

Über einige präparative Probleme zum Hexachlorotechnet und ihren Einfluß auf die Messung der Zerfallskonstanten des ^{99m}Tc in Hexahalogenokomplexen

K.-P. Dostal und B. Bayerl

Zentralinstitut für Isotopen- u. Strahlenforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Leipzig

Z. Naturforsch. **35a**, 894–895 (1980);
eingegangen am 30. Mai 1980

About some preparative problems concerning hexachlorotechnet and their influence on the measuring of the decay constant of ^{99m}Tc in hexahalogeno complexes.

A discrepancy between theoretical and experimental values concerning the variation of decay constant of ^{99m}Tc is cleared up. A new preparation of hexachlorotechnetate complex by reduction of pertechnetate ion with hydrazine is given. The corrected experimental results are

$$\begin{aligned}\lambda(\text{TcO}_4^-) - \lambda(\text{TcCl}_6^{--}) &= (1,93 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} \lambda, \\ \lambda(\text{TcO}_4^-) - \lambda(\text{TcBr}_6^{--}) &= (2,44 \pm 0,30) \cdot 10^{-3} \lambda, \\ \lambda(\text{TcO}_4^-) - \lambda(\text{TcJ}_6^{--}) &= (3,22 \pm 0,29) \cdot 10^{-3} \lambda.\end{aligned}$$

1. Einleitung

Die Zerfallskonstante λ einer Reihe von Nukliden, vor allem jener, die sich durch Elektroneneinfang oder innere Konversion umwandeln, hängt geringfügig vom chemischen Zustand ab [1]. In [2] ist die Variation von λ des Nuklids ^{99m}Tc in Hexahalogenokomplexen und dem Pertechnetation untersucht worden. Der dort mitgeteilte Wert für den Chlorokomplex stimmt mit Berechnungen nach dem X_α -Verfahren nicht überein. Dies gab Anlaß, den dargestellten Chlorokomplex und dessen zeitliche Stabilität zu überprüfen.

2. Zur Reduktion des Tc(VII) mit SnCl_2

Der fragliche Komplex wurde seinerzeit wie folgt hergestellt: Eine Mischung von gereinigtem ^{99m}Tc -Generatorenluat und ^{99}Tc im Grundzustand als Träger wurde in Form einer 2 N salpetersauren Lösung bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in conc HCl versetzt [2]. Hierbei betrug das Molverhältnis $[\text{Tc}]/[\text{Sn}] \approx 5 \cdot 10^{-5}$, der Überschuß

an Reduktionsmittel war also beträchtlich (vgl. auch [3]). Absorptionsspektroskopische Untersuchungen an derartigen (nur aus reinem ^{99}Tc im Grundzustand dargestellten) Proben ergaben, daß die für den TcCl_6^{--} -Komplex typische Bande bei 29,6 kK [4] innerhalb weniger Stunden an Intensität verlor. Nach 24 Stunden waren höchstens noch 25% der Extinktion nachzuweisen, teilweise wesentlich weniger. Andererseits entstanden z. T. neuartige nicht zum TcCl_6^{--} gehörende Peaks (so etwa bei 20,5 kK). Der zunächst entstandene Hexachlorotechnetkomplex hatte sich also bereits nach wenigen Stunden zu verändern begonnen. Bei einer Wartezeit von ca. 15 Stunden von der Reduktion bis zum Meßbeginn und etwa gleichlanger Meßdauer (vgl. [2]) kann deshalb die gemessene Zerfallskonstante nicht dem reinen TcCl_6^{--} -Komplex zugeordnet werden. Deshalb sind die in [1] und [2] angegebenen Werte bez. des TcCl_6^{--} falsch. Auf eine Klärung der chemischen Vorgänge bei der Zersetzung des TcCl_6^{--} mußte verzichtet werden, es finden sich aber Hinweise auf eventuelle Ursachen in [5] und [6].

3. Darstellung des TcCl_6^{--} -Ions mittels Hydrazin

Ein hinreichend lange in Lösung stabiler TcCl_6^{--} -Komplex ließ sich auf einfache Weise mit Hydrazin herstellen: Wird mit einer Lösung (A) aus 2 ml 25%igem wäßrigen Hydrazin, 10 ml HCl conc und 13 ml H_2O eine zur Trockne eingedampfte NH_4TeO_4 -Lösung in der Kälte behandelt, so bildet sich sofort der TcCl_6^{--} -Komplex. Das UV-Spektrum hatte den in [4] dargestellten Verlauf. Geringfügige Veränderungen innerhalb von 2 Tagen zeigten sich im Bereich zwischen den Wellenzahlen (35...29) kK in einer Glättung des anfangs leicht welligen Kurvenbereichs. Dies läßt sich nach Kawashima et al. als geringfügige Hydrolyseerscheinung erklären [7].

Um diesen Effekt zu verzögern, wurde noch folgende Variante erprobt: Der Tc -Rückstand wurde mit einer Suspension (B) von HCl conc und Hydrazin-Lösung (Vol-Verhältnis 1 : 6) versetzt. Diese Suspension enthält keine freien Hydrazinium-Ionen. Erst bei (kurzem kräftigen) Erhitzen löst sich ein Teil der Hydraziniumchloride, und die Reduktion findet statt. Nach Beendigung der Reduktion wurde abgekühlt und filtriert. Auf diese Weise dargestellte TcCl_6^{--} -Proben veränderten sich innerhalb von 3 Tagen überhaupt nicht.

Sonderdruckanforderungen an Dr. K.-P. Dostal, Zentralinstitut für Isotopen- u. Strahlenforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Permoserstr. 15, 705 Leipzig (DDR).

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
System 1	1,82	2,14	2,02	1,93	2,02	1,70	1,74	1,88	2,01
System 2	1,38	2,27	1,99	2,14	2,07	1,27	2,18	1,97	1,62

4. Meßergebnisse und Diskussion

Im einzelnen ergaben die Messungen der flüssigen Proben für den relativen Unterschied der Zerfallskonstanten gegenüber TcO_4^-

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda(\text{TcO}_4^-) - \lambda(\text{TcCl}_6^{--})}{\lambda(\text{TcO}_4^-)}$$

folgende Meßwerte in ‰ (s. obenstehende Tabelle).

Hier bedeuten die beiden Systeme die beiden unabhängigen Detektions- und Registriereinheiten des $\Delta\lambda$ -Meßgerätes, siehe [2]. Die ersten 4 TcCl_6^{--} -Proben wurden mit Lösung A, die letzten mit Suspension B dargestellt.

Alle 18 Werte führen zu einem Mittel von

$$\Delta\lambda/\lambda = (1,93 \pm 0,12) \text{ ‰} \quad (1)$$

$$[\lambda(\text{TcO}_4^-) - \lambda(\text{TcBr}_6^{--})] = \frac{[\lambda(\text{TcO}_4^-) - \lambda(\text{TcBr}_6^{--})]_{\text{dir}} \cdot p_{\text{dir}} + [\lambda(\text{TcO}_4^-) - \lambda(\text{TcBr}_6^{--})]_{\text{ind}} \cdot p_{\text{ind}}}{p_{\text{dir}} + p_{\text{ind}}}$$

mit den Gewichten p gleich den reziproken Fehlerquadraten und einem sich aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergebenden Fehler dieses gewogenen Mittels. Gleiches gilt für den TcJ_6^{--} -Komplex. Auf diese Weise folgt schließlich, wieder bez. 95% statistischer Sicherheit,

$$\lambda(\text{TcO}_4^-) - \lambda(\text{TcBr}_6^{--}) = (2,44 \pm 0,30) \cdot 10^{-3} \lambda \quad (2)$$

und

$$\lambda(\text{TcO}_4^-) - \lambda(\text{TcJ}_6^{--}) = (3,22 \pm 0,29) \cdot 10^{-3} \lambda. \quad (3)$$

(mit einem Fehler bez. 95% statistischer Sicherheit), während früher $(2,48 \pm 0,26) \text{ ‰}$ erhalten wurde.

Die in [2], Tab. 1, Zeilen 1 – 3, angegebenen Resultate sind also unrichtig, da sie einen fehlerhaften Chlorokomplex – im folgenden mit X bezeichnet – betreffen. Sie lassen sich aber zur Verbesserung des Vertrauensintervalls der übrigen Resultate heranziehen. So errechnet sich ein indirekter Wert für $[\lambda(\text{TcO}_4^-) - \lambda(\text{TcBr}_6^{--})]_{\text{ind}}$ aus den Differenzen

$$[\lambda(\text{TcO}_4^-) - \lambda(X)] + [\lambda(X) - \lambda(\text{TcBr}_6^{--})],$$

und durch Wichtung mit dem in [2] angegebenen direkt gemessenen Wert erhält man

Mit diesen Untersuchungen ist die genannte Diskrepanz geklärt: Die Meßwerte (1), (2) und (3) befinden sich in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen von Hartmann [8], welche die Werte von 1,81, 2,50 bzw. 3,13 ‰ für Chloro-, Bromo- bzw. Jodokomplex geliefert hatten.

Wir danken unserem Kollegen Dr. M. Nagel für hilfreiche Diskussionen.

- [1] K.-P. Dostal, M. Nagel, and D. Pabst, *Z. Naturforsch.* **32a**, 345 (1977).
- [2] M. Nagel, G. Brunner, K.-P. Dostal et al., *Z. Naturforsch.* **33a**, 1050 (1978).
- [3] R. Münze u. B. Noll, *Isotopenpraxis* **11**, 190 (1975).
- [4] Chr. K. Jörgensen and K. Schwochau, *Z. Naturforsch.* **20a**, 65 (1965).
- [5] J. Steigman, G. Meinken, and P. Richards, *Int. Journ. of Appl. Rad. and Isotopes*, **26**, 601 (1975).
- [6] I. Galateanu, C. Bratu, and A. Petride, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **28**(1), 95 (1977).
- [7] M. Kawashima, M. Koyama, and T. Fujinaga, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 819 (1976).
- [8] E. Hartmann, R. Der, and M. Nagel, *Z. Phys. A* **290**, 349 (1979).