

# Chemische Wirkungen des $^{80\text{m}}\text{Br}$ -Kernisomeren-Überganges in kristallinen Co-, Rh- und Ir-Pentamminbromokomplexsalzen\*

Der Einfluß der Temperatur, des Anions und der Ligandatome

Von G. B. SCHMIDT und W. HERR

Aus dem Institut für Kernchemie der Universität Köln und dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) Mainz sowie der Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich

(Z. Naturforschg. **18 a**, 505—509 [1963]; eingegangen am 30. Januar 1963)

The percentage of separable  $^{80\text{g}}\text{Br}^-$ -ions, following the  $^{80\text{m}}\text{Br} \rightarrow ^{80\text{g}}\text{Br}$  isomeric transition, was determined in labelled pentamminebromo complexes of Co, Rh and Ir at various temperatures. In  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$  crystals the  $^{80\text{g}}\text{Br}^-$ -yields are constant (90, 80 and 77% resp.) over a certain range of temperature, but above 50°, 75°, and 110 °C for the Co, Rh, and Ir-complex, respectively, the  $^{80\text{g}}\text{Br}^-$ -yields decrease linearly with temperature. The annealing of the metastable fragments is rapid and reaches characteristic equilibrium values. The kinetics of this fast reaction was studied and an activation energy of 6,7 kcal/mol was calculated for  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$ . In contrast to the bromo nitrates, the  $^{80\text{g}}\text{Br}^-$ -yields increase with temperature in the Rh- and Ir-pentamminebromo-halogenid complexes and reach limiting values of ~66% at 210—250 °C. In this case the excitation energy of the isomeric transition seems to effect activated exchange reactions between complex bound bromide and anionic bromide or chloride. In the Co-, Rh- and Ir-pentamminebromocomplexes investigated, the  $^{80\text{g}}\text{Br}^-$ -yield is strongly influenced by the chemical nature of the anion and/or the physical properties of the crystals. 12 different  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{X}_2$  complexes yield values of  $^{80\text{g}}\text{Br}^-$  between 77% ( $\text{X}=\text{NO}_3^-$ ) and 41% ( $\text{X}_2=\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ ) at room temperature. Anions with oxidizing properties show higher values than those with reducing properties. The latter may favour intermolecular charge neutralisation.

In an inversion of the above experiments, we found that in anionic  $^{80\text{m}}\text{Br}$ -labelled Rh-hexamminebromide and also in different Rh- and Ir-pentammine acido bromides, 9—18% of the  $^{80\text{g}}\text{Br}$  daughter atoms were complex bound. These yields are independent of temperature, indicating that substitution reactions of ligand groups occur only by “hot atom” processes. The results are compared with those of the (n,γ) nuclear reaction.

Infolge der Emission von Konversions- und AUGER-Elektronen entsteht beim  $^{80\text{m}}\text{Br} \rightarrow ^{80\text{g}}\text{Br}$ -Kernisomeren-Übergang ein hoch positiv aufgeladenes  $^{80\text{g}}\text{Br}$ -Tochteratom<sup>1-3</sup>, das oft in einer anderen chemischen Form als der Muttersubstanz gefunden wird<sup>4-9</sup>. Dieser Bruch einer chemischen Bindung kann verursacht werden durch Verlust der Bindungselektronen oder durch COULOMBSche Abstoßung nach einer Verteilung der ursprünglich am Br-Atom befindlichen Ladung über die Verbindung<sup>3</sup>. Durch den Entladungsvorgang können angeregte Moleküle entstehen, die dann befähigt sind, chemisch zu reagieren.

In einer früheren Untersuchung konnten wir zeigen<sup>9</sup>, daß im Kristallgitter der Pentamminbromokomplexe die Anregungsenergie des  $^{80\text{m}}\text{Br}$ -Kerniso-

meren-Übergangs zum Bruch der chemischen Bindung ausreicht, während in kristallinen Hexabromokomplexen der vierwertigen Metalle Re, Os, Ir und Pt keine chemische Differenzierung des Tochteratoms beobachtet wurde.

In dieser Arbeit haben wir das Ausheilverhalten der auf solche Weise chemisch differenzierten  $^{80\text{g}}\text{Br}$ -Atome näher untersucht und durch wahlweise Markierung des komplexen Kations bzw. des Anions versucht, Einblicke in den Reaktionsablauf zu gewinnen.

## Experimentelles

Das zur Markierung benötigte  $^{80\text{m}}\text{Br}$  ( $t_{1/2}=4,4$  h) wurde durch 15-min. Neutronenaktivierung von  $\text{NH}_4\text{Br}$  im Forschungsreaktor des Instituts für Kernphysik der Universität Frankfurt erhalten. [Neutronenfluß:  $3 \cdot 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>sec].

\* Teilweise vorgetragen: II. International Congress of Radiation Research, 5.—11. August 1962, Harrogate/England.

<sup>1</sup> E. P. COOPER, Phys. Rev. **61**, 1 [1942].

<sup>2</sup> S. WEXLER u. T. H. DAVIES, Phys. Rev. **88**, 1203 [1952].

<sup>3</sup> S. WEXLER u. G. R. ANDERSON, J. Chem. Phys. **33**, 850 [1960].

<sup>4</sup> D. C. DeVULT u. W. F. LIBBY, Phys. Rev. **55**, 322 [1939].

<sup>5</sup> E. SEGRÉ, R. S. HALFORD u. G. T. SEABORG, Phys. Rev. **55**, 321 [1939].

<sup>6</sup> A. W. ADAMSON u. J. M. GRUNLAND, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5508 [1951].

<sup>7</sup> J. G. CAMPBELL, J. Chim. Phys. **56**, 480, 665 [1959].

<sup>8</sup> G. HARBOTTLE, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 805 [1960].

<sup>9</sup> W. HERR u. G. B. SCHMIDT, Z. Naturforschg. **17 a**, 309 [1962].



Zur Darstellung der  $^{80m}\text{Br}$ -markierten Rh- und Ir-Pentamminbromokomplexsalze wurden  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  bzw.  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (Fa. Heraeus, Hanau) mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen berechneten Menge 10-proz. NaOH bzw. KOH so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis beim Erkalten keine Kristalle mehr ausfielen. Dies nahm ca. 1 h für  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  und ca. 2 Tage für  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  in Anspruch. Aus der eisgekühlten Lösung wurde mit konz. HBr das  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3$  gefällt. Dieser Komplex wurde in  $^{80m}\text{Br}$ -haltiger HBr gekocht, wobei er sich in wenig lösliches  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2^*$  umwandelt, das unter schwachem Erwärmen wieder gelöst und unter Zugabe konz. Lösungen des jeweiligen Fällungsmittels (konz. Halogenwasserstoffsäuren,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) als  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{X}_2$  bzw.  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{X}_2$  niedergeschlagen wurde<sup>10, 11</sup>.

$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*](\text{NO}_3)_2$  wurde durch Fällen der wäßrigen Lösung von Bromobromid mit der berechneten Menge  $\text{AgNO}_3$  und Einengen des Filtrats bis zur Kristallisation erhalten.

Zur Darstellung von  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde Bromobromid mit überschüssiger konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verrieben, bis kein HBr mehr entwich. Durch Zugabe von Wasser wurden die zunächst ausfallenden Kristalle gelöst, und dann das Bromosulfat durch Zusatz von Alkohol gefällt<sup>11b</sup>.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*](\text{NO}_3)_2$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2$  stellten wir in analoger Weise durch Erhitzen von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3$ <sup>12</sup> in  $^{80m}\text{Br}$ -haltiger HBr und Umfällen des entstehenden Bromobromids her.

Nach bekannten Methoden wurden weiterhin  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{J}]\text{Br}_2$ <sup>13</sup>,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$ <sup>14</sup>,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]\text{Br}_2$ <sup>15</sup> und  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ <sup>16</sup> dargestellt. Durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen dieser Komplexsalze mit  $^{80m}\text{Br}$ -haltiger HBr wurde das Anion markiert.

Die Kristalle wurden zur Erreichung des radioaktiven Gleichgewichts 3 h bei unterschiedlichen Temperaturen stehen gelassen und darauf durch Lösen und Wiederausfällen der Prozentsatz an abtrennbaren, freien  $^{80g}\text{Br}^-$ -Ionen bestimmt, wie bereits früher beschrieben<sup>9</sup>. Zur isothermen Ausheilung wurde  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*](\text{NO}_3)_2$  nach Erreichen des radioaktiven Gleichgewichts bei Zimmertemperatur verschiedene Zeiten bei unterschiedlichen Temperaturen in einem Luftthermostaten erhitzt, und dann die  $^{80g}\text{Br}^-$ -Ausbeute gemessen.

## Ergebnisse und Diskussion

Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß in kristallinen Verbindungen nach dem  $(n, \gamma)$ -Kernprozeß die

Kernrückstoßfragmente durch Zufuhr thermischer Energie zur Ausgangsverbindung ausheilen<sup>17–19</sup>. Dagegen ist eine Ausheilung von Strahlendefekten des Kernisomeren-Übergangs bisher noch nicht beschrieben worden. Wir prüfen daher zunächst, ob auch das  $^{80g}\text{Br}$ -Tochteratom nach dem  $^{80m}\text{Br}$ -Kernisomeren-Übergang einer thermischen Ausheilung zugänglich ist. In Abb. 1 haben wir die  $^{80g}\text{Br}^-$ -Aus-

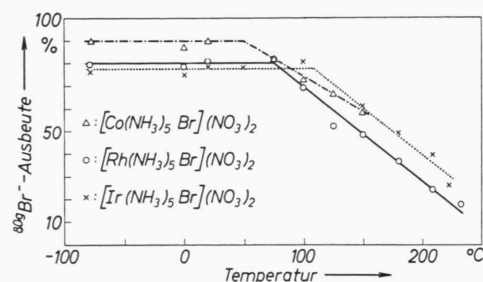


Abb. 1.  $^{80g}\text{Br}^-$ -Ausbeuten nach dem  $^{80m}\text{Br}$ -Kernisomeren-Übergang bei verschiedenen Temperaturen im Kristallgitter.

beuten für  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$  und  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es zeigt sich, daß die  $^{80g}\text{Br}^-$ -Ausbeuten über einen weiten Temperaturbereich konstant sind. Im Falle des Co- und Rh-Komplexsalzes ergeben sich hier die maximalen  $^{80g}\text{Br}^-$ -Ausbeuten, die auch für die gelösten Komplexe charakteristisch sind<sup>9</sup>. Oberhalb bestimmter Temperaturen beginnen jedoch die primär differenzierten  $^{80g}\text{Br}$ -Atome bzw.  $^{80g}\text{Br}^-$ -Ionen auszuheilen, für das stabilere  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$  bei höherer Temperatur als für  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$ . Die  $^{80g}\text{Br}^-$ -Ausbeuten fallen dann linear mit der Temperatur ab, wobei allerdings noch offen ist, ob diese Ausheilung vollständig verlaufen kann, da infolge der thermischen Instabilität der Komplexsalze obere Grenzen gesetzt sind.

Wir haben die thermische Stabilität näher untersucht und festgestellt, daß  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$  und  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$  nach 24-stündigem Erhitzen auf 210 °C nur etwa 0,6% an Gewicht verlieren. Bei 255 °C erfolgt jedoch schon innerhalb weniger Stunden beträchtliche Zersetzung, für den Rh-Komplex rascher als für den Ir-Komplex. Der wesentlich instabilere

<sup>10</sup> A. B. LAMB u. L. T. FAIRHALL, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 378 [1923].

<sup>11</sup> Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. a) Syst. Nr. 64 Radium (1938), S. 138 f. b) Syst. Nr. 67 Iridium (1939), S. 164 f.

<sup>12</sup> Inorganic Synthesis Vol. I, S. 186 [1939]. Editor H. S. BOOTH, McGraw-Hill Book Company, New York and London.

<sup>13</sup> S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **27**, 472 [1883].

<sup>14</sup> S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **34**, 410 [1886].

<sup>15</sup> S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **34**, 412 [1886].

<sup>16</sup> S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **44**, 49, 58 [1891].

<sup>17</sup> J. H. GREEN u. A. G. MADDOCK, Nature, Lond. **164**, 788 [1949].

<sup>18</sup> W. HERR, Z. Elektrochem. **56**, 911 [1952].

<sup>19</sup> W. HERR, K. HEINE u. G. B. SCHMIDT, Z. Naturforsch. **17a**, 590 [1962].

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$ -Komplex zeigt schon bei  $150^\circ\text{C}$  innerhalb von 4 Stunden 11% Gewichtsverlust. Dagegen verliert bei  $255^\circ\text{C}$  innerhalb von 25 Stunden  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$  nur etwa 1% an Gewicht,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$  etwa 4,5%.

Um die Kinetik des Ausheilvorganges zu untersuchen, haben wir (nach Erreichen des radioaktiven Gleichgewichts bei Zimmertemperatur)  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*](\text{NO}_3)_2$  verschiedene Zeiten bei verschiedenen Temperaturen getempert und dann die  $^{80g}\text{Br}^-$ -Ausbeuten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt.

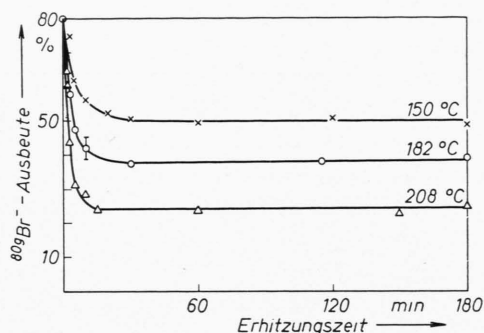


Abb. 2. Thermische Ausheilung von  $^{80g}\text{Br}^-$  in kristallinem  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$ .

Nach einem sehr raschen Abfall der  $^{80g}\text{Br}^-$ -Ausbeuten ergeben sich charakteristische, temperaturabhängige Gleichgewichtswerte. Im Gegensatz zu den nach dem  $(n,\gamma)$ -Kernprozeß im allgemeinen beobachteten Pseudoplateau-Werten der Ausheilung<sup>19</sup> erhielten wir hier echte Plateauwerte.

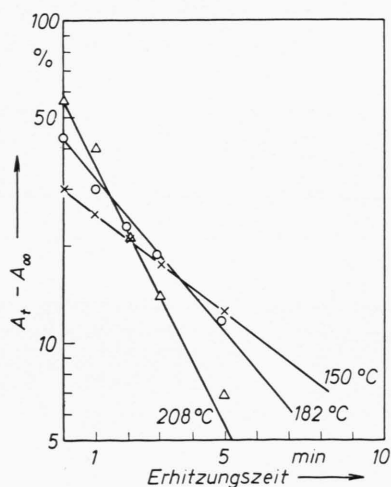


Abb. 3. Kinetik der  $^{80g}\text{Br}^-$ -Ausheilung in kristallinem  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$ .

In Abb. 3 haben wir für den raschen Ausheilprozeß aus der gemittelten Kurve die Differenzen  $(A_t - A_\infty)$  ( $A = ^{80g}\text{Br}^-$ -Ausbeute) halblogarithmisch gegen die Ausheilzeit aufgetragen. Es ergeben sich für jede Temperatur Geraden, d. h. der Ausheilvorgang läßt sich nach der 1. Reaktionsordnung darstellen. Die Halbwertszeiten betragen 4; 2,5 und 1,5 min bei  $150^\circ$ ,  $182^\circ$  bzw.  $208^\circ\text{C}$ . Daraus läßt sich eine ARRHENIUSsche Aktivierungsenergie von 6,7 kcal/mol ermitteln. Sie liegt in der gleichen Größenordnung wie die für eine Ligandausheilung nach  $(n,\gamma)$ -Kernprozessen<sup>19</sup>.

Ein gegenüber  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$  und  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$  völlig unterschiedliches Verhalten bei Temporerhöhung zeigen dagegen die analogen Bromobromide und Bromochloride.

Abb. 4 stellt die  $^{80g}\text{Br}^-$ -Ausbeuten für kristallinen  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2$  und  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Cl}_2$  in Abhängigkeit der Temperatur dar. Überraschenderweise steigen für alle vier Komplexsalze die  $^{80g}\text{Br}^-$ -

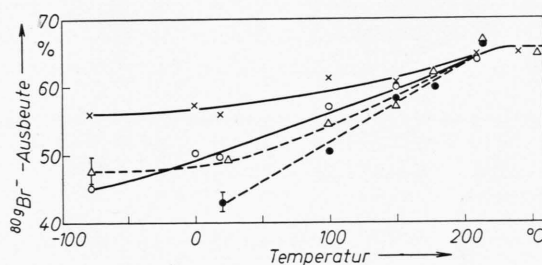


Abb. 4.  $^{80g}\text{Br}^-$ -Ausbeuten an kristallinen Rh- und Ir-Pentaminbromobromiden und -chloriden bei verschiedenen Temperaturen.

—×—  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2$ , —○—  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Cl}_2$ ,  
--△--  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2$ , --●--  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Cl}_2$ .

Ausbeuten mit der Temperatur an und erreichen bei Temperaturen von  $210 - 250^\circ\text{C}$  einen gemeinsamen Grenzwert von etwa 66%. Da in diesen Komplexsalzen 2 von 3 Halogenatomen ionogen gebunden sind, legt der Grenzwert von 66%  $^{80g}\text{Br}^-$ -Ausbeute die Vermutung nahe, daß die Anregungsenergie des Kernisomeren-Überganges hier einen Austausch zwischen ionogen- und komplexgebundenen Halogenatomen bewirken kann, wobei Temperatursteigerung einerseits die noch fehlende Energie liefern kann, andererseits die Geschwindigkeit des Austausches erhöht.

Der normale Isotopenaustausch zwischen komplex- und ionogen-gebundenen Br-Atomen im Festkörper verläuft jedoch auch bei  $210^\circ\text{C}$  nur sehr langsam,

wie wir durch Versuche mit  $^{82}\text{Br}$ -markiertem  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2$  und  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2$  nachwiesen. (In 24 Stunden tauscht bei  $210^\circ\text{C}$   $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2$  oder  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2$  das inner-komplex-gebundene mit dem ionogen-gebundenen Br gleichgewichtsmäßig nur zu etwa 8% aus.)

Diese Ergebnisse zeigen, daß auch die chemischen Eigenschaften des Anions und die Möglichkeit des „angeregten“ Austausches zwischen ionogen- und komplexgebundenen Gruppen für die beobachteten chemischen Effekte des Kernisomeren-Überganges eine wichtige Rolle spielen.

Um den Einfluß des Anions auf die  $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute näher zu untersuchen, haben wir 12 verschiedene  $^{80}\text{mBr}$ -markierte Iridiumpentamminbromokomplexsalze und 5 analoge Rhodiumpentamminkomplexe hergestellt. Die bei Zimmertemperatur erhaltenen  $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeuten dieser Komplexsalze sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Komplexsalz	$^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute (%)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*](\text{NO}_3)_2$	90 $\pm$ 1,5
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2$	69 $\pm$ 1
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*](\text{NO}_3)_2$	80 $\pm$ 1
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{J}_2$	66,6 $\pm$ 0,3
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2$	55,9 $\pm$ 1,2
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Cl}_2$	49,3 $\pm$ 2
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*](\text{ClO}_4)_2$	62,2 $\pm$ 1,5
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*](\text{NO}_3)_2$	77 $\pm$ 1,5
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*](\text{ClO}_4)_2$	68,2 $\pm$ 1,1
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*](\text{NO}_2)_2$	65,1 $\pm$ 0,5
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{J}_2$	61,7 $\pm$ 1,1
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	52,3 $\pm$ 1,9
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Br}_2$	49,5 $\pm$ 0,5
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Cr}_2\text{O}_7$	51,4 $\pm$ 2,5
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{CrO}_4$	50,2 $\pm$ 2,3
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{S}_2\text{O}_6$	48,7 $\pm$ 0,7
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{SiF}_6$	44,2 $\pm$ 3
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{Cl}_2$	42,8 $\pm$ 1,2
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]\text{C}_2\text{O}_4$	40,6 $\pm$ 0,5

\* =  $^{80}\text{mBr}$ -markiert.

Tab. 1.  $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeuten nach dem  $^{80}\text{mBr}$ -Kernisomeren-Übergang an kristallinen Pentamminbromokomplexsalzen bei  $20^\circ\text{C}$ .

Obleich jeweils derselbe  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]^{2+}$ -Komplex vom  $^{80}\text{mBr}$ -Kernisomeren-Übergang betroffen wird, zeigt sich doch ein erheblicher Einfluß des jeweiligen Anions auf die  $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute. Die Ausbeute fällt in der Reihenfolge der Anionen  $\text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{NO}_2^- > \text{J}^- > \text{SO}_4^{2-}, \text{Br}_2^-, \text{S}_2\text{O}_6^{2-} > \text{SiF}_6^{2-} > \text{Cl}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  von 77% auf 41% ab.

Auffällig ist, daß Anionen mit oxydierenden Eigenschaften ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) höhere  $^{80}\text{gBr}^-$ -

Ausbeuten ergeben als reduzierend wirkende Anionen ( $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Letztere mögen leichter Elektronen an das positiv geladene  $^{80}\text{gBr}$ -Atom abgeben und so eine intermolekulare Ladungsneutralisation erleichtern. Bei den Bromohalogenidkomplexen mag auch die Größe des Anions und die Dehnung der Kristallparameter die  $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute begünstigen, da die  $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute vom Chlorid über das Bromid zum Jodid hin ansteigt. Ob jedoch ein einfacher gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der  $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute und den – größtenteils unbekannten – Kristalleigenschaften besteht, läßt sich z. Zt. noch nicht sagen. Auffällig ist jedenfalls, daß für alle drei  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{X}_2$ -Komplexreihen ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Rh}$  oder  $\text{Ir}$ ) charakteristische Differenzen der  $^{80}\text{gBr}^-$ -Ausbeute beim Übergang vom Nitrat zum Jodid, zum Bromid und zum Chlorid auftreten.

Unsere analytische Trennungsmethode läßt nun keine Aussage zu, ob das Tochteratom auch Substitutionsreaktionen im Komplex bewirken kann, z. B. die Bildung von  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Br}^{80}\text{gBr}]^+$  usw. Vorläufige elektrophoretische Trennungen der  $^{82}\text{Br}$ -Kernrückstoßprodukte nach dem  $(n, \gamma)$ -Kernprozeß weisen darauf hin, daß tatsächlich neben dem Mutterkomplex noch mindestens eine weitere, langsamer wandernde Komplexspezies gebildet wird. Leider lassen sich jedoch im Falle des  $^{80}\text{mBr}$ -Kernisomeren-Übergangs wegen der Messung eines Gleichgewichtszustandes nur rasche Trennungsmethoden anwenden.

Um jedoch die Vorstellungen zu prüfen, haben wir verschiedene Rh-Amminkomplexe hergestellt und in Umkehrung der vorher beschriebenen Versuche das Anion  $^{80}\text{mBr}^-$ -markiert und dann den Prozentsatz an  $^{80}\text{gBr}$  bestimmt, der nach dem Kernisomeren-Übergang komplexgebunden vorliegt.

Komplexsalz	Temp. $^\circ\text{C}$	$[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{80}\text{g}]^{++}$ -Ausbeuten (%)
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3^*$	20	9,4 $\pm$ 1,3
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]\text{Br}_2^*$	20	9,2 $\pm$ 0,3
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2^*$	20	10,2 $\pm$ 1,8
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{J}]\text{Br}_2^*$	20	11,3 $\pm$ 0,4
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2^*$	20	17,5
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2^*$	100	17
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2^*$	150	16
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2^*$	214	19
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_2^*$	20	18,2 $\pm$ 0,2
$\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_2^*$	20	15
$\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_2^*$	100	13
$\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_2^*$	150	14,5

Tab. 2. Ausbeuten an komplexgebundenem  $^{80}\text{gBr}$  nach dem  $^{80}\text{mBr}$ -Kernisomeren-Übergang in anionisch-markierten festen Komplexsalzen.

Die in Tab. 2 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß das  $^{80g}\text{Br}$ -Tochteratom befähigt ist, im Komplex zu etwa 10%  $\text{NH}_3$ -,  $\text{NO}_3$ -,  $\text{NO}_2$ - oder J-Liganden zu verdrängen. Etwas leichter, und zwar zu etwa 15–18%, werden Cl- oder Br-Atome substituiert. Diese Substitutionsreaktionen sind nun unabhängig von der Masse des Zentralatoms (Rh oder Ir) und der Größe der Liganden. Weiterhin lassen sie sich nicht durch Temperaturerhöhung beeinflussen. Daher können offenbar nur sehr energetische  $^{80g}\text{Br}$ -Tochteratome diese Substitutionen bewirken (hot atom reactions).

In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß SAITO und Mitarbeiter<sup>20</sup> an den analogen Co-Pentamminkomplexen eine ganz ähnliche Verteilung von Rückstoß- $^{82}\text{Br}$  nach dem viel energiereicheren (n, $\gamma$ )-Kernprozeß fanden. Hier zeigt sich deutlich, daß, ähnlich wie an organischen Verbindungen<sup>21</sup>, so verschiedene Kernprozesse wie der (n, $\gamma$ )-Kernprozeß, dessen chemische Wirkungen vorwiegend durch den hohen, mechanischen Kernrückstoß erklärt werden, und der Kernisomeren-Übergang, dessen chemische Wirkungen stärker auf elektrische Ladungserscheinungen zurückzuführen sind, nahezu quantitativ die gleichen chemischen Produkte erzeugen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß beim Vergleich des Kernisomeren-Überganges mit dem (n, $\gamma$ )-Kernprozeß zwar weitgehend parallele Folgeerscheinungen beobachtet werden, doch treten auch gewisse individuelle Unterschiede auf. So ergibt einerseits die Ausheilung von  $^{80g}\text{Br}$  nach dem  $^{80m}\text{Br}$ -Kernisomeren-Übergang im  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$  echte Plateauwerte, andererseits steigen – in Umkehrung einer Ausheilung – die  $^{80g}\text{Br}$ -Ausbeuten in Pentamminbromohalogenid-Komplexen mit der Temperatur an, ein Effekt, der unseres Wissens nach (n, $\gamma$ )-Kernprozessen noch nicht beobachtet wurde. Während an kristallinen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{X}_2$ -Komplexen das Anion die Verteilung von Rückstoß- $^{80m}\text{Br}$  und  $^{82}\text{Br}$  nach dem (n, $\gamma$ )-Kernprozeß nur wenig beeinflusst<sup>22</sup>, beobachteten wir an den analogen Co-, Rh- und Ir-Komplexsalzen nach dem  $^{80m}\text{Br}$ -Kernisomeren-Übergang einen erheblichen Einfluß des Anions auf die  $^{80g}\text{Br}$ -Ausbeute.

Frl. K. LINDEMANN danken wir für ihre Mithilfe bei der Durchführung der Versuche. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie möchten wir für die Bereitstellung von Geräten unseren Dank aussprechen. Der Betriebsgruppe des Forschungsreaktors des Instituts für Kernphysik der Universität Frankfurt sind wir für Neutronenaktivierungen zu Dank verpflichtet.

<sup>20</sup> N. SAITO, T. TOMINAGA u. H. SANO, Bull. Chem. Soc., Japan **35**, 63 [1962].

<sup>21</sup> G. LEVEY u. J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2351 [1956].

<sup>22</sup> N. SAITO, H. SANO u. T. TOMINAGA, Bull. Chem. Soc., Japan **33**, 20 [1960].