

## Über einige präparative Probleme zum Hexachlorotechnet und ihren Einfluß auf die Messung der Zerfallskonstanten des $^{99m}\text{Tc}$ 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  $^{99m}\text{Tc}$  in hexahalogeno complexes.*

A discrepancy between theoretical and experimental values concerning the variation of decay constant of  $^{99m}\text{Tc}$  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  $\lambda$  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  $\lambda$  des Nuklids  $^{99m}\text{Tc}$  in Hexahalogenokomplexen und dem Pertechnetation untersucht worden. Der dort mitgeteilte Wert für den Chlorokomplex stimmt mit Berechnungen nach dem X<sub>a</sub>-Verfahren nicht überein. Dies gab Anlaß, den darstellten Chlorokomplex und dessen zeitliche Stabilität zu überprüfen.

### 2. Zur Reduktion des Tc(VII) mit $\text{SnCl}_2$

Der fragliche Komplex wurde seinerzeit wie folgt hergestellt: Eine Mischung von gereinigtem  $^{99m}\text{Tc}$ -Generatorenluat und  $^{99}\text{Tc}$  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  $^{99}\text{Tc}$  im Grundzustand dargestellten) Proben ergaben, daß die für den  $\text{TcCl}_6^{--}$ -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  $\text{TcCl}_6^{--}$  gehörende Peaks (so etwa bei 20,5 kK). Der zunächst entstandene Hexachlorotechnetatkomplex 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  $\text{TcCl}_6^{--}$ -Komplex zugeordnet werden. Deshalb sind die in [1] und [2] angegebenen Werte bez. des  $\text{TcCl}_6^{--}$  falsch. Auf eine Klärung der chemischen Vorgänge bei der Zersetzung des  $\text{TcCl}_6^{--}$  mußte verzichtet werden, es finden sich aber Hinweise auf eventuelle Ursachen in [5] und [6].

### 3. Darstellung des $\text{TcCl}_6^{--}$ -Ions mittels Hydrazin

Ein hinreichend lange in Lösung stabiler  $\text{TcCl}_6^{--}$ -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  $\text{H}_2\text{O}$  eine zur Trockne eingedampfte  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ -Lösung in der Kälte behandelt, so bildet sich sofort der  $\text{TcCl}_6^{--}$ -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  $\text{TcCl}_6^{--}$ -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).

0340-4811 / 80 / 0800-0894 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

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  $\text{TcO}_4^-$

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

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  $\text{TcCl}_6^{--}$ -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  $\text{TcJ}_6^{--}$ -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 Chlоро-, 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).