

KFK-197

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Februar 1964

KFK 197

Institut für Radiochemie

Über ternäre Oxide des 3- bis 7-wertigen  
Technetiums mit Alkalien

Basil Kanellakopoulos

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.  
Zentralbücherei

7. Apr 1964



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1964

K F K 197

Institut für Radiochemie

ÜBER TERNÄRE OXIDE DES 3 - BIS  
7-WERTIGEN TECHNETIUMS MIT ALKALIEN

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.  
Zentralbücherei

7. Apr 1964

von

Basil Kanellakopulos

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. ALLGEMEINE BETRACHTUNGEN ÜBER DAS ELEMENT TECHNETIUM	1
1.1. Geschichte, Entdeckung, Herstellung von Technetium in größeren Mengen	1
1.2. Vorsichtsmaßnahmen beim präparativen Arbeiten mit Technetium	3
2. EINFÜHRUNG	5
2.1. Vergleich des Technetiums mit Mangan und Rhenium	5
2.2. Problemstellung	8
2.3. Arbeitsmethodik	8
3. EXPERIMENTELLER TEIL UND DISKUSSION	11
3.1. Ternäre Oxide des siebenwertigen Technetiums	11
3.1.1. Ternäre Oxide des Typs $\text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_4$	11
3.1.1.1. Darstellung und analytische Untersuchungen	11
3.1.1.1.1. $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ , $\text{LiTcO}_4$ , $\text{NaTcO}_4$ , $\text{KTcO}_4$	11
3.1.1.1.2. $\text{RbTcO}_4$ , $\text{CsTcO}_4$ , $\text{AgTcO}_4$ , $\text{TlTcO}_4$	12
3.1.1.1.3. Pertechnetiumsäure ( $\text{HTcO}_4$ )	12
3.1.1.2. Eigenschaften	12
3.1.1.2.1. Löslichkeitsuntersuchungen	12
3.1.1.2.2. Röntgenografische Untersuchungen	15
3.1.1.2.2.1. Pertechnetate mit Scheelitstruktur	15
3.1.1.2.2.2. Pertechnetate mit orthorhombischer Struktur	16
3.1.1.2.2.3. $\text{LiTcO}_4$	19
3.1.2. Ternäre Oxide des Typs $\text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_5$ und $\text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_6$	19
3.1.2.1. $\text{Li}_5\text{TcO}_6$ und Versuche zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{TcO}_5$	19
3.1.2.1.1. Die Reaktion von $\text{LiTcO}_4$ mit $\text{Li}_2\text{CO}_3$	19
3.1.2.1.2. Die Reaktion von $\text{LiTcO}_4$ mit $\text{Li}_2\text{O}$	21

	Seite	
3.1.2.2.	Darstellung und Untersuchung von $\text{Na}_3\text{TcO}_5$ und $\text{Na}_5\text{TcO}_6$	23
3.1.2.2.1.	Die Reaktion von $\text{NaTcO}_4$ mit $\text{Na}_2\text{O}_2$	23
3.1.2.2.2.	Die Reaktion von $\text{NaTcO}_4$ mit $\text{Na}_2\text{O}$	24
3.1.2.3.	$\text{K}_3\text{TcO}_5$ und Versuche zur Darstellung von $\text{K}_5\text{TcO}_6$	25
3.2.	Ternäre Oxide des sechswertigen Technetiums	26
3.2.1.	Das System $\text{TcO}_3\text{-Li}_2\text{O}$	26
3.2.1.1.	$\text{Li}_6\text{TcO}_6$	26
3.2.1.1.1.	Darstellung und analytische Untersuchungen	26
3.2.1.1.2.	Eigenschaften	27
3.2.1.1.3.	Röntgenografische Untersuchungen	27
3.2.1.2.	$\text{Li}_4\text{TcO}_5$	29
3.2.1.2.1.	Darstellung und analytische Untersuchungen	29
3.2.1.2.2.	Eigenschaften	30
3.2.1.2.3.	Röntgenografische Untersuchungen	31
3.2.1.3.	Versuche zur Darstellung von $\text{Li}_2\text{TcO}_4$	33
3.2.2.	Das System $\text{TcO}_3\text{-Na}_2\text{O}$	34
3.3.	Ternäre Oxide des fünfwertigen Technetiums	36
3.3.1.	Das System $\text{Tc}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$	36
3.3.1.1.	Versuche zur Darstellung von $\text{LiTcO}_3$	36
3.3.1.2.	$\text{Li}_3\text{TcO}_4$	36
3.3.1.2.1.	Darstellung und analytische Untersuchungen	36
3.3.1.2.2.	Eigenschaften	37
3.3.1.2.3.	Röntgenografische Untersuchungen	37
3.3.1.3.	Versuche zur Darstellung von $\text{Li}_5\text{TcO}_5$ und $\text{Li}_7\text{TcO}_6$	39
3.3.2.	Das System $\text{Tc}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$	40
3.3.2.1.	$\text{NaTcO}_3$	40
3.3.2.2.	Versuche zur Darstellung von $\text{Na}_3\text{TcO}_4$	40

	Seite
3.4. Ternäre Oxide des vierwertigen Technetiums	42
3.4.1. Darstellung von $TcO_2$	42
3.4.1.1. Darstellung durch Hydrolyse von $K_2TcCl_6$	42
3.4.1.2. Darstellung durch thermische Zersetzung von $NH_4TcO_4$	42
3.4.1.3. Eigenschaften und röntgenografische Untersuchungen	44
3.4.2. Das System $TcO_2-Li_2O$	44
3.4.2.1. $Li_2TcO_3$	44
3.4.2.1.1. Darstellung und analytische Untersuchungen	44
3.4.2.1.2. Eigenschaften	44
3.4.2.1.3. Röntgenografische Untersuchungen	45
3.4.2.2. Versuche zur Darstellung von $Li_4TcO_4$ und $Li_8TcO_6$	46
3.4.3. Das System $TcO_2-Na_2O$	46
3.4.3.1. $Na_2TcO_3$	46
3.4.3.1.1. Darstellung und analytische Untersuchungen	46
3.4.3.1.1.1. Symproportionierung von Tc(VII) und Tc(0)	46
3.4.3.1.1.2. Die Reaktion $TcO_2 + Na_2O$	47
3.4.3.1.2. Eigenschaften	47
3.4.3.1.3. Röntgenografische Untersuchungen	47
3.4.3.2. $Na_4TcO_4$	48
3.4.3.2.1. Darstellung und analytische Untersuchungen	48
3.4.3.2.1.1. Symproportionierung von Tc(VII) und Tc(0)	48
3.4.3.2.1.2. Die Reaktion $TcO_2 + Na_2O$	48
3.4.3.2.2. Eigenschaften	49
3.4.3.2.3. Röntgenografische Untersuchungen	49
3.4.3.3. Versuche zur Darstellung von $Na_8TcO_6$	50
3.5. Ternäre Oxide des dreiwertigen Technetiums	51
3.5.1. Das System $Tc_2O_3-Li_2O$	51
3.5.1.1. Versuche zur Darstellung von $LiTcO_2$	51

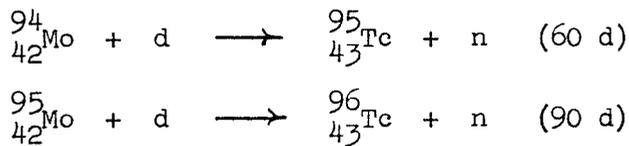
	Seite
3.5.2. Das System $\text{Tc}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	51
3.5.2.1. $\text{NaTcO}_2$	51
4. VERGLEICHE ZWISCHEN DEN TERNÄREN OXIDEN DER ELEMENTE DER 7.NEBEN-GRUPPE DES PERIODENSYSTEMS	53
5. AUSGANGSSUBSTANZEN	57
6. ANALYTISCHER TEIL	58
6.1. Bestimmung des Technetiums	58
6.1.1. Bestimmung des Technetiums mit Nitron	59
6.1.2. Bestimmung des Technetiums mit Thioglykolsäure	59
6.2. Bestimmung des Oxydationswertes $O_v$ des Technetiums	61
7. ZUSAMMENFASSUNG	62
8. LITERATURVERZEICHNIS	65

# 1. ALLGEMEINE BETRACHTUNGEN ÜBER DAS ELEMENT TECHNETIUM

## 1.1. Geschichte, Entdeckung, Herstellung von Technetium in größeren Mengen

Das Element 43, Technetium aus dem Griechischen τεχνητός = künstlich (1), kommt nicht in der Natur vor. Nach der Mattauschschen Isobarenregel (2) schließt die Existenz von stabilen Isotopen des Molybdäns und Ruthens mit den Massenzahlen 94 bis 102 die Existenz eines stabilen Technetiumisotops aus.

Obwohl mehrere Angaben über die Isolierung des Elements 43 aus verschiedenen Mineralien in der Literatur zu finden sind (Tabelle 1), konnten diese nie eindeutig bestätigt werden. Die erste exakte Identifizierung des Technetiums gelang Perrier und Segrè (3-5). Sie erhielten bei der Bestrahlung von Molybdän mit Deuteronen des Zyklotrons von Berkeley /U.S.A. eine neue  $\beta^-$ -Strahlung, deren Untersuchung auf das Element 43 hinwies :



Mit dem auf diese Weise hergestellten Technetium, dessen Menge  $10^{-12}$  g nicht überstieg, wurden die ersten Untersuchungen über die Eigenschaften des neuen Elementes unter Verwendung radiochemischer Methoden durchgeführt.

Mendelejeff sagte schon im Jahre 1869, als er sein Periodensystem veröffentlichte, die Existenz der Elemente 43 (Ekamangan) und 75 (Dwimangan) mit Atomgewichten von ca. 100 und ca. 187 voraus.

Aufgrund der großen Ähnlichkeiten der chemischen Eigenschaften von Zirkonium und Hafnium, Niob und Tantal, Molybdän und Wolfram vermutete man ebenfalls eine große Ähnlichkeit der Eigenschaften von Eka- und Dwimangan. Nur so kann man verstehen, daß W. Noddack und I. Tacke (7) behaupteten, auch das Element 43 entdeckt zu haben, als sie im Jahre 1925 die Entdeckung des Rheniums bekannt gaben.

Auch in den letzten Jahren wollen verschiedene Autoren (8-10) Technetium aus Mineralien isoliert haben. Nachdem aber Boyd und Larson (11) fanden, daß die Halbwertszeit von  ${}^{98}\text{Tc}$  nur  $1,5 \cdot 10^6$  a beträgt, konnte die Existenz von  ${}^{98}\text{Tc}$

als primär vorhandenem Element in Erdmineralien sicher ausgeschlossen werden.

Tabelle 1      Geschichtlicher Überblick der Entdeckung des Elementes 43 (6)

Autor	Jahr	vorgeschlagener Name
Osann	1828	Polinium
Hermann	1846	Illmenium
Rose	1847	Pelopium
Kern	1877	Davyum
Barriere	1896	Lucium
Boucher	1897	-
Ogawa	1908	Nipponium
Gerber	1917	Neomolybdenum
Basanquet und Keely	1924	Moseleyum
Noddack und Tacke	1925	Masurium
Perrier und Segrè	1937	Technetium (1947)

Die Existenz von sehr geringen Mengen Technetium in Uranmineralien ist auf die Bildung bei der Spontanspaltung des Urans zurückzuführen.

Das wichtigste Technetiumisotop ist  $^{99}\text{Tc}$ , das in zwei Isomeren existiert. Der Grundzustand des  $^{99}\text{Tc}$  ist ein  $\beta^-$ -Strahler mit einer Halbwertszeit von  $2,12 \times 10^5$  a (12), während  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  (13) unter Aussendung von  $\gamma$ -Strahlung mit einer Halbwertszeit von 6 h in den Grundzustand übergeht.

Technetium wird heute aus alten Spaltproduktlösungen in größeren Mengen isoliert (die Spaltausbeute  $y_{99}$  besitzt einen Wert von etwa 6 %), was die Untersuchung seiner Eigenschaften mit Hilfe klassisch-chemischer Methoden erlaubt. So wurden z.B. nach Angaben von Boyd (14) in den USA (ORNL) schon 1959 ca. 1,2 kg Technetium-99 pro Jahr bei der Aufarbeitung der Spaltprodukte der dort vorhandenen Reaktoren gewonnen.

$^{99}\text{Tc}$  ist heute in den USA relativ billig zu erhalten (Preis: ca. 90 Dollar/g). Es ist technisch interessant infolge seiner korrosionshemmenden Wirkung und seiner Supraleitfähigkeit bei relativ hohen Temperaturen.

In den letzten Jahren wurden infolge der Entwicklung neuer Methoden zur

Trennung von Uranspaltprodukten mittels moderner, schneller Trennverfahren mehr als 20 Technetiumisotope isoliert und identifiziert (Tabelle 2).

Tabelle 2 Technetiumisotope (15)

Isotop	HWZ	Zerfallsschema	Herstellungsmethode
$^{92}\text{Tc}$	4,3 m	$\beta^+$ , EC	$^{92}\text{Mo}$ (p,n)
$^{93\text{m}}\text{Tc}$	43,5 m	IT ca.80%, EC ca.20%	$^{92}\text{Mo}$ (d,n)
$^{93}\text{Tc}$	2,75 h	$\beta^+$ ca.12%, EC ca.88%	$^{92}\text{Mo}$ (d,n)
$^{94}\text{Tc}$	53,0 m	$\beta^+$ ca.75%, EC ca.25%	$^{94}\text{Mo}$ (d,n)
$^{95\text{m}}\text{Tc}$	60,0 d	$\beta^+$ ca.0,4%, EC ca.96%, IT ca. 3%	$^{95}\text{Mo}$ (p,n)
$^{95}\text{Tc}$	20,0 h	EC	$^{95}\text{Mo}$ (p,n), Tochter $^{95\text{m}}\text{Tc}$
$^{96\text{m}}\text{Tc}$	51,5 m	IT	$^{96}\text{Mo}$ (p,n)
$^{96}\text{Tc}$	4,2 d	EC	$^{96}\text{Mo}$ (p,n)
$^{97\text{m}}\text{Tc}$	91,0 d	EC	Tochter $^{97}\text{Ru}$
$^{97}\text{Tc}$	$2,6 \times 10^6$ a	EC	Tochter $^{97}\text{Ru}$ , Tochter $^{97\text{m}}\text{Tc}$
$^{98}\text{Tc}$	$1,5 \times 10^6$ a	$\beta^-$	$^{98}\text{Mo}$ (p,n)
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6,04 h	IT	Tochter $^{99}\text{Mo}$
$^{99}\text{Tc}$	$2,12 \times 10^5$ a	$\beta^-$ , kein $\gamma$	Tochter $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , Spaltprodukt
$^{100}\text{Tc}$	15,8 s	$\beta^-$	$^{100}\text{Mo}$ (p,n)
$^{101}\text{Tc}$	14,0 m	$\beta^-$	$^{101}\text{Mo}$ (p,n)
$^{102}\text{Tc}$	5,0 s	$\beta^-$	Spaltprodukt
$^{103}\text{Tc}$	1,2 m	$\beta^-$	"
$^{104}\text{Tc}$	18,0 m	$\beta^-$	"
$^{105}\text{Tc}$	10,0 m	$\beta^-$	"

1.2. Vorsichtsmaßnahmen beim präparativen Arbeiten mit Technetium

$^{99}\text{Tc}$  geht unter  $\beta^-$ -Emission mit einer relativ langen Halbwertszeit ( $t_{1/2} = 2,12 \times 10^5$  a) nach  $^{99}\text{Ru}$  über. Seine spezifische Aktivität beträgt  $17,7 \mu\text{C}/\text{mg} = 3,9 \times 10^7$  Zerfälle/min.mg .

Im Tierversuch konnte nachgewiesen werden, daß inkorporiertes Technetium wieder innerhalb kürzerer Zeiten aus dem Körper ausgeschieden wird (16). Neue-

re Arbeiten zeigten aber, daß das inkorporierte Technetium selektiv vom Blut aufgenommen wird und sich in der Schilddrüse sammelt (17). Die Affinität der Schilddrüse für Jod, Ruthen und Technetium ist größenordnungsgemäß etwa die gleiche.

Die unvollständigen Kenntnisse über die biologischen Effekte des Technetiums erfordern, abgesehen von der radioaktiven Strahlung, besondere Vorichtsmaßnahmen beim Arbeiten mit Technetium, besonders mit festen Präparaten.

Tabelle 3 zeigt die zulässige  $^{99}\text{Tc}$ -Konzentration in Wasser und Luft sowie die Freigrenze nach der ersten Strahlenschutzverordnung vom 24. Juni 1960 .

Tabelle 3 Maximal zulässige Konzentration und Freigrenze für  $^{99}\text{Tc}$

Nuklid	in Wasser		in Luft		Freigrenze	
	$\mu\text{C}/\text{cm}^3$	$\text{mg}/\text{cm}^3$	$\mu\text{C}/\text{cm}^3$	$\text{mg}/\text{cm}^3$	$\mu\text{C}$	$\text{mg}$
$^{99\text{m}}_{43}\text{Tc}$	$3 \times 10^{-2}$	$5,5 \times 10^{-12}$	$5 \times 10^{-6}$	$9,2 \times 10^{-15}$	100	$1,8 \times 10^{-10}$
$^{99}_{43}\text{Tc}$	$2 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-8}$	$1,13 \times 10^{-9}$	10	0,565

Infolge der Gefahr einer Kontamination mit radioaktivem Material müssen die Versuche mit  $^{99}\text{Tc}$ -Präparaten in fester Form in Glove-Boxen durchgeführt werden.

Reine trockene Technetium-Verbindungen zeigen eine Dosisleistung von etwa 10 Röntgen/h  $\cdot$  100 mg an ihrer Oberfläche (18), die auf die emittierten  $\beta$ -Teilchen zurückzuführen ist. Da die  $\beta$ -Maximalenergie von  $^{99}\text{Tc}$  nur etwa 300 KeV beträgt, wird die  $\beta$ -Strahlung von Glas vollkommen absorbiert, so daß das Arbeiten mit Technetium in Lösung in vieler Hinsicht einfach ist.

2. EINFÜHRUNG

2.1. Vergleich des Technetiums mit Mangan und Rhenium

Im Periodensystem der Elemente steht das Technetium in der 7. Nebengruppe zwischen Mangan und Rhenium. Seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften zufolge ist es ein Homologes dieser beiden Elemente.

Obwohl es in vieler Hinsicht eine Zwischenstellung zwischen den genannten Elementen einnimmt, so ist es doch dem Rhenium chemisch näher verwandt als dem Mangan. So ist z.B.  $Mn_2O_7$  eine leicht flüchtige Verbindung, die sich schon unterhalb  $15^\circ C$  zersetzt, während  $Tc_2O_7$  erst bei  $119,5^\circ C$  und  $Re_2O_7$  bei  $300^\circ C$  schmelzen. Die Schmelzpunkte der Metalle liegen bei  $1260^\circ C$  (Mn), ca.  $2140^\circ C$  (Tc) und  $3150^\circ - 3180^\circ C$  (Re).  $MnO_2$  verliert beim Erhitzen Sauerstoff unter Bildung von  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  und  $MnO$ ,  $ReO_2$  disproportioniert in  $Re_2O_7$  und metallisches Rhenium, während  $TcO_2$  sich im Vakuum ohne Zersetzung sublimieren läßt.

Abbildung 1 zeigt die Redox-Potentiale der drei Elemente.

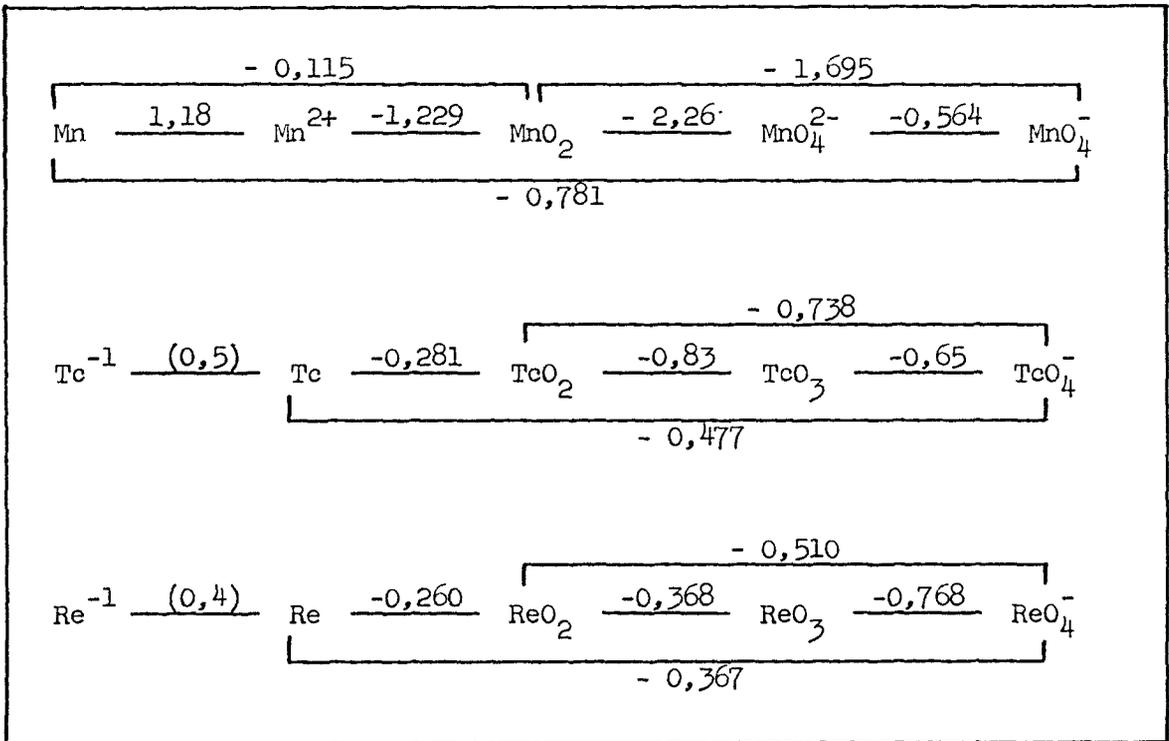


Abbildung 1

Redox - Potentiale der Elemente der 7. Nebengruppe

Tabelle 4 zeigt die Elektronenkonfiguration der drei Elemente.

Tabelle 4 Elektronenkonfiguration der Elemente der 7. Nebengruppe

Element	Elektr. schale Z	K		L		M			N				O				
		s		s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	
Mn	25	2		2	6	2	6	5	2								
Tc	43	2		2	6	2	6	10	2	6	5	2					
Re	75	2		2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2	

Aus dieser Anordnung ist zu erwarten, daß das Technetium analog dem Mangan und Rhenium in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann. Tatsächlich sind in der Literatur Technetiumverbindungen beschrieben worden, in denen das Technetium Wertigkeit von 0 bis +7 aufweist (19).

Als Anhaltspunkt kann man sagen, daß die Chemie des Technetiums der des Rheniums ähnlich ist. Trotzdem findet man gewisse Besonderheiten für jedes der beiden Elemente.

In den letzten Jahren untersuchten besonders Scholder (20-24) und Ward (25-27) die Oxometallate des Rheniums und Mangans sehr ausführlich. Tabelle 5 zeigt einen Literaturüberblick über die Alkalioxometallate des Mangans und Rheniums.

Über die Alkalioxometallate des Technetiums findet man nur wenige Literaturangaben und zwar über die Pertechetate des Typs  $Me^I TcO_4$  (28-30). Dagegen gibt es zahlreiche Veröffentlichungen über verschiedene Komplexe des Technetiums in Lösung und in festem Zustand, in denen das Technetium die Wertigkeitsstufen VII bis I besitzt.

Tabelle 5

Alkalioxometallate des Mangans und Rheniums (20-24)

Wertigkeitsstufe	Verbindung	X		Wertigkeitsstufe	Verbindung	X		
		Mn	Re			Mn	Re	
VII	$\text{LiXO}_4$	+	+	IV	$\text{Li}_2\text{XO}_3$	+	neg.	
	$\text{NaXO}_4$	+	+		$\text{Na}_2\text{XO}_3$	-	+	
	$\text{KXO}_4$	+	+		$\text{Li}_4\text{XO}_4$	-	neg.	
	$\text{RbXO}_4$	+	+		$\text{Na}_4\text{XO}_4$	+	neg.	
	$\text{Li}_3\text{XO}_5$	-	neg.		$\text{Li}_6\text{XO}_5$	-	neg.	
	$\text{Na}_3\text{XO}_5$	-	+		$\text{Na}_6\text{XO}_5$	-	neg.	
	$\text{K}_3\text{XO}_5$	-	+		$\text{Li}_8\text{XO}_6$	-	neg.	
	$\text{Li}_5\text{XO}_6$	-	+		$\text{Na}_8\text{XO}_6$	-	neg.	
	$\text{Na}_5\text{XO}_6$	-	+					
	$\text{K}_5\text{XO}_6$	-	neg.					
VI	$\text{Li}_2\text{XO}_4$	-	neg.	III	$\text{LiXO}_2$	+	+	
	$\text{Na}_2\text{XO}_4$	+	neg.		$\text{NaXO}_2$	+	-	
	$\text{Li}_4\text{XO}_5$	-	+		$\text{Li}_3\text{XO}_3$	-	-	
	$\text{Na}_4\text{XO}_5$	-	neg.		$\text{Na}_3\text{XO}_3$	-	-	
	$\text{Li}_6\text{XO}_6$	-	+					
	$\text{Na}_6\text{XO}_6$	-	neg.					
V	$\text{LiXO}_3$	neg.	neg.					
	$\text{NaXO}_3$	neg.	neg.					
	$\text{Li}_3\text{XO}_4$	+	+					
	$\text{Na}_3\text{XO}_4$	+	neg.					
	$\text{Li}_5\text{XO}_5$	-	neg.					
	$\text{Na}_5\text{XO}_5$	+	neg.					
	$\text{Li}_7\text{XO}_6$	-	neg.					
	$\text{Na}_7\text{XO}_6$	-	neg.					

+ = existiert;    neg. = Versuch mit negativem Ergebnis;    - = nicht untersucht bzw. keine Angaben vorhanden

## 2.2. Problemstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung und Untersuchung der ternären Oxide des Technetiums mit Alkalien, um auch in der Chemie der Oxide der Elemente der 7. Nebengruppe Vergleichsmöglichkeiten zu besitzen.

Ferner sollten die experimentellen Bedingungen für das Arbeiten mit radioaktiven Elementen in fester Form im Mikromaßstab untersucht und eventuell eine neue Arbeitsmethodik entwickelt werden.

## 2.3. Arbeitsmethodik

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Oxometallate des Technetiums mit Alkalien wurden fast ausschließlich durch Reaktion im festen Zustand dargestellt.

Die erforderlichen Ausgangssubstanzen wurden mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1$  bis  $\pm 0,2$  % eingewogen. Die Ausgangsmenge pro Versuch lag zwischen 10 und 50 mg.

Die eingewogenen Substanzen wurden in einer Achatschale innig gemischt. Die Mischung erfolgte stets in einer Trockenbox unter Ausschluß von  $\text{CO}_2$  und Feuchtigkeit. Dabei wurden Silikagel,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Natronasbest als Trockenmittel verwendet unter ständiger Zufuhr von gut getrocknetem Stickstoff.

Die jeweils erforderliche Reaktionstemperatur wurde durch Vorversuche mit entsprechenden Rheniumverbindungen bestimmt. Die Reaktionen wurden in elektrischen Röhrenöfen durchgeführt. Die bei der Reaktion verwendeten Gase ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , Ar) waren hochgereinigt und gut getrocknet ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Silikagel,  $\text{P}_2\text{O}_5$ /Bimskies).

Als Tiegelmaterial für die Aufnahme der Reaktionsmischungen dienten Schiffchen aus Sinterkorund (Degussit Al-23) Gold und Platin. Die Temperaturmessung erfolgte mit Pt/Pt,Rh Thermoelementen.

Um eine Kontamination des Laborraumes zu vermeiden, wurden sämtliche festkörperchemischen Untersuchungen in Glove-Boxen durchgeführt und nur Arbeiten in Lösung (z.B. Analysen) außerhalb der Boxen in einem gut ziehenden Abzug (ca. 50-facher Luftwechsel pro Stunde) unter Berücksichtigung der in der Radiochemie üblichen besonderen Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit Radionukliden vorgenommen.

Das Einbringen von Substanzen und Geräten in die Box geschah durch eine Schleuse. Pulverförmige Substanzen wurden immer in Doppelwägegläschen transportiert. Abbildung 2 zeigt eine Reihe von typischen Glove-Boxen, wie sie im Institut für Radiochemie in der Abteilung "Synthetische Elemente" benutzt werden.

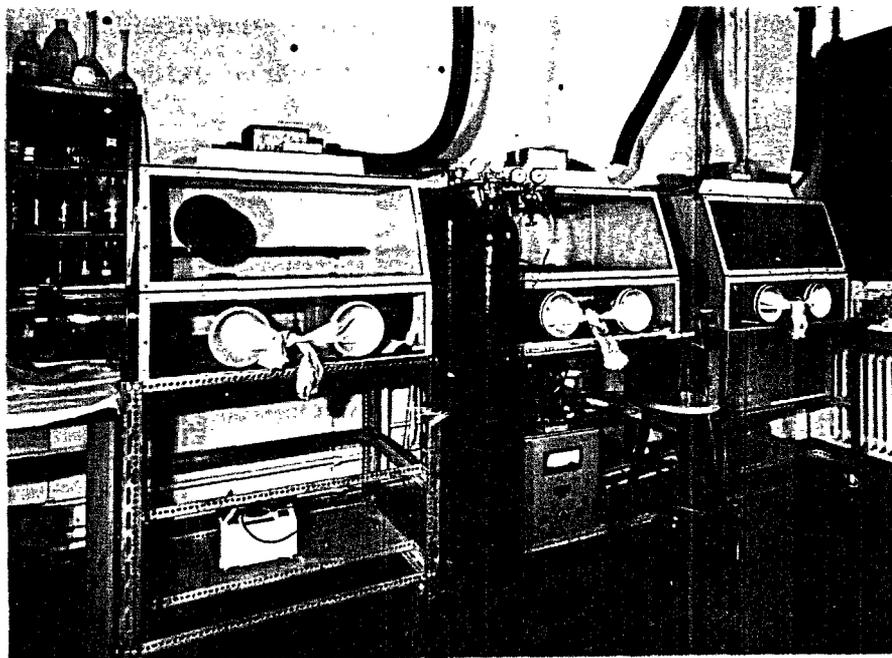


Abbildung 2                      Typische Glove-Boxen

Bei Ampullenversuchen mußten die erforderlichen Ampullen auch in der Box mit den Ausgangssubstanzen gefüllt werden. Nach mehrstündigem Evakuieren auf  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Torr wurden die Ampullen unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampullen wurden in einem Tiegelofen erhitzt und nach dem Abkühlen in der Box geöffnet.

Die für die Röntgenuntersuchungen benötigten Kapillaren wurden ebenfalls innerhalb der Glove-Boxen gefüllt. Es wurde dabei besonders Sorge getragen, daß keine äußere Kontamination der Kapillare stattfand. Dies gelang durch Einbringen der Kapillare in ein weiteres Glasrohr (Schmelzpunktbestimmungsrohr) und Abdichtung mittels eines Klebstoffes.

In den erhaltenen Reaktionsprodukten wurde nur das Technetium und dessen Wertigkeit quantitativ bestimmt, während die Alkalien stets als Differenz zu 100 % bestimmt wurden. Wie schon erwähnt, waren die verwendeten Substanz-

mengen sehr gering, so daß eine vollständige Analyse nur außerordentlich schwierig exakt durchzuführen ist. Daher wurde auf eine Bestimmung der Alkalien verzichtet.

Die Röntgenuntersuchungen der Reaktionsprodukte wurden nach der Methode von Debye-Scherrer mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (25 KV, 35 mA, Bestrahlungszeit 8-16h) in einer 114,6 mm Röntgenkamera (Fa. Siemens u. Halske) durchgeführt. Die Identifizierung der kristallchemisch definierten, ternären Oxide erfolgte durch Kombination von Röntgenanalyse und chemischer Analyse.

3. EXPERIMENTELLER TEIL UND DISKUSSION

3.1. Ternäre Oxide des siebenwertigen Technetiums

3.1.1. Ternäre Oxide des Typs  $Me^I TcO_4$

3.1.1.1. Darstellung und analytische Untersuchungen

3.1.1.1.1.  $NH_4TcO_4$  ,  $LiTcO_4$  ,  $NaTcO_4$  ,  $KTcO_4$

Die Darstellung von  $NH_4TcO_4$ ,  $LiTcO_4$ ,  $NaTcO_4$  und  $KTcO_4$  erfolgte durch Neutralisation der Pertechnetiumsäure ( $HTcO_4$ ) mit der berechneten Menge der entsprechenden Base.

Die auf diese Weise erhaltenen, verdünnten wässrigen Lösungen der Alkalipertechnetate wurden weitgehend eingedampft und die entsprechenden Salze durch langsames Eindunsten der Restlösungen über  $P_2O_5$  im Vakuum zur Kristallisation gebracht.  $NH_4TcO_4$ ,  $LiTcO_4$ ,  $NaTcO_4$  und  $KTcO_4$  werden hierbei als farblose kristalline Substanzen erhalten, deren Analyse nach Trocknung bei 110 - 120°C die in Tabelle 6 aufgeführten Werte ergab.

Tabelle 6      Analysendaten von  $NH_4TcO_4$ ,  $LiTcO_4$ ,  $NaTcO_4$  und  $KTcO_4$

Substanz	% T e c h n e t i u m	
	gefunden	berechnet
$NH_4TcO_4$	54,6	54,68
$LiTcO_4$	58,2	58,26
$NaTcO_4$	53,3	53,23
$KTcO_4$	48,9	48,98

Kaliumpertechnetat besitzt einen Schmelzpunkt von 540°C (31), der durch eigene Untersuchungen bestätigt werden konnte (540-550°C). Im Hochvakuum sublimiert es ohne Zersetzung.

Lithiumpertechnetat schmilzt zwischen 400° und 430°C ohne Zersetzung.

### 3.1.1.1.2. $\text{RbTcO}_4$ , $\text{CsTcO}_4$ , $\text{AgTcO}_4$ , $\text{TlTcO}_4$

Die Pertechnetate  $\text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_4$  ( $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}$ ) sind wie die entsprechenden Perrhenate in Wasser schwer löslich und wurden daher zweckmäßigerweise durch Fällung von Pertechnetiumsäure mit  $\text{MeNO}_3$  oder  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  erhalten. Die Substanzen wurden durch Umkristallisation gereinigt und weisen die in Tabelle 7 angegebenen Analysenwerte auf.

Tabelle 7                      Analysenwerte von  $\text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_4$  (Me = Rb, Cs, Ag, Tl)

Substanz	% Technetium	
	gefunden	berechnet
$\text{RbTcO}_4$	39,8	39,84
$\text{CsTcO}_4$	38,0	38,09
$\text{AgTcO}_4$	36,2	36,54
$\text{TlTcO}_4$	26,9	26,95

Mit Ausnahme von  $\text{AgTcO}_4$  (schwach gelb gefärbt) sind sämtliche Pertechnetate farblos.  $\text{AgTcO}_4$  wird durch Licht langsam photochemisch zersetzt. Zu seiner Darstellung mußte deshalb weitgehend unter Lichtausschluß gearbeitet werden.

### 3.1.1.1.3. Pertechnetiumsäure ( $\text{HTcO}_4$ )

Die Pertechnetiumsäure wurde in Form einer verdünnten wässrigen Lösung durch Auflösen von  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  in einem Überschuß Wasser erhalten. Das benötigte  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  wurde dabei durch Oxydation von Tc-Metall mit Sauerstoff bei  $450-600^\circ\text{C}$  erhalten. Es sublimierte hierbei in die kälteren Teile der Apparatur ( $F_p = 119,5^\circ\text{C}$  ;  $K_p = 311^\circ\text{C}$ ).

### 3.1.1.2. Eigenschaften

#### 3.1.1.2.1. Löslichkeitsuntersuchungen

Die Löslichkeit von  $\text{MeTcO}_4$  (Me = Ag, Cs, Tl) wurde bei verschiedenen

Temperaturen bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden die analytisch reinen Pertech-  
netate 2-5 Tage mit bidestilliertem Wasser bei den angegebenen Temperaturen  
( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) unter häufigem Schütteln behandelt. Es wurde jeweils eine Doppelbe-  
stimmung durchgeführt. Die zeitliche Abhängigkeit und die Einstellung des  
Gleichgewichtsgrenzwertes zeigt Abbildung 3 am Beispiel des  $\text{CsTcO}_4$  bei  $30^\circ\text{C}$ .

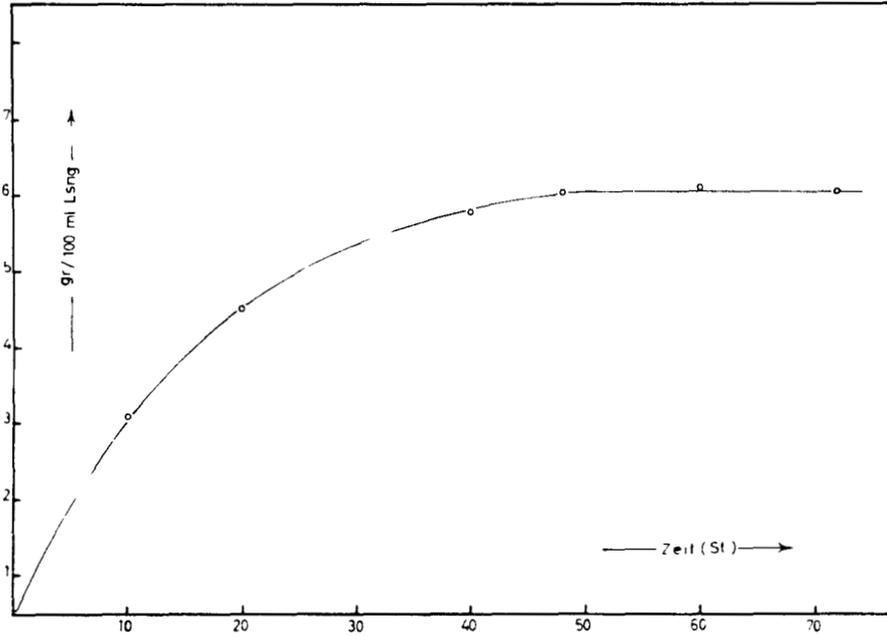


Abbildung 3 Zeitliche Abhängigkeit der Löslichkeit von  $\text{CsTcO}_4$  bei  $30^\circ\text{C}$

Die experimentell erhaltenen Werte der Löslichkeit der untersuchten Pertech-  
netate zeigt Tabelle 8. In Tabelle 9 sind zum Vergleich Löslichkeitswerte der  
entsprechenden Perrhenate aufgeführt.

Tabelle 8 Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit einiger Pertechnetate

Substanz	Löslichkeit (g/100 ml Lösung)						Literatur
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	
$\text{AgTcO}_4$	0,42	0,56 <sub>3</sub>	0,71 <sub>2</sub>	0,93 <sub>7</sub>	1,22	1,63	32
$\text{CsTcO}_4$	0,34	0,41 <sub>2</sub>	0,48 <sub>5</sub>	0,60 <sub>5</sub>	0,72 <sub>1</sub>	0,87 <sub>9</sub>	
$\text{TlTcO}_4$		0,072 <sub>7</sub>	0,08 <sub>7</sub>	0,11 <sub>7</sub>	0,13 <sub>8</sub>	0,17 <sub>1</sub>	
$\text{RbTcO}_4$		1,16					
$\text{KTcO}_4$			2,13				

Tabelle 9

Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit einiger Perrhenate

Substanz	Löslichkeit (g/100 ml)				Literatur
	19°	20°	24,6°	30°	
AgReO <sub>4</sub>	-	-	-	1,39	33
CsReO <sub>4</sub>	0,78	-	-	-	34
	-	-	-	1,1	35
TlReO <sub>4</sub>	-	0,16	0,29	-	34
	-	-	-	0,298	33
KReO <sub>4</sub>	0,95(18°)	1,07(21,5°)	-	-	34
	-	-	-	1,47	33
RbReO <sub>4</sub>	1,05	-	1,46	-	34
	-	-	-	1,57	35

Aus dem Vergleich der Löslichkeiten ergibt sich, daß die Pertechnetate schwerer löslich sind als die entsprechenden Perrhenate (mit Ausnahme der K-Verbindung).

Die Löslichkeit der Pertechnetate nimmt linear mit  $1/T$  ab (Abbildung 4).

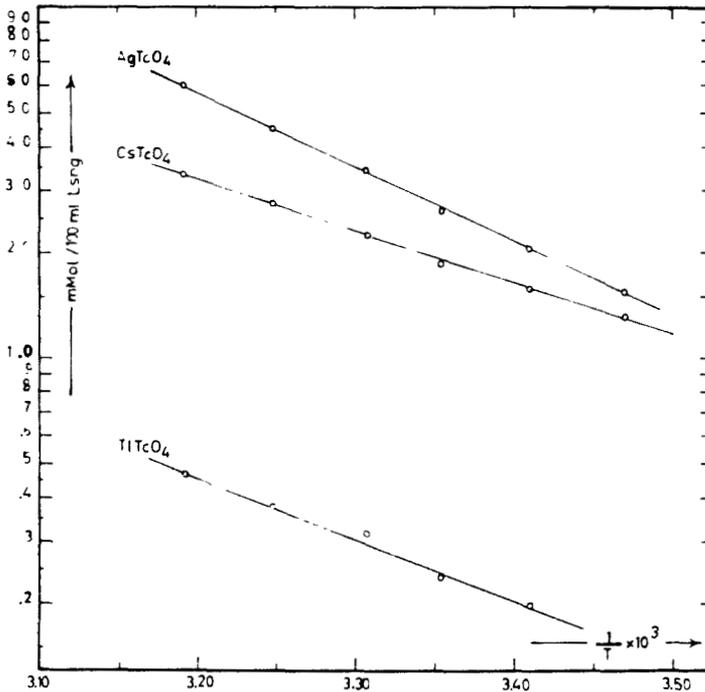


Abbildung 4

Die Löslichkeit von AgTcO<sub>4</sub>, CsTcO<sub>4</sub> und TlTcO<sub>4</sub> als Funktion der Temperatur

Aus der Neigung der erhaltenen Geraden lassen sich gemäß

$$\frac{d \ln L}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

die Lösungswärmen  $\Delta H$  am Sättigungspunkt berechnen (Tabelle 10).

Tabelle 10 Lösungswärmen einiger Pertechnetate

Substanz	$\Delta H$ (kcal/Mol)
CsTcO <sub>4</sub>	6,69
TlTcO <sub>4</sub>	8,04
AgTcO <sub>4</sub>	9,63

Tabelle 11 Lösungswärmen einiger Perrhenate

Substanz	$\Delta H$ (kcal/Mol)	Literatur
CsReO <sub>4</sub>	7,69	35
TlReO <sub>4</sub>	6,44	33
AgReO <sub>4</sub>	6,57	33

### 3.1.1.2.2. Röntgenografische Untersuchungen

#### 3.1.1.2.2.1. Pertechnetate mit Scheelitstruktur

Die Scheelit-CaWO<sub>4</sub>-Struktur bildet ein tetragonales, raumzentriertes Gitter (Raumgitter I4<sub>1</sub>/a) mit vier Molekülen pro Elementarzelle und den Punktlagen

$$\begin{aligned}
 4 \text{ Ca} & \text{ in } \left[ (0, 0, 1/2) ; (1/2, 0, 1/4) \right] + (1/2, 1/2, 1/2) \\
 4 \text{ W} & \text{ in } \left[ (0, 0, 0) ; (0, 1/2, 1/4) \right] + (1/2, 1/2, 1/2) \\
 16 \text{ O} & \text{ in } \left[ (x, y, z) ; (\bar{x}, \bar{y}, z) ; (\bar{y}, x, \bar{z}) ; (y, \bar{x}, \bar{z}) ; \right. \\
 & \quad \left. x, y+1/2, 1/4-z) ; (\bar{x}, 1/2-y, 1/4-z) ; (\bar{y}, x+1/2, z+1/4) ; (y, 1/2-x, z+1/4) \right] \\
 & \quad + (1/2, 1/2, 1/2).
 \end{aligned}$$

Die  $XO_4$ -Tetraeder sind in der Scheelitstruktur leicht verzerrt.

$NaTcO_4$ ,  $KTcO_4$ ,  $RbTcO_4$  und  $AgTcO_4$  besitzen Scheelitstruktur mit den in Tabelle 12 angegebenen Gitterkonstanten.

Tabelle 12 Gitterkonstanten der Pertechnetate mit Scheelitstruktur

Substanz	Gitterkonstanten (Å)		Literatur
	a	c	
$NaTcO_4$	$5,337 \pm 0,002$	$11,88 \pm 0,02$	30
	$5,339 \pm 0,001$	$11,869 \pm 0,005$	29
$KTcO_4$	$5,630 \pm 0,002$	$12,87 \pm 0,02$	30
	5,654	13,030	28
$RbTcO_4$	$5,758 \pm 0,002$	$13,54 \pm 0,02$	30
$AgTcO_4$	$5,317 \pm 0,002$	$11,87 \pm 0,02$	30
	$5,319 \pm 0,001$	$11,875 \pm 0,001$	29

Die Gitterkonstanten zeigen mit Ausnahme von  $KTcO_4$  mit den übrigen Literaturangaben, die zur annähernd gleichen Zeit veröffentlicht wurden, gute Übereinstimmung. Die Abweichung von den Werten nach Mc Donald und Tyson liegt außerhalb der Fehlergrenze und kann nicht durch Verunreinigung der eigenen Präparate bedingt sein. Das für die  $KTcO_4$ -Präparate benötigte Technetium wurde mehrmals über das flüchtige  $Tc_2O_7$  gereinigt. Auch konnte bei verschiedenen Präparaten keine Abweichung der Gitterkonstanten beobachtet werden.

### 3.1.1.2.2.2. Pertechnetate mit orthorhombischer Struktur

$CsTcO_4$  und  $TlTcO_4$  besitzen bei Zimmertemperatur orthorhombisch verzerrte Scheelitstruktur mit den in Tabelle 13 angegebenen Gitterkonstanten.

Tabelle 13 Gitterkonstanten der Pertechnetate mit orthorhombischer Struktur

Substanz	Gitterkonstanten (Å)			Literatur
	a	b	c	
$CsTcO_4$	$5,726 \pm 0,002$	$5,922 \pm 0,002$	$14,36 \pm 0,01$	30
	5,718	5,918	14,304	28
$TlTcO_4$	$5,501 \pm 0,002$	$5,747 \pm 0,002$	$13,45 \pm 0,01$	30

Es besteht Isotypie mit den entsprechenden Perrhenaten. Die Pseudo-Scheelitstruktur des  $\text{TlReO}_4$  wandelt sich oberhalb  $123^\circ\text{C}$  (36) in die wahre Scheelitstruktur mit den Gitterkonstanten  $a = 5,761 \text{ \AA}$  und  $c = 13,33 \text{ \AA}$  um. Diese Modifikation konnte trotz Abschreckens von verschiedenen Temperaturen bei  $\text{TlTcO}_4$  nicht erhalten werden, was durch kinetische Effekte der Modifikationsänderung bedingt sein dürfte.

Bei den Pertechnetaten ist  $a$  stets kleiner und  $c$  stets größer als bei den entsprechenden Perrhenaten, deren Gitterkonstanten zum Vergleich in Tabelle 14 angegeben sind.

Tabelle 14

Gitterkonstanten der Perrhenate mit tetragonaler und orthorhombisch verzerrter Scheelitstruktur

Substanz	Struktur	Gitterkonstanten ( $\text{\AA}$ )			Literatur
		a	b	c	
$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	tetragonal	5,880		12,975	diese Arbeit
		5,883		12,968	36
		5,883		12,979	37
$\text{KReO}_4$	"	5,673		12,690	diese Arbeit
		5,626		12,53	38
		5,675		12,70	39
		5,680		12,703	40
$\text{NaReO}_4$	"	5,632		11,718	36
$\text{RbReO}_4$	"	5,803		13,167	36
$\text{AgReO}_4$	"	5,360		11,940	41
		5,378		11,805	39
$\text{CsReO}_4$	orthorhomb.	5,737	5,698	12,241	36
$\text{TlReO}_4$	"	5,635	5,804	13,32	diese Arbeit
		5,623	5,791	13,295	36

Abbildung 5 zeigt die Strichdiagramme von  $\text{KTcO}_4$  (tetragonal) und  $\text{TlTcO}_4$  (orthorhombisch) als Vertreter der beiden Kristalltypen.

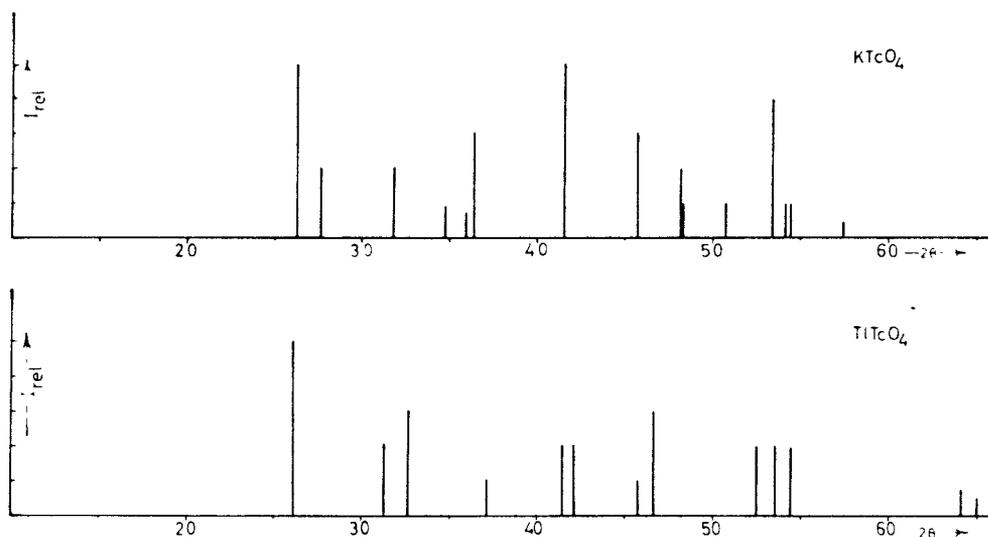


Abbildung 5 Strichdiagramme von  $K_2TcO_4$  und  $Tl_2TcO_4$

Die Dichten von  $NaTcO_4$  und  $AgTcO_4$  wurden von Schwochau (29) nach folgender Methode bestimmt : ca. 10 mg der Proben wurden mit etwa 20 Gew.% Stärke ( $p = 1,50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) als Bindemittel innig gemischt und die Mischung bei einem Druck von etwa  $6000 \text{ kp}\cdot\text{cm}^{-2}$  zu Presslingen von 1,6 mm Durchmesser und 0,6 bis 0,8 mm Dicke gepreßt. Durchmesser und Dichte der Presslinge ließen sich mikroskopisch ausmessen und ihre Masse durch Auswägen feststellen. Unter Berücksichtigung des Stärkegehaltes wurden folgende Werte berechnet :

$$NaTcO_4 = (3,4 \pm 0,2) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} ; \quad AgTcO_4 = (5,1 \pm 0,2) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Für die Pertechtetate lassen sich aus den Gitterkonstanten die in Tabelle 15 angegebenen röntgenografischen Dichten berechnen.

Tabelle 15 Röntgenografische Dichten einiger Pertechtetate

Substanz	Volumen der Elementarzelle ( $\text{\AA}^3$ )	rönt. $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
$NH_4TcO_4$	446,1	2,69
$NaTcO_4$	338,4	3,65
$KTcO_4$	407,9	3,29
$RbTcO_4$	448,9	3,57
$AgTcO_4$	335,5	5,36
$CsTcO_4$	486,9	3,50
$TlTcO_4$	425,2	5,73

### 3.1.1.2.2.3. $\text{LiTcO}_4$

$\text{LiTcO}_4$  zeigt Isotypie mit  $\text{LiReO}_4$  (Abbildung 6). Seine Struktur ist noch nicht aufgeklärt.

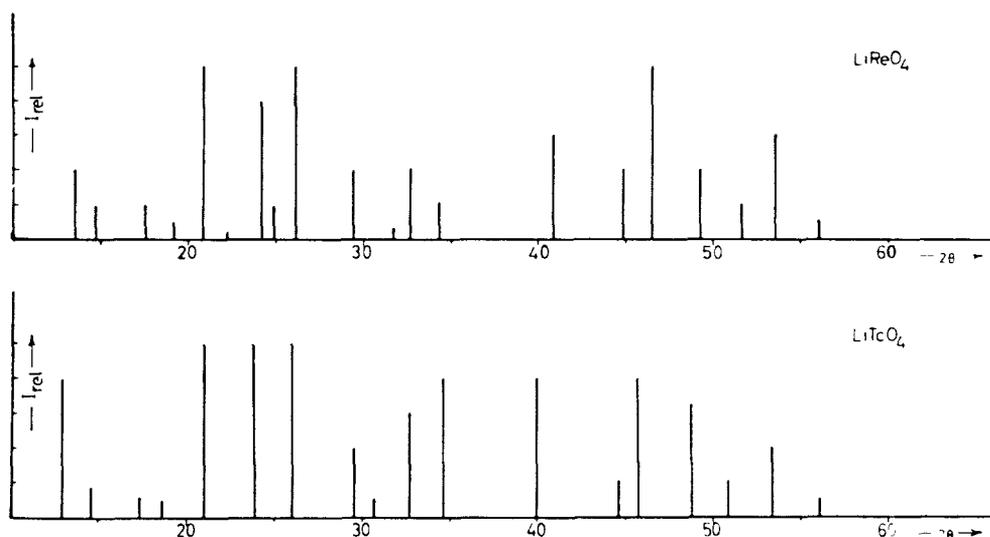


Abbildung 6

Strichdiagramme von  $\text{LiReO}_4$  und  $\text{LiTcO}_4$

### 3.1.2. Ternäre Oxide des Typs $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{TcO}_5$ und $\text{Me}_5^{\text{I}}\text{TcO}_6$

#### 3.1.2.1. $\text{Li}_5\text{TcO}_6$ und Versuche zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{TcO}_5$

##### 3.1.2.1.1. Die Reaktion von $\text{LiTcO}_4$ mit $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Ziel dieser Versuche war es, festzustellen, ob sich durch kinetische Messungen im System  $\text{LiTcO}_4$ - $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Bestimmung der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung als Funktion der Zeit bei konstanter Temperatur) die Existenz eines ternären Oxids mit  $\text{Tc}:\text{Li} = 1:1$  nachweisen läßt. Es gelingt mit dieser Methode nicht in allen Fällen, sämtliche in einem System  $\text{Me}_x\text{O}_y$ - $\text{Me}^{\text{I}}\text{O}$  existierenden Oxometal- late nachzuweisen, doch geben diese Versuchsergebnisse häufig ein gutes Bild über mögliche ternäre Oxide.

In einem Vorversuch wurde eine Temperatur von  $620$ - $650^\circ\text{C}$  als günstigste Arbeitstemperatur ermittelt. Eine Mischung von  $72,60$  mg  $\text{LiTcO}_4$  und  $94,70$  mg

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Molverhältnis  $\text{LiTcO}_4:\text{Li}_2\text{CO}_3 = 1:3,00$ ) wurde im Sauerstoffstrom so lange erhitzt, bis die abgespaltene  $\text{CO}_2$ -Menge pro Zeiteinheit der zuvor in einem Blindversuch entsprechenden Menge des reinen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  entsprach. Die abgegebene Menge  $\text{CO}_2$  wurde in mit Natronasbest gefüllten Mikroabsorptionsröhrchen aufgefangen und durch Wägung bestimmt. Besonderer Wert mußte auf eine konstante Sauerstoffgeschwindigkeit gelegt werden.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 16 und in Abbildung 7 dargestellt.

Tabelle 16 Zeitliche Abhängigkeit der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung im System  $\text{LiTcO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$  (1:3) bei  $650^\circ\text{C}$ .

Zeit (h)	a b g e s p a l t e n		Verhältnis	$\frac{\text{LiTcO}_4}{(\text{Li}_2\text{CO}_3)}$ reagiert
	mg $\text{CO}_2$	Summe mg $\text{CO}_2$		
2,0	0,5	0,5	1 : 0,02	
2,5	0,2	0,7	1 : 0,03	
3,5	0,5	1,2	1 : 0,06	
6,0	1,6	2,8	1 : 0,15	
8,5	2,6	5,4	1 : 0,29	
12,0	6,5	11,9	1 : 0,63	
15,0	6,5	18,4	1 : 0,98	
17,0	4,5	23,2	1 : 1,23	
20,0	4,4	27,6	1 : 1,45	
24,0	3,0	30,6	1 : 1,63	
27,0	1,8	37,4	1 : 1,72	
30,0	1,4	33,8	1 : 1,80	
40,0	2,6	36,4	1 : 1,94	
50,0	0,8	37,2	1 : 1,98	
61,0	0,3	37,5	1 : 1,99	

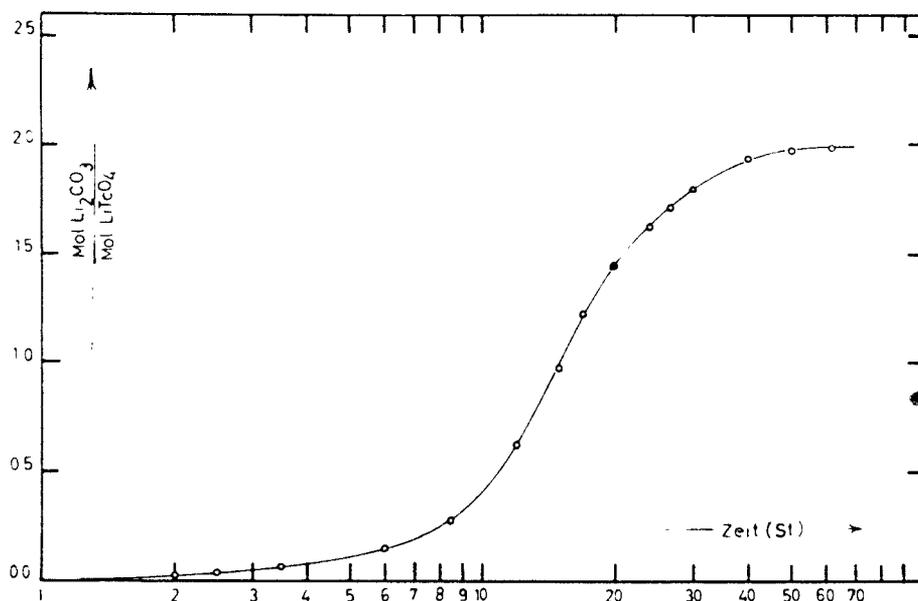


Abbildung 7

Grafische Darstellung der Ergebnisse von Tabelle 16

Aus diesen Werten ergibt sich eine bevorzugte Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bis zu einem Verhältnis  $\text{LiTcO}_4:\text{Li}_2\text{O} = 1:2$  (experimenteller Wert 1:1,99). Dies läßt auf die Bildung von  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$  schließen.

Die Röntgenaufnahmen des Reaktionsproduktes zeigten neben den Reflexen des  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nur Reflexe eines ternären Oxids, das mit  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$  zumindest isotyp ist.

### 3.1.2.1.2. Die Reaktion von $\text{LiTcO}_4$ mit $\text{Li}_2\text{O}$

Zur weiteren Klärung der Verhältnisse im System  $\text{LiTcO}_4\text{-Li}_2\text{O}$  wurden weitere Versuche mit  $\text{Li}_2\text{O}$  anstelle  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  durchgeführt.

Erhitzt man Reaktionsmischungen  $\text{LiTcO}_4:\text{Li}_2\text{O} = 1:2$  im Sauerstoffstrom, so zeigt die Farbänderung ( $\text{Li}_5\text{TcO}_6$  ist dunkelbraun) einen Reaktionsbeginn bei ca.  $300^\circ\text{C}$  an. Zum quantitativen Umsatz wird zweckmäßigerweise eine Temperatur von  $400\text{-}440^\circ\text{C}$  gewählt bei Reaktionszeiten von  $2 \times 18\text{h}$ . Die Analyse eines Reaktionspräparates ergab :

gefunden	43,0 % Tc ,
berechnet für $\text{Li}_5\text{TcO}_6$	43,10 % Tc .

Das Röntgendiagramm des Reaktionspräparates zeigt nur neue Reflexe und weiterhin das gleiche Linienmuster wie die Diagramme von  $\text{Li}_5\text{JO}_6$ ,  $\text{Li}_5\text{OsO}_6$  und  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$ , so daß eine Zusammensetzung  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$  angenommen werden kann.

Die Indizierung der Reflexe des  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$  (Abbildung 10) erfolgte nach Angaben von Scholder und Huppert (22). Die daraus berechneten Gitterkonstanten betragen (für eine hexagonale Elementarzelle) :

$$\begin{aligned} a &= 5,04 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 14,10 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c/a = 2,80 \\ \rho_{\text{rönt.}} &= 3,69 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

Als Vergleich dazu dienen die Werte für  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$

$$\begin{aligned} a &= 5,051 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c &= 14,22 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c/a = 2,81 \\ \rho_{\text{rönt.}} &= 5,06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

Eine endgültige Strukturaufklärung für  $\text{Li}_5\text{XO}_6$  ( $\text{X} = \text{Re}, \text{Tc}$  etc.) steht allerdings noch aus, da auch die Indizierung von  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$  noch unvollkommen ist.

In Tabelle 17 sind die berechneten und gefundenen  $\sin^2\theta$ -Werte nebst Intensitäten für  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$  aufgeführt.

Tabelle 17 Gefundene und berechnete  $\sin^2\theta$ -Werte sowie abgeschätzte Intensitäten für  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$

Linien Nr.	gef.	$I_{\text{rel.}}$	hkl	$\sin^2\theta$	
				gefunden	berechnet
1	9,41	5	003	0,0267	0,0267
2	10,14	3	010	0,0310	0,0311
3	10,71	2	011	0,0345	0,0342
4	11,71	5	012	0,0412	0,0422
5	13,91	3	013	0,0580	0,0578
6	16,33	2	014	0,0790	0,0790
7	18,09	4	111	0,0965	0,0964
8	18,90	1	015	0,1050	0,1040
9	18,96	1	112	0,1055	0,1056
10	19,10	1	006	0,1075	0,1071
11	20,67	1	020	0,1246	0,1248
12	21,22	1	022	0,1310	0,1367
13	22,08	5	114	0,1413	0,1411
14	24,17	2	115	0,1676	0,1676
15	26,69	1	116	0,2017	0,2014
16	27,90	1	120	0,2189	0,2174
17	29,27	1	026	0,2387	0,2324
18	31,80	1	215	0,2776	0,2720
19	32,02	5	030	0,2808	0,2810
20	33,62	2	033	0,3066	0,3075

$\text{Li}_5\text{TcO}_6$  erleidet im Sauerstoffstrom bis  $650^\circ\text{C}$  keine Veränderung, darüber tritt Zersetzung ein. Beim Liegen an der Luft erfolgt Hydrolyse zu  $\text{LiTcO}_4$ ,  $\text{LiOH}$  bzw.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . In Wasser löst sich  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$  zu einer klaren Lösung.

Thermische Versuche mit  $\text{LiTcO}_4:\text{Li}_2\text{O} = 1:2$  brachten stets nur die Bildung von  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$  (Temperaturbereich  $400^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$ ), so daß auf die Nichtexistenz von Verbindungen wie " $\text{Li}_7\text{TcO}_7$ " und " $\text{Li}_9\text{TcO}_8$ " geschlossen werden darf.

Erhitzt man eine Reaktionsmischung  $\text{LiTcO}_4:\text{Li}_2\text{O} = 1:1$  auf eine Temperatur von etwa  $500^\circ\text{C}$ , so zeigt das Röntgendiagramm dieses Präparates nur die Reflexe des  $\text{LiTcO}_4$  und  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$ . Oberhalb  $550^\circ\text{C}$  tritt Sauerstoffabgabe d.h. Zersetzung ein. Es bildet sich hierbei nach längerem Erhitzen quantitativ

$\text{Li}_6\text{TcO}_6$ , wie die chemische Analyse und das erhaltene Röntgendiagramm zeigen:

gefunden	=	41,8 % Tc (gesamt)
"	=	41,8 % Tc (VI)
berechnet für $\text{Li}_6\text{TcO}_6$	=	41,83 % Tc .

Während der Reaktion ist eine Verflüchtigung von Technetium (als  $\text{Tc}_2\text{O}_7$ ) eingetreten.

Versuche im Sauerstoffstrom und in evakuierten Ampullen ( $10^{-4}$  Torr) brachten dasselbe Ergebnis, so daß - analog dem System  $\text{LiReO}_4\text{-Li}_2\text{O}$  - auf die Nichtexistenz von  $\text{Li}_3\text{TcO}_5$  geschlossen werden muß.

### 3.1.2.2. Darstellung und Untersuchung von $\text{Na}_3\text{TcO}_5$ und $\text{Na}_5\text{TcO}_6$

#### 3.1.2.2.1. Die Reaktion von $\text{NaTcO}_4$ mit $\text{Na}_2\text{O}_2$

Erhitzt man ein Gemisch  $\text{NaTcO}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{O}_2 = 1:1$  im Argonstrom, so zeigen die Farbänderung ( $\text{Na}_3\text{TcO}_5$  ist dunkelbraun) und das Röntgendiagramm einen Reaktionsbeginn von ca.  $250^\circ\text{C}$ . Zur vollständigen Zersetzung des  $\text{Na}_2\text{O}_2$  wurde zweckmäßigerweise eine Darstellungstemperatur von  $300\text{-}320^\circ\text{C}$  gewählt (2x8 h). Die Analyse des Reaktionspräparates zeigt das Vorliegen einer reinen Substanz :

gefunden	=	39,9 % Tc
berechnet für $\text{Na}_3\text{TcO}_5$	=	39,92 % Tc .

$\text{Na}_3\text{TcO}_5$  ist isotyp mit  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$ .  $\text{Na}_3\text{TcO}_5$  ist in Sauerstoffatmosphäre bis  $650^\circ\text{C}$  stabil, hydrolisiert jedoch sehr rasch beim Liegen an der Luft unter Bildung von  $\text{NaTcO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Erhitzt man eine feinst pulverisierte Mischung  $\text{NaTcO}_4:\text{Na}_2\text{O}_2 = 1:2$  auf  $280\text{-}450^\circ\text{C}$ , so zeigt das Röntgendiagramm des Reaktionspräparates nur die Reflexe des  $\text{Na}_3\text{TcO}_5$ , obwohl das Präparat laut Analyse kein Peroxid enthält. Es wurde daher vermutet, daß eventuell gebildetes  $\text{Na}_5\text{TcO}_6$  einer extrem raschen Hydrolyse unterliegt.

Weitere Versuche wurden daher mit  $\text{Na}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  durchgeführt.

### 3.1.2.2.2. Die Reaktion von $\text{NaTcO}_4$ mit $\text{Na}_2\text{O}$

Bei der Reaktion  $\text{NaTcO}_4:\text{Na}_2\text{O} = 1:2$  im Argonstrom oder vorteilhafter in der evakuierten Ampulle (8 h,  $300-400^\circ\text{C}$ ) erhält man eine tiefbraune Substanz, deren Röntgendiagramm bis auf die zu erwartenden Linienverschiebungen und schwachen Intensitätsänderungen derjenigen von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  gleicht, d.h. es bildete sich  $\text{Na}_5\text{TcO}_6$ .

$\text{Na}_5\text{TcO}_6$  hydrolysiert beim Liegen an der Luft in wenigen Sekunden über  $\text{Na}_3\text{TcO}_5$  nach  $\text{NaTcO}_4$ , selbst in einer peinlichst getrockneten Glove-Box. Es ist dabei jedoch zu bedenken, daß es sich jeweils nur um Substanzmengen von wenigen Milligrammen handelte.

Analysendaten für  $\text{Na}_5\text{TcO}_6$  :

gefunden	=	31,9 % Tc
berechnet für $\text{Na}_5\text{TcO}_6$	=	31,94 % Tc .

Die Reaktion von  $\text{NaTcO}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  führt im günstigsten Temperaturbereich für die Untersuchungen im System  $\text{NaTcO}_4\text{-Na}_2\text{O}$  nur zu einem äußerst langsamen Umsatz, so daß keine weiteren Versuche durchgeführt werden.

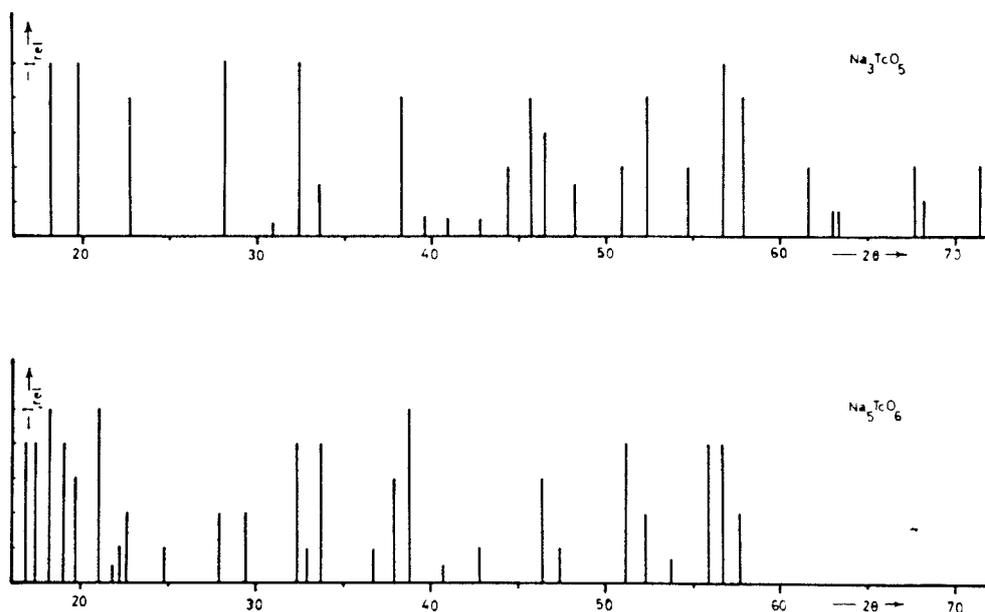


Abbildung 8

Strichdiagramme von  $\text{Na}_3\text{TcO}_5$  und  $\text{Na}_5\text{TcO}_6$



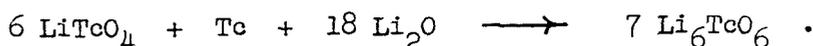
### 3.2. Ternäre Oxide des sechswertigen Technetiums

#### 3.2.1. Das System $TcO_3-Li_2O$

##### 3.2.1.1. $Li_6TcO_6$

##### 3.2.1.1.1. Darstellung und analytische Untersuchungen

$Li_6TcO_6$  wurde durch Symproportionierung gemäß folgender Reaktion erhalten :



Das Ausgangsgemisch wurde in evakuierten Ampullen 40-100 Stunden auf 260-540°C erhitzt. Es resultierte dabei stets ein blauschwarzes bzw. ein dunkelgrünes Produkt. Die Analyse eines Präparates (Nr. 1, Tabelle 6) ergab folgende Werte :

	gefunden	berechnet für $Li_6TcO_6$
% Tc	41,8	41,83
Tc(VII) : $O_v$	1 : 0,50	1 : 0,50

$Li_6TcO_6$  existiert analog  $Li_6ReO_6$  in zwei Modifikationen. Bei Versuchstemperaturen unterhalb 320°C erhält man die  $\beta$ -Modifikation, bei höheren Temperaturen die  $\alpha$ -Modifikation. Beide Modifikationen sind mit den entsprechenden ternären Oxiden des Rheniums isotyp.  $\beta-Li_6TcO_6$  ist dunkelgrün gefärbt,  $\alpha-Li_6TcO_6$  dagegen blauschwarz.  $\alpha-Li_6TcO_6$  wird ebenfalls durch thermischen Abbau von  $Li_5TcO_6$  erhalten (siehe S. 22).

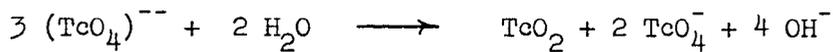
Tabelle 18

Darstellungsbedingungen von  $\alpha$ - und  $\beta-Li_6TcO_6$

Nr.	Temp. °C	Erhitzdauer h	erhaltene Substanz	% Tc gefunden	Tc(VII): $O_v$
1	540	2 x 25	$\alpha-Li_6TcO_6$	41,8	1 : 0,50
2	400	40	$\alpha-Li_6TcO_6$	41,8	1 : 0,50
3	350	40	$\alpha-Li_6TcO_6$	41,8	
4	260	2 x 50	$\beta-Li_6TcO_6$	41,8	1 : 0,49
5	310	24	$\beta-Li_6TcO_6$		
6	320	50	$\beta-Li_6TcO_6 + \alpha-Li_6TcO_6$ (schwach)		

### 3.2.1.1.2. Eigenschaften

$\text{Li}_6\text{TcO}_6$  löst sich in verdünnter Natronlauge bzw. Essigsäure mit einer schwach rosa Farbe. Infolge Disproportionierung von Tc(VI) nach



entfärbt sich die Lösung nach einiger Zeit, wobei  $\text{TcO}_2$  ausfällt. Die Disproportionierung ist eine Folge der Unbeständigkeit der freien Tc(VI)-Säure  $\text{H}_2\text{TcO}_4$  bzw.  $\text{H}_6\text{TcO}_6$  (analog Mn(VI)). Der Zerfall wird begünstigt durch die Unlöslichkeit des sich bildenden  $\text{TcO}_2$ .

Die Disproportionierung erfolgt stöchiometrisch, wie folgender Versuch zeigt :

Eine eingewogene Menge  $\text{Li}_6\text{TcO}_6$  wurde zwei Stunden mit Wasser in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre geschüttelt, der gebildete Niederschlag abzentrifugiert und die Lösung abdekantiert. Danach wurden das Tc(IV) (im Niederschlag) und das Tc(VII) (in Lösung) bestimmt. Dabei ergab sich für das Verhältnis Tc(IV) : Tc(VII) ein Wert von 1 : 2,01 (theoretisch 1 : 2,00).

Eine spektrometrische Untersuchung der instabilen rosa gefärbten Lösung von  $\text{Li}_6\text{TcO}_6$  direkt nach dem Auflösen ergab ein Absorptionsspektrum ohne diskrete Absorptionsbanden.  $\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$  ist thermisch bis ca.  $700^\circ\text{C}$  stabil, bei höheren Temperaturen wird es zu  $\text{Li}_4\text{TcO}_5$  abgebaut.

Die Umwandlungstemperatur von  $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$  zu  $\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$  liegt bei etwa  $310\text{-}320^\circ\text{C}$ . Sie liegt damit wesentlich tiefer als die entsprechende Umwandlungstemperatur von  $\text{Li}_6\text{ReO}_6$  ( $620\text{-}630^\circ\text{C}$ , (24)). Beim Liegen an der Luft tritt bei  $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$  raschere Hydrolyse ein als bei  $\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$ .

### 3.2.1.1.3. Röntgenografische Untersuchungen

$\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$  (Abbildung 10) ist isotyp mit  $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ . Die Pulveraufnahme von  $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$  zeigt die gleiche Linienfolge wie  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$ . Die beiden Verbindungen sind demnach isotyp, obgleich sie nicht dem gleichen Formeltyp angehören. Das gleiche gilt auch für  $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$  und  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$  (21) sowie auch für verschiedene ternäre Oxide der Typen  $\text{Li}_7\text{XO}_6$  und  $\text{Li}_8\text{XO}_6$  (20). Wahrscheinlich besitzt das Gitter im Falle des  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$  Kationenfehlstellen.

Das Diagramm des  $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$  wurde nach Angaben von Scholder und Huppert (22) hexagonal indiziert. Die damit berechneten Gitterkonstanten sind :  
(als Vergleich sind die Werte für  $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$  angegeben)

<u><math>\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6</math></u>	<u><math>\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6</math></u> (24)
$a = 5,05 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$a = 5,053 \text{ \AA}$
$c = 14,20 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$c = 14,21 \text{ \AA}$
$c/a = 2,81$	$c/a = 2,81$
$\rho_{\text{rönt.}} = 3,76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{rönt.}} = 5,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

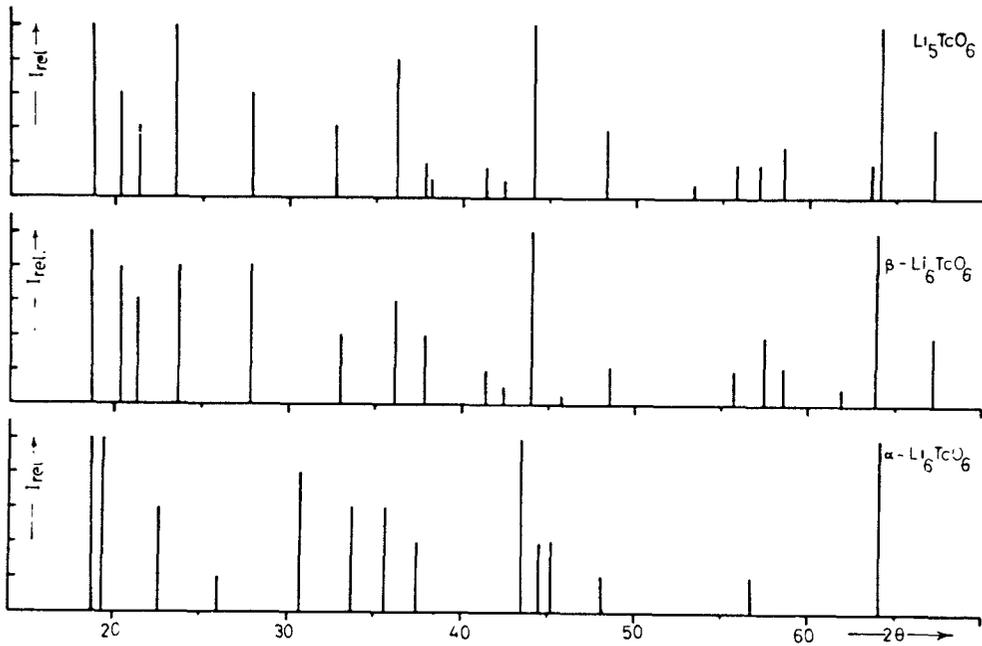


Abbildung 10 Strichdiagramme von  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$ ,  $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$  und  $\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$

Für die Indizierung von  $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$  gelten ebenfalls die bei  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$  (S. 21) gemachten Einschränkungen.

Tabelle 19

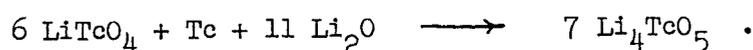
Gefundene und berechnete  $\sin^2\theta$  -Werte neben abgeschätzten Intensitäten für  $\beta$ - $\text{Li}_6\text{TcO}_6$

gef.	$I_{\text{rel.}}$	hkl	$\sin^2\theta$ -Werte	
			berechnet	gefunden
9,35	5	003	0,0265	0,0265
10,13	4	010	0,0310	0,0310
10,66	3	011	0,0346	0,0342
11,85	3	012	0,0428	0,0421
13,89	4	013	0,0576	0,0576
16,84	4	014	0,0793	0,0839
18,06	2	111	0,0961	0,0961
18,85	2	015	0,1047	0,1044
20,70	1	020	0,1244	0,1249
21,93	5	016	0,1381	0,1394
22,87	1	023	0,1509	0,1510
24,30	1	024	0,1704	0,1693
24,46	1	017	0,1751	0,1714
27,87	1	120	0,2176	0,2185
28,70	2	122	0,2299	0,2306
29,30	1	026	0,2303	0,2395
30,98	1	027	0,2686	0,2650
31,88	5	030	0,2795	0,2789

3.2.1.2.  $\text{Li}_4\text{TcO}_5$

3.2.1.2.1. Darstellung und analytische Untersuchungen

Wie  $\text{Li}_6\text{TcO}_6$  konnte ebenfalls durch Symproportionierung aus Technetium(VII) und Technetium(0) das  $\text{Li}_4\text{TcO}_5$  erhalten werden gemäß



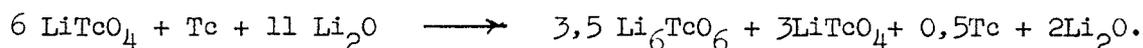
Die Ergebnisse der bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Versuche sind in Tabelle 20 angegeben, wobei die Versuche stets in einer evakuierten Ampulle durchgeführt wurden.

Tabelle 20

Darstellung von  $\text{Li}_4\text{TcO}_5$

Nr.	Temp. °C	Erhitzdauer (h)	erhaltene Substanz (aus Röntgenuntersuchung)	% Tc gefunden	Tc(VII):O <sub>v</sub>
1	320	60	$\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6 + \alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6 + \text{LiTcO}_4$		
2	400	50	$\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6 + \text{LiTcO}_4 + \text{Tc}$		
3	500	25	$\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6 + \text{LiTcO}_4 + \text{Tc}$		
4	550	40	$\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6 + \text{LiTcO}_4$ (schwach)		
5	640	44	$\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6 + \beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$		
6	740	40	$\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$ (rein)	47,83	1:0,50

Unterhalb  $650^\circ\text{C}$  verläuft die Reaktion also nach



Erst oberhalb  $650^\circ\text{C}$  tritt weiter Reaktion unter Bildung von  $\text{Li}_4\text{TcO}_5$  ein. Aus den Ergebnissen der Tabelle 20 ist zu ersehen, daß  $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$  eine wesentlich höhere Darstellungstemperatur als  $\beta\text{-Li}_4\text{ReO}_5$  benötigt ( $500^\circ\text{C}$ , (24)). Das Röntgendiagramm des Versuches Nr. 6 zeigt, daß  $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$  mit  $\beta\text{-Li}_4\text{ReO}_5$  isotyp ist.

Nachdem die Darstellungstemperatur festgestellt wurde, wurde eine Mischung von  $\text{LiTcO}_4:\text{Tc}:\text{Li}_2\text{O} = 6:1:11$  2x50h in evakuierter Ampulle auf  $700^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei entstand eine blauschwarze Substanz, die sich in verdünnter Natronlauge bzw. Essigsäure partiell mit einer rosa Farbe löst. Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw. Ce(IV) tritt vollständige Auflösung ein.

Die Analyse ergab :

	gefunden	berechnet für $\text{Li}_4\text{TcO}_5$
% Tc	47,8	47,88
Tc(VII) : O <sub>v</sub>	1 : 0,50	1 : 0,50

### 3.2.1.2.2. Eigenschaften

In Wasser disproportioniert Tc(VI) in Tc(IV) und Tc(VII). Durch analytische Bestimmung des  $\text{TcO}_2$  und Tc(VII) nach Disproportionierung des  $\text{Li}_4\text{TcO}_5$

(wie bei  $\text{Li}_6\text{TcO}_6$ , Seite 27) ergab ein Verhältnis  $\text{Tc(IV)}:\text{Tc(VII)} = 1:2,08$  (theoretisch 1:2,00).

Erhitzt man  $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$  längere Zeit auf  $800^\circ\text{C}$ , so wandelt es sich in die  $\alpha$ -Modifikation um, die thermisch stabiler ist (bis ca.  $900^\circ\text{C}$ ).  $\alpha\text{-Li}_4\text{TcO}_5$  ist schwarz gefärbt.

### 3.2.1.2.3. Röntgenografische Untersuchungen

$\alpha\text{-Li}_4\text{TcO}_5$  gibt ein Röntgendiagramm, das mit dem Diagramm von  $\alpha\text{-Li}_4\text{ReO}_5$  (24) und  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  isotyp ist. Das linienreiche Diagramm konnte nicht indiziert werden.

$\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$  zeigte eine analoge Linienfolge wie  $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$  (24) und ist damit ebenfalls isotyp mit der Verbindungsklasse  $\text{A}_2\text{BO}_3$  nach Lang. Lang (42) veröffentlichte 1954 eine Arbeit über die Kristallstruktur einiger Vertreter der Verbindungsklasse  $\text{A}_2\text{BO}_3$  ( $\text{A} = \text{Me}^{\text{I}}$ ,  $\text{B} = \text{Me}^{\text{IV}}$ ). Er konnte eine ganze Reihe von isotypen Verbindungen erhalten, die sich monoklin indizieren lassen. Diese Struktur läßt sich auch durch eine orthorhombische Zelle mit dreifachem Zellvolumen beschreiben. Aus dem Verhältnis  $a\text{-Achse} : b\text{-Achse} = 1 : \sqrt{3}$  läßt sich der pseudo-hexagonale Charakter des Gitters erkennen. Sauerstoffatome einerseits und Kationen andererseits bilden eine kubisch-dichteste Kugelpackung. Sie treten im Kristall als Schichten auf. Abbildung 11 zeigt die monokline Elementarzelle des  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ .

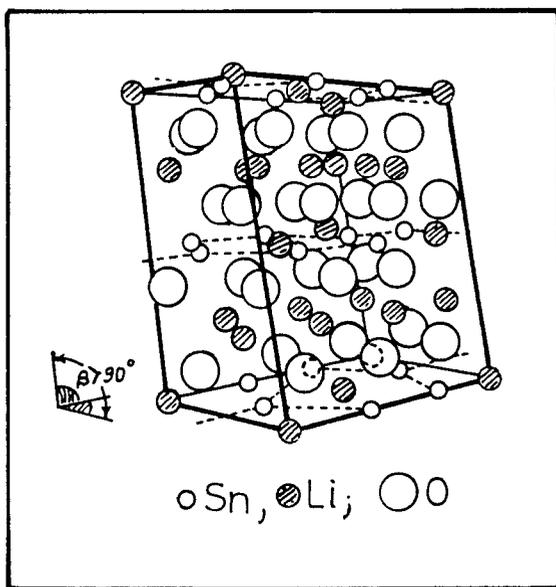
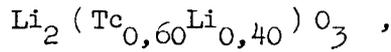


Abbildung 11

Elementarzelle des  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  (nach Lang (42))

Aus der Isotypie von  $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$  mit  $\text{A}_2\text{BO}_3$  ergibt sich folgende Formulierung analog  $\beta\text{-Li}_4\text{ReO}_5$  (24) :



d.h. die Li-Atome des  $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$  besitzen im Kristallgitter des  $\text{Li}_2\text{XO}_3$ -Typs verschiedene Gitterplätze.  $1/6$  der Li-Atome und die Tc-Atome in  $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$  besitzen die Punktlagen von X in  $\text{Li}_2\text{XO}_3$ . Voraussetzung für einen solchen Ersatz sind annähernd übereinstimmende Ionenradien der beiden Kationensorten.

Das Röntgendiagramm von  $\text{Li}_4\text{TcO}_5$  wurde orthorhombisch indiziert und seine Gitterkonstanten berechnet.

Diese betragen :

<u><math>\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5</math></u>	<u><math>\beta\text{-Li}_4\text{ReO}_5</math></u> (24)
$a_{\text{rh}} = 5,055 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$a_{\text{rh}} = 5,059 \pm 0,002 \text{ \AA}$
$b_{\text{rh}} = 8,755 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$b_{\text{rh}} = 8,747 \pm 0,002 \text{ \AA}$
$c_{\text{rh}} = 28,59 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$c_{\text{rh}} = 28,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$
$c_{\text{mon}} = 9,67 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$c_{\text{mon}} = 9,59 \pm 0,01 \text{ \AA}$
$\beta = 99,8^\circ$	$\beta = 96,7^\circ$
$\rho_{\text{rönt}} = 3,90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \quad (Z=24)$	$\rho_{\text{rönt}} = 5,61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

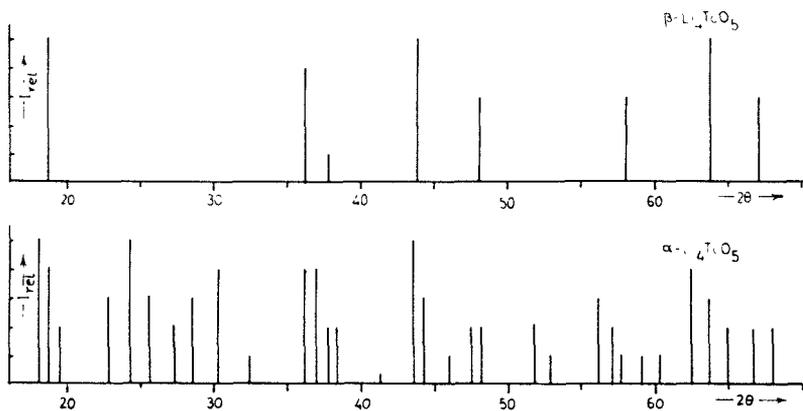
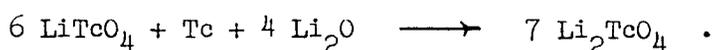


Abbildung 12

Strichdiagramme von  $\alpha$ - und  $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$

### 3.2.1.3. Versuche zur Darstellung von $\text{Li}_2\text{TcO}_4$

Ziel dieser Versuche war die Darstellung von  $\text{Li}_2\text{TcO}_4$  durch Symproportionierung :



Feingepulverte Mischungen wurden in evakuierten Ampullen je 2 x 24h bei  $400^\circ$ ,  $500^\circ$  und  $600^\circ\text{C}$  erhitzt. Es entstanden dabei immer homogene, dunkelgraue Reaktionsprodukte. In Wasser waren die Endprodukte nur teilweise löslich, die überstehende Lösung reagierte stark alkalisch, keinesfalls aber war irgendeine Rosa-Färbung zu beobachten, die charakteristisch für das Tc(VI) ist.

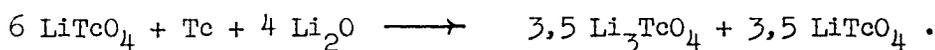
Aus den Röntgenuntersuchungen (Abbildung 13) konnte festgestellt werden, daß die entsprechenden Reaktionsprodukte eine Mischung aus  $\text{LiTcO}_4$  und von der später erhaltenen und untersuchten Verbindung  $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  mit fünfwertigem Technetium darstellten.

Das  $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  ist gegen Wasser in Abwesenheit von Oxydationsmitteln stabil, daher war es möglich, dieses von  $\text{LiTcO}_4$  zu trennen.

Eine Menge von 14,30 mg " $\text{Li}_2\text{TcO}_4$ " wurde 20 Minuten mit Wasser unter Stickstoffatmosphäre geschüttelt. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und nach 24-stündigem Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  gewogen. Seine Menge betrug 7,1 mg (berechnet 7,43 mg). Farbe, chemische Analyse und Röntgenaufnahme wiesen darauf hin, daß reines  $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  vorlag.

Im Filtrat wurde das als siebenwertigevorliegende Technetium bestimmt. Seine Gesamtmenge betrug 4,10 mg (berechnet 4,02 mg). Daraus ergab sich das Verhältnis  $\text{Tc(VII)} : \text{Tc(V)} = 1 : 0,92$  (theoretisch 1:1) .

Die Reaktion zur Darstellung von " $\text{Li}_2\text{TcO}_4$ " verläuft also nach folgender Gleichung :



Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß sich  $\text{Li}_2\text{TcO}_4$  durch Symproportionierung nicht darstellen läßt. In diesem Falle verhielt sich das Technetium analog dem Rhenium.

Es kann jedoch nicht festgestellt werden, ob eine intermediäre Bildung von  $\text{Li}_2\text{TcO}_4$  erfolgt, welches dann sofort disproportioniert.

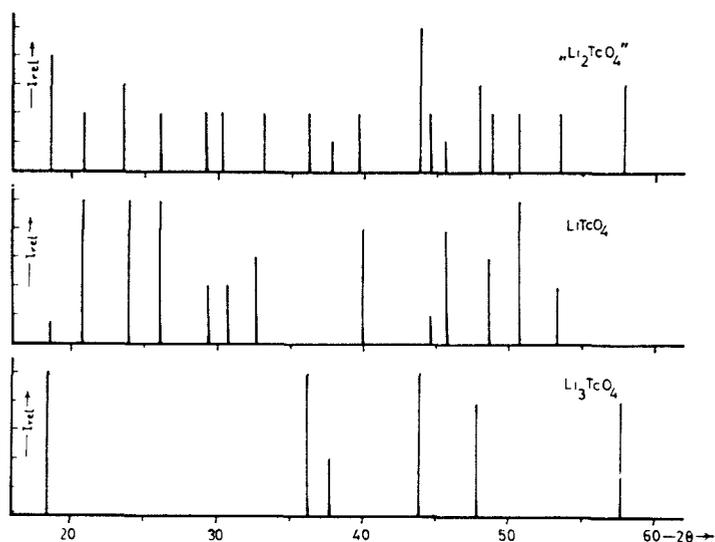
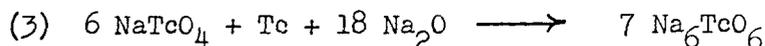
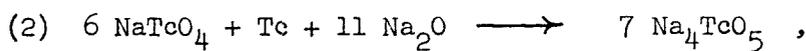
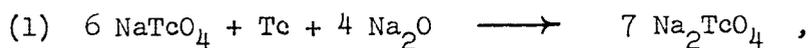


Abbildung 13 Strichdiagramm von "Li<sub>2</sub>TcO<sub>4</sub>" neben Li<sub>3</sub>TcO<sub>4</sub> und LiTcO<sub>4</sub>

### 3.2.2. Das System TcO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O

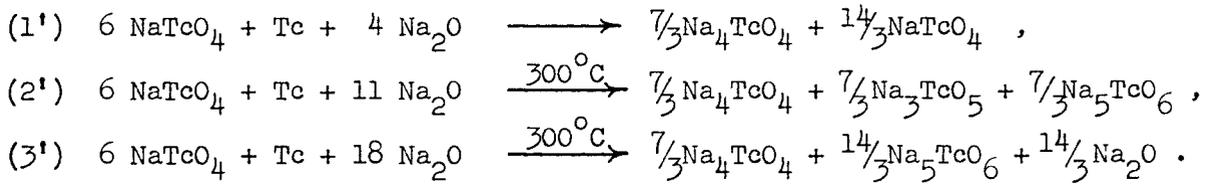
Alle Versuche zur Darstellung von Na-Verbindungen des sechswertigen Technetiums schlugen fehl.

Gemäß den Ansätzen



wurden fein gepulverte Mischungen in evakuierten Ampullen auf 290 bzw. 450°C erhitzt. Dabei entstanden stets homogene, dunkelbraune bis braungrüne Substanzen, die stark hygroskopisch waren. In Wasser waren sie partiell löslich mit einer schwach grünen Farbe, die sich nach kurzer Zeit nach grau änderte. Aus den Röntgenuntersuchungen ergab sich, daß sämtliche Reaktionsprodukte aus Mischungen von Na<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub> und Natriumoxotechnetaten(VII) (NaTcO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>TcO<sub>5</sub> bzw. Na<sub>5</sub>TcO<sub>6</sub>) bestanden. Unterhalb 300°C bildete sich NaTcO<sub>4</sub>, oberhalb 300°C dagegen Na<sub>3</sub>TcO<sub>5</sub> bzw. Na<sub>5</sub>TcO<sub>6</sub>.

Nach den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen liefen die zuvor genannten Reaktionen wie folgend :



Ob es sich dabei um eine augenblickliche Disproportionierung von intermediär gebildeten Natriumoxotechnetaten(VI) handelt, oder ob tatsächlich keine Na-Tc(VI) - Verbindungen existieren, läßt sich durch diese Versuche nicht feststellen.

3.3. Ternäre Oxide des fünfwertigen Technetiums

3.3.1. Das System  $Tc_2O_5$ - $Li_2O$

3.3.1.1. Versuche zur Darstellung von  $LiTcO_3$

Alle Versuche zur Darstellung von  $LiTcO_3$  durch Symproportionierung gemäß der Gleichung



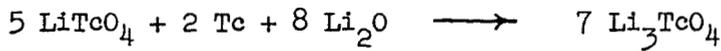
schlugen fehl. In einem Temperaturbereich zwischen  $300^\circ$  und  $800^\circ C$  wurden homogene, dunkle Reaktionsprodukte erhalten. Aus den Röntgenuntersuchungen konnte festgestellt werden, daß diese eine Mischung aus  $Li_3TcO_4$  und  $TcO_2$  waren. Oberhalb  $800^\circ C$  lag nur  $TcO_2$  vor, das oberhalb  $900^\circ C$  sublimierte und sich an den kälteren Stellen der Ampulle niederschlug.

Ein quantitativer Reaktionsverlauf kann aus diesen Beobachtungen nicht abgeleitet werden, es scheint aber als sehr wahrscheinlich, daß die Reaktion unter Sauerstoffverlust verläuft.

3.3.1.2.  $Li_3TcO_4$

3.3.1.2.1. Darstellung und analytische Untersuchungen

Nach der Gleichung



wurde ein fein pulverisiertes Gemisch der Ausgangssubstanzen 40 Stunden bei  $380^\circ C$  erhitzt. Die Röntgenaufnahme lieferte ein Diagramm, das noch die stärksten  $LiTcO_4$ -Linien enthielt. Die schwarze Substanz wurde erneut pulverisiert und weitere 30 Stunden auf  $540^\circ C$  erhitzt. Die Substanz blieb dabei pulverförmig und behielt ihre Farbe.

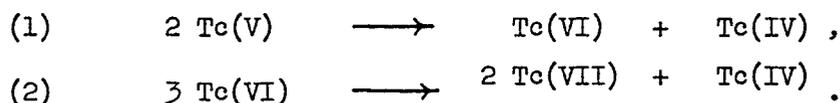
Die Analyse ergab :

	gefunden	berechnet für $Li_3TcO_4$
% Tc	53,8	53,85
Tc(VII) : $O_v$	1 : 1,01	1 : 1,00

### 3.3.1.2.2. Eigenschaften

Behandelt man das erhaltene Reaktionsprodukt mit Wasser so tritt keine schnelle Hydrolyse ein.  $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  läßt sich in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ca. 1/2 Stunde schütteln, ohne daß  $\beta$ -Aktivität im Wasser nachgewiesen werden kann.

Nach längerer Zeit ist jedoch eine Hydrolysenreaktion zu bemerken. Dabei fällt  $\text{TcO}_2$  aus und die überstehende Lösung wird rosa gefärbt ( $\text{Tc(VI)}$ ). Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  löst sich  $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  glatt auf. Beim Liegen an der Luft zersetzt es sich langsam auch unter Disproportionierung :



Oberhalb  $950^\circ\text{C}$  wandelt sich  $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  in eine zweite Modifikation um.  $\text{Li}_3\text{ReO}_4$  existiert in zwei Modifikationen. Scholder und Pfeiffer (24) konnten die  $\alpha$ -Modifikation des  $\text{Li}_3\text{ReO}_4$  (NaCl-Typ) bei  $1000^\circ\text{C}$  erhalten, nachdem sie die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Umwandlung untersucht hatten. Es wurde daher versucht, auch von  $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  die  $\alpha$ -Modifikation zu erhalten. Bei einer Reaktionszeit von 10 Minuten blieb das  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  bis  $900^\circ\text{C}$  unverändert. Zwischen  $950$  und  $980^\circ\text{C}$  konnten die entsprechenden Linien der  $\alpha$ -Modifikation beobachtet werden. Eine reine Substanz konnte jedoch nicht erhalten werden.

### 3.3.1.2.3. Röntgenografische Untersuchungen

$\beta$ - $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  ergab ein charakteristisches Röntgendiagramm (Abbildung 14), das eine Isotypie mit  $\text{Li}_4\text{TcO}_5$  und  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{ReO}_4$  (24) zeigt . Das Diagramm läßt sich nach Lang (42) orthorhombisch indizieren. Seine Gitterkonstanten besitzen folgende Werte :

(zum Vergleich sind auch die Gitterkonstanten des  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{ReO}_4$  angegeben)

<u><math>\beta</math>-<math>\text{Li}_3\text{TcO}_4</math></u>	<u><math>\beta</math>-<math>\text{Li}_3\text{ReO}_4</math></u> (24)
$a_{\text{rh}} = 5,038 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$a_{\text{rh}} = 5,013 \pm 0,002 \text{ \AA}$
$b_{\text{rh}} = 8,726 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$b_{\text{rh}} = 8,673 \pm 0,002 \text{ \AA}$
$c_{\text{rh}} = 29,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$c_{\text{rh}} = 29,22 \pm 0,01 \text{ \AA}$
$c_{\text{mon}} = 9,817 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$c_{\text{mon}} = 9,88 \pm 0,01 \text{ \AA}$
$\beta = 99,8^\circ$	$\beta = 96,4^\circ$
$\rho_{\text{rönt}} = 4,31 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{rönt}} = 6,37 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

$\beta$ - $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  kann, der Indizierung nach, wie folgt formuliert werden :



Aus der Auswertung des Röntgendiagramms der  $\alpha$ -Modifikation ergab sich für die Elementarzelle :

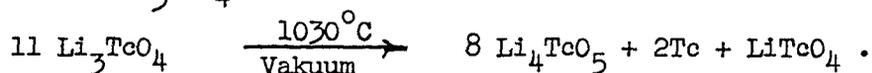
$$a = 4,17 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad ( a_{\text{Re}} = 4,138 \text{ \AA} )$$

Die exakte Schreibweise für  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  lautet daher



mit statistischer Verteilung von Li und Tc auf die Gitterplätze des Na im NaCl-Gitter.

Erhitzt man  $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  längere Zeit auf  $1030$ - $1050^\circ\text{C}$ , so erhält man laut Ausweis der röntgenografischen Untersuchung  $\alpha$ - $\text{Li}_4\text{TcO}_5$ , wobei auch die stärksten Linien vom metallischen Technetium erkennbar sind. An den kälteren Stellen der Ampulle setzt sich ein weißgrauer Niederschlag ab, der aus  $\text{LiTcO}_4$  besteht. Nach diesen qualitativen Beobachtungen verläuft die Disproportionierung von  $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  wie folgt :



In diesem Falle verhält sich das Technetium analog dem Rhenium.

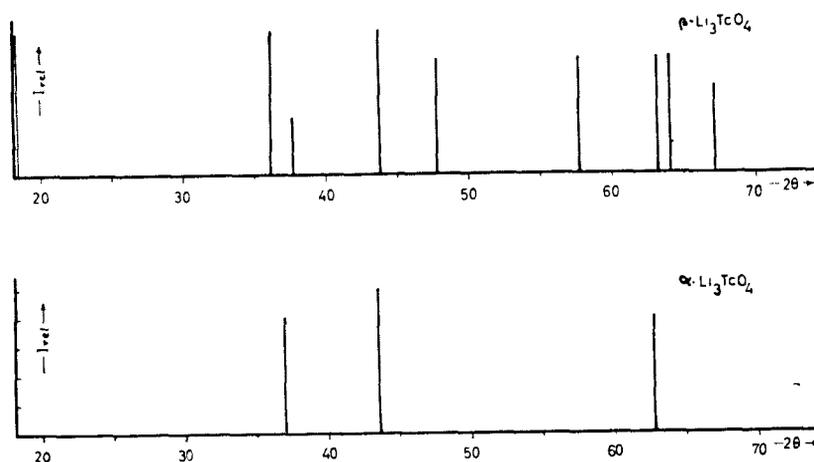
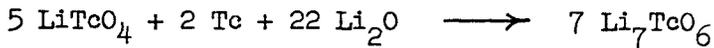


Abbildung 14

Strichdiagramme von  $\beta$ - und  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{TcO}_4$

3.3.1.3. Versuche zur Darstellung von  $\text{Li}_5\text{TcO}_5$  und  $\text{Li}_7\text{TcO}_6$

Nach der Reaktionsgleichung



wurde versucht,  $\text{Li}_7\text{TcO}_6$  durch Symproportionierung zu erhalten.

Das fein gepulverte Ausgangsgemisch wurde je 48 Stunden auf 350, 480, 600 und 700°C erhitzt. Die dabei erhaltenen homogenen blauschwarzen Substanzen lösen sich in verdünnter Essigsäure unter Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  glatt auf.

Aus den Röntgenaufnahmen der Reaktionsprodukte konnte festgestellt werden, daß die Produkte Mischungen von  $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  waren (Tabelle 21).

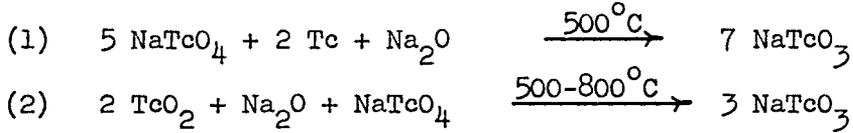
Tabelle 21  $\theta$ -Werte von " $\text{Li}_7\text{TcO}_6$ " neben  $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{O}$

" $\text{Li}_7\text{TcO}_6$ "		$\text{Li}_3\text{TcO}_4$		$\text{Li}_2\text{O}$	
$\theta$	$I_{\text{rel.}}$	$\theta$	$I_{\text{rel.}}$	$\theta$	$I_{\text{rel.}}$
9,28	5	9,18	5		
16,84	4			16,78	5
18,03	4	18,09	5		
18,84	3	18,87	2		
19,69	1	19,71	1		
21,88	5	21,89	5		
23,92	3	23,91	4		
28,22	4			28,14	5
28,90	3	28,83	4		
31,80	5	31,61	4		
33,40	2	33,58	3	33,54	4
33,70	1				
37,69	1	37,84	3		
38,20	2	38,25	2		
40,25	3	40,34	1		

3.3.2. Das System  $Tc_2O_5-Na_2O$

3.3.2.1.  $NaTcO_3$

Nach den Reaktionsgleichungen



wurde die Darstellung von  $NaTcO_3$  versucht. Bis zu einer Reaktionstemperatur von  $450^\circ C$  wurden Röntgendiagramme erhalten, die stets die Reflexe des  $NaTcO_4$  enthielten. Oberhalb  $500^\circ C$  wurde eine schwarze Substanz erhalten, deren Diagramm von den Diagrammen aller bekannten Na-Tc-O Verbindungen verschieden war. Bei der Reaktion (2) wurde ein Diagramm erhalten, das mit dem Diagramm der Reaktion gemäß Gleichung (1) identisch ist.

Die Substanz war schwarz gefärbt. Im Wasser war sie unlöslich, ging jedoch nach Zugabe von  $H_2O_2$  in Lösung. Obwohl der Gesamt-Technetiumgehalt mit dem berechneten Wert gut übereinstimmte, konnte keine genaue  $O_v$ -Wertbestimmung durchgeführt werden, da sich die Substanz in Ce(IV)-Lösung selbst beim Kochen nicht vollständig löste. Die erhaltenen  $O_v$ -Werte betragen  $Tc(VII) : O_v = 1 : 0,80$  bis  $1 : 0,91$  (theoretisch  $1 : 1,00$ ).

Die Substanz zeigte keine Änderung der Reflexe bis zu einer Temperatur von  $800^\circ C$ . Eine Vergleichsmöglichkeit für  $NaTcO_3$  gibt es nicht, da keine isotypen Verbindungen erhalten werden konnten.

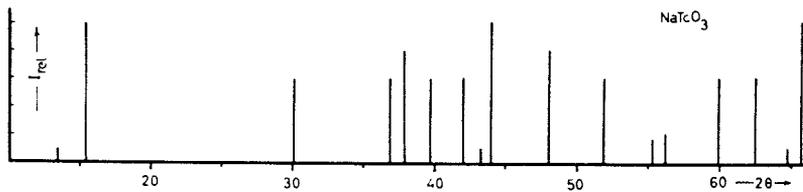
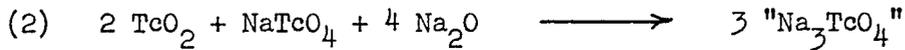
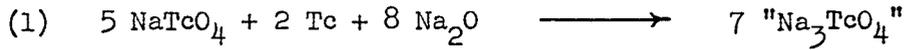


Abbildung 15

Strichdiagramm von  $NaTcO_3$

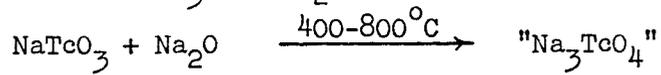
3.3.2.2. Versuche zur Darstellung von  $Na_3TcO_4$

Diese Versuche waren ohne Ergebnis. Erhitzt man eine Mischung gemäß den Gleichungen



in evakuierten Ampullen 10 bis 40 Stunden im Temperaturbereich von 300°C-550°C, so erhält man stets eine Mischung aus Na<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub> und NaTcO<sub>4</sub>.

Eine Umsetzung von NaTcO<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>O nach



führte ebenfalls zu Na<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub> und NaTcO<sub>4</sub>.

Es ergibt sich hieraus, daß Na<sub>3</sub>TcO<sub>4</sub> sowohl durch Symproportionierung als auch durch "Basen"-Aufbau nicht zu erhalten ist.

### 3.4. Ternäre Oxide des vierwertigen Technetiums

#### 3.4.1. Die Darstellung von $TcO_2$

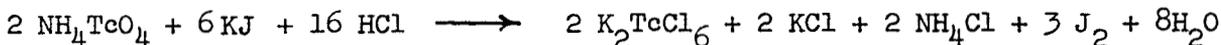
In der Literatur sind mehrere  $TcO_2$ -Darstellungsmöglichkeiten angegeben. So kann z.B.  $TcO_2 \cdot 2 H_2O$  durch Reduktion von Pertechnetat in Salzsäure durch metallisches Zink (43) oder durch Elektrolyse von neutralen bzw. alkalischen Pertechnetatlösungen zwischen Platinelektroden (44, 45) erhalten werden.

Durch Hydrolyse von  $K_2TcO_6$  im neutralen Medium (erhalten durch Reduktion von  $NH_4TcO_4$  mit KJ oder von  $KTcO_4$  mit Hypophosphorsäure in konz. HCl) (43) wird ein reines  $TcO_2$  erhalten.

Weiterhin kann man wasserfreies  $TcO_2$  durch thermische Zersetzung von  $NH_4TcO_4$  im Vakuum erhalten (46).

Das in dieser Arbeit verwendete  $TcO_2$  wurde unter Verwendung der beiden zuletzt genannten Methoden hergestellt.

#### 3.4.1.1. Darstellung von $TcO_2$ durch Hydrolyse von $K_2TcCl_6$



365 mg  $NH_4TcO_4$  wurden mit 25 ml konz. HCl und 1,15 g KJ 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das freie Jod wurde mit Thiosulfat zersetzt und die Lösung nach Verdünnung mit KOH neutralisiert. Dabei fiel schwarzes  $TcO_2 \cdot xH_2O$  aus, das abfiltriert und chlorfrei gewaschen wurde.

Nach 10-stündigem Erhitzen im Vakuum ( $4 \times 10^{-5}$  Torr) auf  $250^\circ C$  lag ein reines  $TcO_2$  vor, wie aus der Analyse zu ersehen ist :

	gefunden	berechnet für $TcO_2$
% Tc	75,45-75,53	75,57
Tc(VII): $O_v$	1 : 1,51	1 : 1,50

#### 3.4.1.2. Darstellung von $TcO_2$ durch thermische Zersetzung von $NH_4TcO_4$

Erhitzt man  $NH_4TcO_4$  im Vakuum oder Argonstrom, so beginnt die Zersetzung bei  $160 \pm 5^\circ C$ . Nach 3-4 Stunden Reaktionsdauer ist die Reaktion beendet:

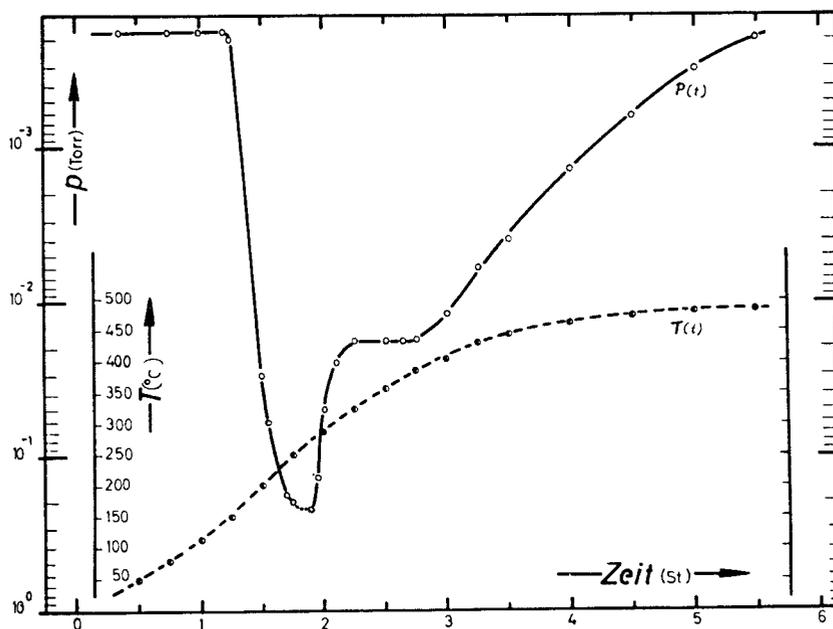
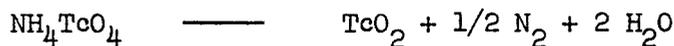


Abbildung 16

Thermische Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  im Vakuum

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß der zeitlichen Temperaturänderung untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß diese nur einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Der Druck im horizontalen Bereich der Kurve ( $P(t)$  in Abbildung 16) blieb immer derselbe.

Läßt man  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  isotherm bei  $400^\circ\text{C}$  zersetzen, so bildet sich zu Beginn der Zersetzung eine größere Menge  $\text{Tc}_2\text{O}_7$ , wahrscheinlich durch die schnelle Zersetzung, was mit den Ergebnissen von A. Deschanvres (47) für  $\text{ReO}_2$  übereinstimmt.

Die Analyse ergab :

	gefunden	berechnet für $\text{TcO}_2$
% Tc	75,5	75,57
$\text{Tc(VII)}:\text{O}_v$	1 : 1,50	1 : 1,50

### 3.4.1.3. Eigenschaften und röntgenografische Untersuchungen

TcO<sub>2</sub> ist eine schwarze Substanz. In Wasser ist sie unlöslich. TcO<sub>2</sub> löst sich unter Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Ce(IV)-Lösung. Im Vakuum sublimiert es bei 850-900°C ohne Zersetzung.

Die Röntgenuntersuchungen lieferten ein Diagramm, welches eine Verwandtschaft mit der monoklinen Struktur von ReO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> usw. (48) zeigt.

### 3.4.2. Das System TcO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O

#### 3.4.2.1. Li<sub>2</sub>TcO<sub>3</sub>

##### 3.4.2.1.1. Darstellung und analytische Untersuchungen

Li<sub>2</sub>TcO<sub>3</sub> konnte sowohl durch Reaktion von TcO<sub>2</sub> mit Li<sub>2</sub>O gemäß



als auch durch Symproportionierung gemäß



erhalten werden.

Während die Reaktion (1) schnell und bei relativ niedrigen Temperaturen verläuft (400-500°C), benötigt die Symproportionierungsreaktion höhere Temperaturen (450-650°C) und längere Reaktionszeiten (30-70 h), um ein reines Präparat zu erhalten.

Die Analyse des schwarzen Li<sub>2</sub>TcO<sub>3</sub> ergab :

	gefunden		berechnet für Li <sub>2</sub> TcO <sub>3</sub>
	Reakt. 1	Reakt. 2	
% Tc	61,5	61,4	61,53
Tc(VII) : O <sub>v</sub>	1 : 1,49	1 : 1,48	1 : 1,50

##### 3.4.2.1.2. Eigenschaften

Li<sub>2</sub>TcO<sub>3</sub> ist eine schwarze Substanz, die gegenüber Wasser stabil ist, wie folgender Versuch zeigt :

6,83 mg der Substanz wurden mit  $H_2O$  1 h unter  $N_2$ -Atmosphäre erhitzt, abzentrifugiert und in der überstehenden Lösung das Tc bestimmt.

Dabei ergab sich folgender Wert :

$$\frac{\text{Tc (im Niederschlag)}}{\text{Tc (im Dekantat)}} = \frac{1}{\langle 10^{-3} \rangle} .$$

Analyse und Röntgenuntersuchung des Niederschlages zeigten, daß reines  $Li_2TcO_3$  vorlag.

Fügt man zu der Aufschlemmung des  $Li_2TcO_3$  im Wasser  $H_2O$  hinzu, so löst sich  $Li_2TcO_3$  vollständig auf.

$Li_2TcO_3$  ist thermisch bis mindestens  $900^\circ C$  stabil.

### 3.4.2.1.3. Röntgenografische Untersuchungen

$Li_2TcO_3$  konnte nach Lang (42) analog  $Li_4TcO_5$  und  $Li_3TcO_4$  indiziert werden. Seine Gitterkonstanten betragen :

$$a_{rh} = 4,988 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$b_{rh} = 8,639 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c_{rh} = 29,63 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c_{mon} = 10,01 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\beta = 99,4^\circ$$

$$\rho_{rönt} = 5,02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} .$$

Versuche zur Darstellung einer  $Li_2TcO_3$ -Modifikation mit NaCl-Struktur schlugen fehl. Bis  $900^\circ C$  blieb die monokline Struktur unverändert (Erhitzdauer 10 min bis 24 h). Nur die Rückstreureflexe wurden aufgespalten.

Oberhalb  $1000^\circ C$  erleidet  $Li_2TcO_3$  thermische Zersetzung unter Bildung von metallischem Technetium.

Es sei hier bemerkt, daß die Darstellung eines ternären Oxids im System  $Li_2O-ReO_2$  nicht gelungen ist.

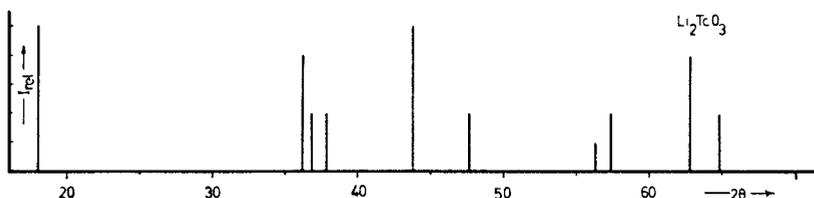
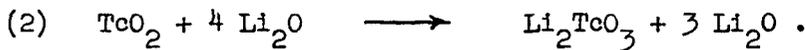


Abbildung 17

Strichdiagramm von  $Li_2TcO_3$

3.4.2.2. Versuche zur Darstellung von  $\text{Li}_4\text{TcO}_4$  und  $\text{Li}_8\text{TcO}_6$

Erhitzt man Gemische von  $\text{TcO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$  im Verhältnis 1:2 bzw. 1:4 in evakuierten Ampullen in einem Temperaturbereich von 400-600°C (je 10-24 h), so erhält man immer homogene schwarze Produkte, die eine Mischung von  $\text{Li}_2\text{TcO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  darstellen. Die Reaktionen verlaufen also :



Zum selben Ergebnis führt auch die Symproportionierungsreaktion aus  $\text{LiTcO}_4$ , Tc und  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Nach der Extraktion des  $\text{Li}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bleibt reines  $\text{Li}_2\text{TcO}_3$  zurück, was aus der Röntgenuntersuchung und chemischen Analyse bestätigt werden konnte.

Die Nichtexistenz von  $\text{Li}_8\text{TcO}_6$  schließt unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls die Existenz des  $\text{Li}_6\text{TcO}_5$  aus.

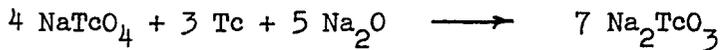
3.4.3. Das System  $\text{TcO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$

3.4.3.1.  $\text{Na}_2\text{TcO}_3$

3.4.3.1.1. Darstellung und analytische Untersuchungen

3.4.3.1.1.1. Symproportionierung von Tc(VII) und Tc(0)

Gemäß der Reaktion



wurde das fein gepulverte Ausgangsgemisch in evakuierter Ampulle 2 x 20 Stunden auf 320 bzw. 360°C erhitzt. Dabei entstand eine olivgrüne Substanz, die stark gesintert war.

Die Analyse ergab :

	gefunden	berechnet für $\text{Na}_2\text{TcO}_3$
% Tc	51,2	51,30
Tc(VII) : $\text{O}_v$	1 : 1,49	1 : 1,50

### 3.4.3.1.1.2. Die Reaktion $TcO_2 + Na_2O$

Erhitzt man ein Gemisch  $Na_2O + TcO_2 = 1:1$  in evakuierter Ampulle, so ändert sich die Farbe des Ausgangsgemisches schon bei  $220^\circ C$ . Bei einer Reaktionsdauer von 20 bis 40 Stunden bei  $300-450^\circ C$  erhält man ein olivgrüne Substanz, deren Röntgendiagramm dem von  $Na_2ReO_3$  gleicht.

Die Analyse ergab :

	gefunden	berechnet für $Na_2TcO_3$
% Tc	51,3	51,30
Tc(VII) : $O_v$	1 : 1,50	1 : 1,50

### 3.4.3.1.2. Eigenschaften

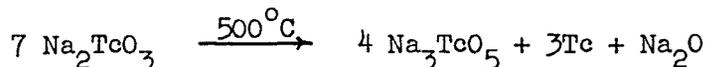
$Na_2TcO_3$  ist in Wasser praktisch unlöslich, wie folgender Versuch zeigt :

Eine eingewogene Menge von  $Na_2TcO_3$  wurde 1/2 Stunde mit Wasser in  $N_2$ -Atmosphäre geschüttelt, abzentrifugiert und abdekantiert. Nach gutem Abspülen des Niederschlages wurde das Technetium in Lösung und im Niederschlag bestimmt.

Dabei ergab sich ein Wert von  $\frac{Tc \text{ (Niederschlag)}}{Tc \text{ (Lösung)}} = \frac{1}{\langle 0,02 \rangle}$ .

Die überstehende Lösung ist schwach grün gefärbt. Sie entfärbt sich jedoch rasch unter Niederschlagsbildung. Eine spektrophotometrische Untersuchung der schwach-grünen Lösung lieferte ein Absorptionsspektrum ohne diskreten Absorptionsbanden.

$Na_2TcO_3$  ist bis etwa  $500^\circ C$  thermisch stabil. Oberhalb  $550^\circ C$  tritt Zersetzung ein. Wie aus dem Röntgendiagramm festgestellt werden konnte, disproportioniert hierbei  $Na_2TcO_3$  zu metallischem Technetium und  $Na_3TcO_5$ . Die in Frage kommende Disproportionierungsreaktion verläuft nach



### 3.4.3.1.3. Röntgenografische Untersuchung

$Na_2TcO_3$  lieferte ein Röntgendiagramm (Abbildung 18), das mit dem Diagramm von  $Na_2ReO_3$  nahezu identisch ist. Das Diagramm ist nicht hochsymmetrisch indizierbar.

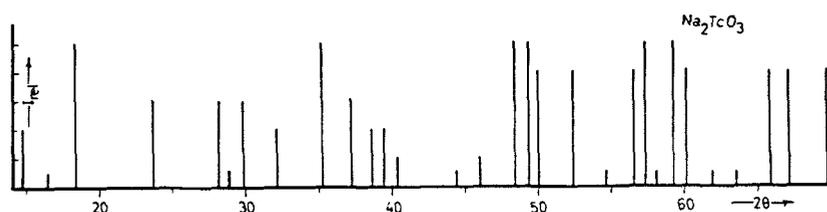


Abbildung 18

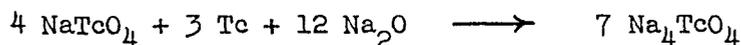
Strichdiagramm von  $\text{Na}_2\text{TcO}_3$

3.4.3.2.  $\text{Na}_4\text{TcO}_4$

3.4.3.2.1. Darstellung und analytische Untersuchungen

3.4.3.2.1.1. Symproportionierung von Tc(VII) und Tc(0)

Gemäß der Gleichung



wurde  $\text{Na}_4\text{TcO}_4$  bei einer Temperatur von  $350^\circ\text{C}$  erhalten. Es genügte eine Reaktionszeit von  $2 \times 8 \text{ h}$ , um ein reines Präparat zu erhalten.

Die Analyse der auf diese Weise erhaltenen rostbraunen Substanz ergab :

	gefunden	berechnet für $\text{Na}_4\text{TcO}_4$
% Tc	38,8	38,83
Tc(VII) : $\text{O}_v$	1 : 1,50	1 : 1,50

3.4.3.2.1.2. Die Reaktion  $\text{TcO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$

Erhöht man bei der Festkörperreaktion von  $\text{TcO}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{O}$  das Verhältnis  $\text{TcO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  auf 1:2, so bekommt man bei  $430-460^\circ\text{C}$  eine rostbraune Substanz, deren Röntgendiagramm vom Diagramm des  $\text{Na}_2\text{TcO}_3$  verschieden ist. Unterhalb  $400^\circ\text{C}$  bildet sich nur  $\text{Na}_2\text{TcO}_3$ .

Die Analyse ergab folgende Werte :

	gefunden	berechnet für $\text{Na}_4\text{TcO}_4$
% Tc	38,8	38,83
Tc(VII) : $\text{O}_v$	1 : 1,51	1 : 1,50

### 3.4.3.2.2. Eigenschaften

$\text{Na}_4\text{TcO}_4$  ist eine rostbraune Substanz, die gegen Luft und Wasser instabil ist. Selbst in der Trockenbox tritt rasche Zersetzung ein, wobei die Substanz eine dunkelgrüne Farbe bekommt ( $\text{Na}_2\text{TcO}_3$ ). Auch mit Wasser tritt Hydrolyse zu  $\text{TcO}_2$  ein. Die überstehende Lösung ist schwach grün gefärbt (s.  $\text{Na}_2\text{TcO}_3$ ). Nach kurzer Zeit fällt  $\text{TcO}_2$  aus.

Erstaunlicherweise zeigt  $\text{Na}_4\text{TcO}_4$  eine große thermische Stabilität (bis  $800^\circ\text{C}$ ). Bei höheren Temperaturen disproportioniert  $\text{Na}_4\text{TcO}_4$  zu  $\text{Na}_3\text{TcO}_5$  bzw.  $\text{Na}_5\text{TcO}_6$  und metallischem Technetium.

### 3.4.3.2.3. Röntgenografische Untersuchungen

$\text{Na}_4\text{TcO}_4$  lieferte ein charakteristisches Diagramm, das sich vom Diagramm des  $\text{Na}_2\text{TcO}_3$  unterscheidet. Als Vergleichssubstanz konnte keine Re-Verbindung verwendet werden, da kein  $\text{Na}_4\text{ReO}_4$  existiert.

$\text{Na}_4\text{TcO}_4$  zeigte dagegen Isotypie mit  $\text{Na}_4\text{SnO}_4$  (Abbildung 19) (dargestellt aus  $\text{SnO}_2 + 2 \text{Na}_2\text{O}$  im Vakuum bei  $550^\circ\text{C}$ ). Die beiden Diagramme sind nicht hochsymmetrisch indizierbar. ( $\text{Na}_4\text{SnO}_4$  wurde erstmals von Zintl und Morawietz (61) erhalten.

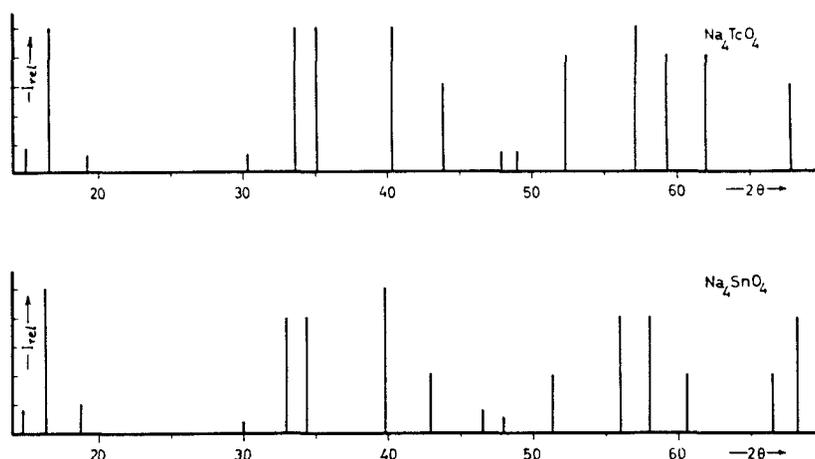
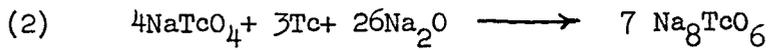


Abbildung 19

Strichdiagramme von  $\text{Na}_4\text{TcO}_4$  und  $\text{Na}_4\text{SnO}_4$

3.4.3.3. Versuche zur Darstellung von  $\text{Na}_8\text{TcO}_6$

Entsprechend den Reaktionen



wurde es versucht,  $\text{Na}_8\text{TcO}_6$  zu erhalten. In einem Temperaturbereich von 300-500°C wurden stets  $\text{Na}_2\text{TcO}_3$  bzw.  $\text{Na}_4\text{TcO}_4$  erhalten.

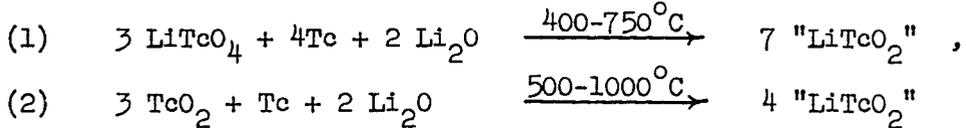
Die Nichtexistenz von  $\text{Na}_8\text{TcO}_6$  schließt auch die Existenz von  $\text{Na}_6\text{TcO}_5$  aus.

3.5. Ternäre Oxide des dreiwertigen Technetiums

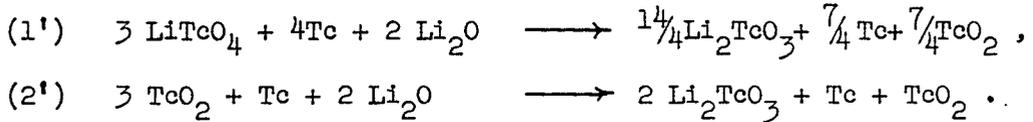
3.5.1. Das System  $Tc_2O_3-Li_2O$

3.5.1.1. Versuche zur Darstellung von  $LiTcO_2$

Gemäß den Gleichungen



wurden fein gepulverte Ausgangsgemische 10 bis 150 Stunden auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Dabei wurde stets eine Mischung aus  $Li_2TcO_3$ , metallischem Technetium und  $TcO_2$  erhalten. Die Reaktion verläuft also gemäß :



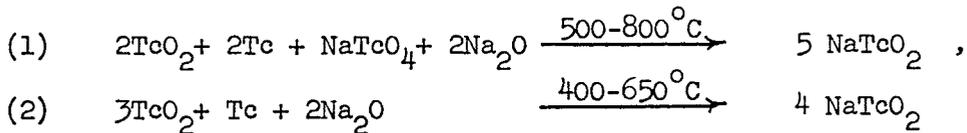
Eine Bildung von  $LiTcO_2$  wurde dabei nicht beobachtet.

Es sei hier jedoch bemerkt, daß im System  $Re_2O_3-Li_2O$   $LiReO_2$  dargestellt wurde (24). Es besitzt NaCl-Struktur mit  $a = 4,095 \text{ \AA}$  .

3.5.2. Das System  $Tc_2O_3-Na_2O$

3.5.2.1.  $NaTcO_2$

Nach den Gleichungen



wurden Gemische der Ausgangssubstanzen in evakuierten Ampullen 10 bis 50 Stunden auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Die Röntgenuntersuchungen zeigten, daß ab  $600^\circ C$  eine Substanz vorlag, deren Diagramm von allen ternären Oxiden im System Tc-Na verschieden war. Die Substanz war tief-violett gefärbt. In Wasser war sie unlöslich. Nach Zugabe von  $H_2O_2$  ging sie langsam in Lösung. Wie im Falle von  $NaTcO_3$  konnte auch hier kein definierter  $O_v$ -Wert erhalten werden, da die Substanz mit Ce(IV)-Lösung nicht vollständig in Lösung gebracht werden konnte. Die erhaltenen  $O_v$ -Werte lagen zwischen 1,75 und 1,80 (theoretisch 2,00) .

Bis  $850^{\circ}\text{C}$  zeigte die Substanz auf dem Diagramm keine Änderung der Reflexe. Versuche zur Darstellung isotyper Verbindungen und anderer Elemente brachten nicht das gewünschte Ergebnis.

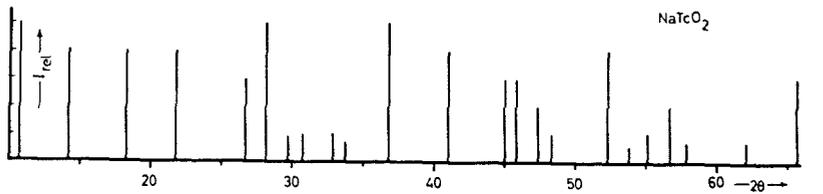


Abbildung 20

Strichdiagramm von  $\text{NaTcO}_2$

4. VERGLEICHE ZWISCHEN DEN TERNÄREN OXIDEN DER ELEMENTE DER 7. NEBENGRUPPE  
DES PERIODENSYSTEMS

Nach Magnus (49) und Hartmann (50) ist eine Berechnung der Bindungsenergie von Sauerstoffkomplexen bei Kenntnis der Ionenradien und der elektrostatischen Kräfte möglich, d.h. kann man genaue Angaben über die zu erwartende Kristallstruktur in einem System Metall-Sauerstoff machen, so gelingt eine Berechnung der Gitterenergie der zu erwartenden Verbindung. Man erhält nach dieser Methode die Gittermaximalenergie.

Experiment und Rechnung weisen jedoch noch größere Diskrepanzen auf. Manche Verbindungen, die nach der Rechnung sehr instabil sein sollten, zeigen sich im Experiment als sehr stabil. Dies ist zum großen Teil daraus herzuleiten, daß von den meisten ternären Oxiden die Kristallstrukturen nicht bekannt sind und man deshalb nur angenäherte Werte in die Rechnung einsetzen kann. Berechnet man nach Magnus die Stabilität der Metall-Sauerstoffanordnung verschiedener Wertigkeitsstufen des Technetiums, so erhält man die in Tabelle 22 angegebenen Daten.

Tabelle 22 Zur Stabilität verschiedener Metallsauerstoffanordnungen in ternären Oxiden des Tc nach Magnus (49) (willkürl. Einheiten)

Anordnung	einander gegenüber	gleichseit. Dreieck	Tetraeder	gleichseit. Fünfeck	Oktaeder	gleichseit. Siebeneck	Würfel
KZ Wertigkeit	2	3	4	5	6	7	8
VII			$[\text{TcO}_4]^-$ 41,30	$[\text{TcO}_5]^{3-}$ 42,40	$[\text{TcO}_6]^{5-}$ 44,16	$[\text{TcO}_7]^{7-}$ 33,60	$[\text{TcO}_8]^{9-}$ 32,96
VI		$[\text{TcO}_3]^0$ 29,04	$[\text{TcO}_4]^{2-}$ 33,28	$[\text{TcO}_5]^{4-}$ 22,40	$[\text{TcO}_6]^{6-}$ 32,16	$[\text{TcO}_7]^{8-}$ 14,84	$[\text{TcO}_8]^{10-}$ 6,4
V		$[\text{TcO}_3]^-$ 23,04	$[\text{TcO}_4]^{3-}$ 24,80	$[\text{TcO}_5]^{5-}$ 22,40	$[\text{TcO}_6]^{7-}$ 20,16	$[\text{TcO}_7]^{9-}$ 5,6	
IV	$[\text{TcO}_2]^0$ 14,00	$[\text{TcO}_3]^{2-}$ 12,96	$[\text{TcO}_4]^{4-}$ 17,28	$[\text{TcO}_5]^{6-}$ 2,40	$[\text{TcO}_6]^{8-}$ 8,16		
III	$[\text{TcO}_2]^-$ 10,00	$[\text{TcO}_3]^{3-}$ 4,54	$[\text{TcO}_4]^{5-}$ 9,28	$[\text{TcO}_5]^{7-}$ 2,4			

Aus dieser Tabelle ist die bevorzugte Existenz der Ionen  $(X^{VII}O_6)^{5-}$ ,  $(X^{VI}O_6)^{6-}$ ,  $(X^VO_4)^{3-}$ ,  $(X^{IV}O_4)^{4-}$  und  $(X^{III}O_2)^-$  zu ersehen, was im Prinzip mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt, obwohl zahlreiche weitere ternäre Oxide, die laut dieser Berechnungen existent sein sollen, nicht erhalten wurden. Daher ist das Experiment noch immer das wichtigste Hilfsmittel zur Klärung der chemischen Verhältnisse in Metall-Sauerstoff - Verbindungen.

Vergleicht man die Typen der im System  $Me^I-Tc-O$  ( $Me^I = Li, Na$ ) gebildeten ternären Oxide sowie deren Eigenschaften mit analogen Verbindungen der Elemente der 7. Nebengruppe des Periodensystems, so findet man die zu erwartende starke Verwandtschaft des Technetiums mit Rhenium. Falls Unterschiede zu bemerken sind, so sind diese mehr von graduellem als von prinzipiellem Charakter.

So ist z.B. die thermische Stabilität von ternären Oxiden des Tc(VII) geringer als die von entsprechenden Verbindungen des Re(VII). In noch viel stärkerem Maße ist die Abnahme der thermischen Stabilität bei den Erdalkaliverbindungen zu beobachten.

$Ba(ReO_4)_2$  z.B. schmilzt unzersetzt bei  $799^\circ C$  (51), während bei  $Ba(TcO_4)_2$  schon ab  $200^\circ C$  Sauerstoffabgabe zu beobachten ist (52). In dem Maße, wie die thermische Stabilität der höherwertigen Technetiumverbindungen abnimmt, nimmt die Stabilität der niederen Wertigkeitsstufen zu.

Während die Darstellung von  $Na_2ReO_3$  nur unter besonders ausgewählten Bedingungen möglich ist, die die Disproportionierung des Re(IV) nach Re(VII) + Re(0) vermeidet, tritt bei  $Na_2TcO_3$  eine derartige Disproportionierung erst bei  $550^\circ C$  ein.

Noch augenfälliger ist die Stabilisierung von Tc(IV) im System  $Li_2O-TcO_2$  zu erkennen. Bei Versuchen im Verhältnis  $Li_2O:ReO_2 = 1:1$  ist keine Bildung von  $Li_2ReO_3$  zu beobachten, vielmehr finden sich als Produkte dieser Reaktion  $LiReO_2 + Li_6ReO_6$  (24). Da jedoch die Bildung von  $LiReO_2$  durch direkte Synthese nicht möglich ist, muß eine intermediäre Bildung von  $Li_2ReO_3$  angenommen werden. Dieses disproportioniert jedoch innerhalb kürzester Zeit, so daß selbst sein Nachweis nicht gelungen ist. Dagegen ist  $Li_2TcO_3$  sehr stabil, selbst bei  $800^\circ C$  ist noch keine Disproportionierung zu bemerken. Dies hatte zur Folge, daß  $LiTcO_2$  nicht erhalten werden konnte.

In diesem Verhalten zeigt Tc(IV) eine nahe Verwandtschaft mit dem Mn(IV), so daß eine Beziehung des Technetiums zu seiner niederen Homologen erhalten wurde. Dies äußert sich weiterhin darin, daß das dem  $Na_4MnO_4$  analoge  $Na_4TcO_4$  dargestellt werden konnte, während Versuche zur Darstellung von  $Li_4XO_4$

(X = Mn, Tc) stets negativ vorliegen. Mit dieser Beobachtung steht die Berechnung der Stabilität nach Magnus in Einklang, d.h.  $\text{Na}_4\text{TcO}_4$  soll eine größere Stabilität aufweisen als  $\text{Li}_4\text{TcO}_4$ . Die Umwandlungstemperaturen zwischen polymorphen Modifikationen eines bestimmten Formeltyps liegt bei den ternären Oxiden des Technetiums niedriger als bei den Rheniumverbindungen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Bindungsfestigkeit der Re-O Bindung größer ist als diejenige der Tc-O Bindung.

Vergleicht man das Elementarvolumen entsprechender Verbindungen des Tc und Re (Tabelle 23), um einen Überblick über die relative Größe der Ionenradien zu erhalten, so stellt man fest, daß der Radius der sechswertigen Ionen etwa der gleiche ist, Tc(VII) einen etwas kleineren Ionenradius als Re(VII) besitzt, während der Radius von Tc(VI) größer ist als derjenige von Re(VI), wobei die Differenz mit abnehmender Wertigkeit der Ionen größer wird.

Tabelle 23

Volumina der Elementarzellen für die isotypen Verbindungen des Rheniums und Technetiums

Wertigkeit	Substanz	Volumen (Elementarzelle) (Å) <sup>3</sup>		$\frac{V_{\text{Re}}}{V_{\text{Tc}}}$
		X = Re	X = Tc	
VII	$\text{NH}_4\text{XO}_4$	449,2	446,1	1,00
	$\text{KXO}_4$	409,0	407,9	1,00
	$\text{NaXO}_4$	371,6	338,4	1,09
	$\text{RbXO}_4$	443,4	448,9	0,99
	$\text{AgXO}_4$	341,4	335,6	1,02
	$\text{CsXO}_4$	465,5	486,9	0,96
	$\text{TlXO}_4$	432,9	425,2	1,02
	$\text{Li}_5\text{XO}_6$	314,18	310,18	1,01
VI	$\beta\text{-Li}_4\text{XO}_5$	1253,2	1265,2	0,99
	$\text{Li}_2(\text{X}_{0,6}\text{Li}_{0,4})\text{O}_3$			
	$\beta\text{-Li}_6\text{XO}_6$	314,21	313,62	1,00
V	$\beta\text{-Li}_3\text{XO}_4$	1270,4	1275,7	0,99
	$\text{Li}_2(\text{X}_{0,75}\text{Li}_{0,25})\text{O}_3$			
	$\alpha\text{-Li}_3\text{XO}_4$	70,85	72,51	0,98
I	$\text{K}_5\text{X}(\text{CN})_6$	1741,2	1771,9	0,98 (53)

Beim Vergleich der ternären Oxide der Elemente der 7. Nebengruppe des Periodensystems ergibt sich damit eine nahe chemische Verwandtschaft des Technetiums mit dem Rhenium, wenngleich auch Beziehungen zu Mangan eindeutig vorhanden sind. Von einer echten Mittelstellung des Technetiums zwischen Mangan und Rhenium kann nicht gesprochen werden.

## 5. AUSGANGSSUBSTANZEN

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von höhersauerstoffkoordinierten Alkalioxotechnetaten dienten Alkalioxotechnetate(VII), die nach den in 3.1.1.1. beschriebenen Methoden dargestellt wurden. Ihre Reinheit (geprüft durch Tc-Bestimmung) betrug mindestens 99,5 %.

Die weiterhin verwendeten Substanzen waren von größtmöglicher Reinheit, zumeist p.a. Präparate verschiedener Firmen.  $\text{Li}_2\text{O}$  wurde in einer Reinheit von 99 % durch Entwässerung von  $\text{LiOH}$  im Hochvakuum bei  $800^\circ\text{C}$  dargestellt.  $\text{Na}_2\text{O}$  wurde nach der Methode von Klemenc (54) aus  $\text{NaOH} + \text{Na}$  erhalten.

Das  $^{99}\text{Tc}$  wurde von der USAEC mit einer Reinheit von 99,5 % in Form einer Lösung von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  geliefert. Technetium-Metall wurde durch Reduktion von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  mit  $\text{H}_2$  bei  $500-600^\circ\text{C}$  erhalten.

## 6. ANALYTISCHER TEIL

### 6.1. Bestimmung des Technetiums

In der Literatur sind mehrere Angaben über die Bestimmungsmethoden für Technetium aufgeführt. Analog dem Rhenium bildet auch Technetium eine Reihe von schwerlöslichen Salzen wie z.B. mit Tetraphenylarsoniumazetat oder Nitron, die für seine quantitative Bestimmung verwendet werden können.

Weiterhin kann das Technetium spektralphotometrisch mittels Toluol-3,4-dithiol (55) ( $450 \text{ m}\mu$  ; molare Extinktion ca. 15000 ), Thiocyanat nach Reduktion zu Tc(V) mit Ascorbinsäure (56) ( $585 \text{ m}\mu$  ; molare Extinktion ca. 16500), Thioglykolsäure (57) ( $655 \text{ m}\mu$  ; molare Extinktion ca. 1800), durch Messung der Absorption des Tc(VII) im UV (58) ( $244$  und  $287,5 \text{ m}\mu$  ; molare Extinktion 6220 bzw. 2360 , Abbildung 21) polarografisch und coulometrisch (59) bestimmt werden.

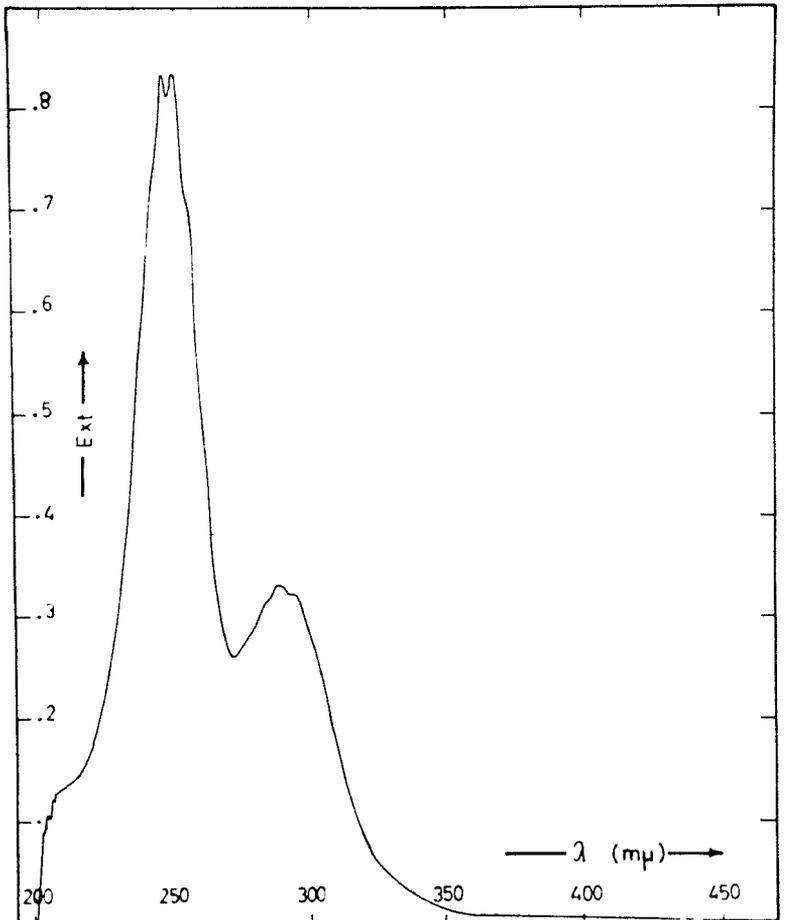


Abbildung 21

Absorptionsspektren von  $\text{TcO}_4^-$  (ca.  $1,3 \times 10^{-4} \text{ m}$ ) in wässriger Lösung

Bei der Durchführung dieser Arbeit wurde das Technetium entweder gravimetrisch mit Nitron oder photometrisch mit Thioglykolsäure bestimmt. Die vollständige Fällung als Nitronpertechnetat wurde durch Messung der  $\beta$ -Aktivität des Filtrats mit Hilfe eines Flüssigkeitszählers geprüft. Dieselbe Methode wurde auch angewandt bei Untersuchungen der Beständigkeit von ternären Oxiden gegenüber Wasser.

#### 6.1.1. Bestimmung des Technetiums mit Nitron

Die Bestimmung wurde nach den Angaben von Geilmann und Voigt (60) für Rhenium durchgeführt. Das Technetium mußte als siebenwertiges Ion vorliegen. Verbindungen des niederwertigen Technetiums mußten mit  $H_2O_2$  zu Tc(VII) oxydiert werden.

Die mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung des Technetiums wurde im Wasserbad erwärmt und das Technetium mit 5 %iger Nitronazetatlösung ausgefällt. Es wurde dabei soviel Nitron zugegeben, daß 0,3-0,5 % Nitronazetat als Überschuß verblieben. Die Lösung wurde 3-4 Stunden im Eisbad unter häufigem Umrühren belassen und der Niederschlag  $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HTcO_4$  nach Filtration durch eine Fritte mit 0,3 %iger Nitronazetat-Lösung gewaschen (10-20 cm<sup>3</sup> Waschflüssigkeit in 3-5 Portionen). Anschließend wurde der Niederschlag mit eiskalter, gesättigter Nitronpertechnetat-Lösung gewaschen. Nach zweistündigem Trocknen bei 105-110°C wurde der Niederschlag gewogen.

#### 6.1.2. Bestimmung des Technetiums mit Thioglykolsäure (56)

Die zur Tc-Bestimmung verwendete Probe wurde in einen 5 ml Meßkolben gegeben und 1 ml 1-molare Natriumazetat-Lösung als Pufferlösung sowie 1 ml 1 %ige Thioglykolsäure-Lösung mit einem pH-Wert von 8,0 $\pm$ 0,1 zugegeben. Der Meßkolben wurde 20 Minuten im Wasserbad erhitzt. Dabei nahm die Lösung eine smaragdgrüne Farbe an. Nach Abkühlung wurde der Meßkolben mit destilliertem Wasser bis zur Markierung aufgefüllt. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Lösung den pH-Wert von 8,0 $\pm$ 0,2 nicht veränderte. Die Absorption der Lösung wurde in 1 cm Küvetten gegen eine Blindprobe gemessen (Abbildung 22) und aus der Eichkurve (Abbildung 23) der Gehalt an Technetium bestimmt.

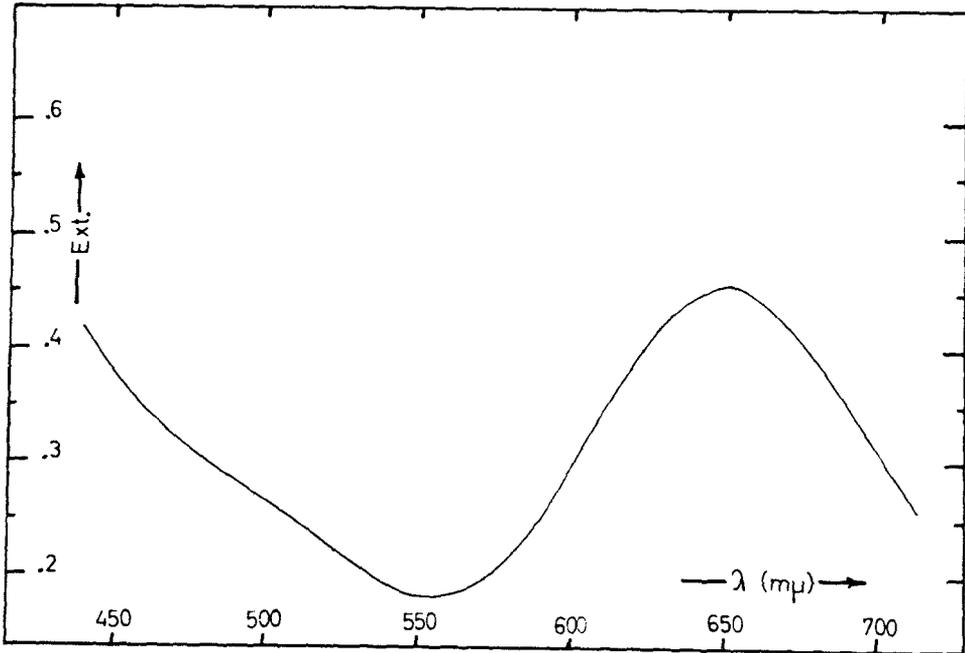


Abbildung 22

Absorptionsspektrum von Tc(VII)-Lösung mit Thioglykolsäure  
(Es sei hier bemerkt, daß die Tc-Konzentration in der Endlösung zwischen 20 und 40  $\mu\text{g/ml}$  liegen muß, um gute Ergebnisse zu bekommen.)

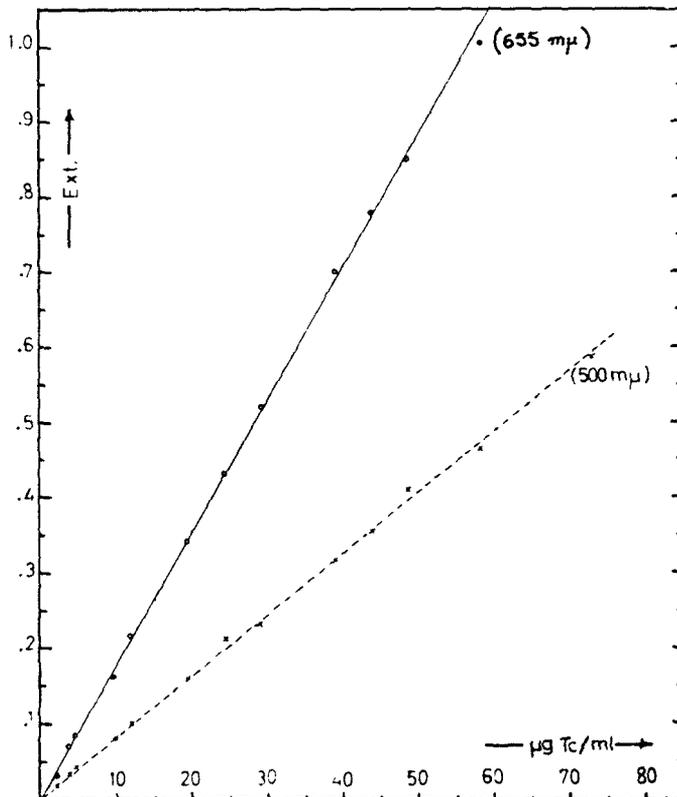


Abbildung 23

Eichkurve für die Technetium-Bestimmung mit Thioglykolsäure

6.2. Bestimmung des Oxydationswertes  $O_v$  des Technetiums

Die Einwaagen der niederwertigen Technetium-Verbindungen wurden mit einer genau abgemessenen Menge  $n/50$   $Ce(SO_4)_2$ -Lösung versetzt und im Wasserbad bis zur vollständigen Oxydation zu Tc(VII) erhitzt. Das überschüssige  $Ce(SO_4)_2$  wurde mit  $n/50$   $FeSO_4$ -Lösung gegen Ferroin zurücktitriert. Für die  $FeSO_4$ -Lösung wurde eine Ag-Reduktorbürette verwendet.

## 7. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Systeme Li-Tc-O und Na-Tc-O mittels chemischer und röntgenografischer Methoden untersucht.

### 7.1. Verbindungen des siebenwertigen Technetiums

7.1.1. Mehrere Verbindungen des Typs  $\text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_4$  ( $\text{Me}^{\text{I}} = \text{NH}_4, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Ag}, \text{Tl}$ ) wurden dargestellt.  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ ,  $\text{NaTcO}_4$ ,  $\text{KTcO}_4$ ,  $\text{RbTcO}_4$  und  $\text{AgTcO}_4$  besitzen Scheelitstruktur, während  $\text{CsTcO}_4$  und  $\text{TlTcO}_4$  orthorhombische Struktur aufweisen.

Die Gitterkonstanten dieser Verbindungen wurden bestimmt und mit den in der Literatur teilweise angegebenen Werten verglichen. Die Löslichkeit der schwerlöslichen Verbindungen  $\text{CsTcO}_4$ ,  $\text{AgTcO}_4$  und  $\text{TlTcO}_4$  wurde in Abhängigkeit der Temperatur gemessen und die Lösungswärme berechnet.

7.1.2. Im System  $\text{Tc}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{O}$  wurde  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$  als basenreichste Verbindung erhalten.  $\text{Li}_3\text{TcO}_5$  konnte nicht dargestellt werden. Das dunkelbraune  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$  ist isotyp mit  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$ . Es kristallisiert im hexagonalen Gitter. Seine Gitterkonstanten besitzen folgende Werte :

$$a = 5,04 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 14,10 \text{ \AA} \quad ; \quad c/a = 2,80 .$$

7.1.3. Im System  $\text{Tc}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{O}$  konnten  $\text{Na}_3\text{TcO}_5$  und  $\text{Na}_5\text{TcO}_6$  erhalten werden. Beide Verbindungen sind isotyp mit den entsprechenden Rheniumverbindungen.

7.1.4. Im System  $\text{Tc}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{O}$  gelang die Darstellung von  $\text{K}_3\text{TcO}_5$ . Versuche zur Darstellung von  $\text{K}_5\text{TcO}_6$  schlugen fehl.

### 7.2. Verbindungen des sechswertigen Technetiums

7.2.1. Im System  $\text{TcO}_3\text{-Li}_2\text{O}$  konnten  $\text{Li}_6\text{TcO}_6$  und  $\text{Li}_4\text{TcO}_5$  in zwei Modifikationen erhalten werden. Das dunkelgrüne  $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$  ist isotyp mit  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$ . Seine hexagonalen Gitterkonstanten betragen :

$$a = 5,05 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 14,20 \text{ \AA} \quad ; \quad c/a = 2,81 .$$

Oberhalb  $320^{\circ}\text{C}$  wandelt sich  $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$  in das blauschwarze  $\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$  um.

Das blauschwarze  $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$  besitzt Lang-Struktur. Seine orthorhombischen Gitterkonstanten betragen :

$$a = 5,055 \text{ \AA} ; \quad b = 8,755 \text{ \AA} ; \quad c = 28,59 \text{ \AA} .$$

Oberhalb  $800^{\circ}\text{C}$  wandelt sich  $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$  in die  $\alpha$ -Modifikation (schwarz) um.

Versuche zur Darstellung von  $\text{Li}_2\text{TcO}_4$  schlugen fehl.

7.2.2. Im System  $\text{TcO}_3\text{-Na}_2\text{O}$  konnte keine Verbindungsbildung beobachtet werden. Bei entsprechenden Versuchen bildeten sich stets Gemische aus ternären Oxiden des Tc(VII) und Tc(IV).

### 7.3. Verbindungen des fünfwertigen Technetiums

7.3.1. Im System  $\text{Tc}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$  wurde  $\text{Li}_3\text{TcO}_4$  mit zwei Modifikationen dargestellt.  $\beta\text{-Li}_3\text{TcO}_4$  besitzt Lang-Struktur mit folgenden orthorhombischen Gitterkonstanten :

$$a = 5,038 \text{ \AA} ; \quad b = 8,726 \text{ \AA} ; \quad c = 29,02 \text{ \AA} .$$

Bei ca.  $950^{\circ}\text{C}$  wandelt sich  $\beta\text{-Li}_3\text{TcO}_4$  in die  $\alpha$ -Modifikation um.  $\alpha\text{-Li}_3\text{TcO}_4$  ist kubisch (Kochsalztyp) mit  $a = 4,17 \text{ \AA}$ .

Versuche zur Darstellung von  $\text{LiTcO}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{TcO}_3$ ,  $\text{Li}_7\text{TcO}_6$  schlugen fehl.

7.3.2. Im System  $\text{Tc}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$  wurde  $\text{NaTcO}_3$  erhalten. Versuche zur Darstellung einer mit  $\text{NaTcO}_3$  isotypen Verbindung waren ohne Erfolg wie auch Versuche zur Darstellung von  $\text{Na}_3\text{TcO}_4$ .

### 7.4. Verbindungen des vierwertigen Technetiums

7.4.1. Im System  $\text{TcO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  konnte  $\text{Li}_2\text{TcO}_3$  erhalten werden. Es besitzt Lang-Struktur mit folgenden orthorhombischen Gitterkonstanten :

$$a = 4,988 \text{ \AA} ; \quad b = 8,639 \text{ \AA} ; \quad c = 29,63 \text{ \AA} .$$

Versuche zur Darstellung von  $\text{Li}_4\text{TcO}_4$ ,  $\text{Li}_6\text{TcO}_5$  und  $\text{Li}_8\text{TcO}_6$  verliefen stets negativ.

7.4.2. Im System  $\text{TcO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  konnten das olivgrüne  $\text{Na}_2\text{TcO}_3$  und das rostbraune  $\text{Na}_4\text{TcO}_4$  erhalten werden.  $\text{Na}_2\text{TcO}_3$  ist isotyp mit  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$ , während für  $\text{Na}_4\text{TcO}_4$  die isotype Verbindung  $\text{Na}_4\text{SnO}_4$  dargestellt werden konnte.

Versuche zur Darstellung von  $\text{Na}_8\text{TcO}_6$  schlugen fehl.

#### 7.5. Verbindungen des dreiwertigen Technetiums

7.5.1. Im System  $\text{Tc}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  waren sämtliche Versuche zur Darstellung von  $\text{LiTcO}_2$  ohne Ergebnis.

7.5.2. Im System  $\text{Tc}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  konnte ein ternäres Oxid der Zusammensetzung  $\text{NaTcO}_2$  erhalten werden.

Versuche zur Darstellung einer mit  $\text{NaTcO}_2$  isotypen Verbindung waren ohne Erfolg.

8. LITERATURVERZEICHNIS

1. Perrier C., Segrè E. Nature 159, 24 (1947)
2. Mattauch J. Z.Physik 91, 361 (1934)
3. Perrier C., Segrè E. J.Chem.Phys. 5, 712 (1938)
4. Segrè E., Cacciapuoti B.W. Phys.Rev. 52, 1252 (1937)
5. Perrier C., Segrè E. J.Chem.Phys. 7, 155 (1939)
6. Kenna B.T. J.Chem.Educ. 39, 436 (1962)
7. Noddack W., Tacke I. Naturw. 13, 567 (1925)
8. Herr W. Z.Naturforschg. 9, 907 (1954)
9. Alperowitsch E., Miller J. Nucleonics 13, 68 (1955)  
Nature 176, 299 (1955)
10. Anders E., Sen Serma R., Kato P. J.Phys.Chem. 24, 622 (1956)
11. Boyd G.E., Larson Q. J.Phys.Chem. 60, 707 (1956)
12. Fried S., Jaffey A.H., Hall N.F., Glendenin L.E. Phys.Rev. 81, 741 (1951)
13. Segrè E., Wu G.S. Phys.Rev. 57, 552 (1940)
14. Boyd G.E. J.Chem.Educ. 36, 3 (1959)
15. Hollander J., Seaborg G. Rev.Mod.Phys. 30, 385 (1958)
16. Hamilton J.G. UCRL - 98 (1948)
17. Bauman E.J. Am.J.Physiol. 185, 71 (1956)
18. Cobble J.W., Nelson C.M., Parker G.W., Smith W.T., Boyd G.E. J.Am.Chem.Soc. 74, 1852 (1962)
19. Colton R., Peacock R.D. Quart.Rev. 16, 299 (1962)
20. Scholder R. Angew.Chem. 70, 583 (1958)
21. Scholder R., Huppert K.L., Pfeiffer P.P. Angew.Chem. 75, 375 (1963)
22. Scholder R., Huppert K.L. Diss. K.L.Huppert, T.H. K'he 1959
23. Scholder R., Pfeiffer P.P. Angew.Chem. 75, 376 (1963)
24. Scholder R., Pfeiffer P.P. Diss. P.P.Pfeiffer, T.H. K'he 1963

25. Sleight A.W., Longo J., Ward R. Inorg.Chem. 1, 245 (1962)
26. Sleight A.W., Ward R. J.Am.Chem.Soc. 83, 1088 (1961)
27. Longo J., Ward R. J.Am.Chem.Soc. 83, 2816 (1961)  
ibid 82, 5958 (1960)
28. Mc Donald B.J., Tyson G.J. Acta Cryst. 15, 87 (1962)
29. Schwochau K. Z.Naturforschg. 17, 630 (1962)
30. Keller C., Kanellakopulos B. Radiochim.Acta 1, 107 (1963)
31. Busey R.H., Larson Q.V. ORNL -2584 (1958)
32. Busey R.H., Bevan R.B. ORNL -2983 (1960)
33. Smith W.T. J.Am.Chem.Soc. 73, 77 (1951)
34. Lebedev K.B. "The Chemistry of Rhenium", London Butterworths (1962)
35. Smith W.T. J.Am.Chem.Soc. 70, 354 (1948)
36. Beintema J. Z.Kristallogr. 97, 300 (1937)
37. Nat.Bureau of Stand. NBS Circ. 539, 2, 7 (1960)
38. Broch E. Z.Phys.Chem. 6, 22 (1929)
39. Nat.Bureau of Stand. NBS Circ. 539, 8, 41 (1959)
40. Morrow J.C. Acta Cryst. 13, 443 (1960)
41. Buschendorf F. Z.Phys.Chem. 20, 237 (1933)
42. Lang G. Z.anorg.allg.Chem. 276, 77 (1954)
43. Nelson C.M., Boyd G.E., Smith W.T. J.Am.Chem.Soc. 76, 348 (1954)
44. Cobble W.T. Diss., University of Tennessee 1952
45. Rogers L.B. J.Am.Chem.Soc. 71, 1507 (1959)
46. Fried S. Priv. Mitteilg. von G.E. Boyd, zitiert in (14)
47. Deschanvres A. Ann.Chim. 4, 1217 (1959)
48. Magneli A., Andersson G. Acta Chem.Scand. 9, 1378 (1955)
49. Magnus A. Z.anorg.allg.Chem. 124, 289 (1922)
50. Hartmann H., Schäfer H.L. Angew.Chem. 70, 155 (1958)
51. Smith W.T., Maxwell G.E. J.Am.Chem.Soc. 73, 658 (1951)

52. Keller C., Wassilopoulos M. Priv. Mitteilg., August 1963
53. Schwochau K. Z.anorg.allg.Chem. 73, 492 (1961)
54. Klemenč A., Ofner G., Wirth H. Z.anorg.allg.Chem. 265, 221 (1951)
55. Miller F.J., Thomason P.F. Anal.Chem. 33, 404 (1961)
56. Howard O.H., Weber C.W. Anal.Chem. 34, 530 (1962)
57. Miller F.J., Thomason P.F. Anal.Chem. 32, 1429 (1960)
58. Cartledge G.H. Corrosion 11, 335 (1955)
59. Salaria G.B.S., Rulfs C.L., Elving P.J. Anal.Chem. 35, 979 (1963)
60. Geilmann W., Voigt A. Z.anorg.allg.Chem. 193, 311 (1930)
61. Zintl E., Morawietz H. Z.anorg.allg.Chem. 236, 372 (1938)