

Zur anorganischen Chemie des monovalenten Astats

R. Dreyer, I. Dreyer, W. Doberenz, S. Fischer

(Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, Wissenschaftsbereich Struktur- und Radiochemie)¹⁾

W. A. Chalkin, F. Rösch

(VIK Dubna, Laboratorium für Kernprobleme, Sektor Radiochemie)²⁾

Es wird ein Überblick zum gegenwärtigen Stand der Chemie des Astats im Oxidationszustand +1 gegeben. Entsprechend der Stellung des Astats im Periodensystem der Elemente besitzt At(I) „metallischen“ Charakter. Dieser widerspiegelt sich in der Existenz eines einfach geladenen Kations $At(0)^+$ in saurer wäßriger Lösung sowie im Komplexbildungsverhalten dieses Ions. $At(0)^+$ bildet mit Halogeniden (Cl^- , Br^- , I^-) und Pseudohalogeniden (SCN^- , CN^- , $C(CN)_3^-$, N_3^-) anionische und mit Thioureas, dessen Derivaten und N-Acylthioureas kationische Verbindungen, die im wäßrigen Milieu zum Großteil sehr beständig sind. Die Ermittlung der günstigsten Synthesebedingungen, der Zusammensetzung, der Existenz- und Stabilitätsbereiche der At(I)-Komplexe sowie die Abschätzung der Bildungskonstanten erfolgte hauptsächlich mittels Elektromigration in freier Elektrolytlösung.

There is given a review on the level of astatine chemistry in oxydation state +1. According to the position of astatine in the periodic system At(I) has „metallic“ properties. They may be seen in the existence of similar charged cation $At(0)^+$ in acid water solutions and in complex formation reactions with halogenides (Cl^- , Br^- , I^-), pseudohalogenides (SCN^- , CN^- , $C(CN)_3^-$, N_3^-) to anionic forms and with thioureas its derivatives and N-acylthioureas to cationic forms which are almost very stable in water solutions. The information on optimal synthese conditions, composition, existence and stability area of At(I)-complexes and on the calculation of stability constants mainly based on electromigration in free electrolyt solutions.

Keywords

astatine cation; astatine complexes; astatine 211; chemical properties; reviews;

Einleitung

In den letzten fünf Jahren sind die Kenntnisse über den physiko-chemischen Zustand und das chemische Reaktionsverhalten des Astats im Oxidationszustand +1 rasch angewachsen. Dafür gibt es vor allem zwei Gründe. Bei Verwendung von ^{211}At sind auch die anorganischen Verbindungen des Elements als potentielle Radiotherapeutika von Interesse. In einer Reihe von Kernforschungszentren werden deshalb verstärkt Arbeiten mit Astat in pharmazeutischer und biologisch-medizinischer Richtung durchgeführt. Des weiteren sind Untersuchungen der metallischen Eigenschaften des Astats von Bedeutung für die Voraussage des physikalisch-chemischen Verhaltens der „stabilen superschweren“ Elemente. Eka-Astat liegt mit der Ordnungszahl 117 im Bereich der hypothetischen Stabilitätsinsel um das Eka-Blei und sollte Eigenschaften eines typischen Metalls besitzen.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der anorganischen Chemie des Astats (I) gegeben. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den seit 1979 erzielten Ergebnissen.

1. Das einfach positive Astatium $[At(H_2O)_n]^+$

Kationen des Astats erhält man in sauren wäßrigen Lösungen durch Oxidation von At^- oder $At^0 \cdot H_2O$ mit

$Cr_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$ oder XeF_4 [1, 2]. Als $At^0 \cdot H_2O$ bezeichnen wir dabei die Astatform, die durch Destillation des Astats von einem Silberadsorber in Wasser erhalten wird. Ihr chemischer Zustand ist derzeit nicht eindeutig bekannt. Der überwiegende Teil der bisher vorliegenden Untersuchungen konzentriert sich auf das Verhalten des Astats in sauren dichromathaltigen wäßrigen Lösungen. Eindeutige Aussagen über das durch Oxidation mit $S_2O_8^{2-}$ und XeF_4 in wäßriger Lösung gebildete Kation des Astats stehen noch aus, so daß auf dessen Behandlung nicht weiter eingegangen wird.

Im Gegensatz zu den anderen Halogenen ist das durch Oxidation mit $Cr_2O_7^{2-}$ erhaltene Astat-Kation in sauren Lösungen stabil. Seine Ladungszahl Z wurde über Ionenaustauschuntersuchungen abgeschätzt. An monofunktionellen Sulfokationiten vom Typ Dowex 50 \times 8 sowie an Aminex A7 erhielt man unabhängig vom verwendeten Säureanion bis zur Säurekonzentration von $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Verteilungskoeffizienten D und der H^+ -Konzentration [3, 4]. Die Ladung ergab sich hieraus zu +1. Weiterführende Untersuchungen seiner Eigenschaften zeigten, daß sich das Astat-Kation häufig anders als einfach positiv geladene Metallionen verhält. Es lag die Vermutung nahe, daß es sich um ein zusammengesetztes Ion der Form $[At(H_2O)_n]^+$ handelt, und es erhielt die Bezeichnung $At(0)^+$ [5]. Aus hervorzuheben sind für dieses Kation drei Eigenschaften:

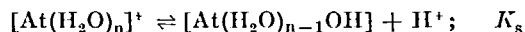
1. Sein Adsorptionsverhalten unterscheidet sich signifikant von dem anderer einwertiger Metallionen.

Anschriften: ¹⁾ DDR-8027 Dresden, Mommsenstraße 13;
²⁾ UdSSR 141980 Dubna, Vereinigtes Institut für Kernforschung

- Seine Ionenbeweglichkeit ist vom pH-Wert abhängig und unter vergleichbaren Bedingungen geringer als die einwertiger Kationen wie Cs⁺ oder Tl⁺.
- Es besitzt eine ausgeprägte Tendenz zur Komplexbildung, die sich mit der des Ag⁺ und Cu⁺ vergleichen läßt.

Eine ausführliche Zusammenfassung zum Adsorptionsverhalten des At(0)⁺ ist in [5,18] gegeben. Ein charakteristisches Beispiel ist die Sorption von At(0)⁺ aus NaClO₄-HClO₄-Lösungen konstanter Ionenstärke an Sulfokationiten. Man beobachtete ein Anwachsen der Verteilungskoeffizienten des At(0)⁺ an Dowex 50 × 80 auf 100 bei abnehmender Säurestärke ($C_{H^+} = 0,2 - 1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Für Tl⁺ hingegen waren die Verteilungskoeffizienten unabhängig von der Acidität der Lösungen. Weiterhin nahmen die Verteilungskoeffizienten des At(0)⁺ mit steigender Temperatur (Intervall 283–323 K) um mehr als die Hälfte ab. Die daraus berechnete Sorptionsenthalpie beträgt für das At(0)⁺ 13,8 KJ/mol, die für das Tl⁺ hingegen nur 6,3 KJ/mol [3]. Wie in [5,18] zusammengefaßt, läßt sich dieses Verhalten des At(0)⁺ am besten mit der Bildung eines Aquokomplexes der Zusammensetzung $[\text{At}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ erklären. Derartige Komplexe werden für Silber [6] und Iod [7] beschrieben sowie verschiedentlich für das Hydroxonium-Ion [8] angenommen.

Einen wesentlichen Beitrag zur Charakterisierung des At(0)⁺ erbrachte die Bestimmung seiner Ionenbeweglichkeit in freien Elektrolyten in Abhängigkeit vom pH-Wert (s. Tab. 1) [9]. Deutlich ausgeprägt ist die Abnahme der mittleren Ionenbeweglichkeit u_m des Astat-Kations mit der Zunahme des pH-Wertes und der Einfluß der Ionenstärke [10]. Ausgehend von der Gleichung



läßt sich über die Elektromigrationsbeziehung

$$u_m = \frac{u_{\text{At}(0)^+}}{1 + \frac{K_s}{a_{\text{H}^+}}}$$

die Säurekonstante (Deprotonierungskonstante) für den Aquokomplex des At(I) berechnen (Tab. 1).

Der K_s -Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der für die protonierte hypoiodide Säure $[\text{I}(\text{H}_2\text{O})]^+$ abgeschätzte Wert von $K_s \approx 0,03$ [11] und ist höher als aus dem Gang der Halogene für Astat zu erwarten war.

Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß in Cr₂O₇²⁻-haltigen Elektrolyten Astat ausschließlich als Aquokomplex in der Oxidationsstufe +1 vorliegt. Die nachfolgend angeführten Ergebnisse zur Komplexbildung des At(0)⁺

machen eine Zusammensetzung von $[\text{At}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, wahrscheinlich.

Die hier gegebene Charakterisierung des physikochemischen Zustandes des Astat(I)-Kations findet ihre Fortsetzung bei Betrachtungen zur organischen Chemie des Astats. Ergebnisse zur elektrophilen Astatierung von aromatischen Verbindungen stützen die hierbei gewonnenen Resultate zum chemischen Zustand des At(0)⁺ [12].

2. Das Assoziations- und Komplexbildungsverhalten von At(I)

2.1. Halogenidkomplexe

Die Interhalogenverbindungen des Astats sind am umfassendsten untersucht. Nachweise zur Bildung von AtCl, AtBr, AtI erfolgten in der Gasphase. Die AtX-Verbindungen wurden durch direkte Umsetzung von Astat mit Makromengen an Chlor, Brom und Iod erhalten. Ihre Identifizierung erfolgte massenspektroskopisch [13] bzw. durch Gasthermochromatographie [14–16].

Erste Untersuchungen zu Interhalogenverbindungen des Astats in wäßrigen Lösungen führte E. H. Appelmann durch [17]. Vom gleichen Autor wurden auf der Grundlage von Extraktionsuntersuchungen die Gleichgewichtskonstanten für die jeweiligen Reaktionen ermittelt (s. Tab. 2). Weitere Resultate zur Kenntnis der Interhalogenverbindungen bis zum Jahr 1977 sind in [5,18] zusammengefaßt. In diesem Beitrag sind auch die ersten Ergebnisse zum Komplexbildungsverhalten des At(0)⁺ in wäßrigen Lösungen, die mittels Adsorptionsmessungen erhalten wurden, angegeben (s. Tab. 2).

Die Anwendung der Elektromigrationsmethode machte es möglich, das Komplexbildungsverhalten des At(0)⁺ in halogenidhaltigen Elektrolyten unterschiedlicher Zusammensetzung ausführlich zu untersuchen [19–21]. Auf diesem Wege konnten Synthesebedingungen, Komplexbildungskonstanten und die Stabilitätsbereiche für die Astathalogenidkomplexe AtCl₂, AtBr₂ und AtI₂ ermittelt werden.

Es wurde nachgewiesen, daß in sauren halogenidhaltigen Lösungen die Synthese der Halogenidkomplexe des Astats sowohl ausgehend vom At(0)⁺, von At⁰·H₂O und auch über At⁻ möglich ist [22]. In Abb. 1 sind Ergebnisse zur Elektromigration von Halogenidkomplexen des Astats in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration zusammengefaßt (Abb. 1).

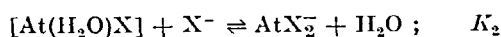
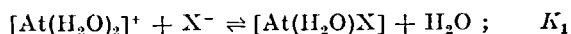
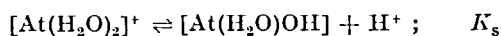
Tab. 1. Mittlere Ionenbeweglichkeiten u_m des At(0)⁺ für verschiedene Säurekonzentrationen bei 298 K und daraus berechnete Kationenbeweglichkeiten $u_{\text{At}(0)^+}$ sowie Säurekonstanten $K_s = a_{\text{AtOH}} \cdot a_{\text{H}^+} / a_{\text{At}(0)^+}$

Elektrolyt												$u_{\text{At}(0)^+}$ 10 ⁻⁴ cm ² /V · s	K_s mol/l	Lit.
(0,4 - y) M HClO ₄ - y M NaClO ₄ - 10 ⁻⁴ M K ₂ Cr ₂ O ₇ (0 ≤ y ≤ 0,4; I = 0,4 mol/l)	pH	1,63	1,56	1,42	1,21	1,09	0,93	0,81	0,71	0,63	3,08	0,032	[9]	
	u_m	1,17	1,34	1,67	2,38	2,41	2,43	2,45	2,64	2,67		±0,005		
(0,04 - y) M HClO ₄ - y M NaClO ₄ - 5 · 10 ⁻³ M Na ₂ Cr ₂ O ₇ (0 ≤ y ≤ 0,03); I ≈ 0,05 mol/l)	pH	2,00	1,90	1,75	1,70	1,65	1,60	1,55	1,40	-	4,23	0,035	[10]	
	u_m	0,78	0,83	1,18	1,50	1,87	-	2,13	2,69	-		±0,015		

Tab. 2. Individuelle Stabilitätskonstanten K_1 und K_2 für die Bildung von AtX und AtX_2^- aus $\text{At}(0)^+$
 IA – Ionenaustausch; EM – Elektromigration in freier Elektrolytlösung; EX – Extraktion
 u_i in $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

X^-	wäßrige Lösung	ϑ in °C	K_1 in l/mol	K_2 in l/mol	Methode	Bemerkung	Lit.
Cl^-	0,3 M $\text{HClO}_4 - y$ M HCl ($2 \cdot 10^{-3} \leq y \leq 0,01$)	20	1300	200	IA		[5]
	0,5 M $\text{HClO}_4 - y$ M HCl ($2 \cdot 10^{-3} \leq y \leq 6 \cdot 10^{-2}$)		1600	156			
	0,5 M $\text{HNO}_3 - y$ M HCl ($2 \cdot 10^{-3} \leq y \leq 6 \cdot 10^{-2}$)		700	355			
Cl^-	(0,15 - y) M $\text{HClO}_4 - y$ M $\text{HCl} - 10^{-4}$ M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	25	500	(500)	EM	s. Abb. 1 $u_{\text{At}(0)^+} = +3,7$	[21]
	($10^{-4} \leq y \leq 0,15$) ($I \approx 0,15$ mol/l)		500	200		Kurve (2) in Abb. 1 Kurve (1) in Abb. 1	$K_1 = 0,032$ $u_{\text{AtCl}_2^-} = -3,75$ $u_{\text{AtCl}_2^-} = -3,90$
Br^-	0,063 M $\text{HClO}_4 - (0,10 - y)$ M $\text{NaClO}_4 - y$ M $\text{NaBr} - \text{I}_2$ ($1 \cdot 10^{-4} \leq y \leq 0,9$)	21–25	–	320	EX	in CCl_4 ; I_2 gelöst ($1 \cdot 10^{-4} \text{ M} \leq c_{\text{I}_2}(\text{CCl}_4) \leq 0,08$)	[17]
	0,02 M $\text{HClO}_4 - (0,03 - y)$ M $\text{NaClO}_4 - y$ M NaBr ($5 \cdot 10^{-4} \leq y \leq 0,03$; $I \approx 0,05$)	25 ~ 28	–	250 310	EM	s. Abb. 1 $u_{\text{AtBr}_2^-} = -4,7$ $u_{\text{AtBr}_2^-} = -4,8$	[20] [10]
I^-	$\sim 10^{-3}$ M $\text{HClO}_4 - y$ M NaI ($2 \cdot 10^{-3} \leq y \leq 0,1$)	21–25	–	2000	EX	in CCl_4 ; I_2 gelöst ($1 \cdot 10^{-4} \text{ M} \leq c_{\text{I}_2}(\text{CCl}_4) \leq 0,08$)	[17]
	0,02 M $\text{HClO}_4 - (0,03 - y)$ M $\text{NaClO}_4 - y$ M KI ($10^{-4} \leq y \leq 0,03$; $I \approx 0,05$)	25 ~ 28	–	1600 1680	EM	s. Abb. 1 $u_{\text{AtI}_2^-} = -4,15$ $u_{\text{AtI}_2^-} = -4,30$	[20] [10]
	(0,05 - y) M $\text{NaClO}_4 - y$ M KI ($10^{-4} \leq y \leq 0,05$; $I \approx 0,05$)	18 25 33 40	–	2750 2010 1530 1290	EM	$u_{\text{AtI}_2^-} = -3,63$ $u_{\text{AtI}_2^-} = -4,12$ $u_{\text{AtI}_2^-} = -4,90$ $u_{\text{AtI}_2^-} = -5,48$	[10]
	0,02 M $\text{HClO}_4 - (0,03 - y)$ M $\text{NaClO}_4 - y$ M NH_4SCN ($10^{-4} \leq y \leq 0,03$; $I = 0,05$)	25	–	400	EM	s. Abb. 1 $u_{\text{At}(\text{SCN})_2^-} = -3,7$	[26]
	NO_3^-	(1 - y) M $\text{HClO}_4 - y$ M HNO_3 ($0,1 \leq y \leq 1$)	20	1,35	–	IA	
SO_4^{2-}	(1 - y) M $\text{HClO}_4 - y$ M H_2SO_4 ($0,1 \leq y \leq 1$)	20	1,75	1,77	IA		[5]
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1 M $\text{HClO}_4 - y$ M $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($10^{-3} \leq y \leq 0,05$)	20	22	–	IA		[5]
	0,04 M $\text{HClO}_4 - (0,03 - y)$ M $\text{NaClO}_4 - y$ M $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($5 \cdot 10^{-3} \leq y \leq 0,02$; $I = 0,1$)	25	22	–	EM		[10]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,04 M $\text{HClO}_4 - (0,03 - y)$ M $\text{NaClO}_4 - y$ M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($5 \cdot 10^{-3} \leq y \leq 0,02$; $I \approx 0,1$)	25	17	–	EM		[10]

Unter Annahme der Gleichgewichte



wurden die Gleichgewichtskonstanten ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) aus den Elektromigrationsdaten ermittelt.

$$u_2 = \frac{u_{\text{At}(0)^+} + K_1 \cdot K_2 \cdot u_{\text{AtCl}^-} \cdot C_{\text{Cl}^-}^2}{1 + \frac{K_s}{C_{\text{H}^+}} + K_1 \cdot C_{\text{Cl}^-} + K_1 \cdot K_2 \cdot C_{\text{Cl}^-}^2}$$

und

$$u_m = \frac{u_{\text{AtX}_2^-} \cdot K_2 \cdot C_{\text{X}^-}}{1 + K_2 \cdot C_{\text{X}^-}}$$

für den Fall, daß $K_1 \gg K_2$ ist.

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 angegeben. Sie stimmen gut mit den von E. H. Appelman aus Extraktionsuntersuchungen ermittelten Daten [17] überein. In Tab. 2 sind weiter für den AtI_2^- -Komplex die Stabilitätskonstanten K_2 für verschiedene Temperaturen zusammengefaßt [10]. Hieraus ergeben sich für die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_2$, die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_2$ und die Reaktionsentropie $\Delta_R S_2$ die Werte:

$$\Delta_R G_2 \approx 19 \text{ kJ/mol im } T\text{-Bereich } 291 - 313 \text{ K}$$

$$\Delta_R H_2 \approx 26 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_R S_2 \approx 0,02 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

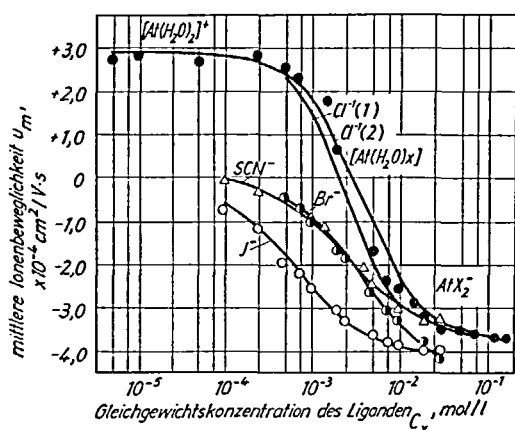


Abb. 1. Elektromigration des At(0)⁺ in halogenid- und pseudohalogenidhaltigen Elektrolyten bei 298 K
Punkte – experimentelle Mittelwerte (n ≥ 3); Kurven – berechnet mit den Parametern in Tab. 2

Tab. 3. Ladungszahl z und Koordinationszahl n für AtX_n^z

X ⁻	u _{At(0)⁺} in 10 ⁻⁴ cm ² /V · s	u _{AtX_n^z} in 10 ⁻⁴ cm ² /V · s	z	n
Cl ⁻	+3,70 ¹⁾	-3,80 ¹⁾	-1,03	1,97
Br ⁻	+4,23 ²⁾	-4,70 ¹⁾	-1,11	1,90
J ⁻	+4,23 ²⁾	-4,15 ¹⁾	-0,98	2,02
SCN ⁻	+4,23 ²⁾	-3,7 ¹⁾	-0,88	2,14
		Mittelwert	~ (-1)	~ 2

¹⁾ s. Bemerkungen in Tab. 2; ²⁾ s. Tab. 1

Eine Abschätzung der Ladung und der Ligandenanzahl ist über das Stokes-Gesetz und die Gleichung von Bjerrum unter den in [23] angegebenen Bedingungen möglich:

$$Z = \frac{Z_{At(0)^+} \cdot u_{AtX_n^z}}{u_{At(0)^+}} ;$$

$$n = \frac{u_{At(0)^+} - u_{AtX_n^z}}{u_{At(0)^+}} \cdot \frac{Z_{At(0)^+}}{Z}$$

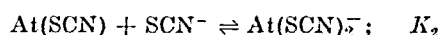
Unter Verwendung der in Abb. 1 und Tab. 1 und 2 angegebenen experimentellen Elektromigrationsdaten und mit Z_{At(0)⁺} = +1 ergeben sich die in Tab. 3 zusammengefaßten Angaben für die Ladung und Zusammensetzung der Halogenidkomplexe des Astats.

Die Bildung von Astathalogenverbindungen mit einem höheren Halogenanteil als 2 wurde für das AtCl₂⁻ · Cl₂ auf der Grundlage von Adsorptionsuntersuchungen an Ionenaustauschern von Chalkin und Mitarbeitern [5] wahrscheinlich gemacht. Erste Elektromigrationsuntersuchungen zur Reaktion von At⁻ mit elementarem Iod in wäßrigen Lösungen erbrachten den Nachweis, daß analog den Reaktionen des I⁻ mit Iod [24] ein Ion gebildet wird, dessen Ionenbeweglichkeit erheblich geringer als die des AtI₂⁻ ist. Die Bildung von AtI₄⁻ ist wahrscheinlich [25].

2.2. Pseudohalogenidkomplexe

Die ersten Mitteilungen über die Bildung und Charakterisierung von Komplexverbindungen des At(0)⁺ mit Rhodanid- und Cyanid-Ionen erfolgten 1982 [26, 27]. Für den Rhodanidkomplex des At(0)⁺ konnte über die Bestimmung der Ionenbeweglichkeiten in freien Elektrolyten in Abhängigkeit von der SCN⁻-Konzentration gezeigt werden [26], daß der Astatrhodanidkomplex analog den Halogenid-

komplexen zusammengesetzt ist. Die Stabilitätskonstante für die Reaktion

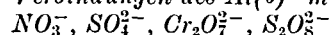


beträgt bei 298 K und einer Ionenstärke von I = 0,05 mol/l

$$K_2 = 400 \pm 30 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Hinsichtlich seiner Stabilität ordnet sich der Komplex zwischen dem AtI₂⁻ und AtBr₂⁻ ein (Tab. 2, Abb. 1). Der Komplex ist bis zu einem pH-Wert von ≤ 8 stabil. Die bisher vorliegenden Resultate zur Bildung von Astatcyanidverbindungen bestätigen deren Existenz in wäßrigen Lösungen. Eine ausführliche Charakterisierung steht noch aus. Erste Untersuchungsergebnisse zur Verbindungsbildung von At(0)⁺ mit C(CN)₃⁻ und N₃⁻ liegen vor [28].

2.3. Verbindungen des At(0)⁺ mit



Von Chalkin und Mitarbeitern [5, 18] wurde an Hand von Ionenaustauschuntersuchungen eine Verbindungsbildung des At(0)⁺ mit NO₃⁻, SO₄²⁻ und Cr₂O₇²⁻ nachgewiesen und die Gleichgewichtskonstanten abgeschätzt. Elektromigrationsuntersuchungen führten für das Cr₂O₇²⁻ zu gleichen Aussagen und weisen auch auf eine Reaktion des At(0)⁺ mit S₂O₈²⁻ hin [10]. Weitere Angaben sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

2.4. Kationische Astat(I)-Komplexe mit schwefelhaltigen Liganden

Im Resultat von Untersuchungen zur Extraktion anorganischer Formen des Astats in Gegenwart verschiedener Reagenzien wurde von G. M. W. Visser [27] erstmals die Verbindungsbildung des Astats mit schwefelhaltigen Liganden, wie Thioharnstoff (THS) und Thioacetamid (TAA) beschrieben. Analog den Iodverbindungen [29, 30] wird eine Zusammensetzung At(THS)₂⁺ und At(TAA)₂⁺ angenommen.

Elektromigrationsstudien zur Synthese und Charakterisierung dieser Gruppe von Astat(I)-Komplexverbindungen in wäßrigen Lösungen bestätigten die Bildung der Astatthioharnstoffkomplexe. Für Thioacetamid konnte unter gleichen Bedingungen keine Verbindungsbildung nachgewiesen werden [31]. In der gleichen Arbeit wurde weiter gezeigt, daß At(0)⁺ mit den verschiedenen substituierten Methylthioharnstoffen sowie mit Pyrrolidino-

Tab. 4. Elektromigration von Astat(I)-Thioharnstoff-Kationen At(L)_n⁺ in verschiedenen Elektrolyten bei 298 K (nach [31])

Ligand (L)	Elektrolyt	u _m in 10 ⁻⁴ cm ² /V · s
Thioharnstoff	0,02 M NaClO ₄	2,62
	0,02 M NaClO ₄ + 0,02 M L	2,62
	0,02 M HClO ₄ + 0,02 M L	2,60
	0,02 M HCl + 0,02 M L	2,60
	0,02 M HBr + 0,02 M L	2,23
	0,02 M HJ + 0,02 M L	1,50
Trimethylthioharnstoff	0,02 M NaClO ₄	1,75
	0,02 M NaClO ₄ + 0,02 M L	1,75
	0,02 M HBr + 0,02 M L	1,70
Tetramethylthioharnstoff	0,02 M NaClO ₄	1,80
	0,02 M NaClO ₄ + 0,02 M L	1,80
	0,02 M HBr + 0,02 M L	1,66
Pyrrolidinothioharnstoff	0,02 M NaClO ₄	1,55
	0,02 M NaClO ₄ + 0,02 M L	1,55
	0,02 M HBr + 0,02 M L	1,70

thioharnstoff in wäßrigen Lösungen stabile kationische Astatkomplexe bildet. Als Ausgangsverbindungen zur Synthese können $\text{At}(0)^+$ und Astathalogenidkomplexe, insbesondere AtCl_2^+ eingesetzt werden. In Tab. 4 sind einige Angaben zu den Ionenbeweglichkeiten von $\text{At}(0)^+$ -Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden zusammengefaßt.

Weiterführende Untersuchungen ergaben [32, 33], daß neben weiteren Thioharnstoffderivaten auch N-Acylthioharnstoffe kationische Astatverbindungen bilden.

Elektromigrationsuntersuchungen in HCl-haltigen Elektrolyten, in welchen ohne Gegenwart eines weiteren Komplexbildners AtCl_2^+ gebildet wird, erlauben es, gesicherte Aussagen zur Verbindungsbildung des $\text{At}(0)^+$ auch beim Vorliegen von Neutralkomplexen zu erhalten. Die Verwendung von gemischten Elektrolyten, die neben dem schwefelhaltigen Komplexbildner noch Halogenidionen bzw. SCN^- enthalten, erlaubten erste Abschätzungen zur Stabilität dieser neuen Verbindungsgruppe von kationischen Astatverbindungen (s. Abb. 2). In Tab. 5 sind weitere Liganden zusammengefaßt, die außer den bereits genannten Thioharnstoffderivaten mit $\text{At}(0)^+$ zu kationischen Komplexverbindungen reagieren.

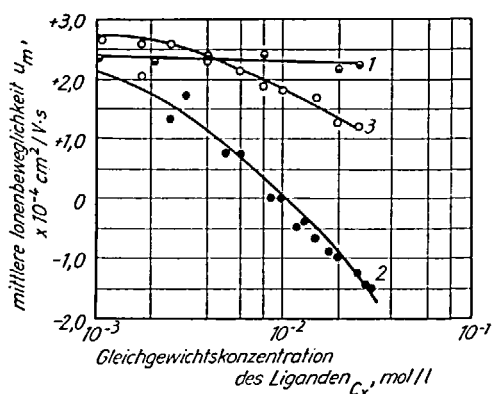


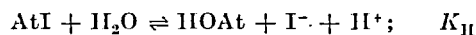
Abb. 2. Elektromigration von $\text{At}(0)^+$ bzw. AtX_2^+ bei 298 K in 0,02 M HClO_4 - $(0,03 - y)$ M NaClO_4 - y M $(\text{Na/K})\text{X}$ - z M Thioharnstoff ($1 \cdot 10^{-2} \leq y \leq 0,03$)
 (1) $\text{X} = \text{Cl}^-$, $z = 2,5 \cdot 10^{-2}$; (2) $\text{X} = \text{I}^-$, $z = 2,5 \cdot 10^{-2}$; (3) $\text{X} = \text{SCN}^-$, $z = 1,6 \cdot 10^{-2}$
 (nach [32, 33])

Aus den vorliegenden Ergebnissen können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- Die Ionenbeweglichkeit von $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ v}^{-1}$ bei 298 K, $I = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ für den Astatthioharnstoffkomplex weist auf eine Ladung von +1 hin.
- Die Ionenbeweglichkeiten für die Verbindungen des $\text{At}(0)^+$ mit Thioharnstoffderivaten sowie weiteren schwefelhaltigen Liganden nehmen mit zunehmender Ligandengröße ab. Für N-Acylthioharnstoff-Astat-Komplexe liegen sie bei 298 K in 0,02 M HClO_4 im Bereich von $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ v}^{-1}$.
- Die Zusammensetzung der kationischen Astatverbindungen ist analog der des $[\text{At}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, der Halogenid- und Pseudohalogenidkomplexe AtX_2^+ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{C}(\text{CN})_3^-$) zu $[\text{At}(\text{Y})_2]^+$ ($\text{Y} = \text{THS}, \text{THS-Derivate}$) anzunehmen.
- Die Ionenbeweglichkeiten sind unter den angegebenen Bedingungen [32] unabhängig von der Ligandenkonzentration im Elektrolyten. Die $[\text{At}(\text{Y})_2]^+$ -Komplexe sind demnach wesentlich stabiler als die bisher bekannte stabilste Astatkomplexverbindung AtI_2^+ .

2.5. Hydrolyseverhalten von $\text{At}(I)$ -Verbindungen

E. H. Appelmann [17] beobachtete bei der Extraktion von Astat aus sauren iodhaltigen Lösungen mit CCl_4 im pH-Bereich 1-5 die Unabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Acidität. Beim $\text{pH} \approx 7$ und bei einer Iodkonzentration von $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ sank er merklich ab. Die Hydrolysekonstante für die Reaktion



wurde hieraus zu $K_{\text{II}} \approx 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ abgeschätzt, für die analoge Reaktion des IBr beträgt

$$K_{\text{II}} \approx 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Ergebnisse zur Hydrolyse des $\text{At}(0)^+$, der Halogenid- und Pseudohalogenidkomplexe und der kationischen Astatthioharnstoffverbindungen liegen nur in begrenztem Umfang vor. Sie beschränken sich auf Aussagen zur Beständigkeit der Komplexe bei unterschiedlichen pH-Werten und auf die Charakterisierung des Endproduktes [2, 10, 20, 26].

In Abb. 3 sind Ergebnisse zur Ionenbeweglichkeit von AtBr_2^+ , $\text{At}(\text{SCN})_2^+$, AtI_2^+ bei konstanter Ionenstärke und variablem pH zusammengefaßt [10, 26].

Es besteht offensichtlich ein Zusammenhang zwischen der Stabilitätskonstante K_2 der Komplexe und dem Umwandlungsbereich. Der AtI_2^+ -Komplex als stabilste Ver-

Tab. 5. Elektromigration kationischer Komplexe des $\text{At}(I)$ mit S(O)-Donatoren in perchlor- bzw. salzsauren Elektrolyten bei 298 K (nach [32, 33])

Ligand	Zusammensetzung des Elektrolyten				Ionenbeweglichkeit $\mu_{\text{Kation}} \text{ in } 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
	C Ligand in $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	C HClO_4 in $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	C NaClO_4 in $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	C HCl in $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	
	gesättigt	2,0	3,0	-	+ (2,40 ± 0,06)
	gesättigt	-	3,0	2,0	+ (0,70 ± 0,02)
	gesättigt	2,0	3,0	-	+ (2,45 ± 0,12)
	gesättigt	-	3,0	2,0	+ (2,42 ± 0,08)
	2,5	2,0	3,0	-	+ (1,38 ± 0,23)
	2,5	-	3,0	2,0	+ (0,80 ± 0,12)
	2,5	2,0	3,0	-	+ (1,15 ± 0,29)
	2,5	-	3,0	2,0	+ (1,00 ± 0,21)
	2,5	2,0	3,0	-	+ (0,76 ± 0,21)
	2,5	-	3,0	2,0	+ (0,83 ± 0,19)

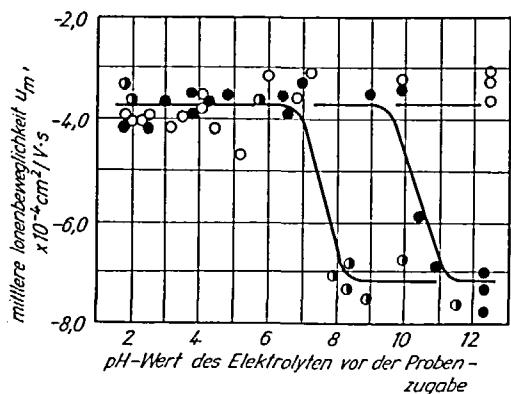


Abb. 3. Elektromigration von AtX_2^- bei 298 K in 0,03 M NaX - (0,02 - ν) M NaClO_4 - ν M HClO_4 oder NaOH ($0 \leq \nu \leq 0,02$)
 X^- - Br^- (●); I^- (○); SCN^- (○)
 (nach [20, 26])

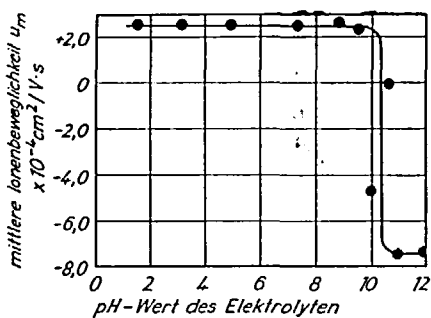


Abb. 4. Elektromigration von $\text{At}(\text{Thioharnstoff})_2^+$ bei 298 K in 0,02 M Thioharnstoff - (0,02 - ν) M NaClO_4 - ν M HClO_4 oder NaOH ($0 \leq \nu \leq 0,02$)
 (nach [32])

bindung dieser Gruppe ist bis zu einem $\text{pH} \approx 12$ stabil, während AtBr_2^- , $\text{At}(\text{SCN})_2^-$ und auch das AtCl_2^- bereits bei niedrigeren pH-Werten Hydrolysereaktionen zeigen. Charakteristisch ist, daß für alle Verbindungen als Endprodukt ein Anion resultiert, dessen Ionenbeweglichkeit bei 298 K der des At^- unter gleichen Bedingungen entspricht.

Gleiches gilt für die Hydrolysereaktionen des $[\text{At}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. Bei Ionenstärken von $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und 298 K bilden sich im pH-Bereich ≈ 7 Anionen mit Ionenbeweglichkeiten von $7,0 - 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Unter gleichen Bedingungen durchgeführte Paralleluntersuchungen mit At^- führten zu identischen Ionenbeweglichkeiten [10].

Erste Untersuchungen zum Hydrolyseverhalten des $[\text{At}(\text{THS})_2]^+$ [32] ergaben ein prinzipiell gleiches Bild. Der Astatthioharnstoff-Komplex ist bei 298 K bis zu einem pH-Bereich von 10 - 11 stabil. Bei einer weiteren Zunahme des pH-Wertes wird auch in diesem Falle ein Hydrolyseprodukt gebildet, dessen Ionenbeweglichkeit der des At^- entspricht (s. Abb. 4).

Von G. M. W. Visser wird auf der Grundlage von Extraktionsuntersuchungen ein Reaktionsschema diskutiert, welches in Abwesenheit von Reduktionsmitteln $\text{At}(\text{OH})_2^-$ als Endprodukt der Hydrolyse postuliert [27]. Zur Charakterisierung des offensichtlich gleichen Hydrolyseproduktes von $\text{At}(0)^+$ und der Astat(I)-Komplexverbindungen sind vom gegenwärtigen Kenntnisstand der Astatverbindungen ausgehend, folgende Faktoren zugrunde zu legen:

- Außer dem OH^- -Ion gibt es keine Anionen mit einer Ladung von -1, deren Ionenbeweglichkeiten im Bereich der Halogenidionen liegen.

- Anionen des Astats vom Typ AtO_n^- ($n = 2, 3, 4$) besitzen Ionenbeweglichkeiten zwischen $2,5 - 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Sie ordnen sich in die Reihe der analogen Halogenverbindungen ein. $\text{At}(\text{OH})_2^-$ sollte sich ebenfalls in diesen Bereich einordnen.

- Die Ionenbeweglichkeit des $[\text{At}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ist mit der der Oxianionen vergleichbar, gleiches gilt für die Halogenid- und Pseudohalogenid-Komplexe des Astats.

Daraus folgt: Reaktionsabläufe, die eine Kombination von Hydrolyse und Reduktionsreaktionen sowie als Zwischenprodukt $\text{At}(\text{OH})_2^-$ und Endprodukt At^- enthalten, entsprechen bisher am besten den experimentellen Befunden.

Schlußfolgerungen

Astat zeigt in den Oxydationsstufen -1, +3, +5 und +7 die typischen Eigenschaften der Halogene. Im Oxidationszustand +1 besitzt es weiterhin „metallische“ Eigenschaften, die sich mit denen der Übergangsmetalle Cu(I), Ag(I) und Au(I) vergleichen lassen, wobei die Ähnlichkeit im Reaktionsverhalten mit dem des Ag(I) besonders augenscheinlich ist. Ordnet man das $\text{At}(0)^+$ in das Modell der harten und weichen Säuren von Pearson ein [27], so besitzt es eine Mittelstellung zwischen harter und weicher Säure, wobei der „weiche“ Charakter überwiegt.

Der bisher erreichte Erkenntnisstand zur Chemie des Astats ist bei weitem nicht ausreichend, um eine vollständige Übersicht über die chemischen Reaktionen des At(I) und das Verhalten seiner Verbindungen zu ermöglichen.

Der durch die Anwendung der Elektromigrationsmethode erreichte Erkenntniszuwachs zur Synthese und zum Verhalten von At(I)-Verbindungen in wäßrigen Lösungen bildet jedoch eine gute Grundlage für weiterführende Untersuchungen. Der Einsatz von gemischten wäßrig-nichtwäßrigen Elektrolyten sowie von wasserfreien Lösungsmitteln erlaubt es, Komplexbildner in die Untersuchungen einzubeziehen, deren Wasserlöslichkeit gering ist. Neben der Erweiterung der Kenntnisse zur Chemie des 5. Halogens ist die Anwendung bereits charakterisierter, mit ^{211}At -markierten Verbindungen für die Nuklearmedizin von besonderem Interesse.

Eingegangen am 26. 4. 1985
 Überarbeitete Fassung am 28. 5. 1985

Literatur

- [1] G. L. Johnson, R. F. Leininger, E. Seyr, J. Chem. Phys. 17 (1949) 1
- [2] I. Dreyer, R. Dreyer, V. A. Chalkin, Radiochem. Radioanal. Letters 36 (1978) 339
- [3] Do Kim Tjung, I. W. Dudowa, V. A. Chalkin, Radiochimija 15 (1973) 548
- [4] Wan Fu-Dsun, Ju. W. Norsejew, V. A. Chalkin, Tschao Toa Nan, Radiochimija 5 (1963) 351
- [5] V. A. Chalkin, E. Herrmann, Isotopenpraxis 11 (1975) 333
- [6] V. Jedinakova, I. Celeda, Coll. Czech. Chem. Comm. 36 (1971) 3071
- [7] R. P. Bell, E. Gelles, J. Chem. Soc. 1951, 2737
- [8] De Puz M., J. Chem. Phys. 52 (1970) 3362
- [9] M. Milanov, V. Doberenz, V. A. Chalkin, A. Marinov, J. Radioana Nucl. Chem., Articles 82/2 (1981) 291
- [10] F. Rösch, Dissertation A, TU Dresden 1984
- [11] K. H. Mischenko, H. E. Flis, J. Angew. Chem. (USSR) 30 (1957) 665
- [12] L. Vasaros, Ju. V. Norsejew, D. D. Nhan, V. A. Chalkin, Radiochem. Radioanal. Letters 54 (1982) 239
- [13] E. H. Appelman, E. N. Stoth, M. N. Studier, Inorg. Chem. 5 (1966) 766

- [14] J. Merinis, Y. Legour, G. Boussieres, Radiochem. Radioanal. Letters 11 (1972) 59
- [16] G.-J. Meyer, Ber. Kernforschungsanlage Jülich 1418 (1977)
- [16] G.-J. Meyer, K. Rössler, Radiochem. Radioanal. Letters 25 (1976) 377
- [17] E. H. Appelman, Dissertation Univ. Kalifornien, Berkeley 1960 (URCL-9025)
- [18] V. A. Chalkin, E. Herrmann, Ju. W. Norsejeiv, I. Dreyer, Chemikerzeitung 101 (1977) 470
- [19] I. Dreyer, R. Dreyer, V. A. Chalkin, M. Milanor, Radiochem. Radioanal. Letters 403 (1979) 145
- [20] R. Dreyer, I. Dreyer, F. Rösch, G.-J. Beyer, Radioanal. Radiochem. Letters 54/3 (1982) 165
- [21] M. Milanor, W. Doberenz, V. A. Chalkin, in Vorbereitung
- [22] R. Dreyer, I. Dreyer, F. Rösch, Z. für Chemie 22 (1982) 54
- [23] A. V. Stepanov, E. K. Kortecmnaja, Die Elektromigrationsmethode in der anorganischen Analyse. Moskau: Verlag Chemie 1979 (russ.)
- [24] F. Kitz, W. Kühnel, Dissertation A, TU Dresden 1982
- [25] R. Dreyer, S. Fischer, I. Dreyer, Radioanal. Chem., in Vorbereitung
- [26] R. Dreyer, I. Dreyer, M. Pfeiffer, F. Rösch, Radiochem. Radioanal. Letters 554 (1982) 207
- [27] G. W. M. Visser, Dissertation, Univ. Amsterdam 1982
- [28] S. Fischer, R. Dreyer, Radioanal. Chem., in Vorbereitung
- [29] G. H. Y. Lan, H. Hope, Acta Crystallogr. (Kopenhagen) B2S (1972) 643
- [30] R. P. Lang, J. Am. Chem. Soc. 84 (1982) 1185
- [31] R. Dreyer, I. Dreyer, F. Rösch, S. Fischer, Z. für Chemie 23/0 (1983) 346
- [32] R. Dreyer, I. Dreyer, S. Fischer, H. Hartmann, F. Rösch, Konferenzbericht Hauptjahrestagung der Chem. Ges. der DDR, Dez. 1984 Dresden
- [33] R. Dreyer, I. Dreyer, S. Fischer, H. Hartmann, F. Rösch, Radioanal. Chem., in Vorbereitung

Isotopenpraxis 22 (1986) 3, S. 87 bis 89

Characterization of Chromized Metallic Surfaces by Means of Radioactive ^{51}Cr

V. Rößiger, A. Freyer, E. Hartmann, C. Treutler

(Central Institute of Isotope and Radiation Research Leipzig)¹⁾

V. Brabec, O. Dragoun, A. Kovalik

(Nuclear Physics Institute of the Czechoslovak Academy of Sciences, Řež)²⁾

The spatial distribution of Cr deposited on metallic surfaces at concentrations of about 10^{16} at/cm² was examined by detecting the radiation components emitted in the ^{51}Cr decay. The autoradiography revealed a non-homogeneous Cr covering. Combined Auger electron and X-ray spectroscopies yielded information on the Cr concentration, especially in the 2 nm thick surface layer. This concentration was found to depend strongly on the chromatation procedure applied. The influence of multiple vacancies on the LMM Auger spectrum of vanadium was investigated theoretically.

Die räumliche Verteilung von Cr an metallischen Oberflächen im Konzentrationsbereich von ungefähr 10^{16} at/cm² wurde durch die emittierten Strahlenkomponenten des ^{51}Cr -Zerfalls bestimmt. Die Autoradiographie ergab eine nicht-homogene Cr-Bedeckung. Die Auger-Elektronen- und Röntgenspektroskopie lieferte Informationen über die Cr-Konzentrationen, insbesondere in den äußeren 2 nm. Diese Konzentrationsverteilung war streng vom angewendeten Chromatierungsverfahren abhängig. Der Einfluß der Mehrfachvakanzien auf das LMM Auger-Spektrum des V wurde theoretisch untersucht.

Keywords

Auger electron spectroscopy; autoradiography; chromium 51; spatial distribution, X-ray emission analysis

1. Introduction

Galvanic coatings or other technical surfaces are often covered by a small amount of Cr to inhibit their corrosion. In order to optimize the chromatation procedure one needs some information on depth and lateral distribution of the Cr atoms as well as on their chemical state. For typical technical samples under consideration recent PIXE measurements [1] yielded a total Cr concentration of about 10^{16} at/cm². This low concentration prevents or makes difficult the application of the usual methods of surface analysis such as electron microprobe for the investigation of lateral distributions and electron spectroscopies (XPS or AES) for chemical analysis or even depth profiling [2].

In this work, we attempted to overcome the difficulties mentioned by measuring soft X-rays and Auger electrons emitted in the electron capture decay of ^{51}Cr ($T_{1/2} = 27.7$ d).

2. Sample Preparation

Due to radiation protection it was not reasonable to label original industrial samples with ^{51}Cr . Instead, laboratory specimens representative for certain technologies were prepared using the same basic materials as in industry. The PIXE measurements proved that the surface elemental composition of these samples corresponds to the industrial ones.

The necessary solution of radioactive K_2CrO_4 was made by oxidation of neutron irradiated Cr_2O_3 (specific activity of 0.8 GBq/mg, supplied by ZfK Rossendorf, GDR)

Addresses: ¹⁾ DDR-7050 Leipzig, Permoserstr. 15; ²⁾ 250 68 Řež near Prague, ČSSR