

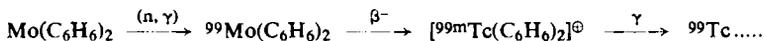
## FRANZ BAUMGÄRTNER, ERNST OTTO FISCHER und URSULA ZAHN

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XLVI<sup>1)</sup>

zugleich

Zur Chemie bei Kernprozessen, III<sup>2)</sup>**Di-benzol-technetium(I)-Kation durch Elementumwandlung  
aus Di-benzol-molybdän(0)**Aus dem Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München und dem  
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 6. Februar 1961)

Durch Bestrahlung von  $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  mit thermischen Neutronen ließ sich in einer  
Folge von Kernreaktionen nach

bisher unbekanntes Di-benzol-technetium(I)-Kation darstellen. Das zu  
 $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^\oplus$  homologe, als  $[{}^{99m}\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^\oplus$  näher untersuchte, wasserlösliche  
 Komplexion weist eine diesem ähnliche, beträchtliche Stabilität auf und wurde  
 durch Elektrophorese sowie Fällungsreaktionen z. B. mit  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^\ominus$  charak-  
 terisiert.

Verbindungen des künstlichen Elements Technetium wurden bisher ausschließlich  
 auf den üblichen chemischen Wegen gewonnen<sup>3)</sup>. Bei unseren Untersuchungen zum  
 weiteren Ausbau des Systems der Di-benzol-Metall-Komplexe schien uns nun im  
 Falle des noch unbekanntenen entsprechenden Komplexes des Technetiums angesichts  
 der Kostspieligkeit dieses Elements und der sehr beschränkten Anzahl seiner Derivate  
 ein radiochemischer Weg über eine Kernumwandlung von  $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  durch Neu-  
 troneneinwirkung als aussichtsreich. Schon früher hatten wir einen solchen benutzt,  
 um über eine entsprechende Bestrahlung von  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  die Frage der Existenz und  
 der Eigenschaften des  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  aufzugreifen<sup>4)</sup>. In ähnlicher Weise versuchten wir  
 nun auch diesmal die Bildung des zu vermutenden Di-benzol-technetium(I)-Kations  
 mit der Entstehung des künstlichen Elements zu koppeln.

Di-benzol-technetium(I)-Kation war als edelgaskonfigurierter Durchdringungs-  
 komplex des Typs  $[\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^\oplus$  zu erwarten, wie er im homologen  $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^\oplus$   
 schon länger bekannt ist. Die je drei  $\pi$ -Elektronenpaare der beiden aromatischen  
 Ringe werden dann, wie bei diesem, die Elektronenschale des zentralen Technetium-  
 atoms zur nächst höheren Edelgaskonfiguration, d. h. der des Xenons, auffüllen. Die  
 isoelektronischen Verbindungen  $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ,  $[\text{Ru}(s\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2]^{2\oplus}$ , und  $[\text{Rh}(s\text{-}$   
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2]^{3\oplus}$  sind seit längerem bekannt<sup>5)</sup>. Von den höheren Homologen liegt

<sup>1)</sup> XLV. Mittel.: E. O. FISCHER und A. TREIBER, Chem. Ber. **94**, 2193 [1961], vorstehend.

<sup>2)</sup> II. Mittel.: F. BAUMGÄRTNER und P. REICHOLD, Z. Naturforsch. **16a**, 374 [1961].

<sup>3)</sup> Vgl. G. E. BOYD, J. chem. Educat. **36**, 3 [1959].

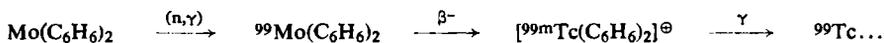
<sup>4)</sup> F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER und U. ZAHN, Chem. Ber. **91**, 2336 [1958].

die Reihe  $W(C_6H_6)_2$ ,  $[Re(C_6H_6)_2]^{\oplus}$ ,  $[Os(s-(CH_3)_3C_6H_3)_2]^{2\oplus}$ ,  $[Ir(s-(CH_3)_3C_6H_3)_2]^{3\oplus}$  sogar bereits vollständig vor<sup>5)</sup>.  $[Re(C_6H_6)_2]^{\oplus}$  wurde dabei bisher nur in Milligramm-Mengen hergestellt<sup>6)</sup>. Es ist jedoch sicher, daß es ein schwerlösliches Tetraphenylborat und Reineckeat bildet und daß seine freie Base stabil ist. Versuche, durch Reduktion mit  $Na_2S_2O_4$  zum ungeladenen Komplex  $Re(C_6H_6)_2$  zu kommen, blieben jedoch ohne Erfolg. In der ersten Periode der Übergangsmetalle sind schließlich  $Cr(C_6H_6)_2$ ,  $[Fe(s-(CH_3)_3C_6H_3)_2]^{2\oplus}$  und  $[Co(s-(CH_3)_3C_6H_3)_2]^{3\oplus}$  schon länger zugänglich. Vom Mangan, dem homologen Vorläufer des Technetiums ist hingegen bisher keine Darstellung einer derartigen Verbindung beschrieben worden<sup>\*)</sup>. Die Tatsache, daß Technetium in seinen chemischen Eigenschaften sich jedoch enger dem Rhenium, auf das noch die Lanthanidenkontraktion wirkt, anschließt, als dem Mangan, schien uns begründete Aussichten für ein stabiles Kation zu geben.

Abgesehen von der Erweiterung des Systems der Aromaten- $\pi$ -Komplexe, die mit dem Di-benzol-technetium(I)-Kation gewonnen werden sollte, war schließlich auch die erste Verbindung zu erhoffen, in der das künstliche Element in der komplexstabilisierten Oxydationsstufe +1 auftreten würde.

#### GEWINNUNG DES DI-BENZOL-TECHNETIUM(I)-KATIONS

Um die Bildung des Di-benzol-technetium(I)-Kations in einer Kernreaktion gleich mit der Entstehung des Elements zu koppeln, gingen wir von Di-benzol-molybdän(0),  $Mo(C_6H_6)_2$ <sup>7)</sup>, aus. Nach allen Erfahrungen über die chemischen Vorgänge beim ( $n, \gamma$ )-Prozeß war dann damit zu rechnen, daß nach der Bestrahlung von  $Mo(C_6H_6)_2$  mit thermischen Neutronen ein genügender Anteil der erzeugten, radioaktiven <sup>99</sup>Mo-Atome in der Ausgangsverbindung wiederzufinden sein würde. Beträgt doch bei  $Cr(C_6H_6)_2$  dieser Anteil bis zu 20%<sup>8)</sup>. Durch  $\beta$ -Emission muß dann aus dem radioaktiven Molybdän-99 Technetium der Massenzahl 99 entstehen und zwar, in den Fällen, in denen das Molekülgerüst erhalten bleibt, wohl unmittelbar in Form von Di-benzol-technetium(I)-Kation, entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung:



Wie sich später zeigte, ist die Stabilität des Molekülgerüsts gegenüber dem  $\beta$ -Zerfall sehr groß. 80 bis 90% der Moleküle überleben die Kernumwandlung.

Di-benzol-technetium(I) mußte als Kation chemisch sehr leicht zu erkennen und abzutrennen sein. Entsprechend sollte es sich im Eluat eines Anionenaustauschers als trägerfreie, reine Base sammeln und auf seine chemischen Eigenschaften prüfen lassen. Der chemische Weg des Kations ist an seiner Strahlung zu verfolgen. Beim  $\beta$ -Zerfall des Molybdäns entsteht ein metastabiler Kernzustand — <sup>99m</sup>Tc —, der mit

5) Vgl. hierzu die Literaturübersicht von E. O. FISCHER und H. P. FRITZ in „Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry“, Bd. I, S. 56—101. Herausgeber: H. J. EMELÉUS und A. G. SHARPE, Academic Press, New York 1959.

6) E. O. FISCHER und A. WIRZMÜLLER, Chem. Ber. **90**, 1725 [1957].

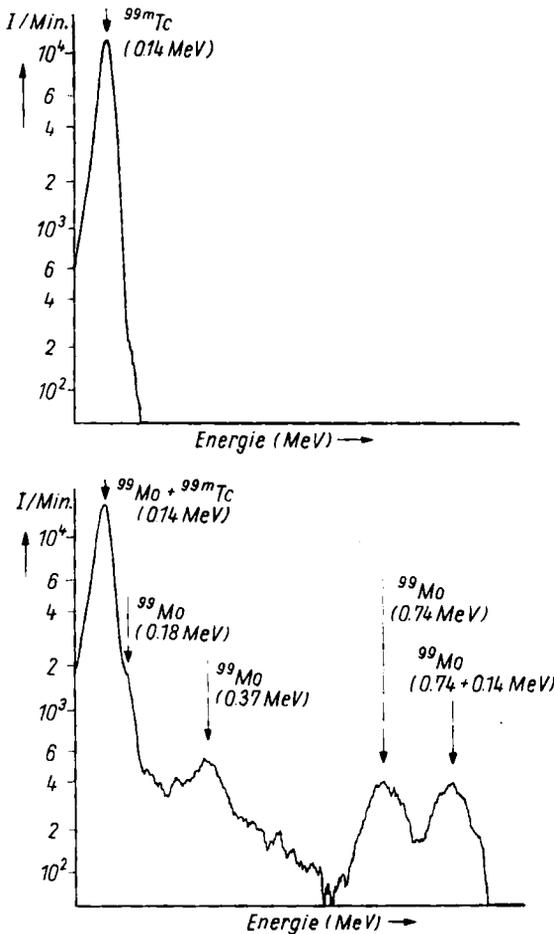
7) E. O. FISCHER und H. O. STAHL, Chem. Ber. **89**, 1805 [1956]; E. O. FISCHER, F. SCHERER und H. O. STAHL, ebenda **93**, 2065 [1960].

8) F. BAUMGÄRTNER, U. ZAHN und J. SEEHOLZER, Z. Naturforsch. **15a**, 1086 [1960].

\*) *Ann. b. d. Korr.*: M. TSUTSUI und H. ZEISS berichteten inzwischen über die Synthese eines  $[Mn(C_6(CH_3)_6)_2]^{\oplus}$ -Kations, J. Amer. chem. Soc. **83**, 825 [1961].

6 Stdn. Halbwertszeit in den sehr langlebigen Grundzustand  $^{99}\text{Tc}$  übergeht. Dabei wird eine relativ energiearme  $\gamma$ -Strahlung von 0.14 MeV ausgesandt, die mit einem  $\gamma$ -Szintillationszähler jedoch gut zu beobachten ist.

Die gegenüber der Halbwertszeit des  $^{99}\text{Mo}$  (67 h) kurze Halbwertszeit des  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  kann andererseits sehr leicht zur Ursache einer Täuschung werden. Überall nämlich, wo Molybdän-99 auftritt, bildet sich in kurzer Zeit Technetium nach. Deshalb mußte Vorsorge getroffen werden, daß bei der Abtrennung des Di-benzol-technetium(I)-Ions mittels Anionenaustauschers kein Molybdän in kationischer Form vorhanden war. Andernfalls würde sich in der Kationen-Fraktion sehr bald Technetium zeigen, das kein Kation zu sein braucht.



Abbild. 1 a.  $\gamma$ -Spektrum, aufgenommen vom Eluat des Anionenaustauschers. Es liegt eine reine,  $^{99}\text{Mo}$ -freie  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Aktivität in kationischer Form vor, die durch ihre  $\gamma$ -Strahlung mit einer Energie von 0.14 MeV nachgewiesen werden kann.

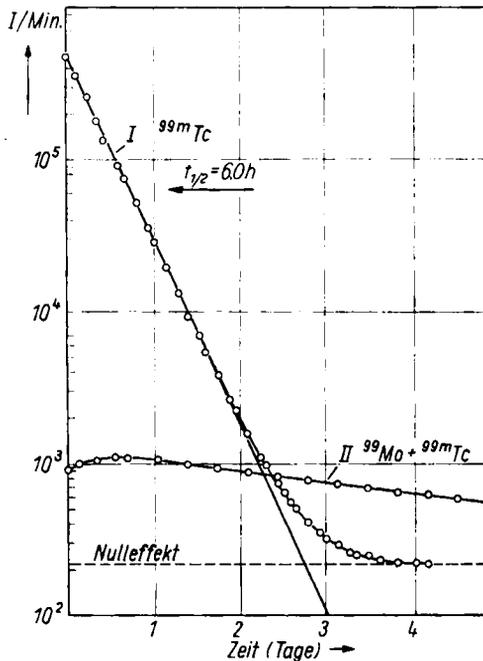
Abbild. 1 b.  $\gamma$ -Spektrum, aufgenommen von einer  $^{99}\text{Mo}$ -haltigen Probe

Das  $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  wurde daher nach der Neutronenbestrahlung sehr sorgfältig und schonend bei  $90^\circ$  sublimiert und damit zunächst von allen anorganischen Zersetzungsprodukten gereinigt. 25 Stdn. später, wenn die ansteigende  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Aktivität ihr Maximum erreicht hatte, wurde das Sublimat in Benzol gelöst und mit Natronlauge extrahiert. Die Lauge sorgte dafür, daß kein störendes Di-benzol-molybdän(I)-Kation in der wäßrigen Phase auftreten konnte. Es disproportioniert unter diesen Bedingungen entsprechend der Gleichung<sup>7)</sup>:



Auf diese Weise war sichergestellt, daß Molybdän nicht über den Anionenaustauscher in die Kationen-Fraktion gelangen und dort durch Nachbildung etwa ein Technetium-Kation vortauschen konnte.

Um über die Abwesenheit von Molybdän-Kationen völlig sicher zu sein, wurde die Kationen-Fraktion nochmals  $\gamma$ -spektrometrisch sowie durch Abfallmessung auf die Reinheit der  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Aktivität überprüft (Abbild. 1 a, Abbild. 2, Kurve I). Zum Vergleich sei hier noch das  $\gamma$ -Spektrum vor der Trennung von Kationen und Anionen wiedergegeben (Abbild. 1 b). In Abbild. 2, Kurve II ist zum Vergleich auch ein Ak-



Abbild. 2. Abfallmessung im Eluat des Anionenaustauschers.

Kurve I zeigt den Aktivitätsabfall über 3 Zehnerpotenzen mit der für reines  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  charakteristischen Halbwertszeit von 6,0 Stdn. In Kurve II ist vergleichsweise der Aktivitätsverlauf einer  $^{99}\text{Mo}$ -haltigen Probe dargestellt.

aktivitätsverlauf zu sehen, wie er aufgetreten wäre, wenn sich  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  im kationischen Eluat sekundär nachgebildet hätte.

Die Einheitlichkeit der kationischen Fraktion wurde weiterhin durch Chromatographie über basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geprüft, wobei im Eluat wiederum nur eine scharfe Zone zu finden war. Dieses Verfahren hatte sich schon früher sehr gut bewährt, um Di-benzol-chrom(I)-Kation von Chromat(VI) und anderen Verunreinigungen zu trennen<sup>8)</sup>.

Insgesamt ist damit unseres Erachtens sichergestellt, daß es sich bei unseren Untersuchungen in der Tat um ein Technetium-Kation handelt, das auf Grund seiner Entstehung aus Di-benzol-molybdän(0) und als Homologes zum Di-benzol-rhenium(I)-Kation wohl nur als Di-benzol-technetium(I)-Kation aufzufassen und zu formulieren ist.

#### CHEMISCHES VERHALTEN DES DI-BENZOL-TECHNETIUM(I)-KATIONS

Das Komplexion wandert bei der Elektrophorese in einheitlicher Front zur Kathode und ist an der Luft stabil gegen  $2n$  Säuren und Laugen.

Es fällt als Mikrokomponente, mit Di-benzol-chrom(I)-Kation als Träger versetzt, in essigsaurer Lösung sowohl mit Tetraphenylborat als auch mit Reineckeat in Form schwerlöslicher Niederschläge.

Die Tc-Aktivität findet sich ferner bei der Fällung von  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$  mit Perrhenat im Niederschlag. Die Schwerlöslichkeit von  $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{ReO}_4]$  war nach dem bereits bekannten analogen Verhalten von  $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{ReO}_4]$ <sup>9)</sup> auch zu erwarten. Um sicherzustellen, daß  $\text{ReO}_4^-$  in diesem Fall nicht als Träger für ein evtl. doch vorliegendes  $\text{TcO}_4^-$ -Anion wirkte, sondern als Fällungsmittel für das komplexe Kation, wurde außerdem noch mit Nitron-nitrat auf Abwesenheit von Pertechnetat geprüft.

Alkalische Peroxydschmelze sowie Abrauchen mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydieren das Kation. Dabei verflüchtigt sich ein Teil der Aktivität, wohl als  $\text{Tc}_2\text{O}_7$ , der Rest wandert bei der Elektrophorese in den Anodenraum; es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß Pertechnetat vorliegt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. J. BORN für freundliche Unterstützung der vorliegenden Arbeit, die durch Mittel des BUNDESMINISTERIUMS FÜR ATOMKERNENERGIE UND WASSERWIRTSCHAFT gefördert und ermöglicht wurde. Der Bestrahlungsgruppe des FRM, besonders Herrn Dr. MARTH, sind wir für vielfache Hilfe besonders verbunden.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Bestrahlungs- und Meßtechnik:* Jeweils ca. 0.5 g  $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  wurden unter Stickstoff oder i. Hochvak. in Quarzampullen von  $\sim 5$  ccm Fassungsvermögen eingeschmolzen und bis zu 13 Stdn. bei einem thermischen Neutronenfluß von  $10^{13}\text{n/cm}^2\text{sec}$  bestrahlt.

Als Strahlungsdetektoren dienten zur Prüfung auf die  $^{99}\text{Mo}$ -Aktivität ein Telefunken-Einkanal-Impulshöhenanalysator mit einem  $3 \times 3''$  NaJ(Tl)-Bohrlochkristall. Für die 0.14 MeV  $\gamma$ -Strahlung des  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  wurde ein  $1\frac{3}{4} \times 2''$  NaJ(Tl)-Bohrlochkristall verwendet. Die Abfallmessungen wurden automatisch registriert.

*Gewinnung des Di-benzol-technetium(I)-Kations:* Wenige Stunden nach Bestrahlungsende wurden die Proben etwa 6 Stdn. i. Hochvak. sehr vorsichtig bei  $90^\circ$  durch Glaswolle und Glasperlen ( $\sim 2$  cm Weglänge) sublimiert. 24 bis 25 Stdn. später wurde das Sublimat in

<sup>9)</sup> Unveröffentl. Untersuchungen von A. WIRZMÜLLER.

10 ccm  $N_2$ -gesätt. Benzol gelöst und mit 3–5 ccm  $N_2$ -gesättigter 5–10-proz. Natronlauge extrahiert. Die benzolische Lösung wurde unter reiner  $N_2$ -Atmosphäre meistens eine Woche lang aufbewahrt. Regelmäßig nach 24 bis 25 Stdn. wurde dann in erneuten Extraktionen daraus inzwischen wieder nachgebildetes Di-benzol-technetium(I)-Kation extrahiert.

Der alkalische Extrakt wurde auf einen Anionenaustauscher ( $\varnothing$  1  $\times$  30 cm Dowex 1 X10 100–200 mesh) gegeben und mit dest. Wasser eluiert. Zur Prüfung auf die Technetium-Reinheit wurde von einem aliquoten Teil das  $\gamma$ -Spektrum und die Abfallkurve aufgenommen.

Zur weiteren Analyse wurde das kationische Technetium in zwei Fällen auf einer basischen  $Al_2O_3$ -Säule (Fa. Woelm) chromatographiert. Die Technetium-Aktivität der Kationen-Fraktion zeigte auf der  $Al_2O_3$ -Säule ein völlig einheitliches Verhalten und wanderte in einer scharfen Zone, was wiederum für das Vorliegen reinen Di-benzol-technetium(I)-Kations sprach.

*Ausbeutebestimmung:* Als Ausbeute sei der Anteil der in der wäßrigen Phase befindlichen  $^{99m}Tc$ -Aktivität bezeichnet, der als Kation abgetrennt werden kann. Vor der Bestimmung derselben wurde die wäßrige Phase  $\gamma$ -spektrometrisch sehr genau auf Mo-Gehalt geprüft. Erwiesen sich die Proben als Mo-frei, was meistens bei den zweiten und folgenden Extraktionen der Fall war, so wurde durch Vergleich der Aktivität im Eluat des Anionenaustauschers mit der angegebenen Aktivität unter Berücksichtigung des Aktivitätsabfalls und der Zählgeometrie die Ausbeute bestimmt.

*Fällungsreaktionen:* Für die Fällungsreaktionen wurden mg-Mengen  $[Cr(C_6H_5)_2]^\ominus$  als Träger zu der Kation-Lösung zugegeben und die Fällungsversuche im Halbmikromaßstab durchgeführt. Die Fällung des Tetraphenylborates mit Di-benzol-chrom(I)-Kation erfolgte in schwach essigsäurem Medium, ebenso die Fällung des Di-benzol-chrom(I)-reineckeats.  $[As(C_6H_5)_4]ReO_4$  wurde aus neutraler  $ReO_4^\ominus$ -Lösung, die 0.5 *m* an NaCl war, durch Zugabe von  $[As(C_6H_5)_4]Cl$ -Lösung ausgefällt. Die Nitron-nitrat-Fällung wurde in schwach schwefelsaurer Lösung durchgeführt.

*Elektrophorese:* Die Elektrophorese wurde auf Glasfaserpapier (Nr. 6 der Fa. Schleicher & Schüll) oder Chromatographiepapier (Schleicher & Schüll 2042 a, gew.) ausgeführt, das zwischen zwei Glasplatten lag. Diese wurden durch eine Kupferplatte gekühlt, die in gut wärmeleitendem Kontakt mit zwei Reservoiren flüssiger Luft stand. Elektrolyt war eine 1-proz. wäßrige Natronlauge, 0.02 *m* an  $Na_2SO_4$  bzw. 0.2 *n*  $H_2SO_4$ . Die Gleichspannung betrug 520 V, der Stromfluß 100 mA. Die Prüflösungen wurden jeweils in einen weiteren ca. 1 cm breiten Papierstreifen eingesaugt und in der Mitte senkrecht zur Wanderungsrichtung auf das Elektrophoresepapier gebracht. Als sichtbare Indikatoren wanderten geringe Mengen gelbes  $[Cr(C_6H_5)_2]^\ominus$  und violette  $MnO_4^\ominus$  mit. Die Wanderungsgeschwindigkeit dieser Indikatoren war größer als die der Tc-Aktivitäten.

*Oxydationsversuche:* Die alkalischen, kationischen Lösungen wurden eingedampft und der Rückstand mit  $Na_2O_2$  geschmolzen. Bei der anschließenden Elektrophorese wanderte die Tc-Aktivität in einheitlicher Front zur Anode. Ebenfalls konnte nach Abrauchen der kationhaltigen Lösung mit  $H_2O_2/H_2SO_4$  bis zur Trockene ein anionisches Oxydationsprodukt durch Elektrophorese nachgewiesen werden.