

KFK-341

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Juli 1965

KFK 341

Institut für Radiochemie

Über polynäre Oxide des vier- und siebenwertigen Technetiums  
mit Erdalkalien

M. Wassilopoulos



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Juli 1965 Gesellschaft für Kernforschung m.b.H. K F K 341  
Zentralbücherei

Institut für Radiochemie

ÜBER POLYNÄRE OXIDE DES VIER- UND SIEBENWERTIGEN TECHNETIUMS  
MIT ERDALKALIEN

von

Miltiades Wassilopoulos

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe und Lehrstuhl  
für Radiochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. ALLGEMEINE BETRACHTUNGEN ÜBER DAS ELEMENT TECHNETIUM	1
1.1. Geschichte, Entdeckung, Herstellung von Technetium in Gewichtsmengen	1
1.2. Vergleich der chemischen Eigenschaften der Elemente der 7. Nebengruppe des Periodensystems	3
1.3. Problemstellung	6
2. UNTERSUCHUNGSMETHODEN	7
2.1. Vorsichtsmaßnahmen bei präparativen Arbeiten mit Technetium	7
2.2. Arbeitsmethodik	7
3. EXPERIMENTELLER TEIL UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE	9
3.1. Ternäre Oxide des siebenwertigen Technetiums	9
3.1.1. Das System $\text{BaO-Tc}_{27}\text{O}_7$	9
3.1.1.1. $\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2$	9
3.1.1.2. $\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$	9
3.1.1.3. $\text{Ba}_5(\text{TcO}_6)_2$	12
3.1.2. Das System $\text{SrO-Tc}_{27}\text{O}_7$	13
3.1.2.1. $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$	13
3.1.2.2. $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$	17
3.1.2.3. $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$	19
3.1.3. Das System $\text{CaO-Tc}_{27}\text{O}_7$	20
3.1.3.1. $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$	20
3.1.3.2. $\text{Ca}_3(\text{TcO}_5)_2$	21
3.1.3.3. $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$	23
3.1.3.4. Eigenschaften der ternären Oxide des siebenwertigen Technetiums mit Erdalkalien	25

3.2. Quarternäre Oxide des siebenwertigen Technetiums	26
3.2.1. Verbindungen des Typs $\text{Me}^{\text{II}}\text{LiTcO}_6$	26
3.2.1.1. $\text{Ba}_2\text{LiTcO}_6$	26
3.2.1.2. $\text{Sr}_2\text{LiTcO}_6$	26
3.2.1.3. $\text{Ca}_2\text{LiTcO}_6$	27
3.2.2. Quarternäre Oxide des Typs $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{NaTcO}_6$	27
3.2.2.1. $\text{Ba}_2\text{NaTcO}_6$	27
3.2.2.2. $\text{Sr}_2\text{NaTcO}_6$	28
3.2.2.3. $\text{Ca}_2\text{NaTcO}_6$	29
3.3. Ternäre Oxide des vierwertigen Technetiums	30
3.3.1. Ternäre Oxide des Typs $\text{Me}^{\text{II}}\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_3$ ( $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba, Sr, Ca}$ )	30
3.3.1.1. $\text{BaTcO}_3$	30
3.3.1.2. $\text{SrTcO}_3$	32
3.3.1.3. $\text{CaTcO}_3$	33
3.3.2. Ternäre Oxide des Typs $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_4$	35
3.3.2.1. $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$	35
3.3.2.2. Versuche mit $\text{TcO}_2:\text{BaO} = 1: > 2$	37
3.3.2.3. $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$	38
3.3.2.4. Versuche mit $\text{TcO}_2:\text{SrO} = 1: > 2$	39
3.3.2.5. $\text{Ca}_2\text{TcO}_4$	40
3.3.2.6. Versuch mit $\text{TcO}_2:\text{CaO} = 1: > 2$	40
3.4. Eigenschaften der ternären Oxide des vierwertigen Technetiums	40
3.5. Ternäre Oxide des sechswertigen Technetiums	45
3.5.1. $\text{Ba}_3\text{Tc}_2\text{O}_9$	45
4. AUSGANGSSUBSTANZEN	47
5. ANALYTISCHER TEIL	48
5.1. Bestimmung des Technetiums	48

	Seite
5.2. Bestimmung des Oxydationswertes $O_v$	49
5.3. Bestimmung des Bariums	49
6. RÖNTGENOGRAFISCHE TABELLEN	50
7. ZUSAMMENFASSUNG	62
8. LITERATURVERZEICHNIS	66

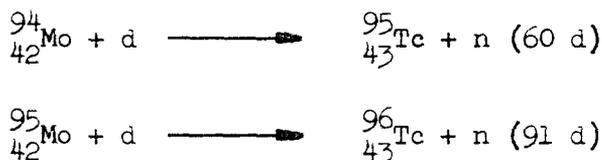


# 1. ALLGEMEINE BETRACHTUNGEN ÜBER DAS ELEMENT TECHNETIUM

## 1.1. Geschichte, Entdeckung, Herstellung von Technetium in Gewichtsmengen

Das Element mit der Kernladungszahl 43 (Eka-Mangan) kommt in der Natur primordial nicht vor. Nach einer Mattauch'schen Isobarenregel (1) schließt die Existenz von stabilen Isotopen des Molybdäns und Ruthens mit den Massenzahlen 94-102 ein stabiles Technetiumisotop aus. Das längstlebige der bis heute bekannten Technetiumisotope ist  $^{97}\text{Tc}$  mit einer Halbwertszeit von  $2,6 \times 10^6$  Jahren. Da das Alter der Erde zu  $4,5 \times 10^9$  Jahren angenommen wird, ergibt sich daraus, daß bei der Entstehung der Erde gebildetes  $^{97}\text{Tc}$  bis heute vollständig zerfallen ist. Geringe Mengen  $^{99}\text{Tc}$  konnten von Kenna und Kuroda (2) aus Pechblende isoliert werden. Seine Bildung ist sowohl auf die Spontanspaltung des  $^{238}\text{U}$  als auch auf die induzierte Spaltung des  $^{235}\text{U}$  zurückzuführen.

Die Entdeckung des Elements 43 gelang Perrier und Segré im Jahre 1937 (3-5). Bei der Bestrahlung von Molybdän mit den Deuteronen des Zyklotrons von Berkeley/USA erhielten sie die Technetiumisotope mit den Massenzahlen 95 und 96 nach den Reaktionen



Mit den über diese Kernreaktionen hergestellten Tracermengen Technetium wurden die ersten Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften des neuen Elements durchgeführt, dem auf Vorschlag von Paneth der Name Technetium (aus dem Griechischen = künstlich) gegeben wurde (6).

Bevor Perrier und Segré Isotope des Elements 43 erstmals eindeutig nachgewiesen hatten, glaubten schon viele Autoren, es in verschiedenen Mineralien gefunden zu haben und schlugen zahlreiche Namen vor. So nahmen z.B. Noddack und Tacke (7) sowie Berg und Tacke (8) im Jahre 1925 an, bei der Entdeckung des Rheniums in Röntgenspektren ebenfalls dem Element 43 zuzuschreibende Linien gefunden zu haben. Auch noch nach der Entdeckung des Elements durch Perrier und Segré berichteten verschiedene Autoren über die Isolierung von Technetium aus mehreren Mineralien und den Nachweis durch Aktivierungsanalyse (9-11). Dagegen bewiesen Untersuchungen von Boyd, Larson und Mitarbeitern eindeutig, daß das primordiale Vorkommen des Technetiums sehr unwahrscheinlich ist (12).

Heute sind Isotope des Technetiums mit Massenzahlen von 92-107 bekannt, deren Halbwertszeiten zwischen 5 Sekunden und 2,6 Millionen Jahren liegen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Bis heute bekannte Isotope des Elements Technetium (13-16)

Massenzahl	Halbwertszeit	Zerfallsart
${}^{92}\text{Tc}$	4,3 min	$\beta^+, K, \gamma$
${}^{93m}\text{Tc}$	44,0 min	$I_\gamma, K, \gamma$
${}^{93}\text{Tc}$	2,7 h	$K, \beta^+, \gamma$
${}^{94m}\text{Tc}$	52,0 min	$\beta^+, K, \gamma$
${}^{94}\text{Tc}$ (14)	4,5 h	$\beta^+, K, \gamma$
${}^{95m}\text{Tc}$	60,0 d	$I_\gamma, K, \beta^+, \gamma$
${}^{95}\text{Tc}$	20,0 h	$K, \gamma$
${}^{96m}\text{Tc}$	51,5 min	$I_\gamma, \beta^+, K, \gamma$
${}^{96}\text{Tc}$	4,3 d	$K, \gamma$
${}^{97m}\text{Tc}$	91,0 d	$I_\gamma$
${}^{97}\text{Tc}$	$2,6 \cdot 10^6$ a	$K$
${}^{98}\text{Tc}$	$1,5 \cdot 10^6$ a	$\beta^-, \gamma$
${}^{99m}\text{Tc}$	6,0 h	$I_\gamma$
${}^{99}\text{Tc}$	$2,1 \cdot 10^5$ a	$\beta^-$
${}^{100}\text{Tc}$	16,0 sec	$\beta^-, \gamma$
${}^{101}\text{Tc}$	14,0 min	$\beta^-, \gamma$
${}^{102m}\text{Tc}$	5,0 sec	$\beta^-, \gamma$
${}^{102}\text{Tc}$	4,2 min	$\beta^-, \gamma$
${}^{103}\text{Tc}$ (15)	50,0 sec	$\beta^-, \gamma$
${}^{104}\text{Tc}$	18,0 min	$\beta^-, \gamma$
${}^{105}\text{Tc}$	10,0 min	$\beta^-, \gamma$
${}^{106}\text{Tc}$ (16)	37,0 sec	$\beta^-, \gamma$
${}^{107}\text{Tc}$ (16)	29,0 sec	$\beta^-, \gamma$

Hierbei bedeuten:  $\beta^+$  = Positronenzerfall  
 $\beta^-$  = Negatronenzerfall  
 $I_\gamma$  = isomerer  $\gamma$ -Übergang  
 $\gamma$  = Emission von  $\gamma$ -Quanten

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

$^{99}\text{Tc}$  entsteht bei der Spaltung von  $^{235}\text{U}$  mit einer Spaltausbeute von etwa 6 % (17). Reaktoren mit einer Leistung von 100 MW produzieren täglich etwa 2,5 gr  $^{99}\text{Tc}$ . Es ist heute in den USA zu dem relativ günstigen Preis von 90 Dollar pro Gramm zu erhalten.

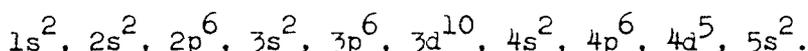
Die Abtrennung des Technetiums von den Spaltprodukten erfolgt durch Fällung von Tetraphenylarsoniumpertechnetat  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}] \text{TcO}_4$  in Gegenwart von Perchlorat als Träger. Der erhaltene Niederschlag wird in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und das Technetium durch Elektrolyse auf einer Platin-kathode abgeschieden. Nach Wiederauflösung wird mit Perchlorsäure  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  destilliert und das Technetium aus dem Destillat mit Schwefelwasserstoff als  $\text{Tc}_2\text{S}_7$  abgeschieden. Andere Verfahren zur Reinigung des Technetiums benutzen Ionenaustausch- oder Extraktionsmethoden (18,19).

## 1.2. Vergleich der chemischen Eigenschaften der Elemente der 7. Nebengruppe des Periodensystems

Das Element Technetium steht im Periodensystem zwischen Mangan und Rhenium in der 7. Nebengruppe. Infolgedessen ist es als ein Homologes beider Elemente anzusehen.

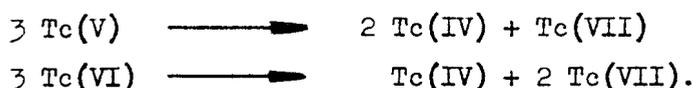
Wie auch aus anderen Nebengruppen des Periodensystems bekannt ist, nimmt das Mangan als erstes Element der Gruppe eine Sonderstellung ein, so daß das Technetium eine größere chemische Verwandtschaft zu Rhenium als zu Mangan aufweist. Während z.B.  $\text{Re}_2\text{O}_7$  bei  $300^\circ\text{C}$  und  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  bei  $119,5^\circ\text{C}$  schmilzt, ist  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  eine instabile Verbindung, die sich schon bei Zimmertemperatur zersetzt. Andererseits disproportioniert  $\text{ReO}_2$  in  $\text{Re}_2\text{O}_7$  und metallisches Re,  $\text{TcO}_2$  läßt sich aber im Hochvakuum ohne Zersetzung sublimieren, während  $\text{MnO}_2$  bei Erhitzen Sauerstoff abgibt unter Bildung von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , das Mangan in einer niederen Oxydationsstufe enthält.

Die Elektronenkonfiguration des Elements im Grundzustand ist:



Wie auch von Mangan und Rhenium konnten Verbindungen des Technetiums mit Oxydationsstufen von 0 bis 7 isoliert werden, wobei die stabilsten Verbindungen von den Wertigkeitsstufen +4 und +7 gebildet werden (20).

Verbindungen der Wertigkeitsstufen  $< +4$  lassen sich leicht zu vier- oder siebenwertigen Verbindungen oxydieren, während Verbindungen mit Tc(V) und Tc(VI) sowohl in wässriger Lösung als auch thermisch leicht nach Tc(IV) und Tc(VII) disproportionieren:



Seinen physikalischen Eigenschaften nach steht das Technetium-Metall zwischen Mangan und Rhenium. So liegen z.B. die Schmelzpunkte der Metalle bei  $1247^{\circ}\text{C}$  (Mn),  $2140^{\circ}\text{C}$  (Tc) und  $3180^{\circ}\text{C}$  (Re). Die Dichten der Metalle (in  $\text{g/cm}^3$ ) betragen: 7,47 (Mn), 11,50 (Tc) und 21,04 (Re).

Auch die Redoxpotentiale der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Technetiums liegen zwischen den entsprechenden Werten von Mangan und Rhenium (Tabelle 2).

Tabelle 2: Redox-Potentiale der Elemente der 7. Nebengruppe (18,21)

Mangan	$E^{\circ}(\text{V})$	Technetium	$E^{\circ}(\text{V})$	Rhenium	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	+ 0,564	$\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_3$	+ 0,650	$\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_3$	+ 0,768
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	+ 1,695	$\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2$	+ 0,738	$\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_2$	+ 0,510
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}$	+ 0,781	$\text{TcO}_4^-/\text{Tc}$	+ 0,477	$\text{ReO}_4^-/\text{Re}$	+ 0,367
$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2$	+ 2,260	$\text{TcO}_3/\text{TcO}_2$	+ 0,830	$\text{ReO}_3/\text{ReO}_2$	+ 0,386
$\text{MnO}_2/\text{Mn}$	+ 0,115	$\text{TcO}_2/\text{Tc}$	+ 0,281	$\text{ReO}_2/\text{Re}$	+ 0,260

In den letzten Jahren wurden die ternären und polynären Oxide des Mangans, Rheniums und Technetiums mit Alkalien und diejenigen von Mangan und Rhenium mit Erdalkalien ausführlich untersucht. Dagegen liegen über Verbindungen der Tc-Oxide mit Erdalkalioxiden praktisch noch keine Literaturangaben vor.

Tabelle 3 zeigt einen Literaturüberblick über die bisher bekannten ternären und quarternären Oxide der Elemente der 7. Nebengruppe in der siebten- und vierten Wertigkeitsstufe mit Alkalien und Erdalkalien.

**Tabelle 3:** Literaturüberblick über ternäre Oxide der Wertigkeitsstufen +4 und +7 der Elemente der 7. Nebengruppe mit Alkalien und Erdalkalien

Zusammen- setzung	Mn	Tc	Re	Zusammen- setzung	Mn	Tc	Re		
LiXO <sub>4</sub>	+	+ <sup>28-29</sup>	+ <sup>22</sup>	Be(XO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	+ <sup>24</sup>	Wertigkeitsstufe VII	
NaXO <sub>4</sub>	+	+ <sup>28-29</sup>	+ <sup>23</sup>	Mg(XO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	+ <sup>24</sup>		
KXO <sub>4</sub>	+	+ <sup>28-29</sup>	+ <sup>23</sup>	Ca(XO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	+	+*	+ <sup>24</sup>		
RbXO <sub>4</sub>	+	+ <sup>28-29</sup>	+ <sup>38</sup>	Sr(XO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	+	+*	+ <sup>24-25</sup>		
CsXO <sub>4</sub>	?	+ <sup>28-29</sup>	+ <sup>38</sup>	Ba(XO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	+	+*	+ <sup>23-25</sup>		
Li <sub>3</sub> XO <sub>5</sub>	-	neg <sup>30</sup>	neg <sup>25</sup>	Ca <sub>3</sub> (XO <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-	neg*	neg <sup>25</sup>		
Na <sub>3</sub> XO <sub>5</sub>	-	+ <sup>30</sup>	+ <sup>25</sup>	Sr <sub>3</sub> (XO <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-	+*	+ <sup>25</sup>		
K <sub>3</sub> XO <sub>5</sub>	-	+ <sup>30</sup>	+ <sup>25</sup>	Ba <sub>3</sub> (XO <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-	+*	+ <sup>25,27</sup>		
Li <sub>5</sub> XO <sub>6</sub>	-	+ <sup>30</sup>	+ <sup>25</sup>	Ca <sub>5</sub> (XO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	-	+*	+ <sup>25,43</sup>		
Na <sub>5</sub> XO <sub>6</sub>	-	+ <sup>30</sup>	+ <sup>25</sup>	Sr <sub>5</sub> (XO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	-	+*	+ <sup>25,43</sup>		
K <sub>5</sub> XO <sub>6</sub>	-	neg <sup>30</sup>	neg <sup>25</sup>	Ba <sub>5</sub> (XO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	-	+*	+ <sup>25,43</sup>		
Ca <sub>2</sub> LiXO <sub>6</sub>	-	neg*	+ <sup>32</sup>	Ca <sub>2</sub> NaXO <sub>6</sub>	-	neg*	+ <sup>32</sup>		Wertigkeitsstufe VII
Sr <sub>2</sub> LiXO <sub>6</sub>	-	+*	+ <sup>32</sup>	Sr <sub>2</sub> NaXO <sub>6</sub>	-	+*	+ <sup>32</sup>		
Ba <sub>2</sub> LiXO <sub>6</sub>	-	+*	+ <sup>31</sup>	Ba <sub>2</sub> NaXO <sub>6</sub>	-	+*	+ <sup>31</sup>		
Li <sub>2</sub> XO <sub>3</sub>	+ <sup>34</sup>	+ <sup>30</sup>	neg <sup>33</sup>	CaXO <sub>3</sub>	+ <sup>36</sup>	+*	neg <sup>33</sup>	Wertigkeitsstufe IV	
Na <sub>2</sub> XO <sub>3</sub>	-	+ <sup>30</sup>	+	SrXO <sub>3</sub>	+ <sup>34</sup>	+*, <sup>37</sup>	neg <sup>33</sup>		
Li <sub>4</sub> XO <sub>4</sub>	-	neg <sup>30</sup>	neg <sup>33</sup>	BaXO <sub>3</sub>	+ <sup>34</sup>	+*, <sup>37</sup>	neg <sup>33</sup>		
Na <sub>4</sub> XO <sub>4</sub>	+ <sup>34</sup>	+ <sup>30</sup>	neg	Mg <sub>2</sub> XO <sub>4</sub>	+	+ <sup>37</sup>	-		
Li <sub>6</sub> XO <sub>5</sub>	-	neg <sup>30</sup>	neg <sup>33</sup>	Ca <sub>2</sub> XO <sub>4</sub>	-	neg*	neg <sup>33</sup>		
Na <sub>6</sub> XO <sub>5</sub>	-	-	neg	Sr <sub>2</sub> XO <sub>4</sub>	+ <sup>35</sup>	+*	neg <sup>33</sup>		
Li <sub>8</sub> XO <sub>6</sub>	-	neg <sup>30</sup>	neg <sup>33</sup>	Ba <sub>2</sub> XO <sub>4</sub>	+ <sup>35</sup>	+*	neg <sup>33</sup>		
Na <sub>8</sub> XO <sub>6</sub>	-	neg <sup>30</sup>	neg	Sr <sub>3</sub> XO <sub>5</sub>	-	neg*	neg <sup>33</sup>		
				Ba <sub>3</sub> XO <sub>5</sub>	+ <sup>36</sup>	?*	neg <sup>33</sup>		

+\*: in der Literatur beschrieben;

+\*: in dieser Arbeit dargestellt;

neg: Versuche mit negativem Ergebnis;

neg\*: eigene Versuche mit negativem Ergebnis;

-: bisher noch keine Untersuchung bekannt.

### 1.3. Problemstellung

Die vorliegende Arbeit hatte die Darstellung und Untersuchung der Eigenschaften von ternären und quarternären Oxiden des vier- und siebenwertigen Technetiums mit Erdalkalien zum Ziel, um weitere Daten über das chemische Verhalten des Technetiums im Vergleich zu seinen Homologen Mangan und Rhenium zu erhalten.

## 2. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

### 2.1. Vorsichtsmaßnahmen beim präparativen Arbeiten mit Technetium

Die maximale  $\beta^-$ -Energie von  $^{99}\text{Tc}$  beträgt nur etwa 300 keV, infolgedessen erfordert der Umgang mit diesem Nuklid im Laboratorium keine besondere Strahlenabschirmung. Die weiche  $\beta^-$ -Strahlung wird z.B. von Glas vollkommen absorbiert, so daß sich in vieler Hinsicht das Arbeiten mit Technetium in Lösung von normalem chemischen Arbeiten nicht unterscheidet. Wegen einer möglichen Kontaminations- und Inkorporationsgefahr dürfen jedoch Tc-Präparate in fester Form nur in dichten Glove-Boxen, die unter Unterdruck stehen, gehandhabt werden.

Bei Arbeiten mit Tc außerhalb der Glove-Boxen müssen die Angaben der ersten Strahlungsschutzverordnung von 24. Juni 1960 berücksichtigt werden. Die maximale zulässige Konzentrationen für  $^{99}\text{Tc}$  betragen:

$$\text{im Wasser: } 2 \times 10^{-3} \mu\text{c/cm}^3,$$

$$\text{in der Luft: } 2 \times 10^{-8} \mu\text{c/cm}^3.$$

Nach Angaben von Hamilton (38) wird inkorporiertes Tc außerordentlich schnell vom Organismus ausgeschieden. Nach anderen Untersuchungen soll Technetium jedoch selektiv von Blut aufgenommen werden und sich in der Schilddrüse sammeln. Die Affinität der Schilddrüse für Jod, Ruthen und Technetium ist größenordnungsmäßig etwa gleich groß (39).

### 2.2. Arbeitsmethodik

Alle Arbeiten mit festen Präparaten wurden wegen Kontaminations- und Inkorporationsgefahr in Handschuh-Kästen (Glove-Boxen) durchgeführt, von denen 2 Stück über eine Schleuse zu einer Arbeitseinheit zusammengefügt wurden. Sämtliche Verbindungen des Technetiums mit Erdalkalien wurden durch Reaktionen im festen Zustand dargestellt. Die Ausgangsmenge pro Versuch lag zwischen 10 und 50 mg. Die Genauigkeit der Einwaage betrug  $\pm 0,2\%$ . Tc-haltige Substanzen mußten hierbei auf einer Mikrowaage, die sich in einer Glove-Box befand, eingewogen werden. Die eingewogenen Substanzen wurden durch eine Schleuse in die Glove-Box eingeführt und dort unter Feuchtigkeits- und  $\text{CO}_2$ -Ausschluß in einer Achatschale innig gemischt. Als Trockenmittel wurde Silikagel,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Natronasbest verwendet, während in die Glove-Box

ständig gut getrockneter Stickstoff eingeleitet wurde. Dennoch wurde darauf geachtet, daß in der Glove-Box stets ein Unterdruck vorhanden war.

Die Reaktionen wurden in einem - in der Glove-Box eingeschlossenen - Rohrofen der Firma Hereaus durchgeführt. Als Tiegelmaterial für die Aufnahme der Reaktionsmischungen dienten Schiffchen aus Sinterkorund (Degussit Al-23), Gold und Platin. Die Temperaturmessungen erfolgten mit einem Pt/Pt,Rh-Thermoelement. Die für die einzelnen Tc-Versuche jeweils erforderlichen Reaktionstemperaturen wurden zuvor durch Versuche mit den inaktiven Elementen Mangan und Rhenium in etwa abgeschätzt. Die bei den Reaktionen verwendeten Gase ( $O_2$ ,  $H_2$ ) waren hochgereinigt und intensiv getrocknet ( $H_2SO_4$ , Silikagel, Natronasbest,  $P_2O_5$ /Bimskies).

Bei Festkörperreaktionen in der Ampulle wurden diese in Glove-Box gefüllt und nach Evakuieren auf  $10^{-4}$  Torr außerhalb der Glove-Box abgeschmolzen, in einem Tiegelofen erhitzt und nach der Reaktion wieder in der Glove-Box geöffnet.

Die Analysen der Reaktionsprodukte wurden in einem gut ziehenden Abzug außerhalb der Box durchgeführt unter Berücksichtigung der in der Radiochemie üblichen besonderen Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit Radionukliden.

Die Identifizierung der erhaltenen Verbindungen erfolgte hauptsächlich durch chemische und röntgenographische Verfahren.

Die Kapillaren für die röntgenographischen Untersuchungen wurden innerhalb der Glove-Boxen gefüllt und abgeschmolzen. Die Röntgenuntersuchung der Reaktionsprodukte erfolgte nach der Methode von Debye-Scherrer mit  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung (25 KV, 35 mA, Bestrahlungszeit 8-16 h) in einer 114,6 mm Röntgenkamera (Firma Siemens und Halske).

Zur Bestimmung der Wasserabgabe der Hydrate einzelner, aus wässriger Lösung dargestellter ternärer Oxide mit Tc(VII) sowie zur Bestimmung von Umwandlungspunkten bei Verbindungen mit mehreren polymorphen Modifikationen wurden differentialthermoanalytische (DTA) Versuche durchgeführt (Apparatur Fa. Netzsch/Selb).

### 3. EXPERIMENTELLER TEIL UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

#### 3.1. Ternäre Oxide des siebenwertigen Technetiums

##### 3.1.1. Das System BaO-Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

##### 3.1.1.1. Ba(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Die Darstellung von Ba(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> erfolgte durch Neutralisation einer wässrigen Lösung von Pertechnetiumsäure HTcO<sub>4</sub> mit überschüssigem BaCO<sub>3</sub> in der Siedehitze. Die heiße Lösung des Ba(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurde von ungelösten BaCO<sub>3</sub> abfiltriert, auf einem Luftbad weitgehend eingedampft und die Kristalle über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Das benötigte Technetiumheptoxid erhält man auf sehr einfache Weise durch Verbrennen von Tc-Metall im O<sub>2</sub>-Strom bei 500°C (40), wobei das Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> an die kälteren Teile der Versuchsanordnung sublimiert. Durch Auflösen von Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Wasser erhält man dann eine farblose Lösung der Pertechnetiumsäure.

Die chemische Analyse von Ba(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ergab:

	gefunden	berechnet
Tc:	42,6 %	42,73 %
Ba:	29,3 %	29,64 %
Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :BaO	=	1:0,99

Das farblose Ba(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ist in Wasser leicht löslich. Es ist thermisch stabil bis ca. 700°C.

Ba(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ist isotyp mit Ba(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Abbildung 1). Die entsprechende Rhenium-Verbindung besitzt nach Beintema monokline Struktur mit den Gitterkonstanten: a = 12,19 Å, b = 12,44 Å, c<sub>0</sub> = 7,33 Å β = 90° (25,41). Eine sich auf diese Angaben stützende Indizierung des Ba(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurde nicht durchgeführt.

##### 3.1.1.2. Ba<sub>3</sub>(TcO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

Ba<sub>3</sub>(TcO<sub>5</sub>)<sub>2</sub> erhält man durch thermische Umsetzung von Ba(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und BaO im Molverhältnis 1:2 nach der Gleichung:



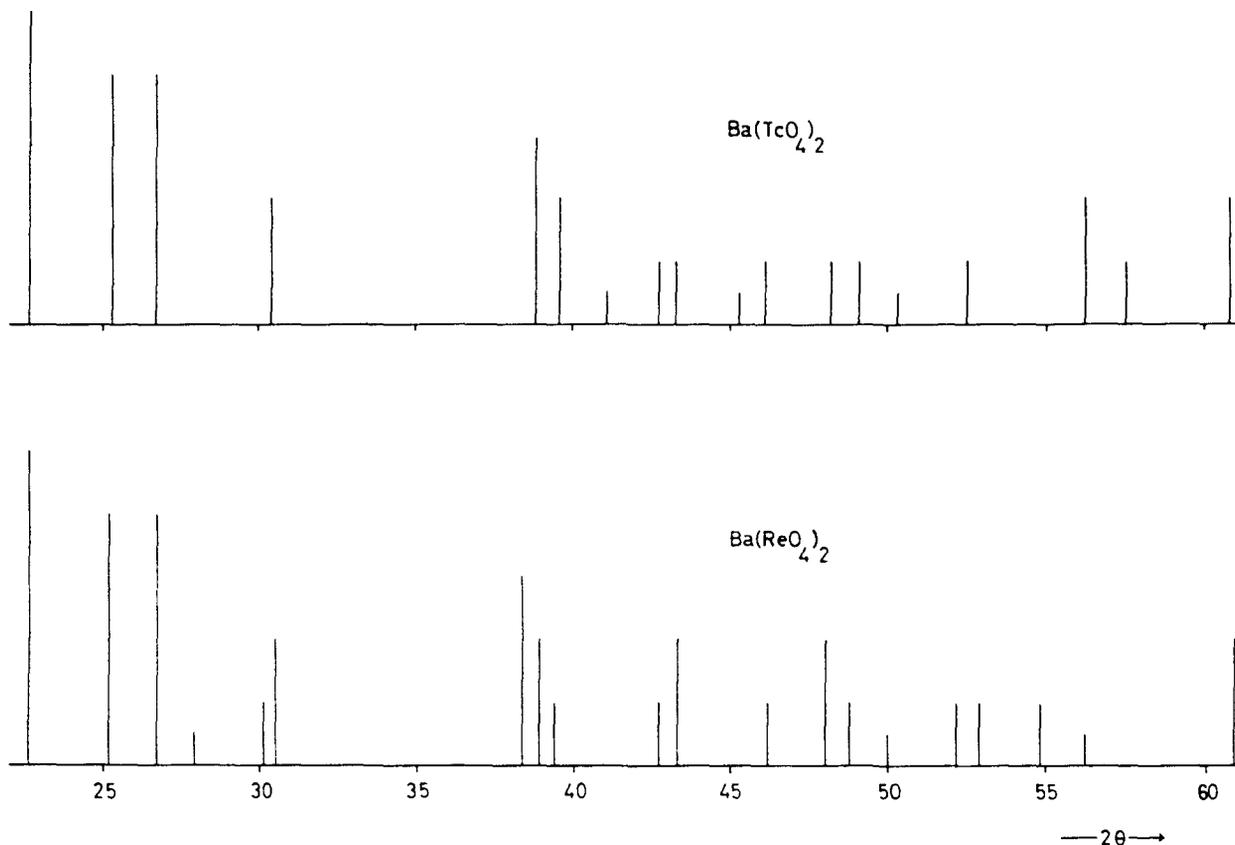


Abbildung 1: Strichdiagramme von  $\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2$  und  $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$

Die innig gemischten Ausgangssubstanzen wurden durch langsames Erhitzen auf  $500^\circ\text{C}$  im  $\text{O}_2$ -Strom zur Reaktion gebracht. Nach 2 x 16-stündiger Reaktionsdauer entstand eine dunkelbraune Substanz, die in verdünnter Essigsäure leicht in Lösung ging.

Als Analysenwerte für  $\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$  wurden erhalten:

	gefunden	berechnet
Tc:	25,7 %	25,71 %
Ba:	54,1 %	53,51 %
$\text{Tc}_2\text{O}_7:\text{BaO}$	=	1:3,03

Wie Tabelle 4 zeigt, ist  $\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$  bis  $850^\circ\text{C}$  thermisch stabil.

Tabelle 4: Analysenwerte zur thermischen Stabilität von  $\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$

Temp.	Tc-Gehalt (%)	
	gefunden	berechnet
500°C	25,7	25,71
650°C	25,3	25,71
850°C	24,9	25,71

$\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$  bildet sich auch beim Erhitzen der später zu beschreibenden Verbindung  $\text{Ba}_2\text{NaTcO}_6$  (siehe Kapitel 3.2.2.1.) auf 1180°C.

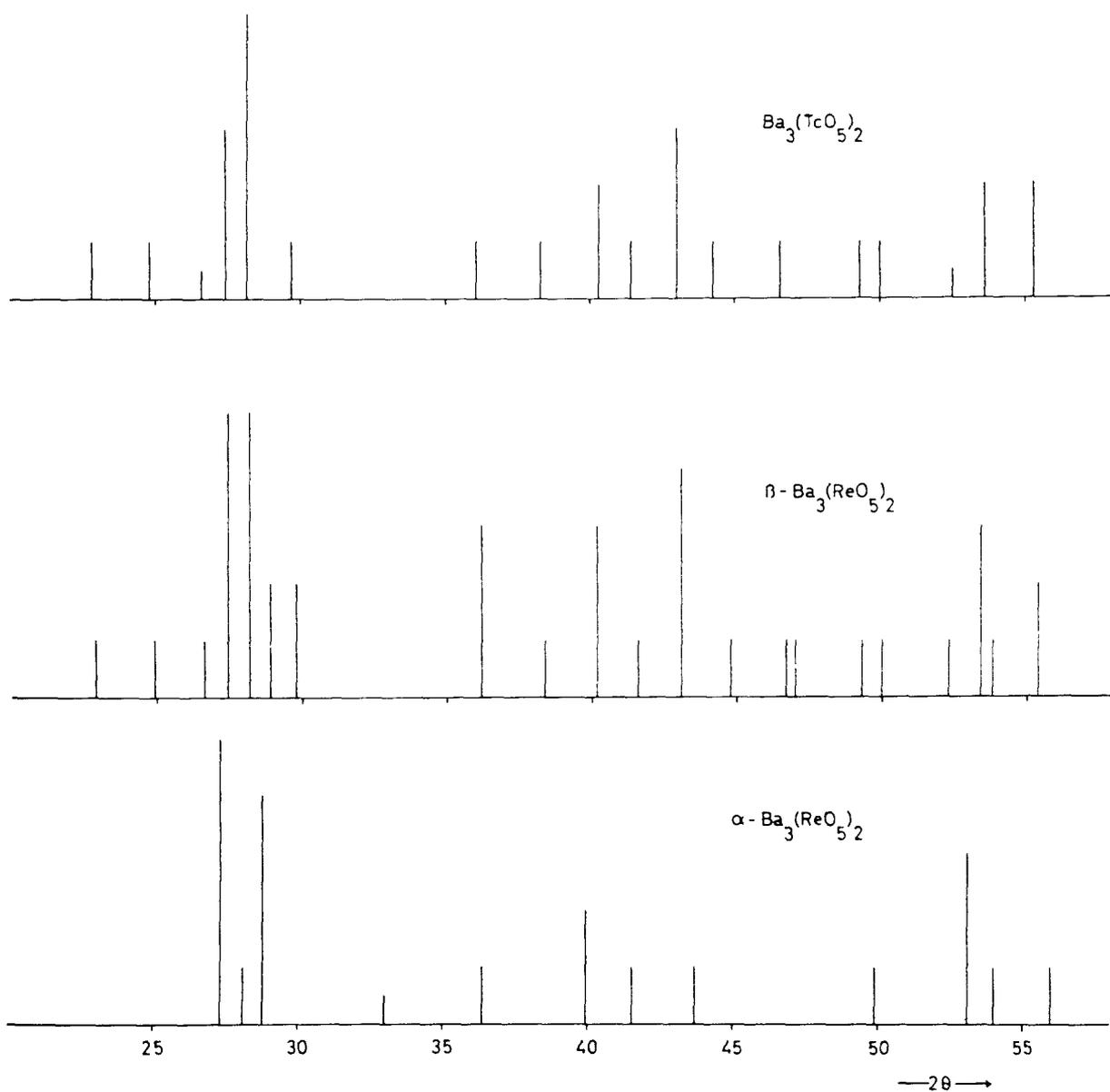
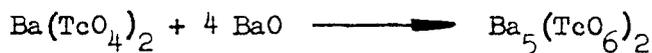


Abbildung 2: Strichdiagramme von  $\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$ ,  $\beta\text{-Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$  u.  $\alpha\text{-Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$

Wie die Röntgendiagramme zeigten, ist  $Ba_3(TcO_5)_2$  mit  $\beta$ - $Ba_3(ReO_5)_2$  isotyp (Abbildung 2). Scholder und Huppert konnten weiterhin eine Hochtemperaturmodifikation  $\alpha$ - $Ba_3(ReO_5)_2$  bei  $850^\circ C$  darstellen (25) (Abbildung 2). Von der entsprechenden Tc-Verbindung konnte diese zweite Modifikation nicht erhalten werden. Wahrscheinlich ist die Strukturumwandlung von  $Ba_3(TcO_4)_2$  streng reversibel, was auch bei anderen Tc-Verbindungen z.B. ( $TlTcO_4$  und  $CsTcO_4$ ) beobachtet wurde (42). Zur eindeutigen Klärung einer eventuellen  $Ba_3(TcO_5)_2$ -Dimorphie sind daher Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen nötig.

### 3.1.1.3. $Ba_5(TcO_6)_2$

Die Darstellung von  $Ba_5(TcO_6)_2$  erfolgte durch Festkörperreaktion von  $Ba(TcO_4)_2$  mit BaO in Molverhältnis 1:4 im  $O_2$ -Strom bei  $550^\circ C$  (16h) nach der Gleichung:



Hierbei entstand ein dunkel- bis schwarzbraun gefärbtes Präparat, das in verdünnter Essigsäure löslich ist.

Setzt man  $Ba_3(TcO_5)_2$  mit BaO im Molverhältnis 1:2 im  $O_2$ -Strom bei  $800^\circ C$  (16 h) um, so erhält man ebenfalls reines  $Ba_5(TcO_6)_2$ .

Analysenwerte für  $Ba_5(TcO_6)_2$ :

	gefunden	berechnet
Tc:	18,4 %	18,39 %
Ba:	63,7 %	63,78 %
$Tc_2O_7$ :BaO	=	1:4,99

Die Verbindung ist bis  $850^\circ C$  stabil.

Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß  $Ba_5(TcO_6)_2$  nicht mit dem entsprechenden  $Ba_5(ReO_6)_2$  isotyp ist (Abbildung 3) (25,43). Das linienreiche Röntgendiagramm läßt sich nicht hochsymmetrisch indizieren.

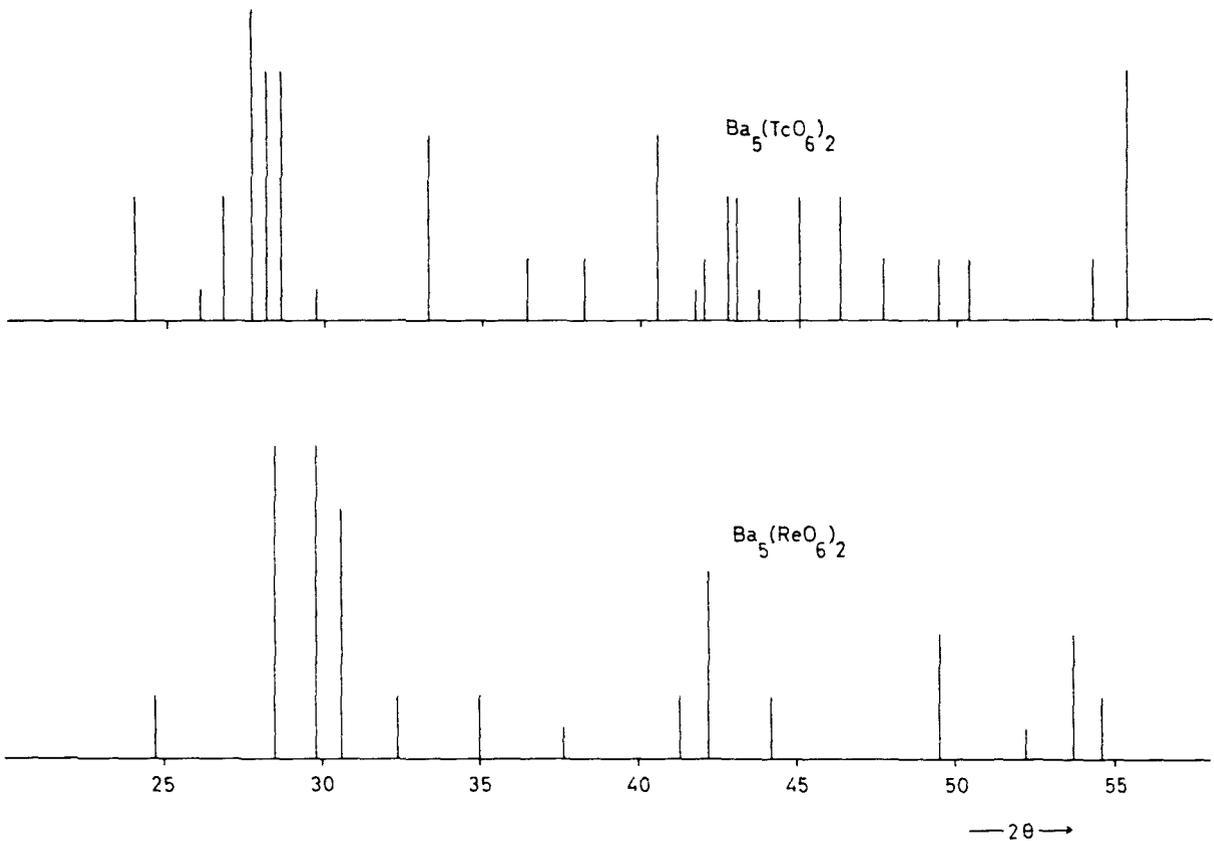


Abbildung 3: Strichdiagramme von  $\text{Ba}_5(\text{TcO}_6)_2$  und  $\text{Ba}_5(\text{ReO}_6)_2$

### 3.1.2. Das System SrO-Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

#### 3.1.2.1. $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$

$\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  konnte analog der Ba-Verbindung durch Neutralisation einer wässrigen Lösung von  $\text{HTcO}_4$  mit  $\text{SrCO}_3$  in der Siedehitze dargestellt werden. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich zunächst das Dihydrat  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ab, das durch Trocknen über wasserfreiem Calciumchlorid in das Monohydrat  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  übergeht (24). Wasserfreies, farbloses  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  wurde durch Erhitzen des Monohydrats auf  $400^\circ\text{C}$  (4 h) im  $\text{O}_2$ -Strom erhalten. Läßt man  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  an der Luft liegen, so bildet sich innerhalb kurzer Zeit das Monohydrat zurück.

Wie Tabelle 5 zeigt, ist  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  im  $\text{O}_2$ -Strom bis  $680^\circ\text{C}$  stabil. Bei höheren Temperaturen schmilzt es unter Zersetzung.

Tabelle 5: Analysenwerte zur thermischen Stabilität von  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$

Temp.	Zeit (h)	Tc %	
		gefunden	berechnet
400°C	4	47,9	47,87
600°C	4	47,9	47,87
500°C	16	47,8	47,87
600°C	16	48,1	47,87
700°C	16	Zersetzung, Schmelze	

$\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  ist mit  $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2$  isotyp und besitzt wie dieses zwei Modifikationen (Abbildung 5). Die Umwandlungspunkte für die Tc- und für die Re-Verbindungen liegen bei 560°C bzw. 585°C ( $\pm 15^\circ\text{C}$ ). Die Niedertemperaturmodifikation  $\beta\text{-Sr}(\text{TcO}_4)_2$  ist mit  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$  bzw.  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$  isotyp (Abbildung 9). Die Existenz der zwei Hydrate und Modifikationen von Strontiumpertechnetat bzw. -perrhenat konnte durch DTA-Untersuchungen festgestellt werden (Abbildung 4).

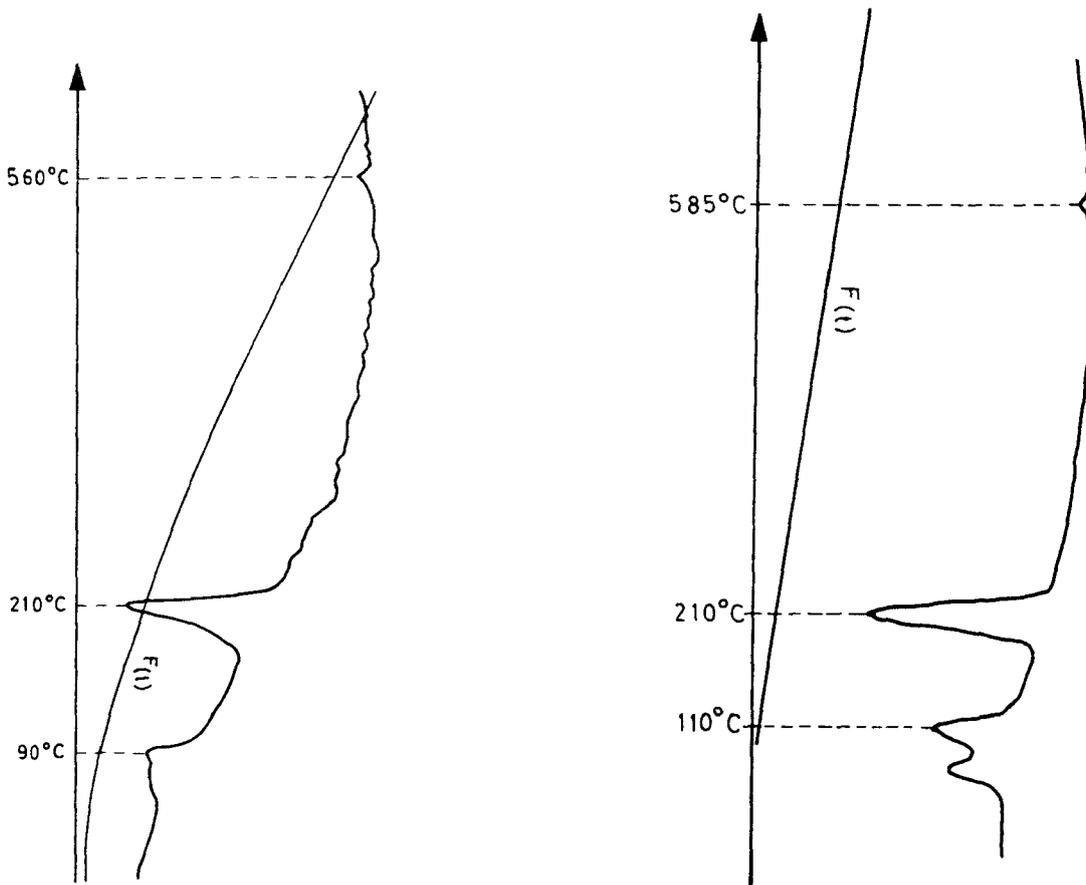
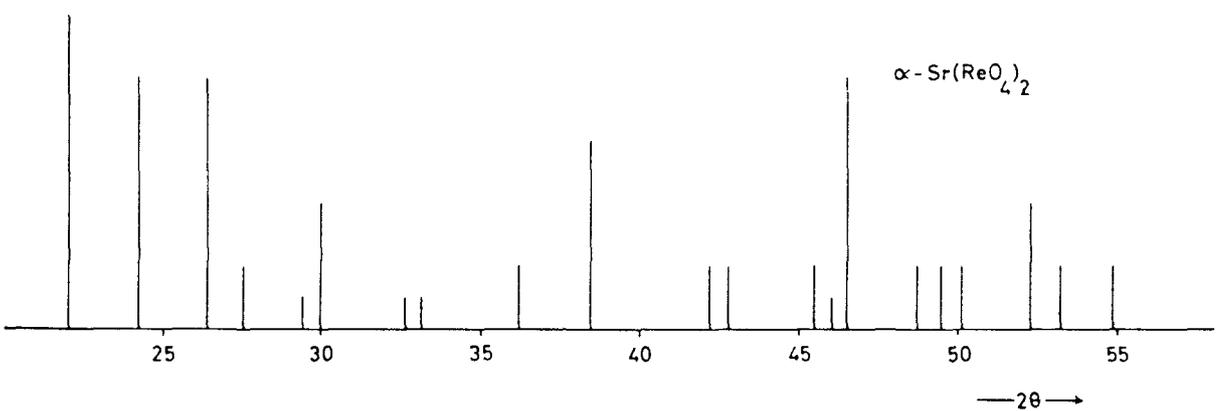
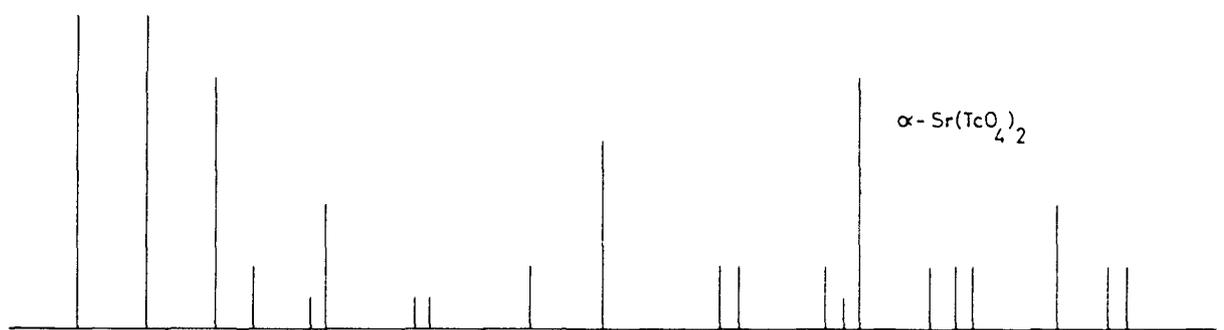
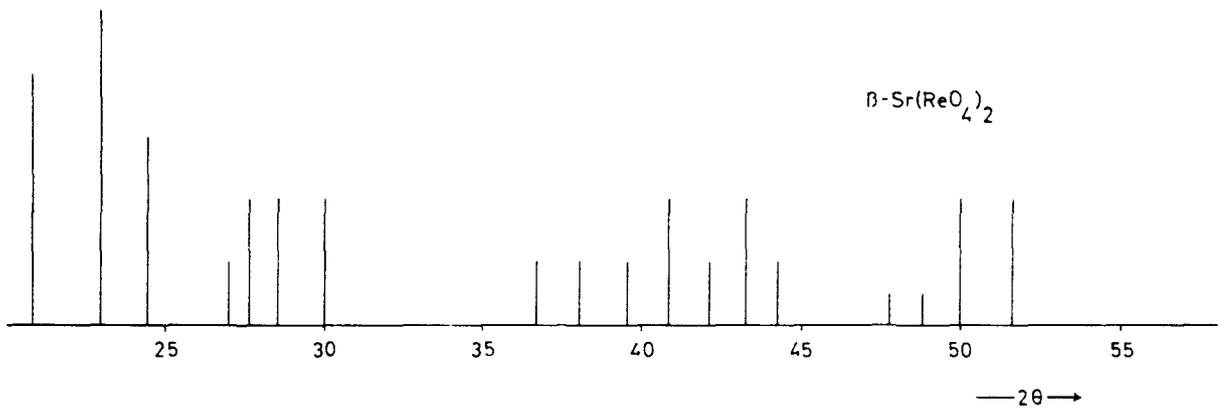
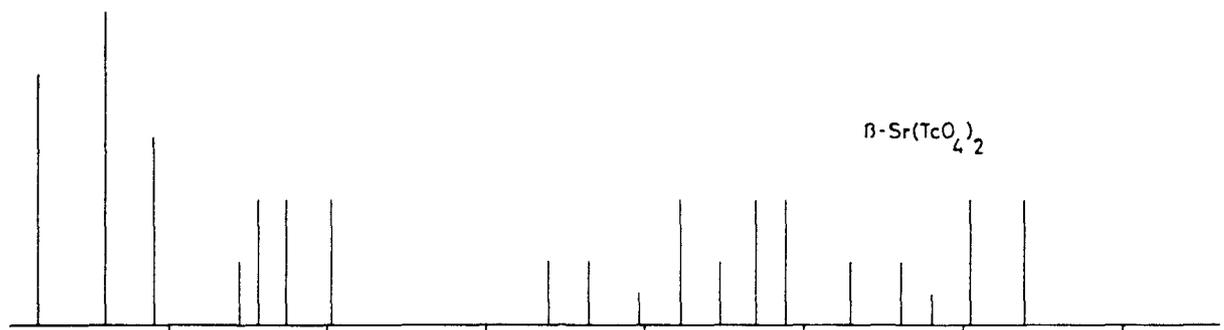
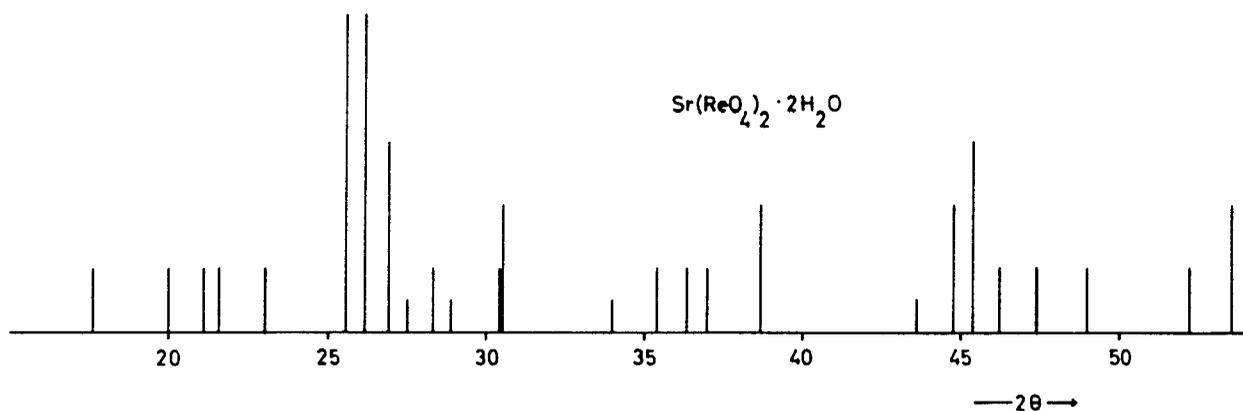
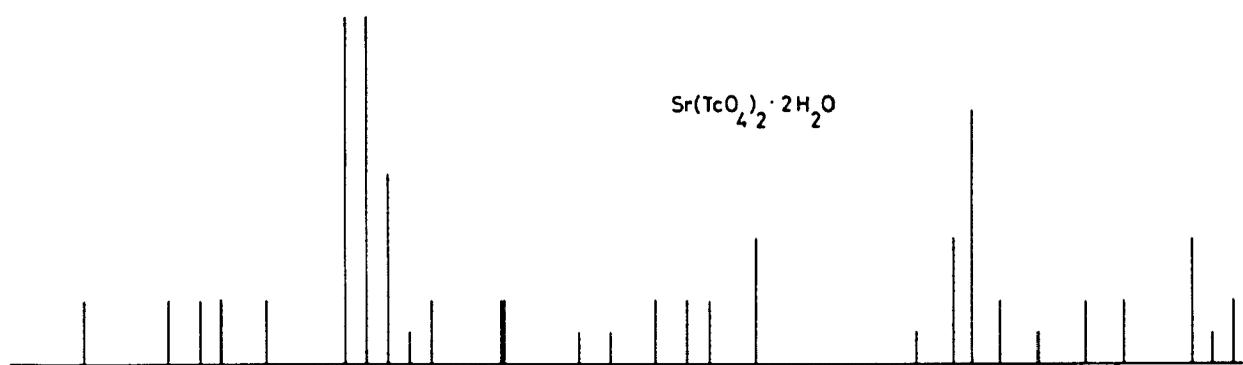
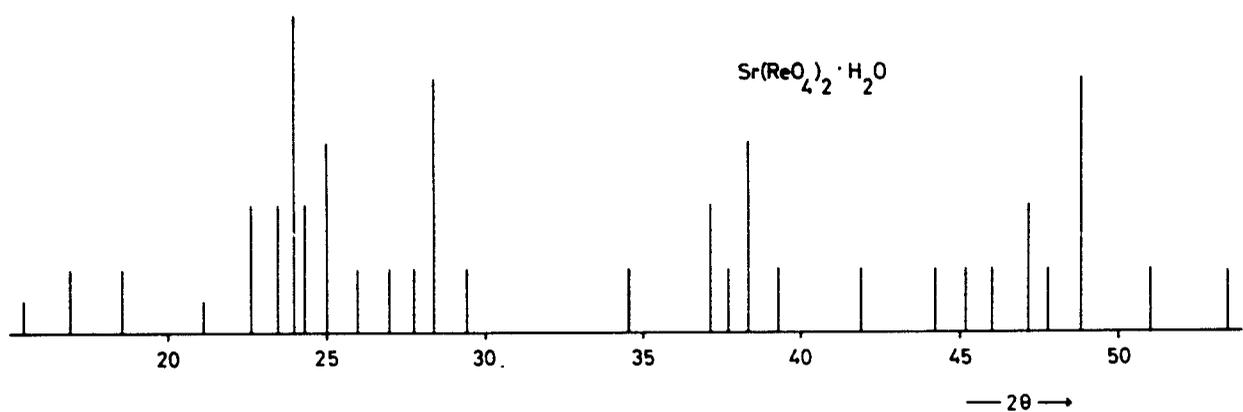
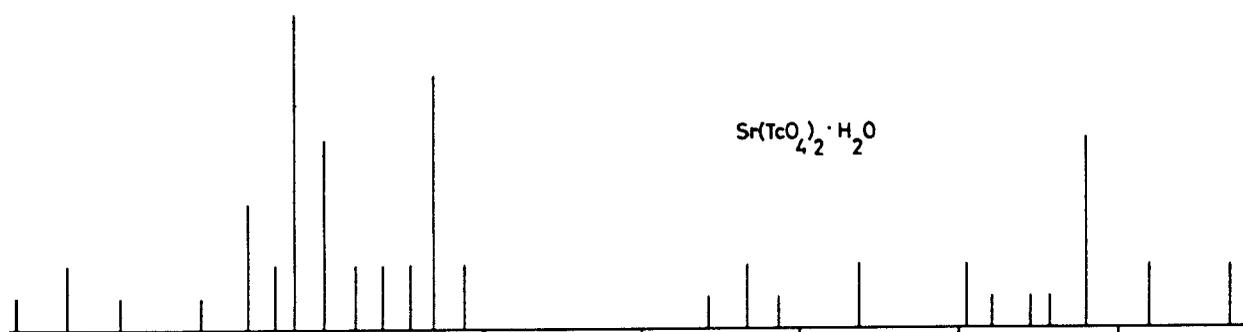


Abbildung 4: DTA Analysendiagramme von  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (links) und  $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (rechts).



**Abbildung 5:** Strichdiagramme von  $\beta$ - und  $\alpha\text{-Sr}(\text{TcO}_4)_2$  bzw.  $\text{-Sr}(\text{ReO}_4)_2$



**Abbildung 6:** Strichdiagramme von Mono- und Dihydrate von  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  bzw.  $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2$

Die Hydrate  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  besitzen linienreiche, wenig charakteristische Röntgendiagramme, die mit den entsprechenden Aufnahmen der Rhenium-Verbindungen übereinstimmen (Abbildung 6). Das Monohydrat ist ebenfalls isotyp mit  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Abbildung 10).

### 3.1.2.2. $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$

Ausgehend von den Erfahrungen bei der Darstellung des entsprechenden Barpertechnetats wurde eine Festkörperreaktion im Sinne der folgenden Reaktionsgleichung durchgeführt:



Eine Mischung von  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  und SrO in Molverhältnis 1:2 wurde innig durchmischt und 16 h bei  $500^\circ\text{C}$  im  $\text{O}_2$ -Strom erhitzt. Es entstand ein schwarzes Produkt, dessen Röntgendiagramm die Linien von  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$ ,  $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$  und  $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$  zeigten.

Nach Angaben von Scholder und Huppert (25) bildet sich die entsprechende Verbindung des Rheniums unter Verwendung von  $\text{SrCO}_3$  als Basenkomponente nach



Zur Darstellung der analogen Tc-Verbindung wurde  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  und  $\text{SrCO}_3$  in Molverhältnis 1:2 im  $\text{O}_2$ -Strom zuerst 5 h bei  $500^\circ\text{C}$  erhitzt. Hierbei trat keine Reaktion ein, wie die Röntgenaufnahme des Reaktionsproduktes zeigte. Nach erneutem intensivem Durchmischen wurde das Gemisch weitere 16 h bei  $600^\circ\text{C}$  unter denselben Bedingungen erhitzt. Es resultierte dann eine homogen aussehende, braun gefärbte Substanz, die in verdünnter Essigsäure leicht löslich war. Die Analyse ergab folgende Werte:

	gefunden	berechnet
Tc:	31,6 %	31,88 %
$\text{Tc}_2\text{O}_7:\text{SrO}$	=	1 : 3,05

Das nach letzterer Methode hergestellte  $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$  besitzt ein linienreiches Röntgendiagramm, in welchem die Reflexe von  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  und  $\text{SrCO}_3$  nicht mehr nachweisbar sind. Das Röntgendiagramm unterscheidet sich deutlich von dem des  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  und dem des nachfolgend beschriebenen  $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$ .  $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$  ist mit

$\text{Sr}_3(\text{ReO}_5)_2$  isotyp (Abbildung 7).

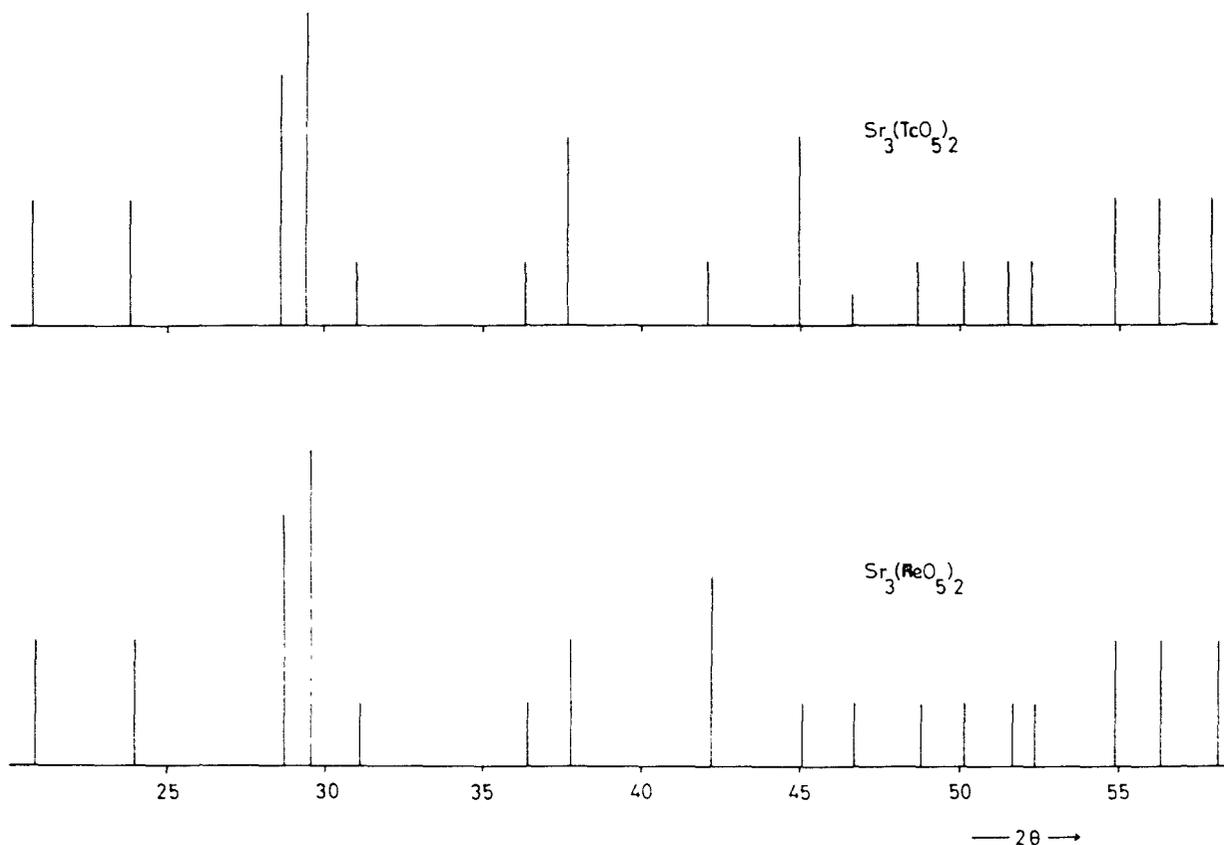


Abbildung 7: Strichdiagramme von  $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$  und  $\text{Sr}_3(\text{ReO}_5)_2$

Die nach vorstehend beschriebener Methode dargestellte Verbindung  $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$  wurde 20 h auf  $650^\circ\text{C}$  im  $\text{O}_2$ -Strom erhitzt. Das erhaltene Produkt war schwarz gefärbt und in verdünnter Essigsäure nicht mehr vollständig löslich ( $\text{Tc}(<\text{VII})$ ). Ein Sauerstoffverlust ist auch beim Erhitzen der Strontiumperhenate auf höhere Temperatur zu beobachten (25). Weiteres Erhitzen von  $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$  auf Temperaturen bis  $820^\circ\text{C}$  im  $\text{O}_2$ -Strom führte zu Präparaten, die größere Mengen niederwertiges Technetium enthielten und deren Röntgendiagramme die Linien des  $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$  nicht mehr aufwiesen. Dagegen disproportioniert das thermisch weniger stabile  $\text{Sr}_3(\text{ReO}_5)_2$  oberhalb  $700^\circ\text{C}$  in das thermisch wesentlich stabilere  $\text{Sr}_5(\text{ReO}_6)_2$  unter gleichzeitiger Bildung von  $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2$  nach der Gleichung:



$\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$  konnte in reiner Form ebenfalls durch Umsetzung von  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  und  $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$  bei  $550^\circ\text{C}$  im  $\text{O}_2$ -Strom dargestellt werden.

### 3.1.2.3. $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$

Die Verbindung wurde durch Umsetzung von  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  und  $\text{SrO}$  im Molverhältnis 1:4 im  $\text{O}_2$ -Strom nach der Gleichung



dargestellt ( $600^\circ\text{C}$ , 16 h). Es entstand ein dunkelbraunes bis schwarzes Produkt, das in verdünnter Essigsäure nicht vollständig löslich war. Fügt man zu der Suspension ein paar Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxydationsmittel für  $\text{Tc}(<\text{VII})$  hinzu, so löst sie sich jedoch rasch auf. Weiteres Erhitzen auf Temperaturen bis  $850^\circ\text{C}$  im  $\text{O}_2$ -Strom führte zu Präparaten, die stets einen größeren Anteil an niederwertigem Technetium enthielten, wie die Analyse eines auf  $700^\circ\text{C}$  erhitzten Präparats zeigt:

berechnet:	Tc	23,91 %
gefunden:	Tc gesamt	23,7 %
	Tc(VII)	19,8 %
	Tc(<VII)	3,9 %

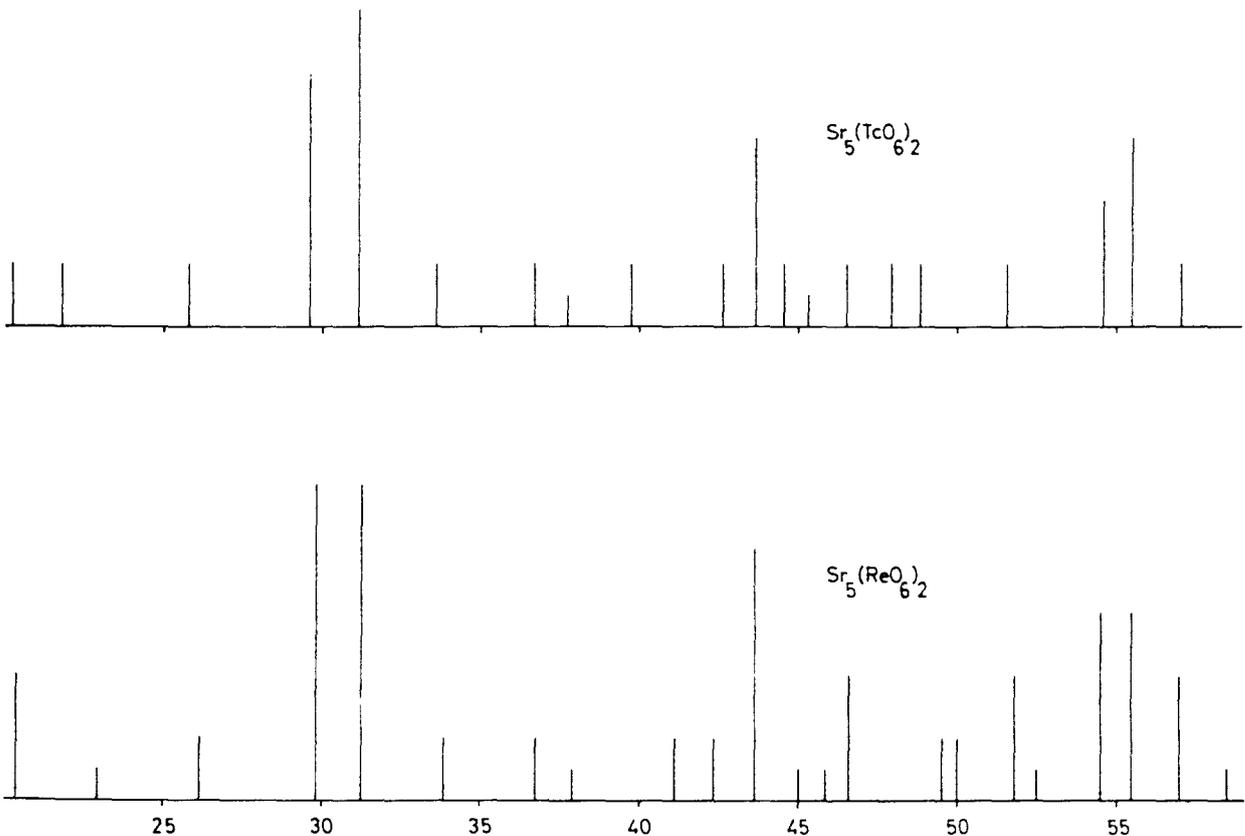


Abbildung 8: Strichdiagramme von  $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$  und  $\text{Sr}_5(\text{ReO}_6)_2$

$\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$  besitzt ein linienreiches Röntgendiagramm. Es ist isotyp mit der entsprechenden Re-Verbindung (Abbildung 8). Nach Ward (43) besitzt  $\text{Sr}_5(\text{ReO}_6)_2$  eine pseudohexagonale Schichten-Struktur mit den Gitterkonstanten  $a = 5,75 \text{ \AA}$  und  $c = 18,96 \text{ \AA}$ . Die entsprechenden Gitterkonstanten für die Tc-Verbindung betragen  $a = 5,74 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 18,98 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .

### 3.1.3. Das System CaO-Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

#### 3.1.3.1. $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$

$\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$  wurde ebenfalls durch Neutralisation einer wässrigen  $\text{HTcO}_4$ -Lösung mit überschüssigem  $\text{CaCO}_3$  in der Siedehitze dargestellt. Nach Eindampfen des Filtrats und vierstündigem Trocknen bei  $160^\circ\text{C}$  wurde reines  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$  erhalten.  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$  ist eine farblose, in Wasser leicht lösliche Verbindung. Die Analyse ergab:

	gefunden	berechnet
Tc:	54,0 %	54,09 %
$\text{Tc}_2\text{O}_7:\text{CaO}$	=	1 : 1,01

$\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$  ist stabil bis  $650^\circ\text{C}$ , oberhalb dieser Temperatur schmilzt es unter Zersetzung.

Die Verbindung besitzt eine niedersymmetrische Struktur und ist isotyp sowohl mit  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$  als auch mit  $\beta\text{-Sr}(\text{TcO}_4)_2$  und  $\beta\text{-Sr}(\text{ReO}_4)_2$  (Abbildung 5,9).

Wie  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$  besitzt  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$  zwei Hydrate (24). Das Dihydrat ist mit  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  isotyp (Abbildung 10). Das Monohydrat besitzt ein sehr linienreiches, wenig charakteristisches Röntgendiagramm und zeigt Isotypie mit den Verbindungen  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Abbildung 10,6).

Aus den DTA-Untersuchungen von  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$  sind die charakteristischen Umwandlungspunkte der Hydrate zu ersehen. Das Fehlen eines dritten Umwandlungspunktes weist darauf hin, daß die wasserfreie Verbindung keine Hochtemperaturmodifikation aufweist (Abbildung 11).

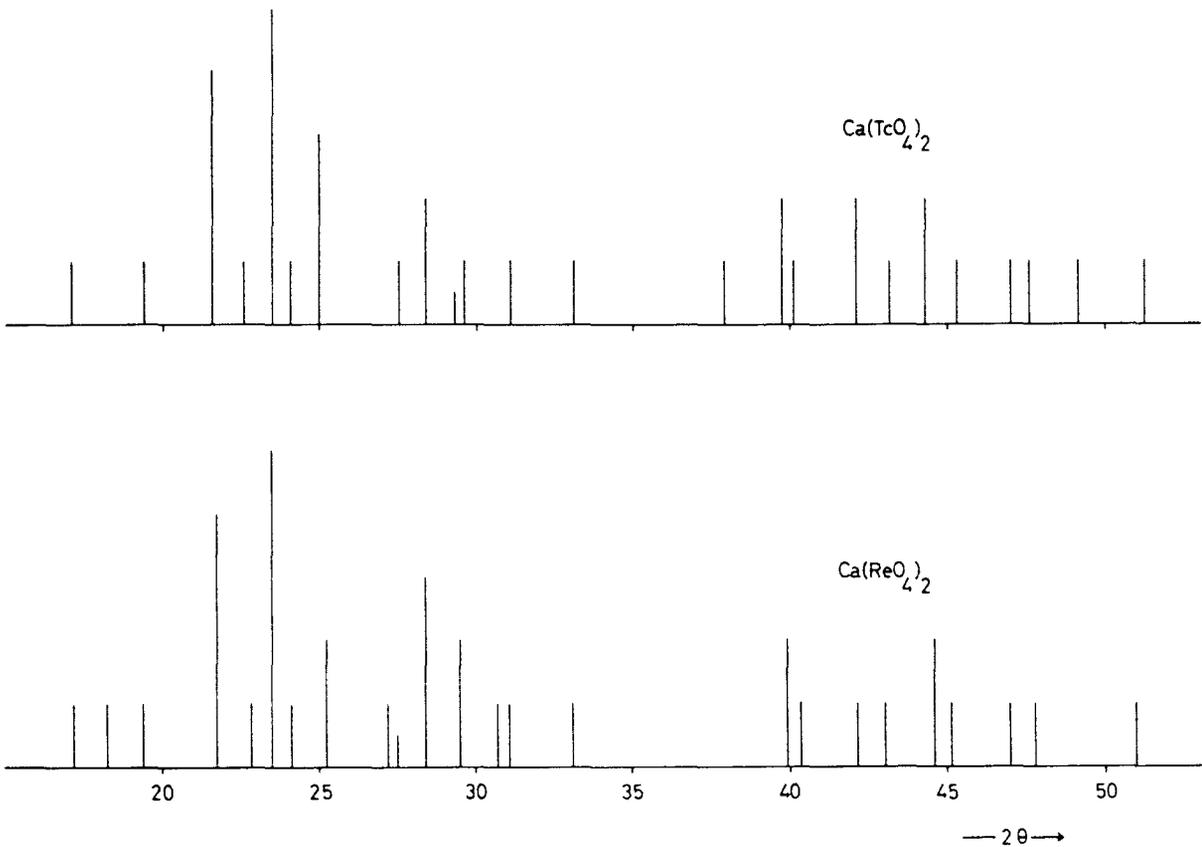


Abbildung 9: Strichdiagramme von  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$  und  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$

### 3.1.3.2. $\text{Ca}_3(\text{TcO}_5)_2$

Versuche zur Darstellung der Verbindung aus  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$  und  $\text{CaO}$  im Molverhältnis 1:2 nach der Gleichung



schlugen fehl. Es resultierte hierbei stets eine Mischung von  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$  und  $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$  (Abbildung 12). Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von Scholder und Huppert über die entsprechenden Rhenium-Versuche überein (25). Das hypothetische  $\text{Ca}_3(\text{TcO}_5)_2$  erleidet also ebenso wie die entsprechende Rhenium-Verbindung eine Basendisproportionierung zugunsten des - hinsichtlich Sauerstoff - höher koordinierten  $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$



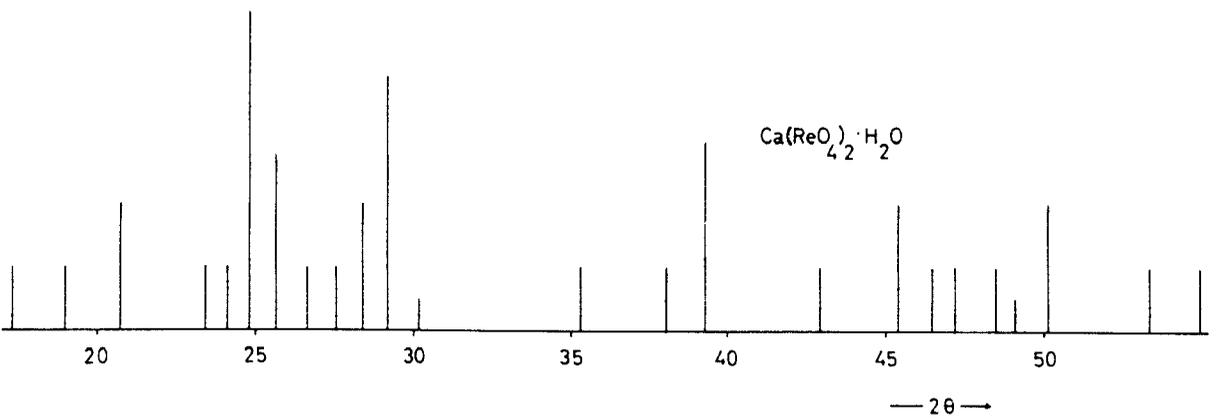
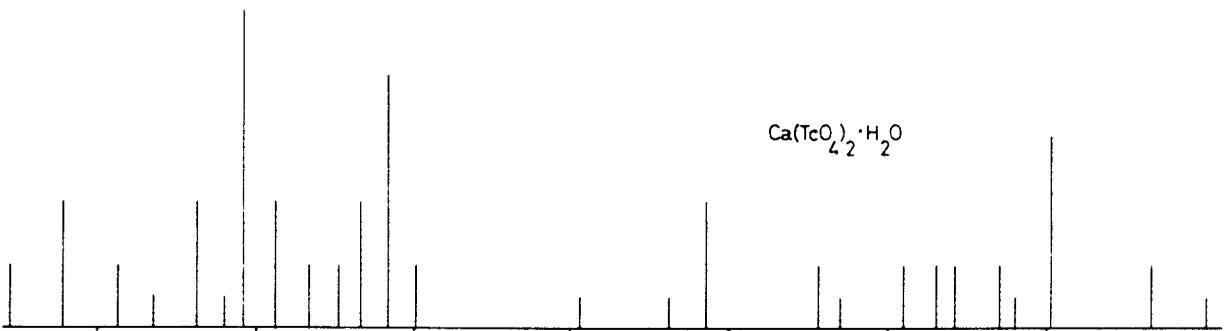
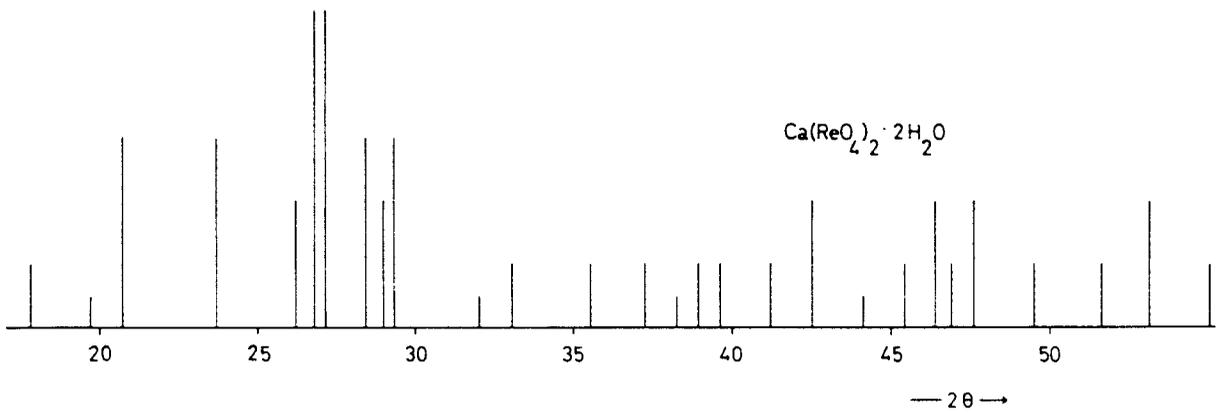
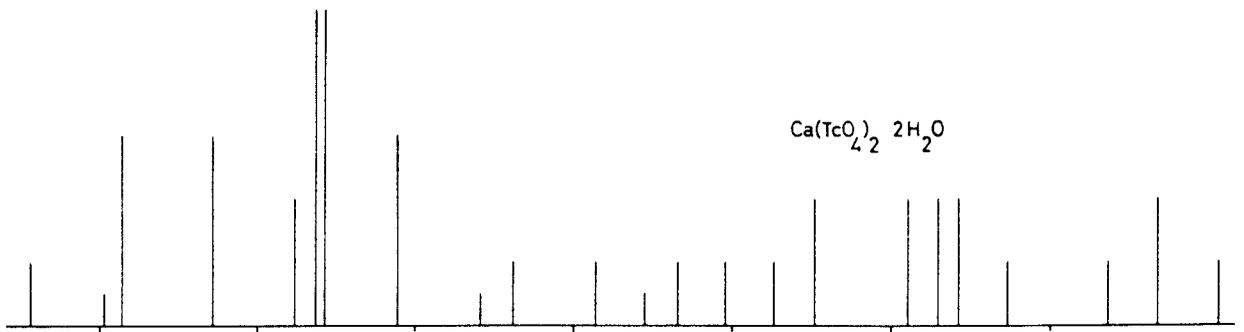


Abbildung 10: Strichdiagramme der Mono- und Dihydrate von Ca(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>- bzw. Ca(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

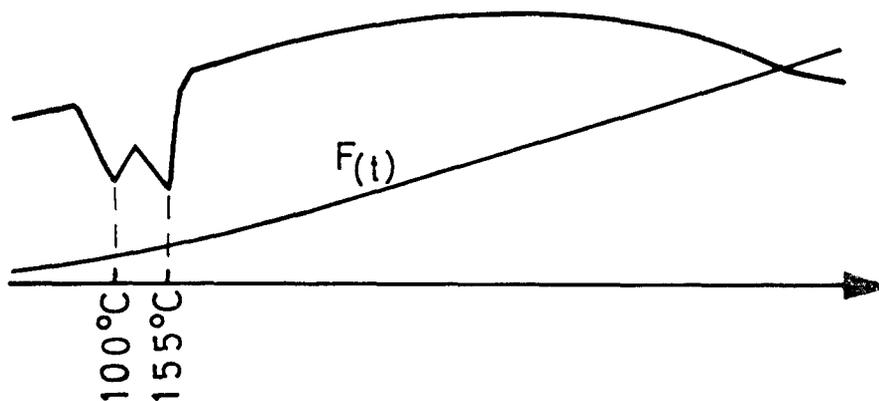


Abbildung 11: DTA-Analysendiagramm von  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 3.1.3.3. $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$

Die Umsetzung von  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$  und  $\text{CaO}$  im Molverhältnis 1:4 führte zur Darstellung von  $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$ . Die Ausgangsstoffe wurden innig gemischt und bei  $600^\circ\text{C}$  24 h im  $\text{O}_2$ -Strom zur Reaktion gebracht. Es entstand dabei eine hellbraune Substanz, die in verdünnter Essigsäure leicht löslich war. Die Analysenwerte für  $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$  sind:

	gefunden	berechnet
Tc:	33,5 %	33,54 %
$\text{Tc}_2\text{O}_7:\text{CaO}$		1 : 5,01

Erhitzt man die Verbindung bis  $800^\circ\text{C}$ , so bleibt das Röntgendiagramm unverändert, was auf eine hohe thermische Stabilität schließen läßt.

Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß die Substanz ein linienreiches Diagramm besitzt, dessen Struktur unbekannt ist.  $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$  ist mit der entsprechenden Rhenium-Verbindung  $\text{Ca}_5(\text{ReO}_6)_2$  nicht isotyp (Abbildung 12) (25,43).

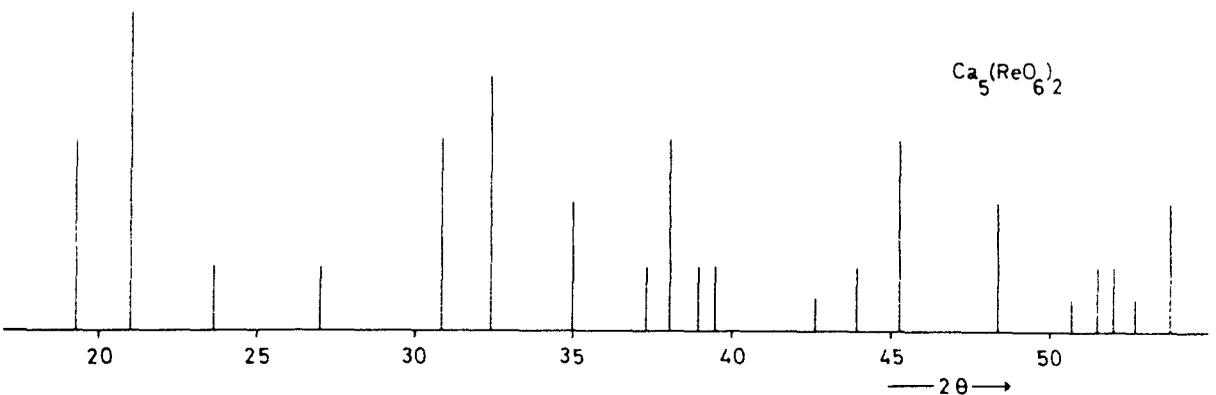
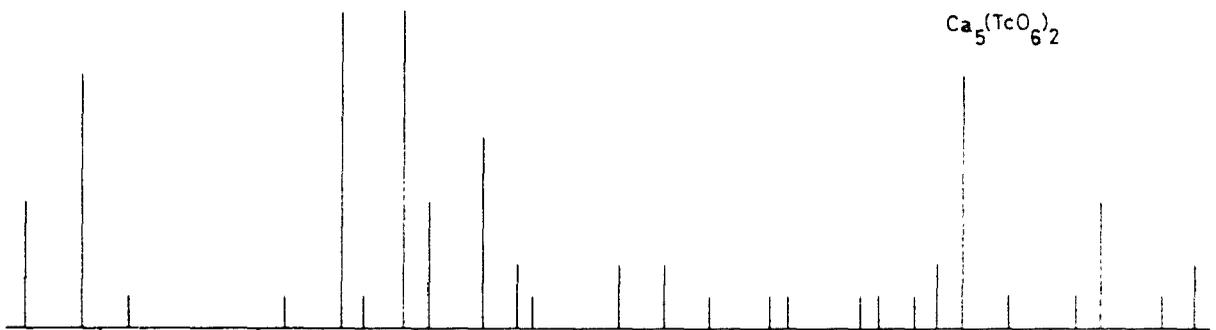
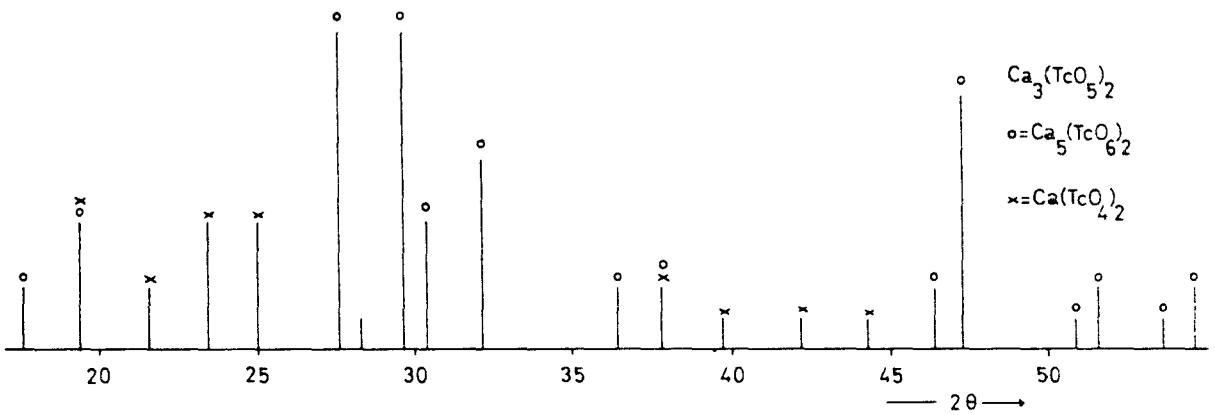
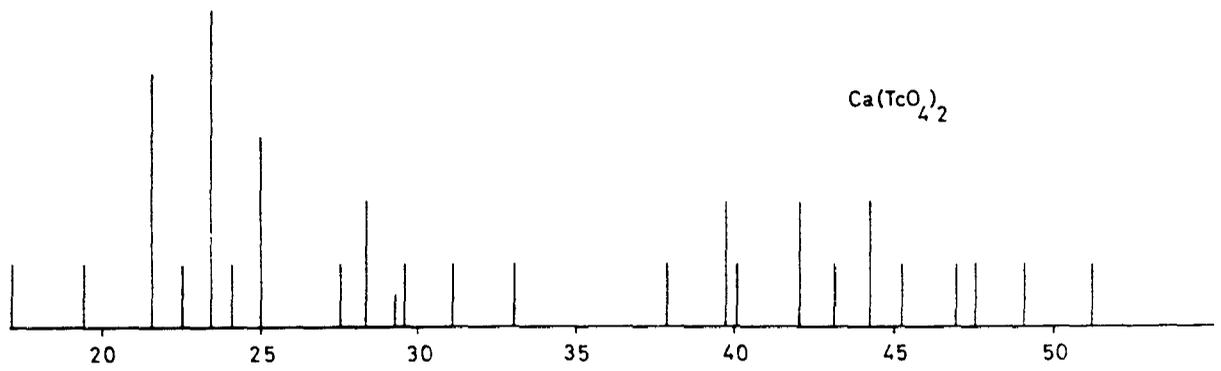
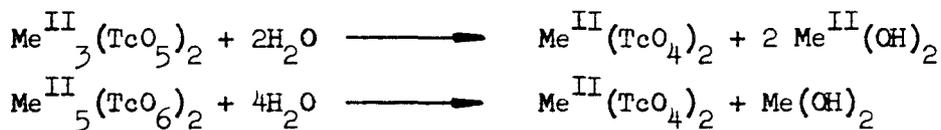


Abbildung 12: Strichdiagramme von Ca(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>(TcO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>5</sub>(TcO<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und Ca<sub>5</sub>(ReO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

### 3.1.3.4. Eigenschaften der ternären Oxide des siebenwertigen Technetiums mit Erdalkalien

Die farblosen Erdalkalitetraoxopertechnetate sind in Wasser leicht löslich, während die Verbindung mit höherem Basengehalt braun bis schwarz gefärbt sind und bei der Auflösung in Wasser Hydrolyse erleiden:



Die Lösungen reagieren dementsprechend stark alkalisch.

In den vorhergehenden Versuchen wurden die Bildungsbedingungen der Erdalkalioxotechnetate(VII) festgestellt. Die Verbindungen des Typs  $\text{Me}^{\text{II}}(\text{TcO}_4)_2$  sind nur bis etwa  $650^\circ\text{C}$  thermisch stabil, bei weiterem Erhitzen oberhalb  $700^\circ\text{C}$  schmelzen sie unter Zersetzung. Die abgekühlten Schmelzen sind hellgrau bis schwarz gefärbt. Die Farbänderung beruht auf Sauerstoffabgabe des Tc(VII). Löst man die Schmelze in Wasser, so fällt ein schwarzer Niederschlag aus, der bei Zusatz von etwa  $\text{H}_2\text{O}_2$  wieder in Lösung geht.  $\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$  ist bis  $1180^\circ\text{C}$  stabil, während sich  $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$  im Gegensatz dazu oberhalb  $600^\circ\text{C}$  unter Sauerstoffverlust zersetzt.  $\text{Ba}_5(\text{TcO}_6)_2$  und  $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$  sind bis mindestens  $850^\circ\text{C}$  stabil, während  $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$  nicht rein dargestellt werden konnte. Es enthielt stets niederwertiges Technetium.

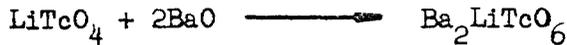
Die Erdalkalioxopertechnetate sind an trockner Luft unbegrenzt haltbar.  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  und  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$  bilden je ein Mono- und ein Dihydrat. Bei der röntgenographischen Untersuchung der Erdalkalioxotechnetate(VII) erhält man, wie die Pulveraufnahmen zeigten (Abbildungen 1-12), charakteristische Linienmuster, die praktisch auch die einzige Differenzierungsmöglichkeit für die einzelnen Verbindungen darstellen.  $\text{Ba}_5(\text{TcO}_6)_2$  und  $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$  erwiesen sich darüber hinaus als nicht isotyp mit den von Scholder und Huppert dargestellten und von Ward und Mitarbeitern indizierten entsprechenden Rhenium-Verbindungen (25,43). Im Gegensatz dazu ist  $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$  mit  $\text{Sr}_5(\text{ReO}_6)_2$  isotyp. Weiter konnte für  $\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$  nur eine Modifikation erhalten werden, während  $\text{Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$  zwei Modifikationen aufweist (25). Alle übrigen Verbindungen erwiesen sich dagegen als zumindest isotyp mit den entsprechenden Rhenium-Verbindungen.

### 3.2. Quarternäre Oxide des siebenwertigen Technetiums

#### 3.2.1. Verbindungen des Typs $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{LiTc}^{\text{VII}}\text{O}_6$

##### 3.2.1.1. $\text{Ba}_2\text{LiTcO}_6$

$\text{Ba}_2\text{LiTcO}_6$  bildet sich nach der Reaktionsgleichung



Litiumpertechnetat und BaO in Molverhältnis 1:2 wurden innig gemischt und 16 h im  $\text{O}_2$ -Strom bei  $400^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei entstand eine homogene, braun gefärbte Substanz, die in verdünnter Säure leicht löslich war.  $\text{LiTcO}_4$  erhält man durch Neutralisation einer wässrigen  $\text{HTcO}_4$ -Lösung mit LiOH.

Die Analyse ergab folgende Werte:

	gefunden	berechnet
Tc:	20,4 %	20,77 %
Ba:	57,5 %	57,63 %
$\text{Tc}_2\text{O}_7:\text{BaO}:\text{Li}_2\text{O} = 1:4,06:1,23$		

$\text{Ba}_2\text{LiTcO}_6$  ist isotyp mit  $\text{Ba}_2\text{LiReO}_6$  ( $a = 8,118 \text{ \AA}$ ) (31) und besitzt kubische Perowskitüberstruktur. Die Gitterkonstante beträgt

$$a = 8,092 \pm 0,002 (\text{\AA})$$

##### 3.2.1.2. $\text{Sr}_2\text{LiTcO}_6$

Die Verbindung wurde durch Umsetzung von  $\text{LiTcO}_4$  und SrO im Verhältnis 1:2 im  $\text{O}_2$ -Strom bei  $500^\circ\text{C}$  gemäß folgender Gleichung



dargestellt.

Nach 16 stündiger Reaktionsdauer ergab sich eine dunkelbraune bis schwarze, homogen aussehende Verbindung, die in verdünnter Essigsäure leicht löslich ist.  $\text{Sr}_2\text{LiTcO}_6$  ist bis  $900^\circ\text{C}$  stabil, weiteres Erhitzen auf  $980^\circ\text{C}$  führt zur Zersetzung, wie zahlreiche Linienaufspaltungen des Röntgendiagramms zeigten.

Die Analyse ergab:

	gefunden	berechnet
Tc:	25,2 %	26,05 %

Die Substanz besitzt eine pseudokubische Struktur und ist mit  $\text{Sr}_2\text{LiReO}_6$  ( $a = 7,87 \text{ \AA}$ ) isotyp (31). Die Verzerrung des Perowskitgitters von  $\text{Sr}_2\text{LiTcO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{LiReO}_6$  ist gering, so daß die Linienaufspaltungen auch bei großen  $\theta$ -Werten praktisch kaum festgestellt werden können.

Die Gitterkonstante der kubischen Pseudozelle beträgt

$$a = 7,84 \pm 0,01 (\text{\AA})$$

### 3.2.1.3. $\text{Ca}_2\text{LiTcO}_6$

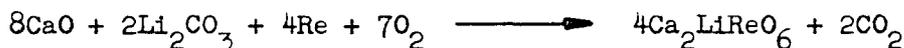
Versuche zur Darstellung von  $\text{Ca}_2\text{LiTcO}_6$  nach der Gleichung



im  $\text{O}_2$ -Strom bei  $400^\circ\text{C}$  bzw.  $600^\circ\text{C}$  (16 h) schlugen fehl. Die Röntgendiagramme der Reaktionsprodukte zeigten nur die Reflexe der Ausgangsstoffe. Ward und Mitarbeiter erhielten jedoch die entsprechende Verbindung des Rheniums mit der Gitterkonstanten

$$a = 7,83 (\text{\AA}) \quad (32)$$

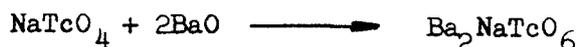
Die Reaktion erfolgte nach der Gleichung



### 3.2.2. Oxide des Typs $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{NaTcO}_6$

#### 3.2.2.1. $\text{Ba}_2\text{NaTcO}_6$

Die Verbindung wurde durch Umsetzung von  $\text{NaTcO}_4$  und  $\text{BaO}$  im Molverhältnis 1:2 dargestellt:



Die Ausgangsstoffe wurden innig gemischt und 16 h im O<sub>2</sub>-Strom auf 500°C erhitzt. Es entstand eine dunkelbraune Substanz, die in verdünnter Essigsäure leicht löslich war.

Die Verbindung ist bis 950°C thermisch stabil. Erhitzt man die Substanz auf 1180°C, so zersetzt sie sich zu Ba<sub>3</sub>(TcO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, wie röntgenographisch festgestellt wurde.

Die Analyse ergab folgende Werte:

	gefunden	berechnet
Tc:	19,2 %	20,09 %
Ba:	56,1 %	55,76 %
	Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :BaO:Na <sub>2</sub> O = 1:4,25:1,20	

Ba<sub>2</sub>NaTcO<sub>6</sub> ist mit der entsprechenden Rhenium-Verbindung (a = 8,296 Å) isotyp (32). Es besitzt kubische Perowskitüberstruktur mit der Gitterkonstanten

$$a = 8,292 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

### 3.2.2.2. Sr<sub>2</sub>NaTcO<sub>6</sub>

Die Umsetzung nach der Gleichung



führte wegen der Instabilität des Endprodukts bei höheren Temperaturen nur zu unreinen Präparaten. Nach fünfständigem Erhitzen einer Mischung von NaTcO<sub>4</sub> und SrO im Molverhältnis 1:2 im O<sub>2</sub>-Strom auf 390°C gelang die Darstellung eines relativ reinen dunkelbraunen Präparats.

Analysenwerte für Sr<sub>2</sub>NaTcO<sub>6</sub>

	gefunden	berechnet
Tc:	25,8 %	26,74 %

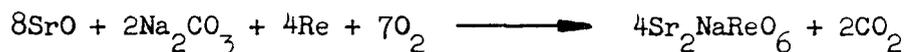
Das Röntgendiagramm läßt erkennen, daß Sr<sub>2</sub>NaTcO<sub>6</sub> wie Sr<sub>2</sub>NaReO<sub>6</sub> eine verzerrte Perowskitstruktur besitzt.

Die Darstellung von  $\text{Sr}_2\text{NaReO}_6$  erfolgte durch eine analoge Reaktion



bei  $800^\circ\text{C}$  und 30 Minuten Reaktionszeit.

R. Ward und Mitarbeiter (32) erhielten die Verbindung über die Reaktion



Die Gitterkonstante für  $\text{Sr}_2\text{NaReO}_6$  beträgt nach Ward

$$a = 8,13 \text{ \AA}$$

Das Röntgendiagramm des  $\text{Sr}_2\text{NaTcO}_6$  läßt sich unter Annahme eines tetragonal verzernten geordneten Perowskitgitters indizieren. Die Gitterkonstanten betragen:

$$a = 8,09 \pm 0,006 (\text{\AA})$$

$$c = 8,14 \pm 0,02 (\text{\AA})$$

$$\frac{c}{a} = 1,006$$

### 3.2.2.3. $\text{Ca}_2\text{NaTcO}_6$

Sämtliche Darstellungsversuche nach der Gleichung



im  $\text{O}_2$ -Strom und in einem Temperaturbereich von  $400^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$  (16 h) blieben ohne Erfolg, wie röntgenographisch festgestellt wurde. Ward konnte die entsprechende Rheniumverbindung ebenfalls nicht erhalten (32).

### 3.3. Ternäre Oxide des vierwertigen Technetiums

#### 3.3.1. Ternäre Oxide des Typs $\text{Me}^{\text{II}}\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_3$ ( $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba, Sr, Ca}$ )

##### 3.3.1.1. $\text{BaTcO}_3$

Die Darstellung von  $\text{BaTcO}_3$  ist sowohl durch direkte Reaktion von  $\text{TcO}_2$  mit BaO als auch über eine Symproportionierungsreaktion aus  $\text{Tc}(>\text{IV})$  und  $\text{Tc}(<\text{IV})$  möglich.

a) Direkte Umsetzung gemäß

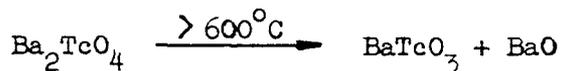


Äquimolare Mengen von  $\text{TcO}_2$  und BaO wurden in einer Trockenbox unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre innig gemischt und in einer evakuierten Quarzampulle 24 h bei  $550^\circ\text{C}$  erhitzt. Es entstand dabei eine Mischung aus  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  und  $\text{TcO}_2$ . Weiteres 24-stündiges Erhitzen bei höheren Temperaturen ( $630^\circ\text{C}$ - $850^\circ\text{C}$ ) führte zu Produkten mit einem Röntgendiagramm, das mit demjenigen von hexagonalen  $\text{BaTiO}_3$  große Ähnlichkeit zeigt (44-45). Die Reindarstellung des hexagonalen  $\text{BaTcO}_3$  erfolgte bei erhöhter Temperatur ( $1000^\circ\text{C}$ ) und Reaktionszeit von ca. 100 h. R. Roy und Mitarbeiter erhielten hexagonales  $\text{BaTcO}_3$  auf gleiche Weise (37).

Die Reaktion zur Bildung von  $\text{BaTcO}_3$  läuft bei tiefer Temperatur in zwei Stufen, wobei  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  primäres Reaktionsprodukt ist:



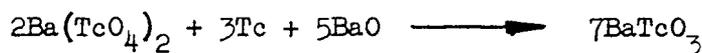
$\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  ist bis  $550^\circ\text{C}$  stabil. Erhöht man die Temperatur auf  $630^\circ\text{C}$ , so erfolgt eine Zersetzung des  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  unter Bildung von hexagonalem  $\text{BaTcO}_3$  und BaO:



Dieser Reaktionsmechanismus wurde auch im System  $\text{TcO}_2$ -SrO festgestellt. Rooksby (46) und Weller (47) konnten beweisen, daß auch bei Darstellung von  $\text{BaSrO}_3$  und  $\text{BaTiO}_3$   $\text{Ba}_2\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_4$  ( $\text{Me}(\text{IV}) = \text{Si, Ti}$ ) als primäres Produkt entsteht. Der gleiche Reaktionsmechanismus wurde auch bei der Darstellung von  $\text{BaSnO}_3$  festgestellt (48). Die gefundenen Gitterkonstanten für das hexagonale  $\text{BaTcO}_3$  betragen:

eigene Werte	Werte nach Roy et al (37)
a = 5,763 ± 0,003 (Å)	a = 5,758 Å
c = 14,05 ± 0,01 (Å)	c = 14,046 Å
$\frac{c}{a}$ = 2,44	$\frac{c}{a}$ = 2,44

b) Symproportionierungsreaktion gemäß



Das Mischen der Ausgangsstoffe wurde ebenfalls in der Trockenbox unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 2 x 24 h bei  $600^\circ\text{C}$  in einer evakuierten Quarzampulle geglüht. Es resultierte ein homogenes schwarzes Produkt, das in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  löslich war. In 2n HCl war die Substanz unlöslich. Eine tiefviolette Farbe der über dem Niederschlag stehenden Lösung ist auf kolloidales  $\text{TcO}_2$ -Hydrat zurückzuführen (49). Die Substanz ist an trockener Luft haltbar. Die Analyse ergab:

Tc:	gefunden	34,7 %
	berechnet	34,81 %
$\text{O}_v$ :	gefunden	1,49 %
	$\text{TcO}_2:\text{BaO}:\text{O}_v = 1:1,00:1,49$	

Ein so dargestelltes  $\text{BaTcO}_3$  besitzt kubische Perowskitstruktur mit

$$a = 8,140 \pm 0,002 (\text{Å})$$

Die Verbindung wurde bis  $800^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei im Röntgendiagramm keine Linienänderung auftrat. Eine Untersuchung zur Bestimmung des Umwandlungspunktes zwischen kubischer und hexagonaler Modifikation des  $\text{BaTcO}_3$  wurde nicht durchgeführt.

Aus den oben beschriebenen Reaktionen ist zu schließen, daß die jeweils erhaltene Modifikation des  $\text{BaTcO}_3$  durch den Reaktionstyp bedingt ist. Eine ähnliche Abhängigkeit der gebildeten Modifikationen von der Art der Umsetzung ist auch bei  $\text{Ba}_2\text{CrUO}_6$  festgestellt worden (50).

Es sei hier bemerkt, daß die entsprechenden Reaktionen beim Rhenium zu  $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_9$  und metallischem Re führen (33). Im Gegensatz dazu reagiert  $\text{MnO}_2$  mit BaO (1:1) zu  $\text{BaMnO}_3$  (35).

### 3.3.1.2. SrTcO<sub>3</sub>

SrTcO<sub>3</sub> wurde ebenfalls auf zwei Wegen, nämlich durch direkte Umsetzung mit TcO<sub>2</sub> und durch Symproportionierungsreaktion aus Tc(VII) + Tc(O) dargestellt. Beide Darstellungswege führten jedoch zu identischen Präparaten.

#### a) Direkte Umsetzung mit TcO<sub>2</sub>

Nach der Gleichung



wurden unter trockenem Stickstoff äquimolare Mengen von TcO<sub>2</sub> und SrO gemischt und in einer evakuierten Quarzampulle bei 570°C 24 h gegläht. Es entstand dabei eine Mischung aus Sr<sub>2</sub>TcO<sub>4</sub> und TcO<sub>2</sub>, wie röntgenographisch festgestellt wurde. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf 630°C, so bildet sich quantitativ SrTcO<sub>3</sub>. Erhitzt man eine Mischung von TcO<sub>2</sub> und SrO in Molverhältnis 1:1 sofort bei 630°C 24 h, so entsteht direkt reines SrTcO<sub>3</sub>. Dieser Befund zeigt, daß auch im System SrO/TcO<sub>2</sub> bei Temperaturen unterhalb 600°C Sr<sub>2</sub>TcO<sub>4</sub> als primäres Produkt gebildet wird und mit dem überschüssigen TcO<sub>2</sub> weiterreagiert unter Bildung von SrTcO<sub>3</sub>:



Dieser Reaktionsmechanismus konnte durch die Versuchsreihe

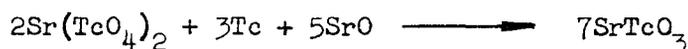


bestätigt werden.

SrTcO<sub>3</sub> ist schwarz gefärbt und in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> löslich. In 2n HCl ist es unlöslich. Die Verbindung ist unter CO<sub>2</sub>- und Feuchtigkeitsausschluß stabil. SrTcO<sub>3</sub> zersetzt sich erst oberhalb 1200°C (37). Die Analyse ergab:

Tc:	gefunden	40,50 %
	berechnet	42,19 %
O <sub>v</sub> :	gefunden	1,49 %
	TcO <sub>2</sub> :SrO:O <sub>v</sub> = 1:1,08:1,49	

β) Symproportionierungsreaktion gemäß



Ein fein pulverisiertes Gemisch der drei Substanzen wurde in einer Quarzampulle bei  $650^\circ\text{C}$  24 h geglüht. Es entstand dabei eine schwarze homogene Substanz, die durch chemische und röntgenographische Untersuchungen als  $\text{SrTcO}_3$  erkannt wurde.

Sowohl die Umsetzung von äquimolaren Mengen  $\text{ReO}_2$  und  $\text{SrO}$  als auch die Symproportionierung aus  $\text{Re(VII)} + \text{Re(0)}$  führen - wie Scholder und Pfeiffer gefunden haben - zu  $\text{Sr}_3\text{Re}_2\text{O}_9$  und metallischem Rhenium. Nach Angaben von Scholder und Zorn bildet  $\text{MnO}_2$  mit  $\text{SrO}$  das ternäre Oxid  $\text{SrMnO}_3$  (35).

Strontiummetatechnetat(IV) besitzt eine schwach verzerrte Perowskitstruktur. Die gefundene pseudokubische Gitterkonstante mit  $a = 3,949 \pm 0,002 \text{ \AA}$  stimmt mit dem von Roy (37) angegebene Wert von  $a = 3,95 \text{ \AA}$  sehr gut überein.

Die Triplettaufspaltung bei großen  $J$ -Werten legt den Schluß nahe, daß vermutlich eine schwach orthorhombische Verzerrung des kubischen Gitters vorliegt.

### 3.3.1.3. $\text{CaTcO}_3$

Die Darstellung der Verbindung erfolgte ebenfalls durch direkte Umsetzung von  $\text{CaO}$  und  $\text{TcO}_2$  und durch Symproportionierungsreaktion aus  $\text{Tc(VII)} + \text{Tc(0)}$ . Ein Unterschied zwischen beiden Darstellungsmethoden konnte nicht festgestellt werden.

a) Direkte Umsetzung gemäß:

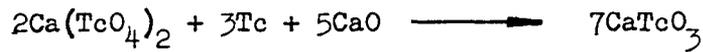


Eine Mischung von  $\text{CaO}$  und  $\text{TcO}_2$  in äquimolaren Mengen wurde in einer evakuierten Quarzampulle zuerst bei  $550^\circ\text{C}$  24 h geglüht und nach erneuter Homogenisierung weitere 48 h bei  $600^\circ\text{C}$ . Bis  $550^\circ\text{C}$  trat keine Reaktion ein, wie röntgenographisch festgestellt wurde. Erst bei der zweiten Umsetzung resultierte eine homogen aussehende, schwarze Substanz, die in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  löslich ist und deren Analyse folgende Werte ergab:

Tc:	gefunden	52,50 %
	berechnet	52,92 %
O <sub>v</sub> :	gefunden	1,51 %
	TcO <sub>2</sub> :CaO:O <sub>v</sub> = 1:1,02:1,51	

Das Röntgendiagramm der bei 600°C geglühten Substanz zeigt große Ähnlichkeiten mit Diagrammen von Verbindungen des (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>-Typs. Die Triplettaufspaltungen der Reflexe weisen darauf hin, daß vermutlich eine orthorhombische Verzerrung der kubischen Grundstruktur vorliegt.

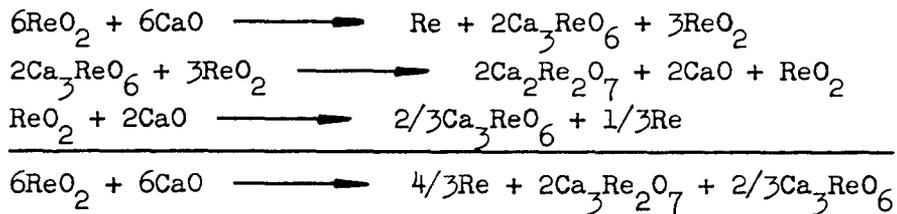
b) Symproportionierungsreaktion gemäß:



Die Symproportionierungsreaktion von Ca(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit Tc-Metall unter Zusatz der jeweils notwendigen CaO Menge führte zu einem gut kristallisierten Produkt (600°C und 2 x 24 h Reaktionsdauer). Auf Grund der Annahme, daß in der Struktur von CaTcO<sub>3</sub> eine orthorhombische Verzerrung der Perowskitstruktur vorliegt, wurde das Diagramm des CaTcO<sub>3</sub> orthorhombisch indiziert. Die Gitterkonstanten betragen:

$$\begin{aligned} a &= 3,87 \pm 0,02 (\text{\AA}) \\ b &= 3,96 \pm 0,02 (\text{\AA}) \\ c &= 3,76 \pm 0,02 (\text{\AA}) \end{aligned}$$

Scholder und Pfeiffer geben für die Umsetzung von ReO<sub>2</sub> mit CaO in äquimolaren Mengen folgendes Reaktionsschema an:

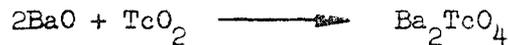


Nach einstündigem Erhitzen bei 550°C entsteht ein Gemisch aus Ca<sub>3</sub>ReO<sub>6</sub>, Re und ReO<sub>2</sub>, weiter Erhitzen 20 h bei 700°C führt zu Re, Ca<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>V</sup> und Ca<sub>3</sub>Re<sub>6</sub>O<sub>6</sub><sup>VI</sup>.

3.3.2. Ternäre Oxide des Typs  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_4$  ( $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ )

3.3.2.1.  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$

Wie schon im Kapitel 3.3.1.1. erwähnt, gelingt die Darstellung des  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  durch Umsetzung von  $\text{BaO}$  und  $\text{TcO}_2$  in Molverhältnis 2:1 nach der Gleichung



Nach 24 stündiger Reaktionsdauer bei  $530^\circ\text{C}$  in einer evakuierten Quarzampulle entstand eine homogene, schwarze Substanz, die in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  löslich war. Die Analyse ergab:

Tc:	gefunden	22,6 %
	berechnet	22,62 %
$\text{O}_v$ :	gefunden	1,48 %
	$\text{TcO}_2:\text{BaO}:\text{O}_v = 1:2,02:1,48$	

Bariumorthotechnetat(IV)  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  ist thermisch bis etwa  $550^\circ\text{C}$  stabil. Oberhalb  $630^\circ\text{C}$  (24 h) zersetzt es sich rasch unter Bildung von hexagonalem  $\text{BaTcO}_3$  und  $\text{BaO}$  nach



$\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  kristallisiert im tetragonalen  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Gitter (49). Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Die Zellenmitte und die Zellenecken des Tetraeders sind von den Tc-Atomen besetzt, die ihrerseits oktaedrisch von den Sauerstoffatomen umgeben sind. In einer bestimmten Ebene liegen dann - wie Abbildung 13 zeigt - die Ba-Atome.

Da die Reflexe auf dem Röntgendiagramm von  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  im Winkelbereich oberhalb  $50^\circ$  stark diffus waren, konnten die Gitterkonstanten nur mittels der ersten Reflexe berechnet werden. Sie betragen

$$\begin{aligned} a &= 4,011 \pm 0,002 (\text{\AA}) \\ c &= 13,40 \pm 0,01 (\text{\AA}) \\ \frac{c}{a} &= 3,34 \end{aligned}$$

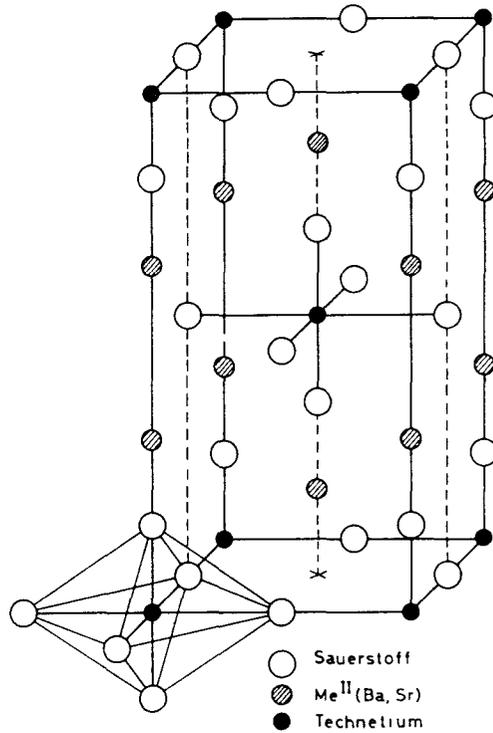
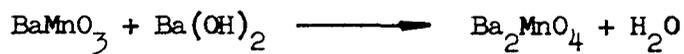


Abbildung 13: Struktur von  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  und  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$

Nach Angaben von Scholder und Pfeiffer führt die Umsetzung von  $\text{ReO}_2$  und  $\text{BaO}$  (in Molverhältnis 1:2) zu  $\text{Ba}_3\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}_6$  und Re-Metall nach



Dagegen existiert das entsprechende Bariumorthomanganat  $\text{Ba}_2\text{MnO}_4$ , das bei der Reaktion

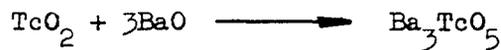


schon bei  $600^\circ\text{C}$  an Luft entsteht und bis  $1000^\circ\text{C}$  stabil ist (35).

### 3.3.2.2. Versuche mit $\text{TcO}_2:\text{BaO} = 1:2$

In einer Versuchsreihe wurde versucht, ein Bariumtechnetat(IV) mit einer Sauerstoffkoordinationszahl oberhalb vier, z.B.  $\text{Ba}_3\text{TcO}_5$  oder  $\text{Ba}_4\text{TcO}_6$  darzustellen. Bariumoxometallate(IV) der Formel  $\text{Ba}_3\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_5$  wurden von Scholder und Mitarbeitern schon von den vierwertigen Elementen Mangan, Titan, Vanadin, Chrom, Eisen und Kobalt erhalten (36,34).

Nach der Gleichung:



wurde eine Mischung von  $\text{TcO}_2$  und  $\text{BaO}$  (1:3) bei  $530^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  jeweils 24 h geglüht. Das schwarze Glühprodukt löst sich in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die Analyse ergab:

Tc:	gefunden	16,6 %
	berechnet	16,75 %
	$\text{TcO}_2:\text{BaO}$	= 1:3,03

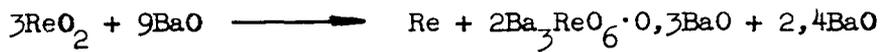
Das Reaktionsprodukt besaß ein Röntgendiagramm, das die Linienfolge des  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  aufweist. Die gemessenen Gitterkonstanten betragen:

$$\begin{aligned} a &= 4,025 (\text{\AA}) \\ c &= 13,44 (\text{\AA}) \\ \frac{c}{a} &= 3,34 \end{aligned}$$

Die größeren Gitterkonstanten dieses Präparats weisen darauf hin, daß eine feste Lösung von  $\text{BaO}$  in  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  vorliegt. Es ist ferner zu bemerken, daß die feste Lösung eine höhere thermische Stabilität zur Folge hat. Die maximale Löslichkeit des  $\text{BaO}$  in  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  wurde nicht untersucht. Völlig analog reagiert das später beschriebene und untersuchte  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  mit überschüssigem  $\text{SrO}$ .

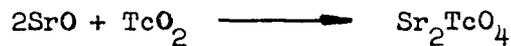
Nach Angaben von Scholder und Zorn (35) über die Umsetzung des  $\text{Ba}_2\text{MnO}_4$  mit überschüssigem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (bis 1:2) bei  $1150^\circ\text{C}$  beträgt der Bariumoxidanteil, der bei  $\text{Ba}_2\text{MnO}_4$  mit Methanol nicht extrahiert werden kann, maximal 0,5 Mol  $\text{BaO}$ . Scholder und Keller (36) erhielten die Verbindung  $\text{Ba}_3\text{MnO}_5$  aus  $\text{BaMnO}_3$  und überschüssigem  $\text{BaO}$  (1:5) bei  $1200^\circ\text{C}$ .

Im Gegensatz dazu reagiert  $\text{ReO}_2$  mit  $3\text{BaO}$  nach der Gleichung:



### 3.3.2.3. $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$

Nach der Gleichung:



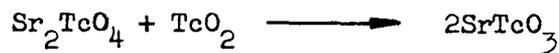
wurden  $\text{TcO}_2$  und  $\text{SrO}$  in Molverhältnis 1:2 in einer Quarzampulle 24 h bei  $570^\circ\text{C}$  geglüht. Es entstand eine homogene, schwarze Substanz, die in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  leicht löslich war. Die Analyse ergab folgende Werte:

Tc:	gefunden	29,2 %
	berechnet	29,27 %
$\text{O}_v$ :	gefunden	1,48
	$\text{TcO}_2:\text{SrO}_v$	= 1:2,01:1,48

$\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  ist oberhalb  $630^\circ\text{C}$  instabil. Die Zersetzung führt zu  $\text{SrTcO}_3$  und  $\text{SrO}$  gemäß:



Glüht man äquimolare Mengen von  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  und  $\text{TcO}_2$  bei  $630^\circ\text{C}$ , so bildet sich reines  $\text{SrTcO}_3$ :



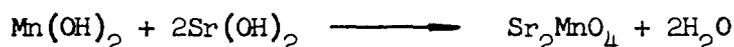
Da die Pulverdiagramme von  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  und  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  völlig identisch sind, zeigt sich, daß  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  auch  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Struktur besitzt. Die gefundenen Gitterkonstanten betragen

$$a = 3,902 \pm 0,002 \text{ \AA}, \quad c = 12,72 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad c/a = 3,26$$

Bei der Betrachtung der Gitterkonstanten von  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  und  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  erkennt man, daß die Größe des Erdalkalimetalls maßgebend für die Länge der c-Achse ist, während die Basisfläche gegenüber der Metaverbindung  $\text{MeTcO}_3$  praktisch unver-

ändert bleibt. Dies ist aus dem von Balz für diesen Verbindungstyp entwickelten Strukturmodell ohne weiteres verständlich. Danach geht die Orthoverbindung aus der Metaverbindung durch Einlagerung von  $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$  und  $\text{Me}^{\text{(IV)}}\text{O}_2$ -Schichten in Richtung der c-Achse bevor.

Die Umsetzung von  $\text{ReO}_2$  und  $\text{SrO}$  in Molverhältnis 1:2 führt zu  $\text{Sr}_3\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}_6$  und Re-Metall. Bei Mangan dagegen ist die Darstellung des  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  schon bei  $400^\circ\text{C}$  in  $\text{O}_2$ -Strom nach der Gleichung:



möglich (35).

### 3.3.2.4. Versuche mit $\text{TcO}_2:\text{SrO} = 1:2$

Da die Umsetzung des  $\text{TcO}_2$  mit überschüssigem  $\text{BaO}$  zu einer festen Lösung von  $\text{BaO}$  im Gitter des  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  geführt hatte, was gleichzeitig die thermische Stabilität des Orthotechnetats(IV) erhöhte, wurde auch die Umsetzung von  $\text{TcO}_2$  mit  $\text{SrO} = 1:2$  in einer Versuchsreihe untersucht. Dazu wurden  $\text{TcO}_2$  und  $\text{SrO}$  im Molverhältnis 1:3 bei  $570^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  geglüht. Nach dem zweiten Glühen entstand ein schwarzes Produkt, das in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  löslich war. Die Analyse ergab:

	gefunden	berechnet
Tc:	22,2 %	22,4 %
$\text{TcO}_2:\text{SrO}$	=	1:3,04

Die Reaktionsprodukte besitzen Röntgendiagramme, die demjenigen von  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  sehr ähnlich sind. Die gefundenen Gitterkonstanten betragen

$$a = 3,923 \pm 0,002(\text{\AA}), \quad c = 12,77 \pm 0,02(\text{\AA}), \quad c/a = 3,255$$

Die größeren Gitterkonstanten weisen ebenfalls darauf hin, daß hier ebenfalls eine feste Lösung von  $\text{SrO}$  in  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  vorliegt. Diese feste Lösung ist thermisch stabiler als das reine  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$ . Die maximale Löslichkeit von  $\text{SrO}$  in  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  wurde nicht bestimmt.

Wie schon erwähnt wurde, haben Scholder und Zorn  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  durch Umsetzung von  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  und  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  im Verhältnis 1:2,5 im  $\text{O}_2$ -Strom bei  $400^\circ\text{C}$  (4 h) dargestellt.

Das überschüssige SrO konnte völlig durch Methanol extrahiert werden (35).

### 3.3.2.5. $\text{Ca}_2\text{TcO}_4$

Alle Versuche zur Darstellung von  $\text{Ca}_2\text{TcO}_4$  durch Umsetzung nach der Gleichung:



schlugen fehl.

$\text{TcO}_2$  und CaO in molaren Mengen von 1:2 wurden jeweils 24 h bei Temperaturen zwischen  $500^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$  geglüht. Röntgenographisch konnten folgende Ergebnisse festgestellt werden: bei Temperaturen von  $500^\circ\text{C}$ - $600^\circ\text{C}$  trat keine Reaktion ein, die Röntgenaufnahmen der erhitzten Präparate zeigten die Linienfolge der Ausgangsstoffe, bei  $630^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$  bestand das Reaktionsprodukt aus einer Mischung der Ausgangsstoffen und  $\text{CaTcO}_3$ . Nach Reaktion bei  $800^\circ\text{C}$  traten im Röntgen-diagramm nur die Linien des  $\text{CaTcO}_3$  auf. Aus diesen Experimenten ist zu ersehen, daß die Darstellung des  $\text{Ca}_2\text{TcO}_4$  nicht möglich war.  $\text{ReO}_2$  disproportioniert unter denselben Reaktionsbedingungen nach  $\text{Ca}_3\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}_6$  und Re-Metall.

### 3.3.2.6. Versuch mit $\text{TcO}_2:\text{CaO} = 1: > 2$

Ausgehend von den bei der Darstellung von Barium- bzw. Strontiumorthotechnetat (IV mit überschüssigem Basengehalt gemachten Erfahrungen wurden einige Versuche durchgeführt, um zu sehen, ob durch Einbau von CaO eine Darstellung von  $\text{Ca}_2\text{TcO}_4$  möglich ist. Als Ausgangskomponenten dienten ebenfalls  $\text{TcO}_2$  und CaO im entsprechendem molaren Verhältnis (1:3, 1:4). Nach 100 h Glühen der Ausgangsstoffe bei  $700^\circ\text{C}$  entstanden schwarze Produkte, deren Röntgendiagramm nur die Linienmuster von  $\text{CaTcO}_3$  und CaO erkennen ließen.

## 3.4. Eigenschaften der ternären Oxide des vierwertigen Technetiums

Als homologe Elemente der 7. Nebengruppe des Periodensystems sollte man von den Elementen Technetium und Rhenium ein sehr ähnliches chemisches Verhalten erwarten, zudem nur äußerst geringe Differenzen in den Ionenradien vorliegen. Eine derartige enge chemische Verwandtschaft ist z.B. bei den vorhergehenden Homologen der vierten bis sechsten Nebengruppe (Zr-Hf, Nb-Ta, Mo-W) zu beobachten.

In der Wertigkeitsstufe + 7 zeigen die ternären und quarternären Oxide des Technetiums und Rheniums sehr ähnliche chemische Eigenschaften. Erwartungsgemäß ist die thermische Stabilität der Tc-Verbindungen gegenüber den entsprechenden Re-Verbindungen herabgesetzt. Trotzdem sind die Tc(VII)-Verbindungen bedeutend stabiler als vergleichbare Mn(VII)-Verbindungen, so daß von einer Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens von Mn(VII) und Tc(VII) nicht gesprochen werden kann.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Vergleich von Verbindungen in der Oxydationstufe + 4. Hier sind - wie auch schon bei den entsprechenden ternären Oxiden des Tc(IV) mit Alkalien festgestellt wurde - praktisch keine chemischen Beziehungen von Tc(IV) mit Re(IV) mehr festzustellen, dagegen aber eine große Ähnlichkeit von Tc(IV) mit Mn(IV). Von vierwertigem Rhenium konnte bisher erst ein ternäres Oxid -  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  - erhalten werden. In der Mehrzahl der Fälle disproportioniert  $\text{ReO}_2$  beim Erhitzen mit basischen Oxiden in Re-Metall und verschiedene ternäre Oxide mit Re(> IV). Dagegen lassen sich mit  $\text{TcO}_2$  als Ausgangskomponente eine Vielzahl von ternären Oxiden mit den verschiedensten Strukturen synthetisieren. Die Instabilität von Re(IV)-Verbindungen zeigt sich z.B. auch darin, daß bei der Chlorierung von Re-Metall ein Gemisch von  $\text{ReCl}_3$  und  $\text{ReCl}_5$  entsteht, dagegen bei Tc hauptsächlich  $\text{TcCl}_4$  (52).

Abbildung 14 enthält schematisch die Darstellungsbedingungen der ternären Oxide des Technetiums vom Typ  $\text{Me}^{\text{II}}\text{XO}_3$  und  $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{XO}_4$ . Die Verbindungen sind an trockener Luft unbegrenzt haltbar. Beim Erhitzen an Luft oder in Sauerstoffatmosphäre erfolgt eine Oxydation des Tc(IV) zu Tc(VII). Es wurde hierbei nicht untersucht, ob intermediäre Verbindungen mit fünf- bzw. sechswertigem Technetium gebildet werden. Im Gegensatz zu den Tc-Verbindungen läßt sich  $\text{Me}^{\text{II}}\text{MnO}_3$  überhaupt nicht oxydieren, während die Oxydation von  $\text{Ba}_2\text{MnO}_4$  und  $\text{Ba}_3\text{MnO}_5$  nur zu  $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$  mit fünfwertigem Mangan führt. In inerter Gasatmosphäre oder im Vakuum besitzen die ternären Oxide des Typs  $\text{MeTcO}_3$  eine erhöhte thermische Stabilität im Vergleich zu  $\text{Me}_2\text{TcO}_4$ . Oberhalb ca.  $600^\circ\text{C}$  erfolgt bei  $\text{Me}_2\text{TcO}_4$  (Me = Ba, Sr) eine MeO-Abgabe unter Bildung von  $\text{MeTcO}_3$ . Bei den entsprechenden Mangan-Verbindungen steigt dagegen die thermische Stabilität mit zunehmendem Verhältnis Ba:Mn. Allerdings ist hier die thermische Stabilität nicht durch eine Basenabgabe bedingt, sondern durch Sauerstoffabgabe von Mn(IV), so daß ein direkter Vergleich der thermischen Beständigkeit von ternären Oxiden des Mn(IV) und Tc(IV) etwas unreal ist.

$\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  und  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  nehmen überschüssiges Erdalkalioxid in fester Lösung auf, eine Eigenschaft, die auch schon bei  $\text{Ba}_2\text{MnO}_4$  bekannt ist. Die Aufnahme von MeO

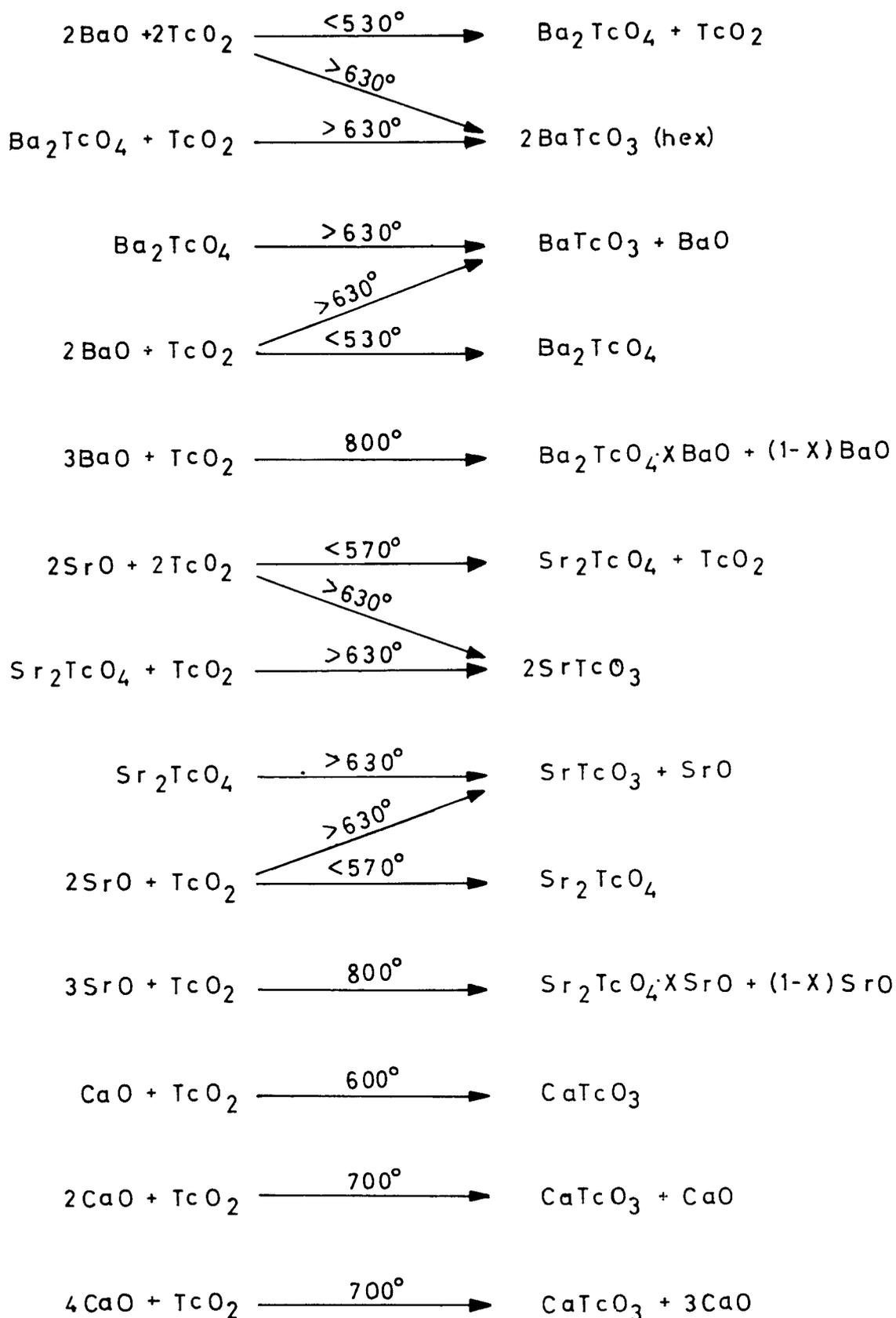


Abbildung 14: Darstellungsbedingungen und thermische Stabilität der ternären Oxide des Systems MeO-TcO<sub>2</sub> (Me = Ba, Sr, Ca)

in das  $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{TcO}_4$ -Kristallgitter bewirkt eine Erhöhung der thermischen Stabilität der Orthotechnetate(IV).

Überraschend konnte ein Calcium-Orthotechnetat(IV) nicht dargestellt werden, obwohl entsprechende Verbindungen mit den Erdalkalimetallen Barium, Strontium und Magnesium existieren. Selbst bei extremen Verhältnissen  $\text{CaO}:\text{TcO}_2$  wurde nur  $\text{CaTcO}_3$  erhalten. Der Grund dafür könnte sein, daß das  $\text{Ca}^{2+}$  für eine  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Struktur zu klein ist, während es für die Ausbildung einer Spinellstruktur - wie bei  $\text{Mg}_2\text{TcO}_4$  - bereits zu groß ist.

Etwas unerwartet ist auch das Fehlen eines Verbindungstyps  $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{TcO}_5$ . Ternäre Oxide dieses Formeltyps sind bei  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}$  für vierwertige Elemente mit Ionenradien zwischen  $0,39 \text{ \AA}$  (Si) und  $0,64 \text{ \AA}$  (Ti) bekannt. Es ist jedoch möglich, daß der Ionenradius des Tc(IV) mit  $0,67 \text{ \AA}$  für die Stabilisierung dieses Verbindungstyps schon etwas zu groß ist. Eine andere mögliche Begründung wäre, daß " $\text{Ba}_3\text{TcO}_5$ " thermisch noch instabiler ist als  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$ , so daß eine Darstellung nur bei so tiefen Temperaturen durchzuführen wäre, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist. Verbindungen des Typs  $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{XO}_5$  mit  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Sr}$  sind bisher nicht bekannt, so daß auch das Fehlen von  $\text{Sr}_3\text{TcO}_5$  nicht überrascht.

Bei den röntgenographischen Untersuchungen wurde festgestellt, daß die für die Erdalkalimetaverbindungen des Tc(IV) zu erwartende Perowskitstruktur auch tatsächlich gebildet wird. Allerdings treten Abweichungen von der einfachen kubischen Anordnung auf. Es zeigte sich, daß  $\text{BaTcO}_3$  neben der kubischen Perowskitstruktur (hier liegt eine Überstruktur vor) noch eine Modifikation mit hexagonaler  $\text{BaTiO}_3$ -Struktur besitzt,  $\text{SrTcO}_3$  eine leicht verzerrte Perowskitanordnung und schließlich  $\text{CaTcO}_3$  eine orthorhombische Perowskitstruktur aufweist. Daraus folgt, daß mit abnehmendem Ionenradius des Erdalkalions die Verzerrung der kubischen Symmetrie von  $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{TcO}_5$  zunimmt.

Die Orthoverbindungen des Typs  $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{TcO}_4$  besitzen eine tetragonale Struktur, die dem Typ des  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (51) oder - nach anderen Autoren - dem des  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  (53) angehört. Dieser Typ zeigt eine starke Abhängigkeit von der Größe des A-Ionenradius in  $\text{A}_2\text{BX}_4$ . Ein Ersatz des A-Ions durch ein Ion mit größerem Radius ruft eine sprunghafte Aufweitung des Gitters in Richtung der c-Achse hervor, während sich die a-Achse nur geringfügig verändert.

Mit Hilfe der von Gattow (54) abgeleiteten Morphotropiebeziehungen und der strukturechemischen Volumenregel für die Verbindungen des Typs  $\text{A}_2\text{BX}_4$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{F}$ ) ist es auch möglich, den Strukturtyp für die Erdkaliorthotechnetate(IV) vorherzusagen. Gemäß der Morphotropiebeziehung kristallisieren die Verbindungen

der Zusammensetzung  $A_2BX_4$  im  $K_2MgF_4$ -Gitter, wenn  $r_A$  und  $r_B$  zwischen  $0,98 \text{ \AA}$  und etwa  $1,85 \text{ \AA}$  bzw.  $0,59 \text{ \AA}$  und etwa  $0,90 \text{ \AA}$  liegen, wie es für  $Ba_2TcO_4$  und  $Sr_2TcO_4$  auch tatsächlich der Fall ist. Bei kleinerem  $r_A$  bildet sich die Spinnellstruktur, wie sie bei dem von Roy (45) dargestellten  $Mg_2TcO_4$  vorliegt.

Die von Gattow (54,55) formulierte strukturchemische Volumenregel besagt, daß bei isostrukturellen Verbindungen lineare Zusammenhänge zwischen den Summen der Ionenradien aller oder eines Teils der an der Verbindung beteiligten Atome und Volumina der Elementarzellen existieren, stets bezogen auf eine konstante Anzahl von Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Steigungsmaß kann hierbei Auskunft über die Packungsdichte und Verknüpfung der Koordinationspolyeder geben.

Aufgrund der für diese Regel geltenden Beziehung wurden in Tabelle 6 die berechneten und experimentell ermittelten Volumina der Elementarzellen ( $Z = 4$ ) der Erdalkaliorthotechnetate(IV) angegeben. Dabei sind die ebenfalls theoretischen Volumina des  $Ca_2TcO_4$  für die beide möglichen Strukturtypen ( $K_2MgF_4$ -Typ, Spinnell) aufgeführt. Die Aussagen der Regel werden hier also vom experimentellen Befund bestätigt. Diese Regel besitzt wahrscheinlich allgemeine Gültigkeit, da sie von Giglio (56) auch für Verbindungen des Typs  $ABX_6$  bestätigt wurde.

Tabelle 6: Vergleich zwischen berechneten und experimentell gefundenen Volumina der Elementarzelle ( $Z = 4$ ) der Erdalkalioxotechnetate(IV)

Zusammensetzung	$r_A (\text{\AA})$	$V_{EL} (\text{\AA})^3$ gefunden	$V_{EL} (\text{\AA})^3$ berechnet	Strukturtyp
$Ba_2TcO_4$	1,43	4,31	4,43	$K_2MgF_4$
$Sr_2TcO_4$	1,27	3,87	4,00	$K_2MgF_4$
$Ca_2TcO_4$	0,99	—	3,24	$K_2MgF_4$
$Ca_2TcO_4$	0,99	—	3,17	Spinnell
$Mg_2TcO_4$	0,78	3,06	2,93	Spinnell

### 3.5. Ternäre Oxide des sechswertigen Technetiums

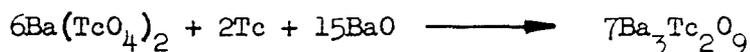
#### 3.5.1. $Ba_3Tc_2O_9$

Zur Darstellung der Bariumoxotechnetate(VI) sind vier Wege möglich:

- a) Direkte Reaktion der Oxide  $TcO_3 + MeO$ ,
- b) Symproportionierung aus  $Tc(>VI) + Tc(<VI)$ ,
- c) Reduktion von ternären Oxiden des siebenwertigen Technetiums und
- d) Oxydation von ternären Oxiden des vierwertigen Technetiums bzw. von Tc-Metall in Gegenwart von  $MeO$ .

Aus verschiedenen Gründen erwies sich die Darstellung von  $Ba_3Tc_2O_9$  durch den Reaktionstyp b) am zweckmäßigsten.  $TcO_3$  - wie für die Reaktion a) benötigt - ist im Gegensatz zu  $ReO_3$  sehr instabil, so daß auch seine Existenz noch nicht eindeutig bewiesen werden konnte. Die Reduktion von Tc(VII)-Verbindungen mit Wasserstoff (Reaktion c) führt - falls nicht sehr strenge Reaktionsbedingungen eingehalten werden - direkt zu Tc-Metall, während analog die Oxydation von ternären Oxiden mit Tc(<VII) meist direkt zu Tc(VII) führt.

Zur Darstellung von  $Ba_3Tc_2O_9$  nach Reaktion b) wurde ein Gemisch von  $BaO$ , Tc-Metall und  $Ba(TcO_4)_2$  gemäß



24 h bei  $700^\circ C$  in einer evakuierten Ampulle erhitzt. Es entstand eine homogen aussehende tiefschwarze Substanz, die an Luft stabil ist und sich nach Zusatz von  $H_2O_2$  in verdünnter Essigsäure leicht löst.

Folgende analytische Zusammensetzung der bis  $850^\circ C$  stabilen Verbindung wurde erhalten:

	gefunden	berechnet
Tc:	26,2 %	26,26 %
$O_v$ :	0,52 %	0,50 %
	$TcO_3 : BaO : O_v =$	$1 : 1,51 : 0,52$

$Ba_3Tc_2O_9$  liefert ein außerordentlich scharfes Röntgendiagramm, das starke Ähnlichkeit mit Pulveraufnahmen von Verbindungen des Formeltyps  $Ba_3(XO_4)_2$  bzw.  $Sr_3(XO_4)_2$  aufweist (57,58). Dabei können an Stelle von X folgende fünfwertige

Kationen treten: P, Cr, As, V, Sb, Mn (34). Die obengenannten Verbindungen kristallisieren in einem rhomboedrischen Gitter. Die (hkl)-Werte erfüllen die Rhomboederbedingung, so daß auch eine hexagonale Indizierung möglich ist. Die Raumgruppe ist  $D_{3d}^5-R\bar{3}m$ .  $Ba_3Tc_2O_9$  ist mit der entsprechenden - von Scholder und Pfeiffer (33) dargestellten - Verbindung des Rheniums isotyp. Die Gitterkonstanten von  $Ba_3Tc_2O_9$ ,  $Ba_3Re_2O_9$  und zum Vergleich  $Ba_3(VO_4)_2$  betragen (33,58):

$Ba_3Tc_2O_9$	$Ba_3Re_2O_9$	$Ba_3V_2O_8$
a = $5,800 \pm 0,002(\text{Å})$	a = $5,763 \pm 0,002(\text{Å})$	a = $5,783(\text{Å})$
c = $21,00 \pm 0,01(\text{Å})$	c = $20,66 \pm 0,02(\text{Å})$	c = $21,34(\text{Å})$
c/a = 3,62	c/a = 3,58	c/a = 3,69

Nach einem Vorschlag von Scholder und Pfeiffer ist  $Ba_3ReO_9$  als  $Ba_3(ReO_{4,5})_2$  zu formulieren, wobei die über den Zusammenhang  $Ba_3(XO_4)_2$  hinaus vorhandenen Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen angeordnet sein sollen.  $Ba_3Tc_2O_9$  und  $Ba_3Re_2O_9$  sind die einzigen Vertreter eines Typs, bei dem eine Verbindung mit sechswertigem Zentralion in der  $Ba_3(XO_4)_2$ -Struktur erscheint.

Weitere Untersuchungen über ternäre Oxide mit sechswertigem Technetium wurden nicht durchgeführt.

#### 4. AUSGANGSSUBSTANZEN

Folgende Ausgangssubstanzen wurden verwendet:

1. Technetium und Tc-Verbindungen:

Technetium-99 wurde aus Oak Ridge/USA mit einer Reinheit von 99,5 % in Form einer  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ -Lösung erhalten.

Tc-Metall wurde durch Reduktion von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  mit Wasserstoff bei  $500^\circ\text{C}$  dargestellt. Es diente als Ausgangssubstanz für alle anderen Verbindungen (59).

$\text{Tc}_2\text{O}_7$  dargestellt durch Oxydation von Technetiummetall im  $\text{O}_2$ -Strom.

$\text{TcO}_2$  dargestellt durch thermische Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  im Vakuum bei  $560^\circ\text{C}$  nach Fried (60).

$\text{LiTcO}_4$   
 $\text{NaTcO}_4$  dargestellt durch Neutralisation einer wässrigen Lösung von  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  mit der entsprechenden Base. Die neutrale Lösung wird auf dem Luftbad eingedampft.

2. Basische Komponenten: (Reinheit 99,5-99,8 %)

BaO dargestellt durch thermischen Abbau von  $\text{BaCO}_3$  im Hochvakuum bei  $900^\circ \longrightarrow 1200^\circ\text{C}$ .

SrO dargestellt aus  $\text{SrCO}_3$  durch thermischen Abbau im Hochvakuum bei  $1100^\circ\text{C}$ .

CaO dargestellt durch 12 stündiges Erhitzen von  $\text{CaCO}_3$  auf  $900^\circ\text{C}$ .

## 5. ANALYTISCHER TEIL

### 5.1. Bestimmung des Technetiums

Während alle Oxotechnetate(VII) in Wasser oder in verdünnter Essigsäure leicht löslich sind, müssen die Verbindungen mit Technetium in niederen Wertigkeitsstufen in verdünnter Essigsäure durch Oxydation mit einigen Tropfen  $H_2O_2$  gelöst werden. Die durch die Symproportionierungsmethode dargestellten Verbindungen müssen dabei längere Zeit auf  $80^{\circ}$ - $85^{\circ}C$  erwärmt werden, damit sie vollständig in Lösung gehen.

Aus den vielen, in der Literatur beschriebenen analytischen Methoden zur Bestimmung des Technetiums wurden die folgenden zwei ausgewählt:

- a) Bestimmung des Technetiums mit Thioglykolsäure (spektralphotometrisch (61) bei  $655\text{ m}\mu$ ; molare Extinktion ca. 1800). Nach der Auflösung der Probe wurde der pH-Wert der Lösung mit  $NH_4OH$  auf 8,0 eingestellt. In den Meßkolben (5 oder 10 ml) mit der Tc-Lösung wurden je 1 ml 1 m Natriumacetat-Pufferlösung und 1 %ige Thioglykolsäure zugegeben. Um einen möglichst konstanten pH-Wert zu erhalten, wurde die Thioglykollösung bei der Herstellung ebenfalls auf einem pH von  $8,0 \pm 0,1$  gebracht. Der Meßkolben wurde 30 min im Wasserbad erwärmt, wobei die Lösung eine smaragdgrüne Farbe annahm. Nach Abkühlung wurde der Meßkolben mit destilliertem Wasser bis zur Markierung aufgefüllt und die Absorption der Lösung in 1 cm Küvetten gegen eine Blind-Probe gemessen. Aus einer Eichkurve (Abbildung 15) konnte der Tc-Gehalt errechnet werden.

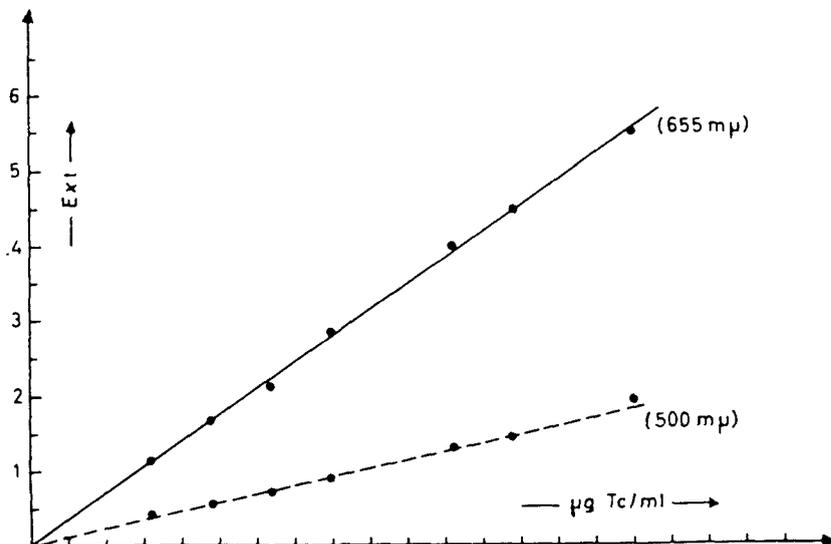


Abbildung 15: Eichkurve für die Technetium-Bestimmung mit Thioglykolsäure

b) Gravimetrische Bestimmung des Technetiums mit Nitron (62).

Die Lösung der Probe, die das Tc als siebenwertiges Ion enthielt, wurde mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und das Technetium mit 5 %iger Nitronacetatlösung im Wasserbad ausgefällt. Es darf hierbei kein großer Überschuß am Nitronacetat angewandt werden (höchstens 0,3 - 0,5 %), da bei höherer Konzentration die Löslichkeit des Niederschlags stark zunimmt. Die Lösung wurde unter häufigem Umrühren 2-3 h mit Eis gekühlt. Der kristalline Niederschlag von Nitronpertechnetat  $C_{20}H_{16} \cdot HTcO_4$  wurde über eine Fritte (G-3), abgesaugt, mit 0,3 %iger kalter Nitronacetatlösung 3 mal gewaschen und nach zweistündigem Trocknen bei 105 - 110°C gewogen.

5.2. Bestimmung des Oxydationswertes  $O_v$  (63)

Die Einwaagen wurden mit einer genau abgemessenen Menge n/50  $Ce(SO_4)_2$ -Lösung versetzt und auf dem Heizbad bis zur völligen Oxydation des Tc (<VII) erhitzt. Das überschüssige  $Ce(SO_4)_2$  wurde mit einer aus der Ag-Reduktorbürette entnommenen n/50  $FeSO_4$ -Lösung gegen Ferroin als Indikator zurücktitriert. Aus dem Verbrauch an n/50  $Ce(SO_4)_2$ -Lösung wurde der Sauerstoffverlust  $O_v$  gegenüber 7-wertigem Technetium nach folgender Formel berechnet:

$$O_v = \frac{\text{ml n/50Ce(SO}_4)_2 \cdot 0,99}{\text{mg Tc}}$$

Die bei der Bestimmung ausfallenden Erdalkalisulfate beeinflussen die Genauigkeit der Bestimmung nur geringfügig.

5.3. Bestimmung des Bariums

Die Bestimmung dieses Elements erfolgte nach bekannten Methoden gravimetrisch als  $BaSO_4$ .

## 6. RÖNTGENOGRAFISCHE TABELLEN

Die folgenden Tabellen zeigen die Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahmen, die mit Ni- gefilterter  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung hergestellt wurden. Neben den Miller'schen Indizes sind die gemessenen  $\sin^2\theta$ -Werte der einzelnen Röntgenreflexe aufgeführt. Aus ihnen wurden nach den bekannten Gleichungen (64) die Gitterkonstanten berechnet, und diese in allen möglichen Fällen nach Nelson-Riley (65) und Taylor-Floyd (66) korrigiert. Aus den so erhaltenen Gitterkonstanten wurden die berechneten  $\sin^2\theta$ -Werte ermittelt.

Die angegebenen Intensitäten I wurden abgeschätzt, indem dem stärksten Reflex der jeweiligen Aufnahme die Intensität 5, dem schwächsten die Intensität 1 zugeordnet wurde.

Die Angaben der Gitterkonstanten sowie des Volumens der Elementarzelle V erfolgt in Angströmeinheiten, aus ihnen wurden die röntgenographischen Dichten  $\rho$  (Dimension  $\text{g/cm}^3$ ) errechnet.

Tabelle 6.1 Pulveraufnahme von  $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$

hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
004	0,0268	0,0264	1	0010	0,1663	0,1650	1
102	0,0308	0,0306	1	211	0,1709	0,1700	1
104	0,0498	0,0504	1	1010	0,1890	0,1890	1
105	0,0654	0,0653	4	215	0,2104	0,2096	2
110	0,0722	0,0721	5	300	0,2167	0,2164	3
106	0,0835	0,0834	1	216	0,2281	0,2277	1
114	0,0989	0,0985	1	1110	0,2371	0,2371	1
107	0,1045	0,1049	<1	304	0,2429	0,2428	1
116	0,1321	0,1316	1	2010	0,2618	0,2611	1
205	0,1381	0,1375	3	220	0,2891	0,2886	2
206	0,1558	0,1556	1				

Gitterkonstanten:  $a = 5,74 \pm 0,01 (\text{\AA})$

$c = 18,98 \pm 0,01 (\text{\AA})$

$c/a = 3,30$

**Tabelle 6.2** Pulveraufnahme von  $\text{Ba}(\text{Li}_{0,5}\text{Tc}_{0,5})\text{O}_3$  und  $\text{Sr}(\text{Li}_{0,5}\text{Tc}_{0,5})\text{O}_3$

$\text{Ba}(\text{Li}_{0,5}\text{Tc}_{0,5})\text{O}_3$				$\text{Sr}(\text{Li}_{0,5}\text{Tc}_{0,5})\text{O}_3$			
hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
111	0,0276	0,0272	2	111	0,0290	0,0290	4
200	0,0366	0,0363	2	200	0,0388	0,0387	1
220	0,0730	0,0726	5	220	0,0772	0,0773	5
311	0,1002	0,0998	2	311	0,1064	0,1063	3
222	0,1096	0,1089	3	222	0,1161	0,1160	3
400	0,1459	0,1452	4	400	0,1550	0,1547	4
331	0,1727	0,1724	1	331	0,1837	0,1837	1
420	0,1822	0,1815	2	422	0,2321	0,2320	5
422	0,2185	0,2178	5	511	0,2613	0,2610	2
511	0,2457	0,2450	1	440	0,3090	0,3094	4
440	0,2904	0,2904	4	531	0,3382	0,3384	2
531	0,3182	0,3176	1	620	0,3877	0,3867	3
600	0,3279	0,3267	1	533	0,4170	0,4157	1
620	0,3634	0,3630	4	622	0,4262	0,4254	1
622	0,4001	0,3993	2	444	0,4631	0,4641	2
444	0,4365	0,4356	2	551	0,4931	0,4931	1
551	0,4638	0,4629	< 1	642	0,5406	0,5414	4
642	0,5087	0,5082	5	553	0,5699	0,5704	1
553	0,5360	0,5355	< 1	800	0,6206	0,6188	1
800	0,5820	0,5808	1	822	0,6973	0,6961	3
820	0,6179	0,6171	1	840	0,7753	0,7735	2
660	0,6538	0,6534	4	911	0,8040	0,8025	1
555	0,6810	0,6807	< 1	664	0,8513	0,8508	3
662	0,6906	0,6897	< 1	931	0,8815	0,8798	1
840	0,7263	0,7260	4	844	0,9281	0,9282	4
911	0,7537	0,7533	< 1				
842	0,7628	0,7623	1				
664	0,7982	0,7986	4				
844	0,8704	0,8713	4				
1020	0,9430	0,9427	5				

$\text{Ba}(\text{Li}_{0,5}\text{Tc}_{0,5})\text{O}_3$   $a = 8,092 \pm 0,002(\text{Å})$   $\text{Sr}(\text{Li}_{0,5}\text{Tc}_{0,5})\text{O}_3$   $a = 7,84 \pm 0,01(\text{Å})$

Tabelle 6.3 Pulveraufnahme von  $\text{Ba}(\text{Na}_{0,5}\text{Tc}_{0,5})\text{O}_3$  und  $\text{Sr}(\text{Na}_{0,5}\text{Tc}_{0,5})\text{O}_3$

$\text{Ba}(\text{Na}_{0,5}\text{Tc}_{0,5})\text{O}_3$				$\text{Sr}(\text{Na}_{0,5}\text{Tc}_{0,5})\text{O}_3$			
hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
111	0,0264	0,0259	1	111	0,0271	0,0271	3
200	0,0351	0,0346	1	220	0,0727	0,0726	5
210	0,0437	0,0432	1	300	0,0842	0,0817	1
220	0,0699	0,0691	5	113	0,0977	0,0988	1
311	0,0959	0,0951	1	311	0,0999	0,0998	1
222	0,1047	0,1037	3	222	0,1097	0,1085	< 1
321	0,1243	0,1210	< 1	004	0,1437	0,1435	4
400	0,1393	0,1383	4	400	0,1463	0,1453	1
410	0,1507	0,1469	1	104	0,1528	0,1526	< 1
420	0,1740	0,1729	1	410	0,1568	0,1544	< 1
422	0,2084	0,2074	5	420	0,1858	0,1816	< 1
440	0,2774	0,2766	4	224	0,2127	0,2161	1
531	0,3034	0,3025	1	422	0,2196	0,2175	4
600	0,3126	0,3111	1	440	0,2895	0,2906	3
620	0,3466	0,3457	4	206	0,3597	0,3592	< 1
622	0,3811	0,3803	1	620	0,3641	0,3632	2
444	0,4160	0,4149	2	622	0,4047	0,3991	< 1
711	0,4421	0,4408	< 1	444	0,4392	0,4341	< 1
640	0,4515	0,4494	< 1	642	0,5106	0,5080	2
642	0,4847	0,4840	5	660	0,6538	0,6538	1
800	0,5538	0,5532	1	646	0,8037	0,8041	1
820	0,5882	0,5877	1	844	0,8758	0,8699	< 1
822	0,6224	0,6223	3	548	0,9471	0,9463	1
840	0,6917	0,6914	3	854	0,9518	0,9516	1
664	0,7604	0,7606	3				
844	0,8295	0,8297	3				

$\text{Ba}(\text{Na}_{0,5}\text{Tc}_{0,5})\text{O}_3$   $a = 8,292 \pm 0,002(\text{\AA})$   $\text{Sr}(\text{Na}_{0,5}\text{Tc}_{0,5})\text{O}_3$   $a = 8,090 \pm 0,006(\text{\AA})$   
 $c = 8,14 \pm 0,02(\text{\AA})$   
 $\frac{c}{a} = 1,006$

Tabelle 6.4 Pulveraufnahme von kubischen und hexagonalen BaTcO<sub>3</sub>

kubisch				hexagonal			
hkl	sin <sup>2</sup> θ <sub>gef.</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>ber.</sub>	I	hkl	sin <sup>2</sup> θ <sub>gef.</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>ber.</sub>	I
220	0,0714	0,0717	5	013	0,0509	0,0509	1
400	0,1444	0,1435	2	110	0,0718	0,0716	5
331	0,1720	0,1704	1	112	0,0842	0,0836	1
422	0,2161	0,2152	4	023	0,1225	0,1225	2
511	0,2439	0,2421	1	123	0,1938	0,1941	1
440	0,2877	0,2870	3	030	0,2146	0,2147	3
531	0,3158	0,3139	< 1	302	0,2264	0,2267	1
620	0,3601	0,3587	1	118	0,2642	0,2642	< 1
444	0,4332	0,4305	< 1	220	0,2863	0,2862	3
551	0,4597	0,4574	< 1	313	0,3361	0,3371	1
642	0,5023	0,5014	3α <sub>1</sub>	308	0,4077	0,4073	< 1
642	0,5050	0,5038	2α <sub>2</sub>	411	0,5033	0,5039	4
660	0,6468	0,6457	2	334	0,6905	0,6921	1
840	0,7171	0,7162	1α <sub>1</sub>				
840	0,7202	0,7198	1α <sub>2</sub>				
844	0,8595	0,8595	1α <sub>1</sub>				
844	0,8650	0,8637	1α <sub>2</sub>				
1020	0,9313	0,9311	3α <sub>1</sub>				
1020	0,9353	0,9357	3α <sub>2</sub>				

β-BaTcO<sub>3</sub> a = 8,140 ± 0,002 (Å)

α-BaTcO<sub>3</sub> a = 5,763 ± 0,003 (Å)

c = 14,05 ± 0,01 (Å)

$\frac{c}{a} = 2,438$

Tabelle 6.5 Pulveraufnahme von  $\text{SrTcO}_3$

hkl	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	I
110	0,0763	0,0762	5
200	0,1525	0,1524	3
211	0,2286	0,2286	4
220	0,3048	0,3048	2
310	0,2813	0,2811	1
222	0,4573	0,4573	<1
321	0,5329	0,5335	3
330	0,6859	0,6859	1
420	0,7628	0,7621	1
332	0,8358	0,8369	1

$$\text{SrTcO}_3 \quad a = 3,949 \pm 0,002(\text{\AA})$$

Tabelle 6.6 Pulveraufnahme von  $\text{CaTcO}_3$

hkl	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	I
100	0,0399	0,0397	2
110	0,0778	0,0776	1
011	0,0797	0,0797	5
101	0,0815	0,0815	1
200	0,1591	0,1587	4
021	0,1940	0,1934	<1
210	0,1985	0,1966	1
121	0,2341	0,2331	1
211	0,2363	0,2384	1
112	0,2418	0,2448	4
220	0,3099	0,3103	<1
022	0,3179	0,3188	2

$$\text{CaTcO}_3 \quad a = 3,87 \pm 0,02(\text{\AA}) \quad b = 3,96 \pm 0,02(\text{\AA}) \quad c = 3,76 \pm 0,02(\text{\AA})$$

$$\frac{b}{a} = 1,02$$

$$\frac{c}{a} = 0,97$$

Tabelle 6.7 Pulveraufnahme von  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  und  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4 \cdot \text{xBaO}$

hkl	$\text{Ba}_2\text{TcO}_4$			$\text{Ba}_2\text{TcO}_4 \cdot \text{xBaO}$		
	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
103	0,0669	0,0667	5	0,0669	0,0663	5
110	0,0740	0,0739	3	0,0736	0,0734	3
006	0,1195	0,1192	1	0,1191	0,1186	1
114	0,1270	0,1268	1	—	0,1260	—
200	0,1477	0,1478	3	0,1467	0,1467	3
116	0,1931	0,1930	1	0,1917	0,1918	1
107	0,1991	0,1991	<1	—	0,1979	—
123	0,2143	0,2145	4	0,2129	0,2130	3
125	0,2676	0,2674	3	0,2664	0,2656	2
220	0,2954	0,2955	<1	0,2936	0,2934	<1
303	0,3609	0,3622	1	—	0,3597	—
310	0,3695	0,3694	1	—	0,3668	—

$\text{Ba}_2\text{TcO}_4$   $a = 4,011 \pm 0,002 (\text{\AA})$   
 $c = 13,40 \pm 0,01 (\text{\AA})$   
 $\frac{c}{a} = 3,341$

$\text{Ba}_2\text{TcO}_4 \cdot \text{xBaO}$   $a = 4,025 \pm 0,002 (\text{\AA})$   
 $c = 13,44 \pm 0,01 (\text{\AA})$   
 $\frac{c}{a} = 3,34$

Tabelle 6.8 Pulveraufnahme von  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  und  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4 \cdot \text{XSrO}$

hkl	$\text{Sr}_2\text{TcO}_4$			$\text{Sr}_2\text{TcO}_4 \cdot \text{XSrO}$		
	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
002	—	0,0147	—	0,0147	0,0146	1
103	0,0722	0,0721	5	0,0716	0,0714	5
110	0,0781	0,0781	4	0,0773	0,0772	4
006	0,1327	0,1322	1	0,1312	0,1312	2
114	—	0,1368	—	0,1360	0,1356	< 1
200	0,1561	0,1561	3	0,1545	0,1545	3
116	0,2112	0,2103	1	0,2090	0,2084	2
123	0,2281	0,2180	3	0,2257	0,2259	4
206	0,2882	0,2883	2	0,2856	0,2857	3
220	—	0,3122	—	0,3089	0,3090	1
109	—	0,3365	—	0,3353	0,3338	< 1
303	0,3827	0,3843	1	0,3795	0,3804	1
310	0,3903	0,3903	1	0,3865	0,3862	1
226	0,4445	0,4445	1	0,4411	0,4402	2
1011	—	0,4843	—	0,4822	0,4796	1
129	—	0,4926	—	0,4899	0,4883	1
136	0,5213	0,5225	1	0,5178	0,5174	2
233	0,5383	0,5404	1	0,5346	0,5349	2

$$\text{Sr}_2\text{TcO}_4 \quad a = 3,902 \pm 0,002 (\text{\AA})$$

$$c = 12,72 \pm 0,02 (\text{\AA})$$

$$\frac{c}{a} = 3,25_9$$

$$\text{Sr}_2\text{TcO}_4 \cdot \text{XSrO} \quad a = 3,923 \pm 0,002 (\text{\AA})$$

$$c = 12,77 \pm 0,02 (\text{\AA})$$

$$\frac{c}{a} = 3,25_5$$

Tabelle 6.9 Pulveraufnahme von  $\text{Ba}_3\text{Tc}_2\text{O}_9$

hex.	rhomb.			
hkl	hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
015	221	0,0577	0,0572	5
110	10 $\bar{1}$	0,0711	0,0707	5
009	333	0,1099	0,1093	<1
024	220	0,1161	0,1158	<1
205	311	0,1285	0,1279	3
1010	433	0,1597	0,1583	2
119	432	0,1809	0,1798	1
125	320	0,1989	0,1986	4
300	2 $\bar{1}\bar{1}$	0,2120	0,2120	1
0210	442	0,2292	0,2290	1
220	20 $\bar{2}$	0,2827	0,2826	2
2110	532	0,3009	0,2996	1
315	410	0,3405	0,3399	1
229	531	0,3938	0,3918	1
045	33 $\bar{1}$	0,4107	0,4110	1
0018	666	0,4371	0,4371	1
235	42 $\bar{1}$	0,4809	0,4812	<1
140	21 $\bar{3}$	0,4947	0,4946	1
4112	732	0,6914	0,6897	1
4016	844	0,7229	0,7218	1
4115	843	0,7981	0,7978	4

$\text{Ba}_3\text{Tc}_2\text{O}_9$      $a_{\text{hex.}} = 5,800 \pm 0,001 (\text{\AA})$      $a_{\text{rhomb.}} = 7,759 \pm 0,002 (\text{\AA})$   
 $c_{\text{hex.}} = 21,00 \pm 0,01 (\text{\AA})$      $\alpha^\circ = 43^\circ 53' \pm 2'$   
 $\frac{c}{a} = 3,62$

Tabelle 6.10 Pulveraufnahme von  $\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$  und  $\text{Ba}_5(\text{TcO}_6)_2$

$\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2$			$\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$			$\text{Ba}_5(\text{TcO}_6)_2$		
$\theta$	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I	$\theta$	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I	$\theta$	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I
11,817	0,0419	5	11,402	0,0391	1	12,000	0,0432	2
12,662	0,0480	4	12,407	0,0462	1	13,035	0,0509	<1
13,357	0,0534	4	13,305	0,0506	<1	13,412	0,0537	2
15,217	0,0690	2	13,732	0,0563	3	13,850	0,0573	5
19,397	0,1103	3	14,095	0,0593	5	14,072	0,0591	4
19,787	0,1146	2	14,847	0,0657	1	14,325	0,0612	4
20,530	0,1230	<1	18,040	0,0959	1	14,867	0,0658	<1
21,382	0,1329	1	19,165	0,1078	1	16,630	0,0819	3
21,672	0,1363	1	20,152	0,1187	2	18,212	0,0977	1
22,657	0,1484	<1	20,710	0,1251	1	19,122	0,1073	1
23,075	0,1536	1	21,495	0,1343	3	20,270	0,1194	3
24,090	0,1666	1	22,122	0,1418	1	20,862	0,1268	<1
24,542	0,1725	1	23,282	0,1562	1	21,020	0,1287	1
25,147	0,1806	<1	24,660	0,1741	1	21,382	0,1329	2
26,235	0,1954	1	25,777	0,1891	1	21,512	0,1345	2
27,380	0,2115	1	26,252	0,1956	<1	21,870	0,1388	<1
28,105	0,2219	2	26,792	0,2031	2	22,525	0,1468	2
28,755	0,2314	1	27,652	0,2154	2	23,180	0,1549	2
30,410	0,2562	2	————	————	—	23,842	0,1634	1

Tabelle 6.11 Pulveraufnahme von  $\beta\text{-Sr}(\text{TcO}_4)_2$ ,  $\alpha\text{-SrTcO}_4$  und  $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$

$\beta\text{-Sr}(\text{TcO}_4)_2$			$\alpha\text{-SrTcO}_4$			$\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$		
$\theta$	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I	$\theta$	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I	$\theta$	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I
10,452	0,0329	4	11,097	0,0307	5	8,442	0,0215	1
11,520	0,0399	5	12,177	0,0445	5	10,337	0,0322	2
12,245	0,0450	3	13,275	0,0527	4	11,912	0,0426	2
13,592	0,0552	1	13,860	0,0574	1	14,305	0,0610	4
13,900	0,0577	2	14,760	0,0649	< 1	14,715	0,0645	5
14,347	0,0614	2	15,022	0,0672	2	15,492	0,0713	1
15,085	0,0677	2	16,395	0,0797	< 1	18,165	0,0972	1
18,472	0,1004	1	16,635	0,0820	< 1	18,840	0,1043	3
19,100	0,1071	1	18,220	0,0978	1	21,040	0,1289	1
19,905	0,1169	< 1	19,350	0,1098	3	22,487	0,1463	3
20,515	0,1228	2	21,190	0,1306	1	23,337	0,1569	< 1
21,175	0,1305	1	21,520	0,1346	1	24,332	0,1698	1
21,737	0,1371	2	22,870	0,1510	1	25,082	0,1797	1
22,215	0,1429	2	23,152	0,1546	< 1	25,782	0,1892	1
23,230	0,1556	1	23,390	0,1576	4	26,137	0,1941	1
24,032	0,1658	1	24,495	0,1719	1	27,437	0,2120	2
24,520	0,1722	< 1	24,890	0,1771	1	28,122	0,2222	2
25,102	0,1800	2	25,182	0,1810	1	28,957	0,2344	2
25,950	0,1915	2	26,535	0,1996	2			

Tabelle 6.12 Pulveraufnahme von  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$

$\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$		
$\theta$	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	I	$\theta$	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	I	$\theta$	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	I
7,627	0,0176	< 1	9,985	0,0302	1	8,557	0,0221	1
8,417	0,0214	1	10,475	0,0330	1	9,697	0,0284	1
9,240	0,0258	< 1	10,815	0,0352	1	10,802	0,0351	4
10,545	0,0335	< 1	11,532	0,0400	1	11,282	0,0383	1
11,275	0,0382	2	12,797	0,0490	5	11,742	0,0414	5
11,702	0,0411	1	13,102	0,0514	5	12,050	0,0436	1
12,032	0,0434	5	13,475	0,0543	3	12,507	0,0469	3
12,475	0,0467	3	13,815	0,0570	< 1	13,772	0,0567	1
12,982	0,0505	1	14,172	0,0599	1	14,195	0,0601	2
13,407	0,0538	1	15,257	0,0692	2	14,650	0,0640	< 1
13,867	0,0574	1	16,520	0,0808	< 1	14,795	0,0652	1
14,215	0,0603	4	17,020	0,0857	< 1	15,542	0,0718	1
14,700	0,0644	1	17,685	0,0922	1	16,517	0,0808	1
18,550	0,1012	< 1	18,195	0,0975	1	18,947	0,1054	1
19,172	0,1078	1	18,542	0,1011	1	19,880	0,1156	2
19,677	0,1134	1	19,307	0,1093	2	20,435	0,1219	1
20,920	0,1275	1	21,822	0,1382	< 1	21,072	0,1293	2
22,637	0,1481	1	22,420	0,1455	2	21,580	0,1353	1
23,017	0,1529	< 1	22,727	0,1493	3	22,157	0,1422	2
23,625	0,1606	< 1	23,150	0,1546	1	22,647	0,1482	1

Tabelle 6.13 Pulveraufnahme von  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$

$\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$		
$\theta$	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	I	$\theta$	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	I	$\theta$	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	I
8,617	0,0224	1	8,890	0,0239	1	8,782	0,0233	2
9,440	0,0269	2	10,057	0,0305	<1	9,687	0,0283	4
10,330	0,0321	1	10,355	0,0323	3	12,672	0,0481	<1
10,787	0,0350	<1	11,795	0,0418	3	13,807	0,0570	5
11,575	0,0403	2	13,105	0,0514	2	14,170	0,0599	<1
12,005	0,0433	<1	13,432	0,0540	5	14,800	0,0652	5
12,297	0,0453	5	13,575	0,0551	5	15,215	0,0689	2
12,802	0,0491	2	14,215	0,0603	3	16,047	0,0764	3
13,352	0,0533	1	14,567	0,0633	2	16,610	0,0817	1
13,820	0,0571	1	14,695	0,0643	3	16,850	0,0840	<1
14,187	0,0601	2	16,035	0,0763	<1	18,225	0,0978	1
14,585	0,0634	4	16,562	0,0812	1	18,922	0,1051	1
15,035	0,0673	1	17,792	0,0934	1	19,637	0,1129	<1
17,660	0,0920	<1	18,617	0,1019	<1	20,612	0,1239	<1
19,062	0,1066	<1	19,157	0,1077	1	20,870	0,1269	<1
19,625	0,1128	2	19,912	0,1160	1	22,022	0,1406	<1
21,407	0,1332	1	20,667	0,1246	1	22,312	0,1441	<1
21,760	0,1374	<1	21,302	0,1320	2	22,880	0,1512	<1
22,747	0,1495	1	22,772	0,1498	2	23,225	0,1555	1
23,277	0,1561	1	23,265	0,1560	2	23,620	0,1604	4

## 7. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die ternären und quarternären Oxide des vier- und siebenwertigen Technetiums untersucht. Zur Identifizierung und Charakterisierung der einzelnen Verbindungen definierter Zusammensetzung dienten bevorzugt chemische und röntgenografische Methoden.

### 7.1. Ternäre und quarternäre Oxide des siebenwertigen Technetiums

7.1.1. Im System  $\text{BaO}/\text{Tc}_2\text{O}_7$  wurden folgende drei ternären Oxide gefunden:

$\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$  und  $\text{Ba}_5(\text{TcO}_6)_2$ . Die Darstellung von  $\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2$  erfolgt durch Neutralisation von  $\text{HTcO}_4$  mit  $\text{BaCO}_3$ , während die beiden anderen Verbindungen durch thermische Reaktion von  $\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2$  mit  $\text{BaO}$  im jeweiligen Molverhältnis in reiner Form erhalten wurden.  $\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2$  und  $\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$  sind isotyp mit den entsprechenden Rhenium-Verbindungen.

7.1.2. Im System  $\text{SrO}/\text{Tc}_2\text{O}_7$  existieren folgende Verbindungen:

$(\alpha+\beta)\text{-Sr}(\text{TcO}_4)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$  und  $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$ . Bei der Kristallisation aus wässriger Lösung erhält man  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das bei der Entwässerung über das Monohydrat in die wasserfreie Verbindung übergeht.  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  ist dimorph mit einem Umwandlungspunkt bei  $560^\circ\text{C}$ . Durch thermische Reaktion von  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$  und  $\text{SrO}$  lassen sich  $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$  und  $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$  darstellen.  $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$  besitzt eine hexagonale Schichtenstruktur mit  $a = 5,74 \text{ \AA}$ ,  $c = 18,98 \text{ \AA}$  und  $c/a = 3,31$ . Die Strukturen der anderen ternären Oxide sind unbekannt.

7.1.3. Im System  $\text{CaO}/\text{Tc}_2\text{O}_7$  wurde durch Eindampfen aus wässriger Lösung  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten, das bei Temperaturerhöhung über das Monohydrat in das wasserfreie ternäre Oxid übergeht. Wie im entsprechenden Rhenium-System konnte durch Festkörperreaktion von  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$  mit  $\text{CaO}$  auf thermischem Wege nur  $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$  erhalten werden. Hinweise für die Existenz von " $\text{Ca}_3(\text{TcO}_5)_2$ " wurden nicht gefunden.

7.1.4. In den Systemen  $\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}-\text{Tc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ;  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$ ) ließen sich durch Festkörperreaktion aus  $\text{MeTcO}_4$  und  $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$  die Verbindungen  $\text{Ba}_2\text{LiTcO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaTcO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{LiTcO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{NaTcO}_6$  darstellen. Versuche zur Darstellung der entsprechenden Ca-Verbindungen verliefen stets negativ. Diese quarternären Oxide besitzen geordnete Perowskitstruktur gemäß der Schreib-

weise  $\text{Me}^{\text{II}}(\text{Me}^{\text{I}}_{0,5}, \text{Tc}^{\text{VII}}_{0,5})\text{O}_3$ .  $\text{Ba}_2\text{LiTcO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaTcO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{LiTcO}_6$  besitzen kubische Struktur mit den Gitterkonstanten 8,092 Å bzw. 8,292 Å bzw. 7,84 Å, während sich das Röntgendiagramm von  $\text{Sr}_2\text{NaTcO}_6$  unter der Annahme einer tetragonalen Verzerrung der geordneten Perowskitstruktur indizieren ließ:  $a = 8,090 \text{ Å}$ ,  $c = 8,14 \text{ Å}$ ,  $c/a = 1,006$ .

## 7.2. Ternäre Oxide des vierwertigen Technetiums

- 7.2.1. Im System  $\text{BaO}/\text{TcO}_2$  konnten die beiden Verbindungen  $\text{BaTcO}_3$  und  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  nachgewiesen werden. Die Synthese von  $\text{BaTcO}_3$  aus  $\text{TcO}_2 + \text{BaO}$  führt bei Temperaturen um  $500^\circ\text{C}$  stets zu  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  als Primärprodukt.  $\text{BaTcO}_3$  wird je nach Darstellungsbedingungen in zwei Modifikationen erhalten. Bei der direkten Synthese aus  $\text{BaO} + \text{TcO}_2$  erhält man  $\text{BaTcO}_3$  mit der hexagonalen  $\text{BaTiO}_3$ -Struktur ( $a = 5,763 \text{ Å}$ ,  $c = 14,05 \text{ Å}$ ). Bei der Darstellung über eine Symproportionierungsreaktion bildet sich kubisches  $\text{BaTcO}_3$  ( $a = 8,140 \text{ Å}$ ).  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  kristallisiert im  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Gitter mit  $a = 4,011 \text{ Å}$ ,  $c = 13,40 \text{ Å}$  und  $c/a = 3,34$ . Oberhalb  $600^\circ\text{C}$  geht  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  unter  $\text{BaO}$ -Abspaltung in  $\text{BaTcO}_3$  über.  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  bildet mit  $\text{BaO}$  eine feste Lösung, welche thermisch stabiler ist als reines  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$ .
- 7.2.2. Im System  $\text{SrO}/\text{TcO}_2$  wurden durch Festkörperreaktion  $\text{SrTcO}_3$  und  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  erhalten.  $\text{SrTcO}_3$  besitzt pseudokubische Perowskitstruktur mit  $a = 3,949 \text{ Å}$ .  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  ist bis ca.  $600^\circ\text{C}$  stabil und weist wie  $\text{Ba}_2\text{TcO}_4$  tetragonale  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Struktur auf ( $a = 3,902 \text{ Å}$ ,  $c = 12,72 \text{ Å}$ ,  $c/a = 3,26$ ).  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  nimmt weiteres  $\text{SrO}$  in fester Lösung auf. Auch hier zeigt die feste Lösung eine - im Vergleich zu  $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$  - erhöhte thermische Stabilität.
- 7.2.3. Im System  $\text{Ca}/\text{TcO}_2$  konnte nur  $\text{CaTcO}_3$  durch Festkörperreaktion aus  $\text{CaO} + \text{TcO}_2$  dargestellt werden. Sein Röntgendiagramm läßt sich unter der Annahme einer orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur indizieren ( $a = 3,87 \text{ Å}$ ,  $b = 3,96 \text{ Å}$ ,  $c = 3,76 \text{ Å}$ ).

## 7.3. Ternäre Oxide des sechswertigen Technetiums

- 7.3.1. Im System  $\text{BaO}/\text{TcO}_3$  wurde über eine Symproportionierungsreaktion  $\text{Ba}_3\text{Tc}_2\text{O}_9 = \text{Ba}_3(\text{TcO}_{4,5})_2$  erhalten. Die Verbindung besitzt wie  $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_9$  die hexagonale Struktur von  $\text{Ba}_3(\text{XO}_4)_2$  ( $\text{X} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \dots$ ) mit  $a = 5,800 \text{ Å}$

und  $c = 21,00 \text{ \AA}$  ( $c/a = 3,62$ ). Die Gitterkonstanten der rhomboedrischen Indizierung von  $\text{Ba}_3\text{Tc}_2\text{O}_9$  betragen:  $7,759 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 43^\circ 53'$ .

In der folgenden Tabelle 7 sind die dargestellten ternären und quarternären Oxide des Technetiums mit Erdalkalien aufgelöst, deren Strukturen bekannt sind.

Tabelle 7 Ternäre und quarternäre Oxide des vier- und siebenwertigen Technetiums mit bekannten Strukturen

Verbindungstyp	Strukturtyp	Gittersymmetrie	Raumgruppe	Gitterkonstanten (Å)			Mol./EZ Z	V (Å <sup>3</sup> )	ρ g/cm <sup>3</sup>
				a	b	c			
Sr <sub>5</sub> (TcO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Sr <sub>4</sub> Re <sub>2</sub> SrO <sub>12</sub> -Typ	hexagonal	D <sub>6h</sub> <sup>4</sup> -P6 <sub>3</sub> /mmc	5,74		18,98		5,09	
Ba(Li <sub>0,5</sub> Tc <sub>0,5</sub> ) <sub>3</sub>	Perowskit	kubisch		8,092			530	5,97	
Sr(Li <sub>0,5</sub> Tc <sub>0,5</sub> ) <sub>3</sub>	Perowskit	kubisch		7,84			482	5,20	
Ba(Na <sub>0,5</sub> Tc <sub>0,5</sub> ) <sub>3</sub>	Perowskit	kubisch		8,292			570	5,74	
Sr(Na <sub>0,5</sub> Tc <sub>0,5</sub> ) <sub>3</sub>	Perowskit	tetragonal		8,09		8,14	533	4,90	
β-BaTcO <sub>3</sub>	Perowskit	kubisch		8,14			539	7,00	
α-BaTcO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub> -Typ	hexagonal	D <sub>6h</sub> <sup>4</sup> -P6 <sub>3</sub> /mmc	5,763		14,05	404	7,01	
SrTcO <sub>3</sub>	Perowskit	kubisch	O <sub>h</sub> <sup>1</sup> -Fm3m	3,949			62	6,33	
CaTcO <sub>3</sub>	Perowskit	orthorhomb.		3,87	3,96	3,67	58	5,39	
Ba <sub>2</sub> TcO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> MgF <sub>4</sub> -Typ	tetragonal		4,011		13,40	216	6,74	
Ba <sub>2</sub> TcO <sub>4</sub> · xBaO	K <sub>2</sub> MgF <sub>4</sub> -Typ	tetragonal		4,025		13,44	218	-	
Sr <sub>2</sub> TcO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> MgF <sub>4</sub> -Typ	tetragonal		3,902		12,72	194	5,80	
Sr <sub>2</sub> TcO <sub>4</sub> · xSrO	K <sub>2</sub> MgF <sub>4</sub> -Typ	tetragonal		3,923		12,77	196	-	
Ba <sub>3</sub> (TcO <sub>4,5</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sub>3</sub> (XO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Typ	rhomboedr.	D <sub>3d</sub> <sup>5</sup> -R3m	7,759		43°53'	612	6,14	

8. LITERATURVERZEICHNIS

1. J. Mattauch Z. Physik 91,361 (1934)
2. B.T. Kenna, P.K. Kuroda J.inorg.nuclear Chem. 23,142 (1961)
3. E. Segrè, B.W. Cacciapuoti Phys.Rev. 52,1252 (1937)
4. C. Perrier, E. Segrè J.Chem.Phys. 5,712 (1938)
5. C. Perrier, E. Segrè J.Chem.Phys. 7,155 (1939)
6. C. Perrier, E. Segrè Nature 159,24 (1947)
7. W. Noddack, I. Tacke Naturwissenschaften 13,567 (1925)
8. O. Berg, I. Tacke Naturwissenschaften 13,751 (1925)
9. W. Herr Z. Naturforschung 9,907 (1954)
10. E. Alperowitsch, J. Miller Nucleonics 13,68 (1955)
11. E. Anders, R. Sen Serma, P. Kato J.Phys.Chem. 24,622 (1956)
12. G.E. Boyd, Q.V. Larson J.Phys.Chem. 60,707 (1956)
13. D. Strominger, J. Hollander, G. Seaborg Rev.mod.Physics 30,585 (1958)
14. S. Monaro, G.B. Vingiani, R.A. Ricci, R. Van Lieshout Physica 28,63 (1962)
15. P. Kienle, F. Baumgärtner, B. Weckermann, V. Zahn Radiochim.Acta 1,84 (1963)
16. A. v. Baeckmann, H. Feuerstein Priv. Mitteilung (Radiochim. Acta im Druck)
17. E. Segrè, G.S. Wu Phys.Rev. 57,552 (1940)
18. G.E. Boyd J.chem.Educat. 36,3 (1959)
19. C.F. Coleman, F.A. Kappelmann, B. Weaver Nuclear Sci .Engng. 8,507 (1960)
20. R. Colton, R.D. Peacock Quart.Rev. 16,299 (1962)
21. K. Schwochau Angew.Chem. 76,9 (1964)
22. W.T. Smith, S.H. Longo J.Am.Chem.Soc. 70,354 (1948)
23. J.W. Noddack Z.anorg.allg.Chem. 181,1 (1929)
24. W.T. Smith, G.E. Manwell J.Am.chem.Soc. 73,658 (1951)
25. R. Scholder, K.L. Huppert Z.anorg.allg.Chem. 334,209 (1965)
26. I.W. Noddack Z.anorg.Chem. 215,129 (1933)
27. B. Scharnow Z.anorg.Chem. 215,185 (1933)
28. McDonald, G.J. Tyson Acta Cryst. 15,87 (1962)
29. C. Keller, B. Kanellakopulos Radiochim.Acta 1,107 (1963)
30. C. Keller, B. Kanellakopulos J.inorg.nuclear.Chem. 27,787 (1965)  
Dissert. Kanellakopulos Karlsruhe (1963)
31. R. Ward, A.W. Sleight J.Am.chem.Soc. 83,1088 (1961)
32. R. Ward, J. Longo, A.W. Sleight Inorg.Chem. 1,245 (1962)
33. R. Scholder, P. Pfeiffer Dissert. Pfeiffer Karlsruhe (1963)

34. R. Scholder Ang.Chem. 19,583 (1958)
35. R. Scholder, B. Zorn Dissert. Zorn Karlsruhe (1953)
36. R. Scholder, C. Keller Dissert. Keller Karlsruhe (1957)
37. R. Roy, W.B. White, O. Müller J.Inorg.Nucl.Chem. 26,2075 (1964)
38. G.J. Hamilton UCRL-98 (1948)
39. E.J. Bauman et al. Amer.J.Physiol. 185,71 (1956)
40. S. Tribalat Rhenium et Technetium,  
Gauthiers-Villars, Paris (1957)
41. J. Beintema Z.Kristallogr. 97,300 (1937)
42. B. Kanellakopulos Private Mitteilung
43. R. Ward, L.M. Longo, L. Katz Inorg.Chem. 4,235 (1965)
44. R.D. Burbang, H.T. Ewans Acta Cryst. 1,330 (1948)
45. R. Roy, D.E. Rase J.Am.Cer.Soc. 38,108 (1955)
46. H.D. Rooksby Nature 159,609 (1947)
47. R. Scholder, H. Weller Dissert. Weller Karlsruhe (1953)
48. G. Wagner, H. Binder Z.anorg.allg.Chemie 297,328 (1958)
49. K. Schwachau, W. Herr Z.anorg.allg.Chemie 318,198 (1962)
50. R. Ward, A.W. Sleight Inorg.Chem. 1,790 (1962)
51. D. Balz, K. Plieth Z. für Elektrochem. 59,545 (1955)
52. R. Colton Nature 193,872 (1962)
53. H. Remy, F. Hansen Z.anorg.allg.Chem. 283,277 (1956)
54. G. Gattow Z.anorg.allg.Chem. 333,134 (1964)
55. G. Gattow Angew.Chem. 72,583 (1960)
56. M. Giglio Z.anorg.allg.Chem. 324,225 (1963)
57. W.H. Zachariassen Acta Cryst. 1,263 (1948)
58. C. Durif Acta Cryst. 12,420 (1959)
59. Cobbl, G.M. Nelson, G.W. Parker, W.T. Smith, G.E. Boyd J.Am.Chem.Soc. 74,1852 (1952)
60. S. Fried Privat.Mitteil. von G.E. Boyd,  
zitiert in (18)
61. F.J. Miller, P.F. Thomason Anal.Chem. 32,1429 (1960)
62. W. Geilmann, A. Voigt Z.anorg.allg.Chem. 193,311 (1930)
63. W. Geilmann Z.anorg.allg.Chem. 222,56 (1935)
64. International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press (1952)
65. J.B. Nelson, D.P. Riley Proc.Phys.Soc. 57,160 (1945)
66. A. Taylor, R.W. Floyd Acta.Cryst. 3,285 (1950)