

Über Stabilität und Liganden-Austauschgeschwindigkeit der Hexachloro- und Hexabromo-Komplexe des Technetium (IV) und Rhenium (IV)

KLAUS SCHWOCHAU

Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich
und Institut für Kernchemie der Universität Köln

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1286—1289 [1965]; eingegangen am 9. Juli 1965)

Komplexbildungskonstanten und Liganden-Austauschgeschwindigkeiten der Hexachloro- und Hexabromotechnetate(IV) und -rhenate(IV) wurden unter jeweils vergleichbaren Bedingungen bestimmt. Die Bildungskonstanten k_6 ergaben sich für $[TcCl_6]^-$ und $[TcBr_6]^-$ nahezu um den Faktor 50 kleiner als für die entsprechenden Re-Komplexe. Die nach Markierung mit ^{36}Cl bzw. ^{82}Br gemessenen Austauschraten der Chloro- und Bromotechnetate sind fast 20- bzw. 50-mal höher als die der analogen Re-Verbindungen. Die Aktivierungsenergien der Austauschreaktionen wurden ermittelt.

Technetium bildet als Übergangselement bevorzugt Komplexverbindungen. In ihrer Zusammensetzung und Kristallstruktur konnte vielfach völlige Analogie zu den Verbindungen des Rheniums festgestellt werden¹. Beobachtungen über ihre Stabilität wurden bisher jedoch nur beiläufig erwähnt^{2, 3}. Es erschien uns deshalb aufschlußreich, quantitative Resultate über die thermodynamische und kinetische Stabilität analoger Komplexsalze des Technetiums und Rheniums zu gewinnen und miteinander zu vergleichen. Eine in dieser Hinsicht vorteilhafte Reihe isotypen Verbindungen sind die Hexahalogeno-Komplexe des Tc(IV) und Re(IV). Sie sind abgesehen von ihrer Hydrolyseempfindlichkeit chemisch relativ beständig; ihre Kristallstruktur ist bekannt⁴. Die Darstellung der Salze, auch die der Technetium-Verbindungen, ist hinlänglich beschrieben¹. Ausgangsprodukt zur Präparation der Halogenotechnetate war $NH_4^{99}TcO_4$.

Bestimmung der Bildungskonstanten

Kalium-chloro- und -bromotechnetat(IV) und -rhenat(IV) wurden nach mehrfachem Umkristallisieren durch Erhitzen im Vakuum in Gegenwart von Alkalihydroxid von Spuren anhaftender Halogenwasserstoffsäure befreit. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit konnte die Dissoziation der Komplexe nur in stark saurer Lösung gemessen werden. Spektralphotometrisch erwiesen sich die Ver-

bindungen in 3-mol. Perchlorsäure-Lösung bei 15,0 °C als hinreichend stabil. Die Gleichgewichtskonzentration der abdissozierten Ligandionen wurde mit einer Konzentrationskette aus einer Ag-Elektrode und einer Ag/AgCl(ges. KCl)-Bezugselektrode durch EMK-Messungen bestimmt; die Elektrolytbrücke war mit einer gesättigten NH_4NO_3 -Lösung gefüllt. Niedrige Cl^- -Ionen-Konzentrationen konnten dadurch erfaßt werden, daß die Silber-Meßelektrode von vornherein elektrolytisch mit einer AgCl-Schicht überzogen wurde. Die Gleichgewichtskonzentration an abdissozierten Halogenionen ergab sich aus Eichkurven $EMK = f(\log c_{Hal}^-)$. Die in Tab. 1 angeführten individuellen Bildungskonstanten k_6 sind unter der Voraussetzung berechnet, daß die freien Halogenionen nach dem Dissoziationsgleichgewicht



gebildet werden. Die Vernachlässigung der folgenden Dissoziationsstufen liegt nahe, da innerhalb der angegebenen Konzentrationsbereiche keine Änderung der Absorptionsspektren beobachtet wurde. Zumindest dürfen die Werte als untere Grenzwerte betrachtet werden.

Die Bildungskonstanten der Technetium-Komplexe ergeben sich um fast den Faktor 50 kleiner als die der entsprechenden Rhenium-Komplexe, während sie für Chlorotechnetat und -rhenat über 10-mal größer als für die analogen Bromo-Komplexe sind.

¹ K. SCHWOCHAU, Angew. Chem. **76**, 9 [1964].

² K. SCHWOCHAU u. W. HERR, Z. Anorg. Allg. Chem. **319**, 148 [1962].

³ F. BAUMGÄRTNER, Naturwiss. **48**, 478 [1961].

⁴ K. SCHWOCHAU, Z. Naturforschg. **19 a**, 1237 [1964].



Komplex-salz	$c_{\text{Einwaage}} \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$	EMK mV	$c_{\text{Hal}^-} \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$	\bar{n}	$\log k_6$	$k_6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$
$\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$	15,63	58	1,51	5,90	4,79	$4,6 \cdot 10^4$
	8,26	54	1,20	5,85	4,69	
	4,88	52	1,05	5,78	4,54	
	2,47	44	0,65	5,74	4,63	
	1,42	39	0,48	5,66	4,61	
	0,71	30	0,28	5,61	4,74	
	0,35	25	0,20	5,43	4,57	
$\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$	112,23	50	0,93	5,99	6,11	$2,2 \cdot 10^6$
	76,79	48	0,83	5,99	6,04	
	57,21	44	0,65	5,99	6,13	
	39,16	38	0,45	5,99	6,28	
	29,19	34	0,35	5,99	6,37	
	19,86	27	0,23	5,99	6,57	
	9,90	22	0,17	5,98	6,53	
$\text{K}_2[\text{TcBr}_6]$	3,74	175	1,91	5,49	3,70	$3,8 \cdot 10^3$
	2,44	166	1,46	5,40	3,66	
	1,56	155	1,06	5,32	3,65	
	1,16	150	0,91	5,22	3,48	
	0,92	144	0,76	5,17	3,44	
	0,67	134	0,57	5,15	3,49	
$\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$	7,04	133	0,55	5,92	5,33	$1,8 \cdot 10^5$
	3,71	124	0,42	5,89	5,27	
	2,46	115	0,32	5,87	5,32	
	1,59	108	0,26	5,84	5,29	
	0,91	102	0,22	5,76	5,15	
	0,52	89	0,15	5,71	5,21	
	0,25	75	0,098	5,60	5,20	

Tab. 1. Die individuellen Bildungskonstanten k_6 der Hexachloro- und Hexabromotechnetate (IV) und -rhenate (IV) bei 15,0 °C in 3-mol. HClO_4 . c_{Hal^-} ist die im Gleichgewicht vorliegende Konzentration an nicht komplex gebundenen Halogenenionen, \bar{n} die Zahl der im Mittel an das Zentralion gebundenen Liganden.

Untersuchungen zum Ligandenaustausch

JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA und Mitarbeiter⁵ fanden für $[\text{ReCl}_6]^{--}$ bei 26 °C und Reaktionszeiten von über 20 Tagen keinen meßbaren Chlor-Isotopenaustausch; SCHMIDT und HERR⁶ stellten für $[\text{ReBr}_6]^{--}$ – allerdings bei Temperaturen über 60 °C – Austausch-Halbwertszeiten < 10 h fest. Liganden-Austauschversuche an Komplexverbindungen des Technetiums sind bisher nicht bekannt.

Um an den Chloro- und Bromo-Komplexen des Tc(IV) und Re(IV) vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurden möglichst gleiche Reaktionsbedingungen eingehalten. Die Konzentration an Komplexsalz betrug 0,01 Mol/l. Für Austauschtemperaturen bis 80 °C war eine hohe Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure-Konzentration erforderlich, um hydrolytische Zersetzung zu vermeiden. Spektralphotometrisch erwiesen sich die Verbindungen in 8-mol. Säuren auch bei Temperaturen über 80 °C während meh-

erer Tage als chemisch stabil. Zur Markierung wurden die Chloro-Komplexe mit ³⁶Cl-haltiger Chlorwasserstoffsäure, die Bromo-Komplexe mit ⁸²Br-haltiger Bromwasserstoffsäure unter Rückfluß erhitzt.

Von den thermostatisierten, 8-mol. halogenwasserstoffsauren Komplexsalz-Lösungen wurde in gewissen Zeitabständen 1 ml abpipettiert, gekühlt, mit Cs^+ -Ionen der Komplex ausgefällt, abzentrifugiert und die Aktivitätsrate der überstehenden Lösung bestimmt. Um eine Oxydation der Komplexeinheiten insbesondere bei $[\text{ReCl}_6]^{--}$ während der Versuchsdauer auszuschließen, befanden sich die Lösungen unter einer Argon-Atmosphäre. Die β^- -Aktivität von ³⁶Cl wurde im Flüssigkeitszählrohr, die ⁸²Br-Aktivität vorteilhaft im Bohrloch-Szintillationszähler gemessen. Zur Bestimmung der Gesamtaktivität der ³⁶Cl-markierten $[\text{^99TcCl}_6]^{--}$ -Lösungen mußte jedoch die β^- -Aktivität des ⁹⁹Tc eliminiert werden. Hierzu wurde der Komplex hydrolytisch zerstört und Tc nach Oxydation zu TcO_4^- mit Tetraphenylarsonium-

⁵ B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, J. NAWOJSKA u. S. WAJDA, Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III 5, 1081 [1957].

⁶ G. SCHMIDT u. W. HERR, Z. Naturforschg. 16 a, 748 [1961].

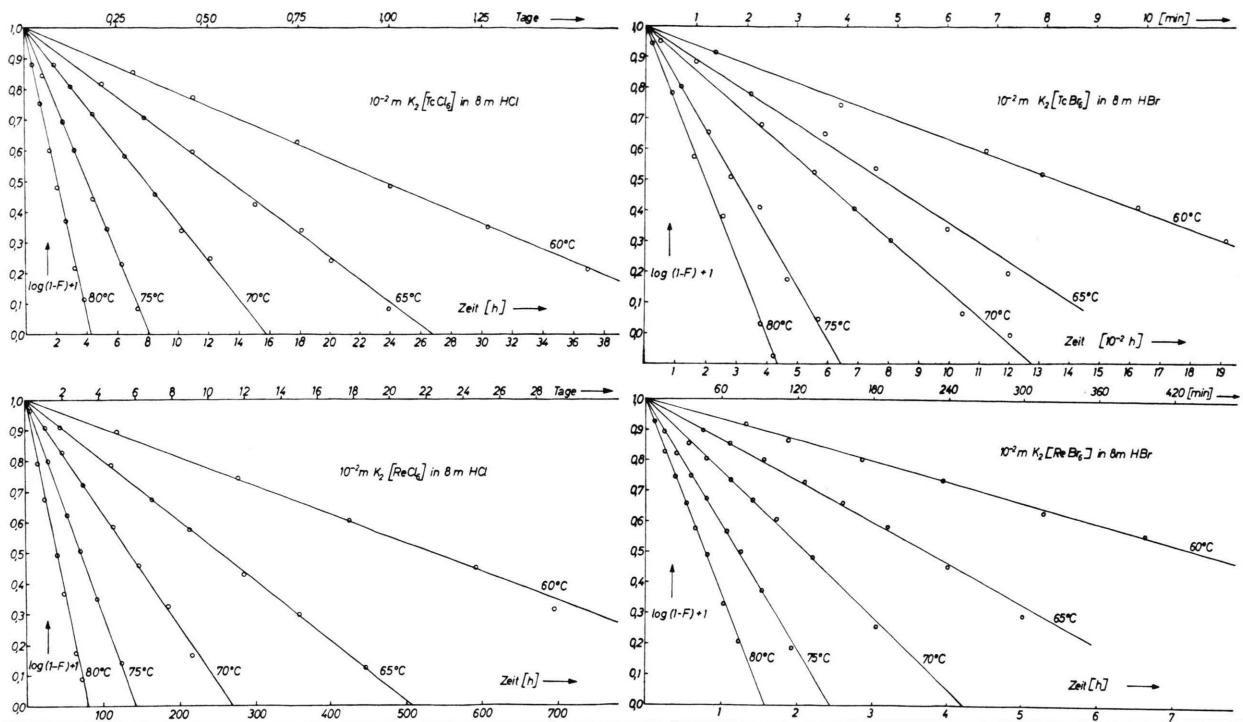


Abb. 1. Geschwindigkeit des Chlor- und Brom-Isotopen-Austausches der Systeme 10^{-2} -m. $K_2[TcCl_6]$ bzw. $K_2[ReCl_6]$ in 8-m. HCl und 10^{-2} -m. $K_2[TcBr_6]$ bzw. $K_2[ReBr_6]$ in 8-m. HBr in Abhängigkeit von der Temperatur.

chlorid ausgefällt. Zur Messung der ^{82}Br -Gesamtaktivität im Bohrloch-Szintillationszähler war die Abtrennung von ^{99}Tc nicht erforderlich.

Unter Anwendung der Reaktionsgleichung⁷

$$\log(1-F) = -\frac{a+b}{2,303 \cdot a \cdot b} R t$$

mit F = Austauschgrad zur Zeit t ,

R = Austauschrate [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]

und a, b = Konzentrationen der Komplex- bzw. Halogenionen

ist in Abb. 1 für die untersuchten Systeme $\log(1-F)$ gegen die Reaktionsdauer t aufgetragen.

Die Meßpunkte liegen erwartungsgemäß auf Geraden. Der Austausch des $[ReCl_6]^{--}$ erfolgt bei 60°C noch so langsam, daß die Reaktion über einen Monat verfolgt werden mußte. Dagegen ist für $[TcBr_6]^{--}$ bei 80°C die Reaktion bereits nach 2 min fast beendet. Unter der Voraussetzung, daß die Austauschrate R ein Produkt aus der Geschwindigkeitskonstanten und der Konzentration der Reaktionspartner ist, wurde zur Bestimmung der Aktivierungs-

energien $\log R$ gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen (Abb. 2).

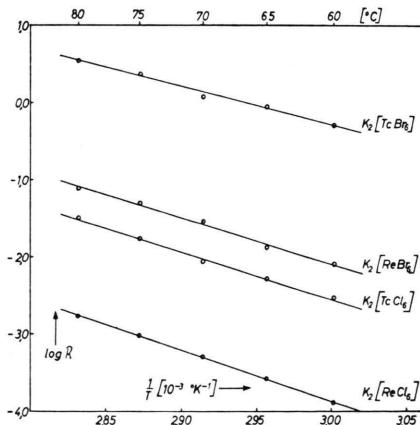


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Austauschraten zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Die Ergebnisse der Austauschreaktionen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Austauschraten des Chlorotechnet(IV) sind etwa 20-mal, die des Bromotechnet(IV) im Mittel ungefähr 50-mal höher als die der analogen Rhenium-

⁷ H. A. C. McKay, Nature, Lond. 142, 997 [1938].

System	Temperatur °C	Halbwertszeit h	Austauschrate mol · l⁻¹ · h⁻¹ · 10³	Aktiv.-Energie kcal · mol⁻¹
10⁻²-m. K₂[TcCl₆] in 8-m. HCl	60	14,3	2,90	28,4
	65	8,05	5,13	
	70	4,75	8,69	
	75	2,45	16,8	
	80	1,30	31,8	
10⁻²-m. K₂[ReCl₆] in 8-m. HCl	60	320	0,129	30,3
	65	152	0,272	
	70	81	0,510	
	75	43	0,960	
	80	24	1,72	
10⁻²-m. K₂[TcBr₆] in 8-m. HBr	60	0,082	503	22,8
	65	0,047	888	
	70	0,035	1189	
	75	0,018	2332	
	80	0,012	3498	
10⁻²-m. K₂[ReBr₆] in 8-m. HBr	60	4,47	8,16	27,5
	65	2,24	16,3	
	70	1,26	29,0	
	75	0,73	50,0	
	80	0,47	77,6	

Tab. 2. Ergebnisse des Liganden-Austausches von Hexachloro- und Hexabromotechnet(IV) und -rhennat(IV).

Komplexe. Entsprechend ergeben sich für die Reaktionen der Tc-Komplexe kleinere Aktivierungsenergien als für die der analogen Re-Verbindungen, wonach für die Systeme ähnliche Häufigkeitsexponenten anzunehmen sind.

Diskussion

Die experimentellen Resultate führen zu der Feststellung, daß Hexachloro- und Hexabromotechnet(IV) eine merklich geringere thermodynamische Stabilität besitzen und kinetisch erheblich labiler sind als die analogen Komplexverbindungen des Rheniums. Bei gleicher äußerer Elektronenkonfiguration und sehr ähnlichen Radien der Zentralionen kann die verschiedene Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie eine Erklärung für die unterschiedliche Komplexstabilität sein. Nach ORGEL⁸ beträgt sie für die d^3 -Konfiguration der Zentralionen in oktaedrischen Komplexen näherungsweise $-\frac{6}{5}\Delta$, wenn Δ die Termaufspaltung im Ligandenfeld bedeutet und pro d-Elektron im ε -Zustand ein Beitrag von $-\frac{2}{5}\Delta$ entfällt. In Tab. 3 sind die durch Interpretation der Absorptionsspektren⁹ der Hexahalogeno-Komplexe des Tc(IV) und Re(IV) gewonnenen Termaufspaltun-

gen Δ und die daraus berechneten Stabilisierungsenergien E angegeben.

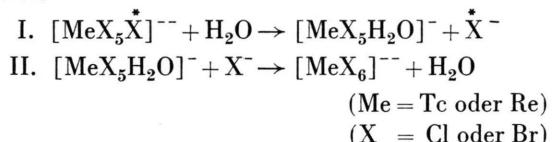
Komplex	Δ 10^3 cm^{-1}	E $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
[TcF ₆] ⁻⁻	28,4	97,5
[TcCl ₆] ⁻⁻	25	86
[TcBr ₆] ⁻⁻	24	82
[TcJ ₆] ⁻⁻	22	76
[ReF ₆] ⁻⁻	32,8	112,7
[ReCl ₆] ⁻⁻	29	100
ReBr ₆] ⁻⁻	28	96
[ReJ ₆] ⁻⁻	26	89

Tab. 3. Termaufspaltungen Δ und Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien E der Hexahalogenotechnetate(IV) und -rhennate(IV).

Sie sind für die Technetium-Komplexe um 13 bis 15 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ niedriger als für die entsprechenden Rhenium-Verbindungen. Danach sollte man für sämtliche Hexahalogeno-Komplexe des Tc(IV) eine geringere thermodynamische Stabilität annehmen.

Das gemessene Austauschverhalten der Re-Komplexe stimmt – soweit vergleichbar – mit den aus der Literatur^{5, 6} bekannten Angaben annähernd überein. Daß JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA et al. für [ReCl₆]⁻⁻ bei 26 °C keinen meßbaren Liganden-Austausch feststellen konnten, ist nach unseren Ergebnissen zu erwarten. Eine Lichtempfindlichkeit der Reaktionen der von uns untersuchten Systeme war nicht zu beobachten.

Mit dem Dissoziationsmechanismus der Austauschreaktion



wäre ein Zusammenhang zwischen der höheren Austauschgeschwindigkeit der Technetium-Komplexe und ihrer geringeren thermodynamischen Stabilität verständlich – allerdings unter der Voraussetzung, daß die Dissoziation I. rasch erfolgt und der II. Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist –, da mit wachsender Konzentration an $[\text{MeX}_5\text{H}_2\text{O}]^-$ die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmen sollte.

Herrn Prof. W. HERR möchte ich für wertvolle Anregungen und für die freundliche Förderung dieser Arbeit verbindlich danken. Frl. R. BREUER danke ich für ihre experimentelle Hilfe.

⁸ L. E. ORGEL, An Introduction to Transition-Metal Chemistry, Methuen, London 1960.

⁹ C. K. JØRGENSEN u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforschg. **20a**, 65 [1965].