fällen wurden Proben unter Argon in Kapillaren eingeschmolzen, um den Einfluß einer möglichen Oxydation durch Luftsauerstoff ausschließen zu können. Innerhalb der Fehlergrenze ergaben sich jedoch keine unterschiedlichen Retentionswerte. Für Ausheilungsversuche bei 330 °C verwendeten wir ein Phthalodinitrillbad ($K_p = 330 \text{ °C}$).

Die Auftrennung der ¹⁹²Ir-Kernrückstoßprodukte erfolgt papierelektrophoretisch nach einem früher beschriebenen Verfahren⁵.

Zur Bestimmung der ⁸²Br-Retention in den bestrahlten Hexabromooxsmiaten, -iridaten und -platinaten wurden jeweils 10 mg-Proben in 5 ml 0,2-n. HBr gelöst und der Hexabromokomplex durch Fällung mit 2 ml Cs_2SO_4 (150 mg/ml) vom Rückstoß-⁸²Br[–] getrennt. Um die gleichzeitig nach dem (n, γ)-Kernprozeß entstandenen ⁴²K- und ^{191, 193}Os-, ^{192, 194}Ir- bzw. ^{191, 193, 197}Pt-Aktivitäten abzutrennen, wurde dann in 5 ml Filtrat das Bromid als AgBr ausgefällt, mit Zn-Staub reduziert und nach Wiederholung dieser Operation die ⁸²Br-Aktivität im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Die Gesamtaktivität wurde in analoger Weise ermittelt, der $[\text{OsBr}_6]^{--}$, $[\text{IrBr}_6]^{--}$ bzw. $[\text{PtBr}_6]^{--}$ -Komplex jedoch vorher mit Zn-Staub in H_2SO_4 -saurer Lösung zerstört, wobei gleichzeitig das Radioedelmetall elementar abgeschieden wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Wir prüften zunächst, ob Hydrolyseprodukte des Hexachloroiridates die gefundene ¹⁹²Ir-Aktivitätsverteilung (Fragmentation) beeinflussen. Dazu ließen wir Proben der inaktiven Verbindung papierelektrophoretisch wandern und aktivierten anschließend das Pherogramm mit Neutronen. Wir konnten jedoch in 0,1-n. HCl auf Glasfaser Nr. 6 (Schleicher & Schüll) nur die Wanderung des $[\text{IrCl}_6]^{--}$ -Ions beobachten, dessen Hydrolyse unter den Versuchsbedingungen recht gering ist (sicher kleiner als 3,7‰). Eine Störung der Radioaktivitätsmessung der Kernrückstoßfragmente durch Hydrolyseprodukte ist daher unwahrscheinlich.

In Abb. 1 haben wir die auf elektrophoretischem Wege ermittelte, (normale) Verteilung der ¹⁹²Ir-Kernrückstoßverbindungen eines neutronenbestrahlten $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wiedergegeben. Es werden sieben verschiedene Kernrückstoß-Formen (A–G) be-

⁴ G. HARBOTTLE u. N. SUTIN, The SZILARD-CHALMERS Reaction in Solids, in Adv. Inorg. Chem. Radiochem., Bd. 1, Academic Press 1959, S. 267–314.

⁵ W. HERR u. K. HEINE, Z. Naturforschg. **15 a**, 323 [1960].

⁶ G. SCHMIDT u. W. HERR, Proc. Symposium, Prag 24.–27. Okt. 1960, "Chemical Effects of Nuclear Transformations", Int. Atomic Energy Agency, Wien 1961, S. 527.

⁷ A. GUTBIER u. M. RIESS, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3906 [1909].

⁸ W. R. CROWELL u. H. L. BAUMBACH, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2607 [1935].

⁹ A. G. TURNER JR., A. F. CLIFFORD u. C. N. R. RAO, Analyt. Chem. **30**, 1708 [1958].

¹⁰ E. BÜLMANN u. A. C. ANDERSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1565 [1903].

¹¹ F. KRAUS u. H. STEINFELD, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2554 [1931].

obachtet⁵. Die am schnellsten wandernde Komponente ist nachweislich das $[\text{IrCl}_6]^{--}$ -Ion. Über die chemische Natur der anderen Rückstoß-Produkte (A–F) vermögen wir z. Zt. noch keine gesicherten Aussagen zu machen. Durchaus vergleichbare Trennungen der Kernrückstoß-Verbindungen ergeben sich

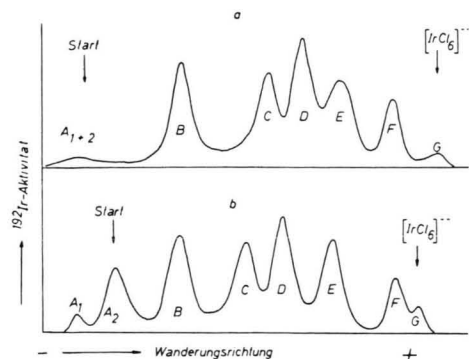


Abb. 1. Papierelektrophoretische Trennung der ^{192}Ir -Kernrückstoßprodukte in neutronenbestrahltem $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. FRF Bestrahlung: 6 Stunden; therm. Fluß: $3,7 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$. a) Glasfaserpapier S&S Nr. 6; 0,1-n. HCl; 7 V/cm; b) S&S 2043 Mgl; 0,2-n. HCl; 7 V/cm. Wanderungsstrecke = 28 cm.

auf Glasfaser- und Cellulose-Papier (Schleicher & Schüll 2043b Mgl) (Abb. 1 a u. b). An letzterem beobachtet man zusätzlich noch eine weitergehende Auftrennung der Komponente A in zwei Anteile, die wir mit A_1 und A_2 bezeichnet haben. Die übrigen Komponenten zeigen normales Verhalten.

Obwohl der Komplex $[\text{IrCl}_6]^{--}$ (Komponente G) die einzige Verbindung ist, die Iridium in analytisch nachweisbaren Mengen enthält, beträgt ihr ^{192}Ir -Aktivitätsanteil nur 2–3%. Aus Versuchen an neutronenbestrahlten $[\text{IrCl}_6]^{--}$ -Lösungen, die keine Retention des Zentralatoms ($<0,01\%$) aufweisen, möchten wir annehmen, daß der oben genannte Anteil von 2–3% durch Rückreaktion (Rekombination) nächster Rückstoßfragmente im Festkörper entstanden ist. — Der im Vergleich zum K_2IrCl_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (s. Anm.¹²) recht niedrige Retentionswert im $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dürfte vermutlich mit strahlenchemischen Reaktionen des Kristallwassers in Verbindung zu bringen sein.

Durch Zufuhr thermischer Energie lassen sich die durch Neutroneneinfangprozesse gebildeten Strahlendefekte ausheilen. Um das Verhalten der ^{192}Ir -

Fragmente näher untersuchen zu können, ist es vorteilhaft, den Anteil jeder Komponente an der Gesamtaktivität in % gegen die jeweilige Erhitzungsdauer t aufzutragen. Unsere Versuchsergebnisse für ein mit thermischen Neutronen bestrahltes, kristallines $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei 120 °C, 150 °C, 210 °C und 330 °C sind in Abb. 2 dargestellt. Bei längeren Erhitzungszeiten und bei höheren Temperaturen (210 °C) lassen sich die einzelnen Komponenten A–F aus dem Pherogramm infolge ihrer geringen Aktivitätsanteile und ihrer teilweisen Überlappung nur relativ ungenau auswerten.

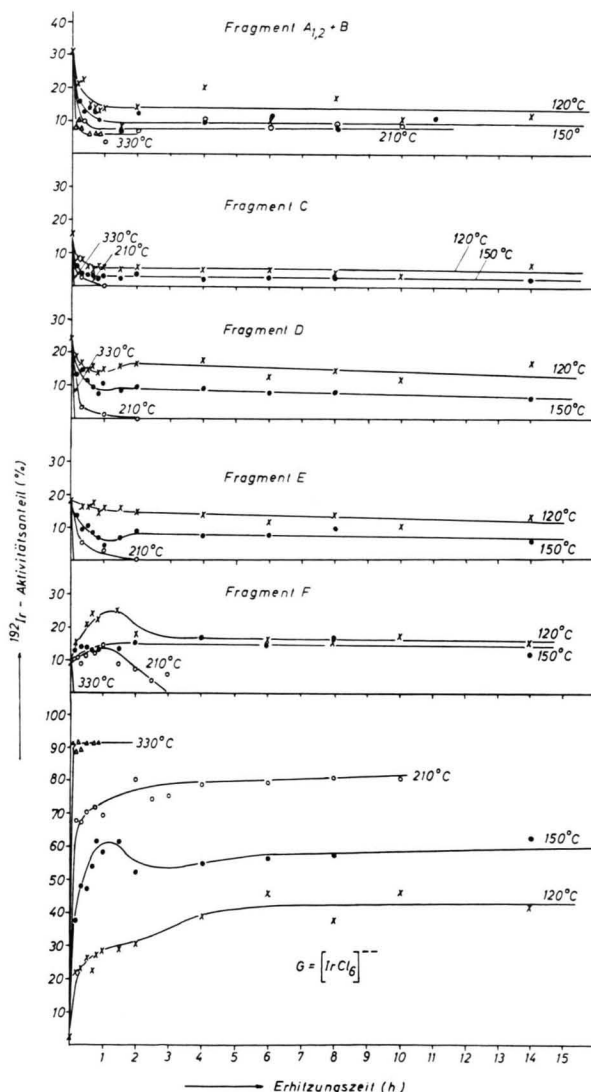


Abb. 2. Verteilung der ^{192}Ir -Kernrückstoßfragmente (A–G) in neutronenbestrahltem $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit der Erhitzungsdauer (FRF 6 Stunden, $3,7 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$).

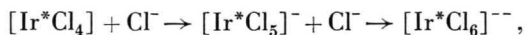
¹² K. HEINE u. W. HERR, Proc. Symposium Prag 24.–27. Okt. 1960, "Chemical Effects of Nuclear Transformations", Int. Atomic Energy Agency, Wien 1961, S. 343.

Zusätzlich beobachteten wir dann eine rascher als $[\text{IrCl}_6]^{--}$ wandernde Verbindung, die jedoch zur Retention gerechnet wurde, da an dieser Stelle makroskopische Iridiummengen nachweisbar sind. (Da feuchtes Cl_2 Rotbraunfärbung (IrCl_6^{--}) hervorruft, möchten wir annehmen, daß es sich um $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ handelt.)

Wir haben schon früher festgestellt⁵, daß recht schnell verlaufende Ausheilungsreaktionen der ^{192}Ir -Fragmente stattfinden. Um diese genauer analysieren zu können, haben wir nun vorwiegend die Versuche bei verkürzten Erhitzungszeiten (5 min – 4 h) durchgeführt. Wie aus Abb. 2 zu ersehen ist, ergibt die Ausheilung der Kernrückstoßfragmente A – G z. B. bei 120 °C und 150 °C quasi-konstante Grenzwerte R_∞ für alle Komponenten. Erhöht man jedoch die Temperatur auf 210 °C, so findet bei den Komponenten C, D, E und F nach 2 Stunden, bzw. bei 330 °C schon nach 5 min bereits eine praktisch vollständige Ausheilung statt. Man erkennt weiter: Bei allen Temperaturen geht der relative Aktivitätsanteil der Fragmente A – E mit zunehmender Erhitzungsdauer herunter, derjenige der Ausgangsverbindung $[\text{IrCl}_6]^{--}$ (Komponente G) nimmt jedoch erwartungsgemäß zu. Von besonderem Interesse ist das Verhalten der Komponente F. Bei 120 °C und 150 °C Temperatur steigt die Aktivität dieser Komponente deutlich an. Bei 210 °C überlagert sich diesem Anstieg ein Abfall, der dann bei weiterer Temperatursteigerung auf 330 °C der anscheinend allein bestimmende Vorgang wird. Bei dieser hohen Temperatur ist der Aktivitätsanteil von F bereits nach 5 min auf den Wert 0% abgefallen. Dieses Verhalten läßt wohl zunächst den Schluß zu, daß die Komponente F an zwei Reaktionen beteiligt ist.

1. Nachbildung von F, 2. Verbrauch von F.
Welcher der beiden Prozesse überwiegt, hängt von den jeweiligen Temperaturbedingungen ab. Es zeigt sich hier zum ersten Mal recht deutlich die Reaktion eines Zwischenproduktes, das an einer Folge von Ausheilungsreaktionen beteiligt ist.

In qualitativer Weise läßt sich dieses Verhalten wohl durch eine Anlagerung abgestreifter Liganden deuten, etwa nach dem Schema:



wobei $[\text{Ir}^*\text{Cl}_5]^-$ z. B. der Komponente F entsprechen könnte. Exaktere Aussagen über die möglichen Zwischenprodukte lassen sich jedoch erst machen, wenn

deren chemische Identifizierung gelungen ist. Mit dieser Aufgabe sind wir z. Zt. noch beschäftigt.

Dem „normalen“ Ausheilungsverhalten überlagert sich nun noch eine bisher an keinem anderen System beobachtete Besonderheit. Fragment D und E weisen mit Ausnahme der sehr hohen 330 °C-Temperatur ein kleines Minimum auf, das sich in einem entsprechenden Maximum bei F und G ($[\text{IrCl}_6]^{--}$) annähernd äquivalent ausdrückt. Wenn dieser Effekt auch relativ klein ist, so ist er doch deutlich erkennbar und reproduzierbar. Diese Unstetigkeiten des Kurvenverlaufs dürften unseres Erachtens auf chemische Reaktionen, die mit der Abgabe des Kristallwassers verknüpft sind, zurückzuführen sein.

In Verbindung mit unseren Experimenten über das Rückstoßverhalten des Ir-Zentralatoms erschien es wünschenswert, das u. U. einfacher deutbare Ausheilungsverhalten der Ligandatome im selben Komplextyp zu vergleichen. Aus Gründen der günstigeren Halbwertszeit wählten wir die Hexa- ^{82}Br verbindungen ($T = 36$ h). [In diesen Komplexen ist die Bindung des Ligandatoms einfacher zu übersehen, da kein Wertigkeitswechsel auftritt und die Oktaederstruktur keine Bevorzugung einer Br-Atoms zuläßt.] Als „Spezies“ kommen praktisch nur die Formen $^{82}\text{Br}^-$ und $[\text{IrBr}_5^{82}\text{Br}]^{--}$ bzw. $[\text{OsBr}_5^{82}\text{Br}]^{--}$ vor, wie wir papierelektrophoretisch nachgewiesen haben. In Tab. 1 sind nun die $^{82}\text{Br}^-$ -Rückstoßausbeuten, die wir an einigen neutronenbestrahlten Hexahalogenkomplexen der Platinmetalle und des Rheniums bestimmt haben, zusammengestellt. Sie zeigen den Einfluß der verschiedenen Bestrahlungsbedingungen auf die endliche Retention.

Auf den ersten Blick fällt auf, daß der Prozentsatz der als Bromid abtrennbaren $^{82}\text{Br}^-$ -Aktivität relativ gering ist. Jedoch zeigen sich auch gewisse individuelle Unterschiede bei den bestrahlten Verbindungen. Während z. B. am K_2IrBr_6 die Retention fast unabhängig von der Bestrahlungsdauer und -temperatur ist, beobachteten wir besonders am K_2PtBr_6 einen deutlichen Anstieg der $^{82}\text{Br}^-$ -Ausbeute (von 1,8% bei 2-stdg. auf 7% bei 15 min Bestrahlung). Bei Erniedrigung der Bestrahlungstemperatur auf –78 °C steigt die $^{82}\text{Br}^-$ -Ausbeute noch weiter auf 11% an. Zweitägige Lagerung bei –78 °C nach (12 min) Bestrahlung bei 30 °C liefert aber etwa die gleiche Ausbeute wie die –78 °C-Bestrahlung. Hieraus läßt sich schließen, daß – abgesehen von einer starken „Sofort-Ausheilung“ ($R_0 = 80 - 90\%$) – noch eine langsame zusätzliche Ausheilung bereits

Neutronenfluß Reaktor Temp. Zeit	10 ¹² F R M 2 h 60–80°	10 ¹² F R M 4 h 60–80°	10 ¹² F R M 8 h 60–80°	3 · 10 ¹¹ F R F 6,5 h 30–40°	3 · 10 ¹¹ F R F 8 h 30–40°	3 · 10 ¹¹ F R F 12 m –78°	3 · 10 ¹¹ F R F 15 m 30°C	3 · 10 ¹¹ F R F 12 m 30°, sofort nach Best. auf –78° abgekühlt
Verbindung								
K ₂ ReBr ₆	7,4 ± 0,2					10,7	9,3	10,4 ± 0,5
K ₂ OsBr ₆	6,8	6,9 ± 0,1		6,3 ± 0,1	7,1 ± 1,0	11,5	8,7 ± 0,2	11,0 ± 0,5
(NH ₄) ₂ OsBr ₆				13,4 ± 0,4		19,0 ± 0,5	16,9	
Rb ₂ OsBr ₆						17,0	13,9	17,0 ± 0,5
K ₂ PtBr ₆	1,8 ± 0,3		1,75 ± 0,6			11,0	7,0	10,6 ± 0,5
(NH ₄) ₂ PtBr ₆				9,5 ± 0,9	8,2 ± 0,9	18,5		15,0 ± 0,5
Rb ₂ PtBr ₆						15,6	9,3	13,4 ± 0,5
K ₂ IrBr ₆	16,6 ± 0,4	14,5 ± 0,6				17,0	13,5 ± 0,5	16,3 ± 0,5

Tab. 1. Ausbeute an ⁸²Br[–]-Ion nach dem (n,γ)-Kernprozeß in Abhängigkeit der Aktivierungsbedingungen.
γ-Strahlungs-Dosis: FRM (München) ~ 10⁶ r/min; FRF (Frankfurt) ~ 10⁵ r/h.

während der Zeit der Neutronenbestrahlung und der Aufarbeitung der Proben stattfindet.

K₂OsBr₆ und K₂ReBr₆ verhalten sich analog wie K₂PtBr₆, jedoch sinkt in den beiden ersten Systemen die ⁸²Br[–]-Ausbeute auch nach mehrstündiger Bestrahlung nur geringfügig (von 10 auf ca. 7%) ab. Offenbar haben hier die Neutronendosis und die Dosis der begleitenden γ-Strahlung nur wenig Einfluß auf den Retentionswert R_0 des Ligandatoms.

Es läßt sich aus der Tabelle noch ablesen, daß sich, ähnlich wie für das Ir-Zentralatom¹², auch für das ⁸²Br-Rückstoßatom unterschiedliche R_0 -Werte der verschiedenen Alkalisalze des Hexabromoomsiums und -platinats (sog. Kationeneffekt) ergeben. Eine gegenüber dem K-Salz höhere ⁸²Br[–]-Ausbeute im (NH₄)₂OsBr₆ wird üblicherweise durch die reduzierende Wirkung der wahrscheinlich gleichzeitig gebildeten H-Atome und stickstoffhaltigen Radikale erklärt.

Übrigens zeigte sich kein Unterschied, wenn statt der sonst gemessenen ⁸²Br-Retention die 4,4 h-^{80m}Br-Retention bestimmt wurde. Ein Isotopieeffekt in der Anfangsretention zwischen ^{80m}Br und ⁸²Br wurde daher an unseren Hexabromokomplexen nicht beobachtet.

Da beim Neutroneneinfang ein Br-Atom größenordnungsmäßig etwa 250 eV an kinetischer Energie erhält, sollte man annehmen, daß jeder Kernprozeß primär zu einem Bruch der chemischen Bindung führt. Wenn trotzdem eine sehr hohe ⁸²Br-Anfangsretention in den Hexabromokomplexen beobachtet wird, so läßt sich dieser Befund am einfachsten erklären, wenn man annimmt, daß das Rückstoßbrom

auf seinem Weg im Kristallgitter schließlich ein anderes (inaktives) Bromatom fortstößt und sich an dessen Stelle setzt (Billard-Ball-Modell).

Eine andere Möglichkeit ist, daß ein teilweise abgebremstes, aber noch energetisches Rückstoßbromatom befähigt ist, mit einem inaktiven Nachbarn den Platz zu wechseln (aktivierter Austausch). Daß eine starke Sofortausheilung der Ligandatome stattfindet, wird auch durch den experimentellen Befund gestützt, daß die ³⁸Cl-Ausbeute im K₂ReCl₆, obwohl hier die maximale Rückstoßenergie [und daher auch die ³⁸Cl-Reichweite im Kristall] bedeutend größer ist als beim ⁸²Br-Atom ($E_r \sim 550$ gegenüber ca. 250 eV) bis auf ca. 7% herabgeht¹³.

Um über die Ligandausheilung nähere Aussagen machen zu können, haben wir nun die neutronenaktivierten Hexabromokomplexe bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten getempert. Abb. 3 und 4 zeigen unsere Ergebnisse am K₂IrBr₆, K₂OsBr₆ und (NH₄)₂OsBr₆. Wie daraus zu ersehen ist, ergeben sich scheinbar temperatur-konstante Grenzwerte R_∞ für die Ausheilung des ⁸²Br[–]-Liganden. Allerdings tendieren bei genügend hohen Temperaturen und nach längeren Erhitzungszeiten die Retentionswerte gegen 100%. Wir dürfen also feststellen, daß die Rekombination der metastabilen Fragmente unter bestimmten Versuchsbedingungen praktisch vollständig verläuft (auch für ³⁸Cl scheint dies zuzutreffen). Am (NH₄)₂OsBr₆ haben wir auch beobachtet, daß die Bestrahlungstemperatur (–78 °C oder 30 °C) praktisch ohne Einfluß auf R_∞ ist.

¹³ W. HERR, 13. IUPAC-Kongreß, Stockholm 1953, Rep. S. 154.

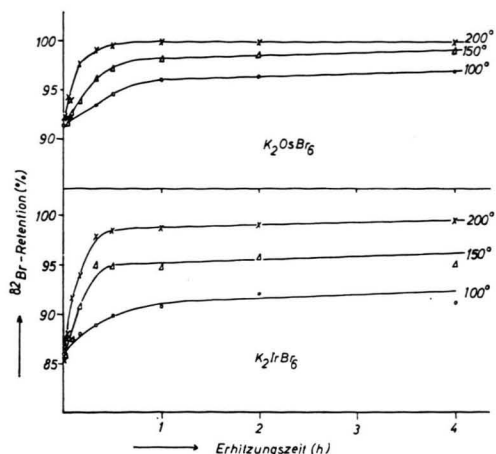


Abb. 3. Thermische Ausheilung von ^{82}Br -Rückstoßatomen in den Systemen K_2IrBr_6 und K_2OsBr_6 (FRF 15 min, Fluß: $3,7 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$).

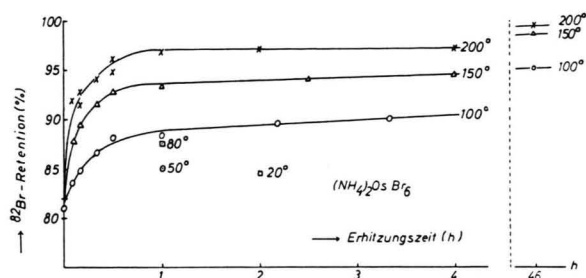


Abb. 4. ^{82}Br -Ausheilung im $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$ nach Temperung (FRF 15 min bei -78°C ; Fluß: $3 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$).

Der Verlauf der Ausheilung des Ligand-Br ist an den Ir- und Os-Komplexen formal gleich. Es besteht dagegen ein erheblicher Unterschied im Retentions- und Ausheilungsverhalten zwischen Ligand- und Zentralatom. So beträgt die ^{82}Br -Retention 86% im K_2IrBr_6 bzw. 81% im $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$ und 91% im K_2OsBr_6 ; die ^{192}Ir -Retention hingegen im K_2IrBr_6 nur 38%. Wenn man berücksichtigt, daß die maximale Rückstoßenergie (und Reichweite) des Broms mehr als doppelt so hoch wie die des ^{192}Ir ist, so ist diese Tatsache doch recht bemerkenswert. Dem Rückstoßbrom stehen also günstigere Reaktionswege offen. Legt man die Vorstellung von LIBBY¹⁴ über die formale Natur der Rückstoßfragmente am Beispiel des KMnO_4 zugrunde, so ließe sich für das Zentralatom (a) und für das Ligandatom (b) eine ähnliche Struktur der Primärfragmente erwarten, und es würde sich nach diesem Schema eine

- a) $[\text{Ir}^*\text{Cl}_6]^- \rightarrow [\text{Ir}^*\text{Cl}_5]^- + \text{Cl}^-$,
- b) $[\text{IrBr}_5\text{Br}^*]^- \rightarrow [\text{IrBr}_5]^- + \text{Br}^*$

weitgehende Ähnlichkeit des Ausheilungsverhaltens von Ligand- und Zentralatom ergeben. Dieser Sachverhalt trifft aber offenbar nicht zu. Vielmehr bestimmt vermutlich die individuelle Verschiedenheit der Fragmente den Reaktionsverlauf. Das Rückstoßbromatom besitzt sicherlich einen kleineren Radius als die ^{192}Ir -Fragmente, so daß auch dessen Diffusion im Gitter begünstigt wird.

Beim Br-Liganden dürfte auch eine Substitutionsreaktion viel leichter erfolgen als am ^{192}Ir -Zentralatom, das durch eine Koordinationssphäre abgeschirmt ist und bei dem auch ein Wertigkeitswechsel in Betracht zu ziehen ist. Gerade diese Verschiedenheit im chemischen Verhalten und zum anderen die für das Bromatom viel günstigere, zahlenmäßige und räumliche Situation dürften aber eine unterschiedliche Ausheilung bedingen.

Wir haben nun versucht, durch eine Analyse der kinetischen Daten weitere Informationen über die Ausheilung im Kristallgitter zu erhalten. Die Ausheilung der Kernrückstoßprodukte wird i. allg. als eine Rekombination der Primärfragmente aufgefaßt. Zur Deutung der experimentellen Befunde sind bisher mehrere Modellvorstellungen⁴ entwickelt worden, z. B. die

- a) einer monomolekularen Reaktion,
- b) einer bimolekularen Reaktion und
- c) einer Rekristallisation einer „heißen“ Zone.

Die Anwendbarkeit dieser Vorstellungen a, b und c haben wir geprüft und gefunden, daß sich unsere experimentellen Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen nach allen drei Mechanismen gleich gut darstellen lassen, und daß sich auf solche Weise keine eindeutige Entscheidung über die Kinetik, nach der die ^{82}Br - und die ^{192}Ir -Zentralatomausheilung erfolgt, erbringen läßt.

Aus den Abb. 3 und 4 ergibt sich, daß man den Ausheilungsprozeß in eine schnell und eine langsam verlaufende Reaktion zerlegen kann. Nur beim „langsamen“ Ausheilungsvorgang, d. h. bei längeren Erhitzungszeiten, würden sich charakteristische Abweichungen dieser drei Reaktionstypen ergeben können. Da jedoch in diesem Bereich die Änderungen der Retention stets nur in der Größenordnung des experimentellen Meßfehlers liegen, läßt sich unseres Erachtens unter den derzeitigen analytischen Voraussetzungen der Reaktionstyp nicht eindeutig festlegen.

Für die „schnelle“ ^{82}Br -Ausheilung in neutronenbestrahltem K_2IrBr_6 , K_2OsBr_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$

¹⁴ W. F. LIBBY, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1930 [1940].

Temp. °C	k K_2IrBr_6 min^{-1}	k K_2OsBr_6 min^{-1}	k $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$ min^{-1}
100	$\sim 0,046$	$\sim 0,039$	$\sim 0,051$
150	$\sim 0,077$	$\sim 0,063$	$\sim 0,086$
200	$\sim 0,115$	$\sim 0,125$	$\sim 0,125$

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der „schnellen“ ^{82}Br -Ausheilung in neutronenbestrahltem K_2IrBr_6 , K_2OsBr_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$.

sind in Tab. 2 die Geschwindigkeitskonstanten entsprechend einer Reaktion erster Ordnung für die verschiedenen Ausheiltemperaturen zusammengestellt. Nach der ARRHENIUSSCHEN Gleichung ergeben sich für alle drei Salze etwa gleich hohe Aktivierungsenergien von 3–4 kcal/mol. Erstaunlicherweise erhält man für die „langsame“ Ausheilung annähernd gleiche Werte. Da reine Platzwechselreaktionen i. allg. eine viel höhere Aktivierungsenergie (20–50 kcal/mol) erfordern, würden die gefundenen Daten eher auf eine Ausheilung in einer sog. „heißen“ Zone hinweisen. (Diese Deutungs-

möglichkeit wird auch durch das thermische Verhalten der Komponente F am $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (vgl. Abb. 2 nahegelegt.)

Eine eindeutige Charakterisierung der beteiligten Reaktionen stößt jedoch nach wie vor auf recht erhebliche Schwierigkeiten, vor allem auch, weil man im wesentlichen nur die Bruttoreaktion angeben kann und die tatsächlichen, d. h. die individuellen Reaktionspartner offenbar nicht kennt und nur schwer erfassen kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie möchten wir an dieser Stelle für die Bereitstellung von Geräten und Forschungsmitteln unseren verbindlichsten Dank sagen. Auch dem Leiter des Instituts für Kernphysik der Universität Frankfurt a. M., Herrn Prof. Dr. E. SCHOPPER, und Herrn Prof. Dr. H.-J. BORN, dem Leiter des Instituts für Kernchemie der Technischen Hochschule München, sind wir für bereitwilligst durchgeführte Reaktor-Bestrahlungen sehr zu Dank verpflichtet. Herrn F. GEIS und Fr. K. LINDEMANN danken wir für ihre Mithilfe bei der Durchführung der Versuche.

Reaktionskinetische Analyse der Erholung von kaltverformtem Nickel im Temperaturgebiet 0–300° C

Von P. SIMSON * und R. SIZMANN

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. **17 a**, 596–603 [1962]; eingegangen am 8. Mai 1962)

An plastisch verformten Nickeldrähten mit den Reinheitsgraden 99,8 und 99,999% wurde im Temperaturbereich zwischen 0–300 °C die Aktivierungsenergie und Reaktionskinetik untersucht.

Es ergab sich:

- Bei 99,8% Nickel tritt um 100 °C die Stufe 3, um 240 °C die Stufe 4 auf.
- Bei Reinstnickel wird keine Stufe 4 beobachtet.
- In Stufe 3 ist die Aktivierungsenergie geringfügig vom Reinheitsgrad abhängig; sie beträgt im Reinstnickel $(0,92 \pm 0,04)\text{ eV}$, in 99,8% Nickel $(1,09 \pm 0,04)\text{ eV}$.
- Die Aktivierungsenergie in Stufe 4 (99,8% Nickel) wurde zu $(1,50 \pm 0,05)\text{ eV}$ gefunden.
- Der Reaktionsablauf in Stufe 3 (und vermutlich auch in Stufe 4) ist diffusionsbedingt.

Der Erholungsablauf in beiden Stufen läßt sich als eine durch Fremdatome beeinflusste bimolekulare Reaktion von Zwischengitteratomen und Leerstellen deuten.

Die Untersuchungen an kaltverformten, bestrahlten und abgeschreckten Nickelproben von SOSIN¹, SCHUMACHER² und CLAREBROUGH³ haben gezeigt, daß von den allgemein beobachteten fünf Erholungs-

stufen⁴ die Stufe 3 in Nickel bei etwa 100 °C, die Stufe 4 bei 250 °C auftritt.

Stufe 3 wird der Diffusion von Zwischengitteratomen zugeordnet. Hinweis dafür geben die Re-

* Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation des Dipl.-Ing. PETER SIMSON, München 1962.

¹ A. SOSIN u. I. A. BRINKMAN, Acta Met. **7**, 478 [1959].

² D. SCHUMACHER, W. SCHÜLE u. A. SEEGER, Z. Naturforschg. **17 a**, 228 [1962].

³ L. M. CLAREBROUGH, M. E. HARGREAVES, M. H. LORETTO u. G. W. WEST, Acta Met. **8**, 797 [1960].

⁴ H. G. VAN BUEREN, Z. Metallkde **46**, 272 [1955].