

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. BaTcO_3	30
3.3.1.2. SrTcO_3	32
3.3.1.3. 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. Ba_2TcO_4	35
3.3.2.2. Versuche mit $\text{TcO}_2:\text{BaO} = 1: > 2$	37
3.3.2.3. Sr_2TcO_4	38
3.3.2.4. Versuche mit $\text{TcO}_2:\text{SrO} = 1: > 2$	39
3.3.2.5. Ca_2TcO_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

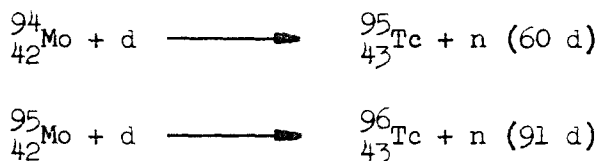
	Seite
5.2. Bestimmung des Oxydationswertes O_v	49
5.3. Bestimmung des Bariums	49
6. RÖNTGENOGRAFISCHE TABELLEN	50
7. ZUSAMMENFASSUNG	62
8. LITERATURVERZEICHNIS	66

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}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}Tc bis heute vollständig zerfallen ist. Geringe Mengen ^{99}Tc konnten von Kenna und Kuroda (2) aus Pechblende isoliert werden. Seine Bildung ist sowohl auf die Spontanspaltung des ^{238}U als auch auf die induzierte Spaltung des ^{235}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).

D

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

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

Hierbei bedeuten: β^+ = Positronenzerfall
 β^- = Negatronenzerfall
 I_γ = isomerer γ -Übergang
 γ = Emission von γ -Quanten

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

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

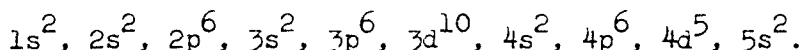
Die Abtrennung des Technetiums von den Spaltprodukten erfolgt durch Fällung von Tetraphenylarsoniumpertechnetat $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}] \text{TcO}_4$ in Gegenwart von Perchlorat als Träger. Der erhaltene Niederschlag wird in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und das Technetium durch Elektrolyse auf einer Platin-kathode abgeschieden. Nach Wiederauflösung wird mit Perchlorsäure Tc_2O_7 destilliert und das Technetium aus dem Destillat mit Schwefelwasserstoff als Tc_2S_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.

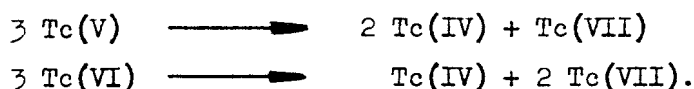
Wie auch aus anderen Nebengruppen des Periodensystems bekannt ist, nimmt das Mangan als erstes Element der Gruppe eine Sonderstellung ein, so daß das Technetium eine größere chemische Verwandtschaft zu Rhenium als zu Mangan aufweist. Während z.B. Re_2O_7 bei 300°C und Tc_2O_7 bei $119,5^\circ\text{C}$ schmilzt, ist Mn_2O_7 eine instabile Verbindung, die sich schon bei Zimmertemperatur zersetzt. Andererseits disproportioniert ReO_2 in Re_2O_7 und metallisches Re, TcO_2 läßt sich aber im Hochvakuum ohne Zersetzung sublimieren, während MnO_2 bei Erhitzen Sauerstoff abgibt unter Bildung von Mn_3O_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°C (Mn), 2140°C (Tc) und 3180°C (Re). Die Dichten der Metalle (in 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° (V)	Technetium	E° (V)	Rhenium	E° (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
MnO_4^-/Mn	+ 0,781	TcO_4^-/Tc	+ 0,477	ReO_4^-/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
MnO_2/Mn	+ 0,115	TcO_2/Tc	+ 0,281	ReO_2/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 Erdalkalioxyden 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 ₄	+	+ ²⁸⁻²⁹	+ ²²	Be(XO ₄) ₂	-	-	+ ²⁴	Wertigkeitsstufe VII	
NaXO ₄	+	+ ²⁸⁻²⁹	+ ²³	Mg(XO ₄) ₂	-	-	+ ²⁴		
KXO ₄	+	+ ²⁸⁻²⁹	+ ²³	Ca(XO ₄) ₂	+	+*	+ ²⁴		
RbXO ₄	+	+ ²⁸⁻²⁹	+ ³⁸	Sr(XO ₄) ₂	+	+*	+ ²⁴⁻²⁵		
CsXO ₄	?	+ ²⁸⁻²⁹	+ ³⁸	Ba(XO ₄) ₂	+	+*	+ ²³⁻²⁵		
Li ₃ XO ₅	-	neg ³⁰	neg ²⁵	Ca ₃ (XO ₅) ₂	-	neg*	neg ²⁵		
Na ₃ XO ₅	-	+ ³⁰	+ ²⁵	Sr ₃ (XO ₅) ₂	-	+*	+ ²⁵		
K ₃ XO ₅	-	+ ³⁰	+ ²⁵	Ba ₃ (XO ₅) ₂	-	+*	+ ^{25,27}		
Li ₅ XO ₆	-	+ ³⁰	+ ²⁵	Ca ₅ (XO ₆) ₂	-	+*	+ ^{25,43}		
Na ₅ XO ₆	-	+ ³⁰	+ ²⁵	Sr ₅ (XO ₆) ₂	-	+*	+ ^{25,43}		
K ₅ XO ₆	-	neg ³⁰	neg ²⁵	Ba ₅ (XO ₆) ₂	-	+*	+ ^{25,43}		
Ca ₂ LiXO ₆	-	neg*	+ ³²	Ca ₂ NaXO ₆	-	neg*	+ ³²		Wertigkeitsstufe VII
Sr ₂ LiXO ₆	-	+*	+ ³²	Sr ₂ NaXO ₆	-	+*	+ ³²		
Ba ₂ LiXO ₆	-	+*	+ ³¹	Ba ₂ NaXO ₆	-	+*	+ ³¹		
Li ₂ XO ₃	+ ³⁴	+ ³⁰	neg ³³	CaXO ₃	+ ³⁶	+*	neg ³³	Wertigkeitsstufe IV	
Na ₂ XO ₃	-	+ ³⁰	+	SrXO ₃	+ ³⁴	+*, ³⁷	neg ³³		
Li ₄ XO ₄	-	neg ³⁰	neg ³³	BaXO ₃	+ ³⁴	+*, ³⁷	neg ³³		
Na ₄ XO ₄	+ ³⁴	+ ³⁰	neg	Mg ₂ XO ₄	+	+ ³⁷	-		
Li ₆ XO ₅	-	neg ³⁰	neg ³³	Ca ₂ XO ₄	-	neg*	neg ³³		
Na ₆ XO ₅	-	-	neg	Sr ₂ XO ₄	+ ³⁵	+*	neg ³³		
Li ₈ XO ₆	-	neg ³⁰	neg ³³	Ba ₂ XO ₄	+ ³⁵	+*	neg ³³		
Na ₈ XO ₆	-	neg ³⁰	neg	Sr ₃ XO ₅	-	neg*	neg ³³		
				Ba ₃ XO ₅	+ ³⁶	?*	neg ³³		

+*: 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 β^- -Energie von ^{99}Tc beträgt nur etwa 300 keV, infolgedessen erfordert der Umgang mit diesem Nuklid im Laboratorium keine besondere Strahlenabschirmung. Die weiche β^- -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}Tc betragen:

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

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

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 CO_2 -Ausschluß in einer Achatschale innig gemischt. Als Trockenmittel wurde Silikagel, P_2O_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-Tc₂O₇

3.1.1.1. Ba(TcO₄)₂

Die Darstellung von Ba(TcO₄)₂ erfolgte durch Neutralisation einer wässrigen Lösung von Pertechnetiumsäure HTcO₄ mit überschüssigem BaCO₃ in der Siedehitze. Die heiße Lösung des Ba(TcO₄)₂ wurde von ungelösten BaCO₃ abfiltriert, auf einem Luftbad weitgehend eingedampft und die Kristalle über P₂O₅ getrocknet. Das benötigte Technetiumheptoxid erhält man auf sehr einfache Weise durch Verbrennen von Tc-Metall im O₂-Strom bei 500°C (40), wobei das Tc₂O₇ an die kälteren Teile der Versuchsanordnung sublimiert. Durch Auflösen von Tc₂O₇ in Wasser erhält man dann eine farblose Lösung der Pertechnetiumsäure.

Die chemische Analyse von Ba(TcO₄)₂ ergab:

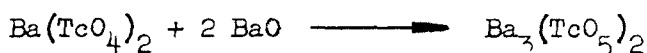
	gefunden	berechnet
Tc:	42,6 %	42,73 %
Ba:	29,3 %	29,64 %
Tc ₂ O ₇ :BaO	=	1:0,99

Das farblose Ba(TcO₄)₂ ist in Wasser leicht löslich. Es ist thermisch stabil bis ca. 700°C.

Ba(TcO₄)₂ ist isotyp mit Ba(ReO₄)₂ (Abbildung 1). Die entsprechende Rhenium-Verbindung besitzt nach Beintema monokline Struktur mit den Gitterkonstanten: a = 12,19 Å, b = 12,44 Å, c₀ = 7,33 Å β = 90° (25,41). Eine sich auf diese Angaben stützende Indizierung des Ba(TcO₄)₂ wurde nicht durchgeführt.

3.1.1.2. Ba₃(TcO₅)₂

Ba₃(TcO₅)₂ erhält man durch thermische Umsetzung von Ba(TcO₄)₂ und BaO im Molverhältnis 1:2 nach der Gleichung:



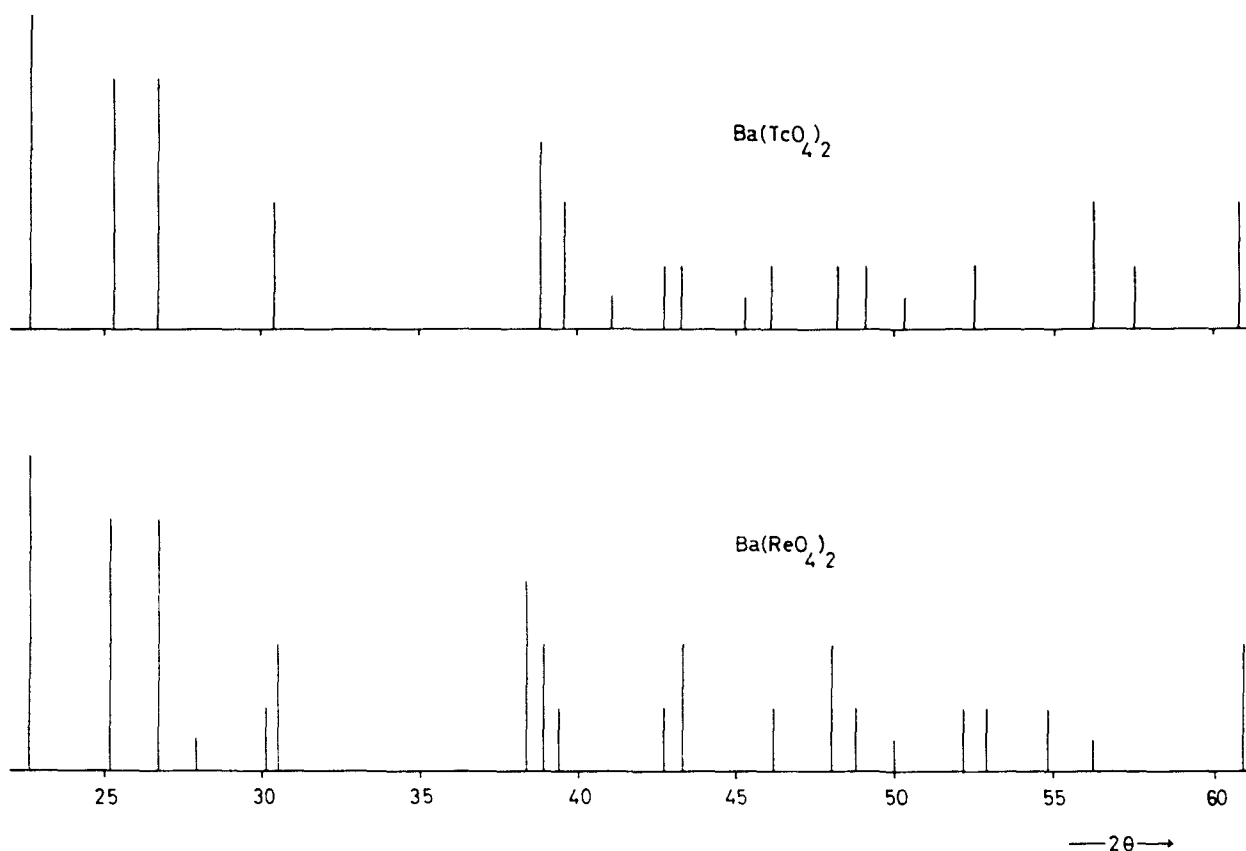


Abbildung 1: Strichdiagramme von $\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2$ und $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$

Die innig gemischten Ausgangssubstanzen wurden durch langsames Erhitzen auf 500°C im 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°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.

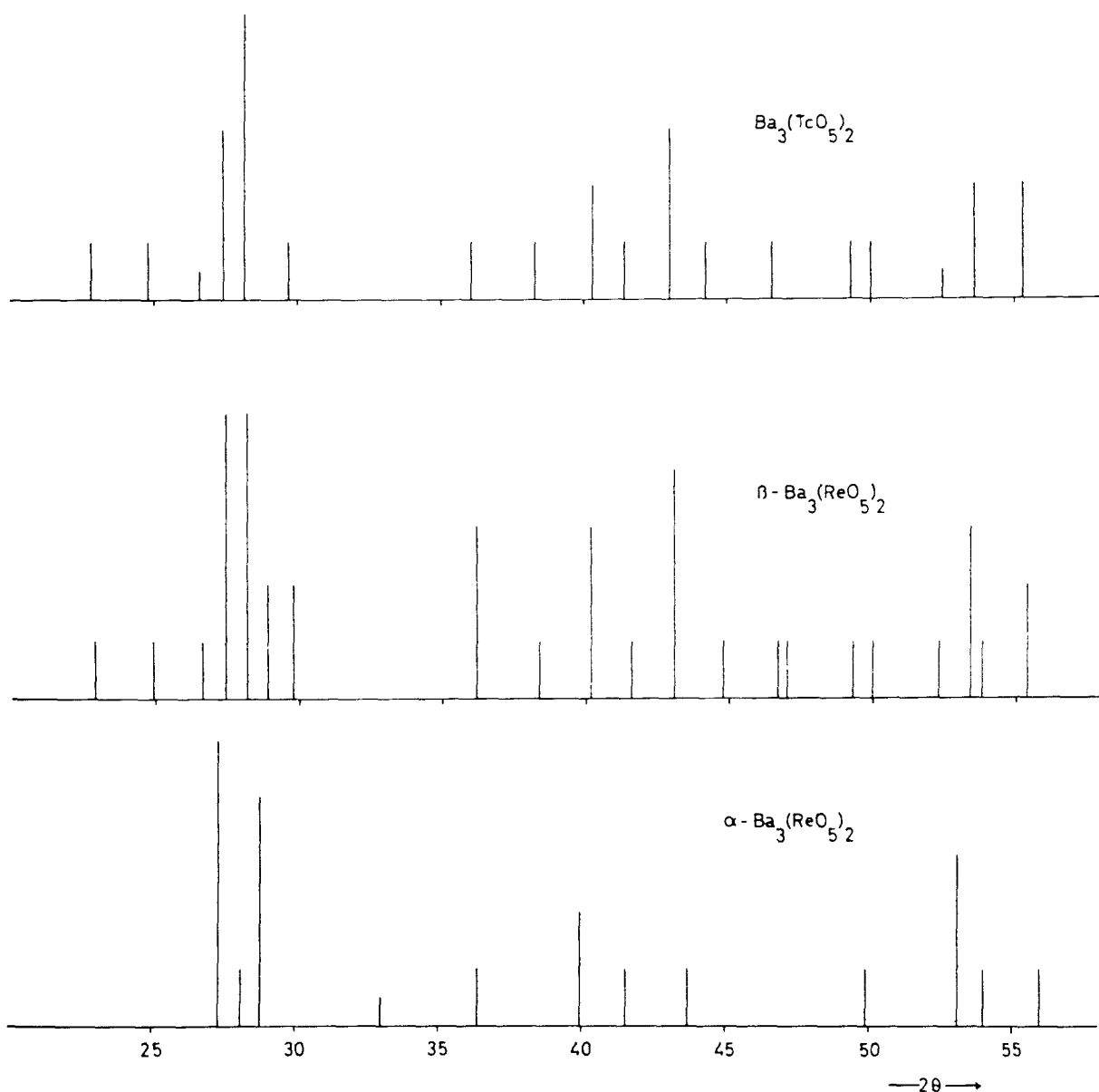


Abbildung 2: Strichdiagramme von $\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$, $\beta\text{-Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$ u. $\alpha\text{-Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$

Wie die Röntgendiagramme zeigten, ist $Ba_3(TcO_5)_2$ mit β - $Ba_3(ReO_5)_2$ isotyp (Abbildung 2). Scholder und Huppert konnten weiterhin eine Hochtemperaturmodifikation α - $Ba_3(ReO_5)_2$ 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.

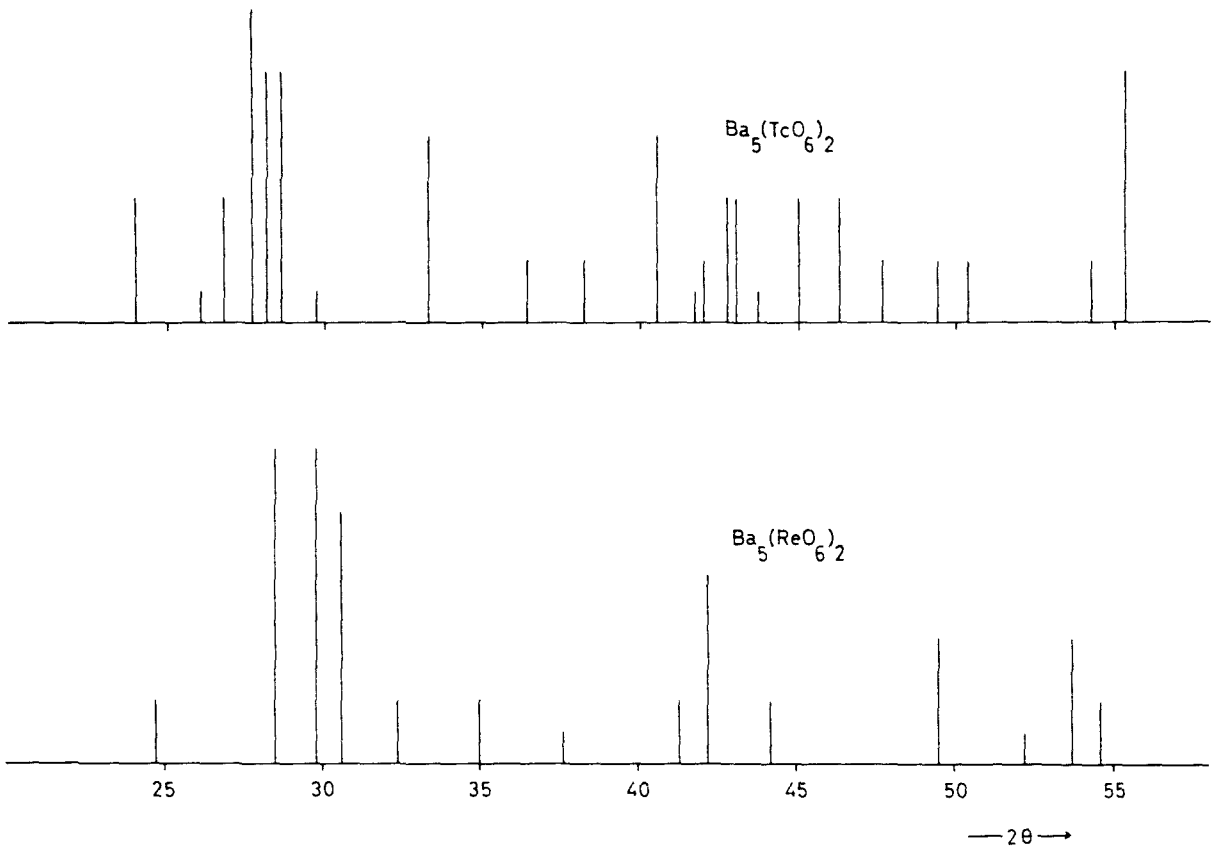


Abbildung 3: Strichdiagramme von $\text{Ba}_5(\text{TcO}_6)_2$ und $\text{Ba}_5(\text{ReO}_6)_2$

3.1.2. Das System SrO-Tc₂O₇

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 HTcO_4 mit 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°C (4 h) im 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 O_2 -Strom bis 680°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).

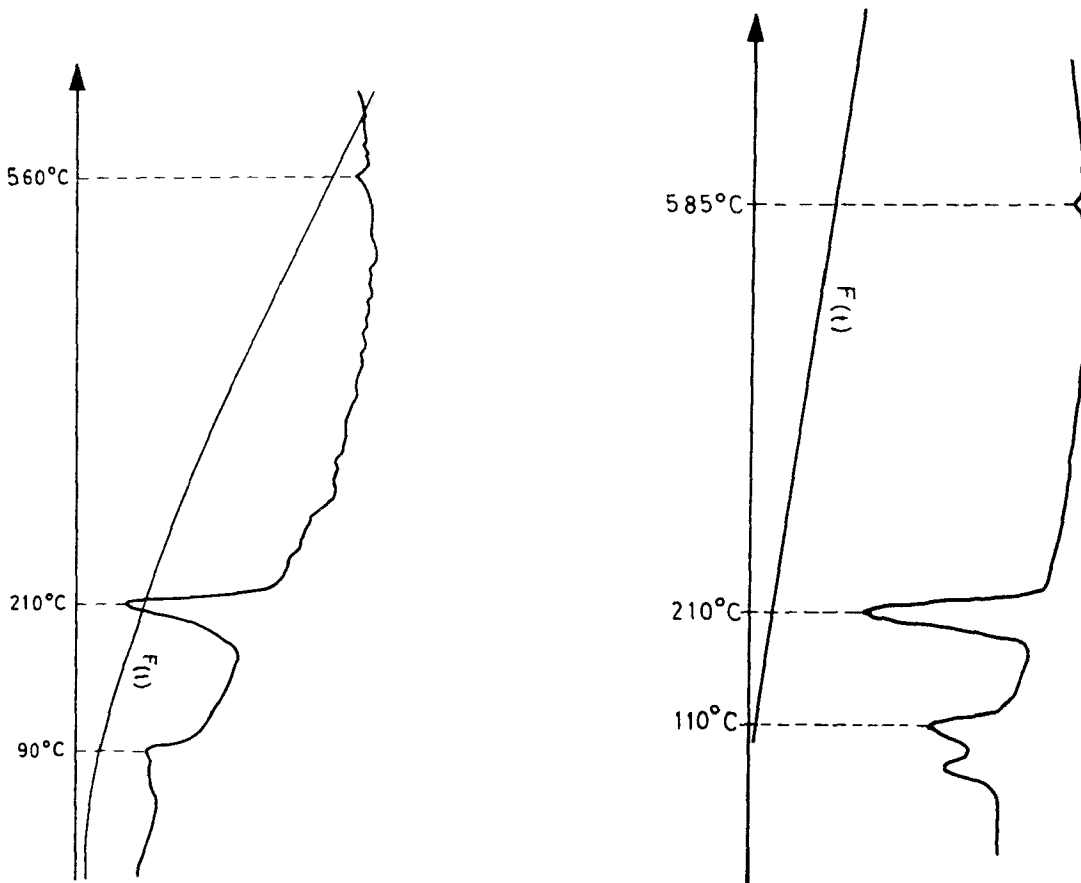


Abbildung 4: DTA Analysendiagramme von $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (links) und $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (rechts).

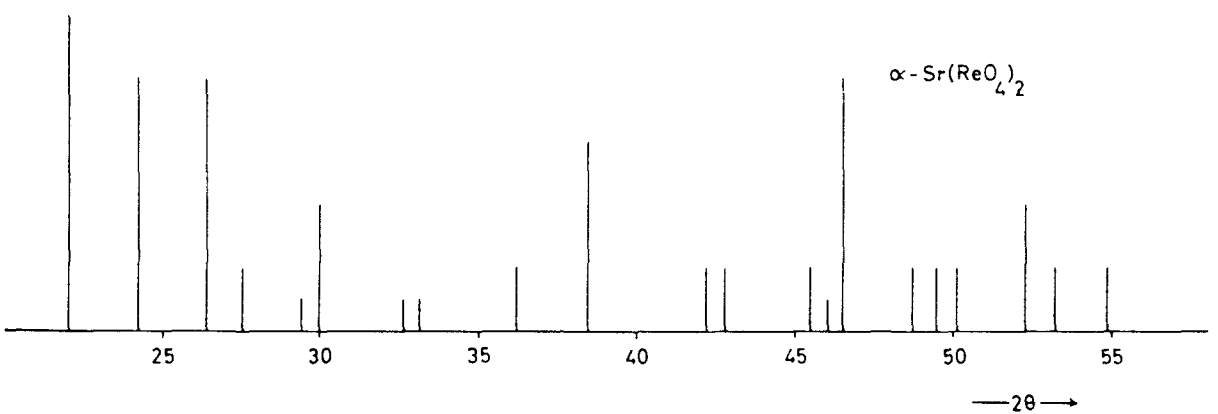
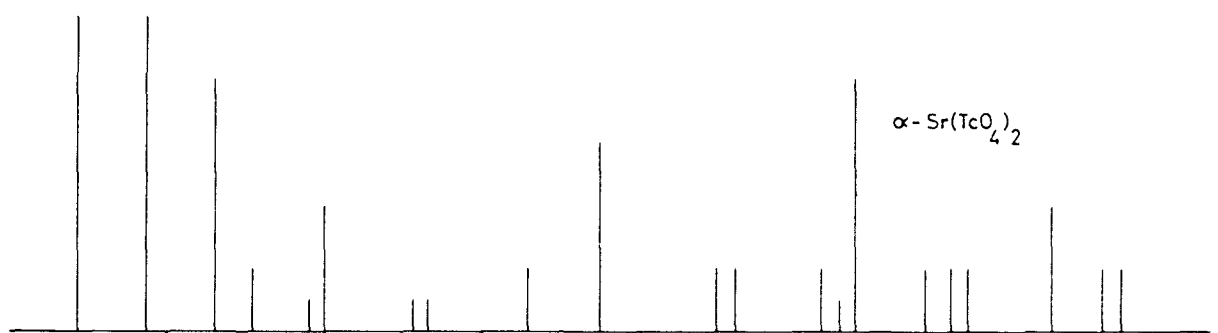
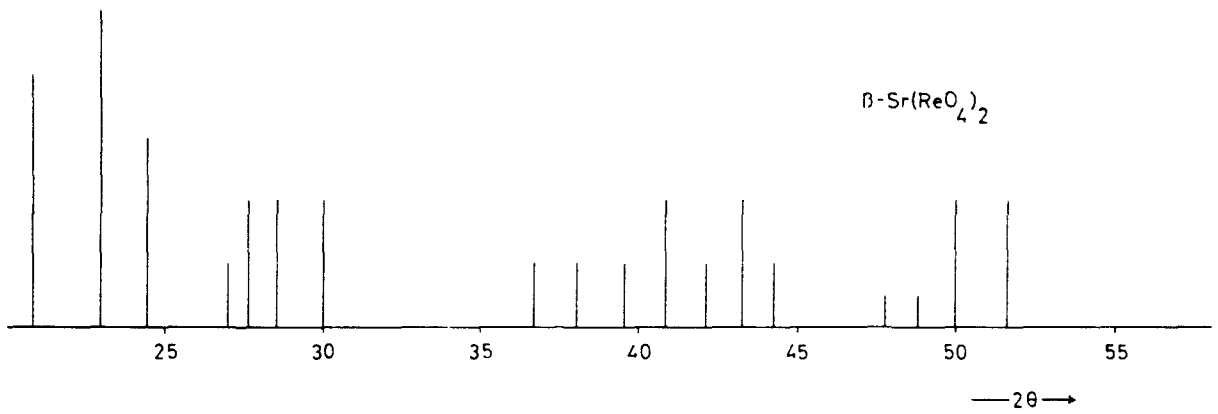
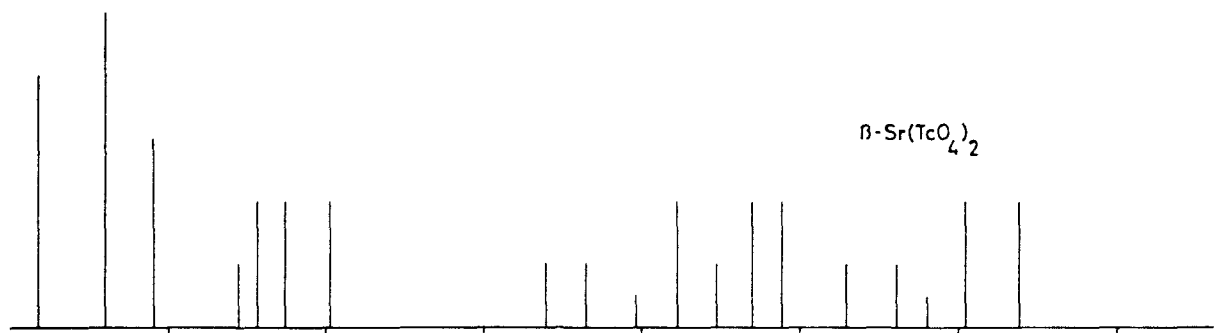


Abbildung 5: Strichdiagramme von β - und α - $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$ bzw. - $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2$

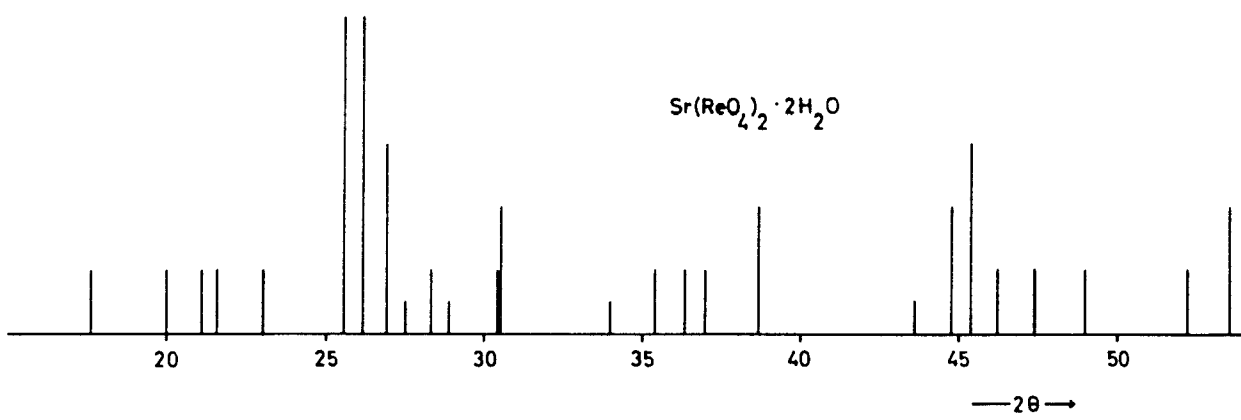
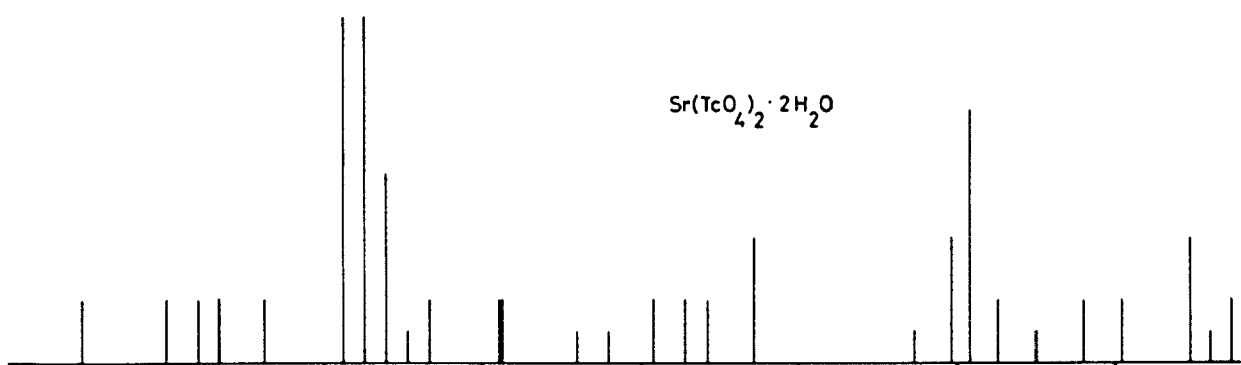
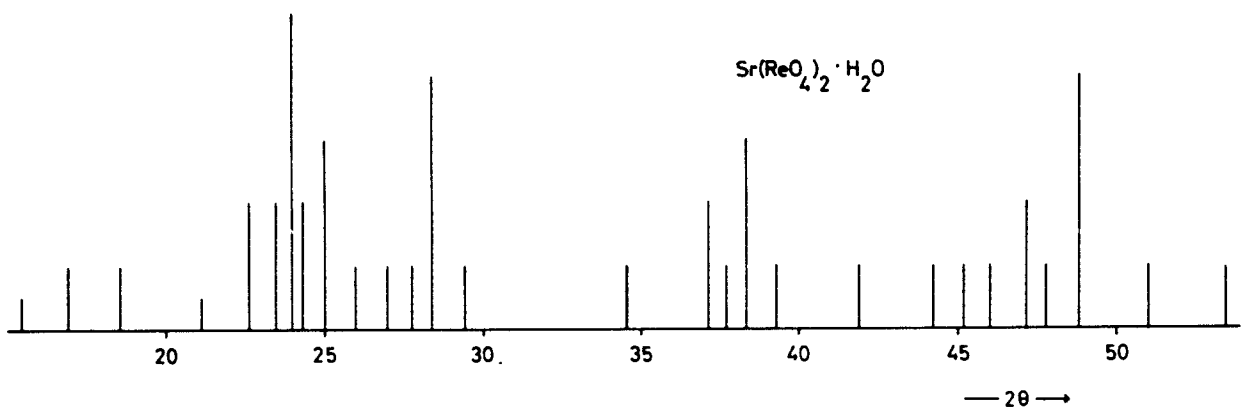
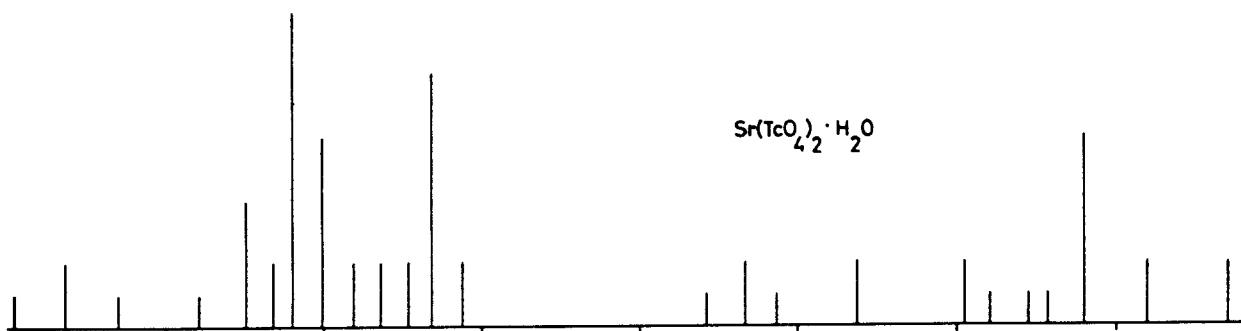


Abbildung 6: Strichdiagramme von Mono- und Dihydrate von $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$ bzw. $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2$

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°C im 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 SrCO_3 als Basenkomponente nach



Zur Darstellung der analogen Tc-Verbindung wurde $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$ und SrCO_3 in Molverhältnis 1:2 im O_2 -Strom zuerst 5 h bei 500°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°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 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).

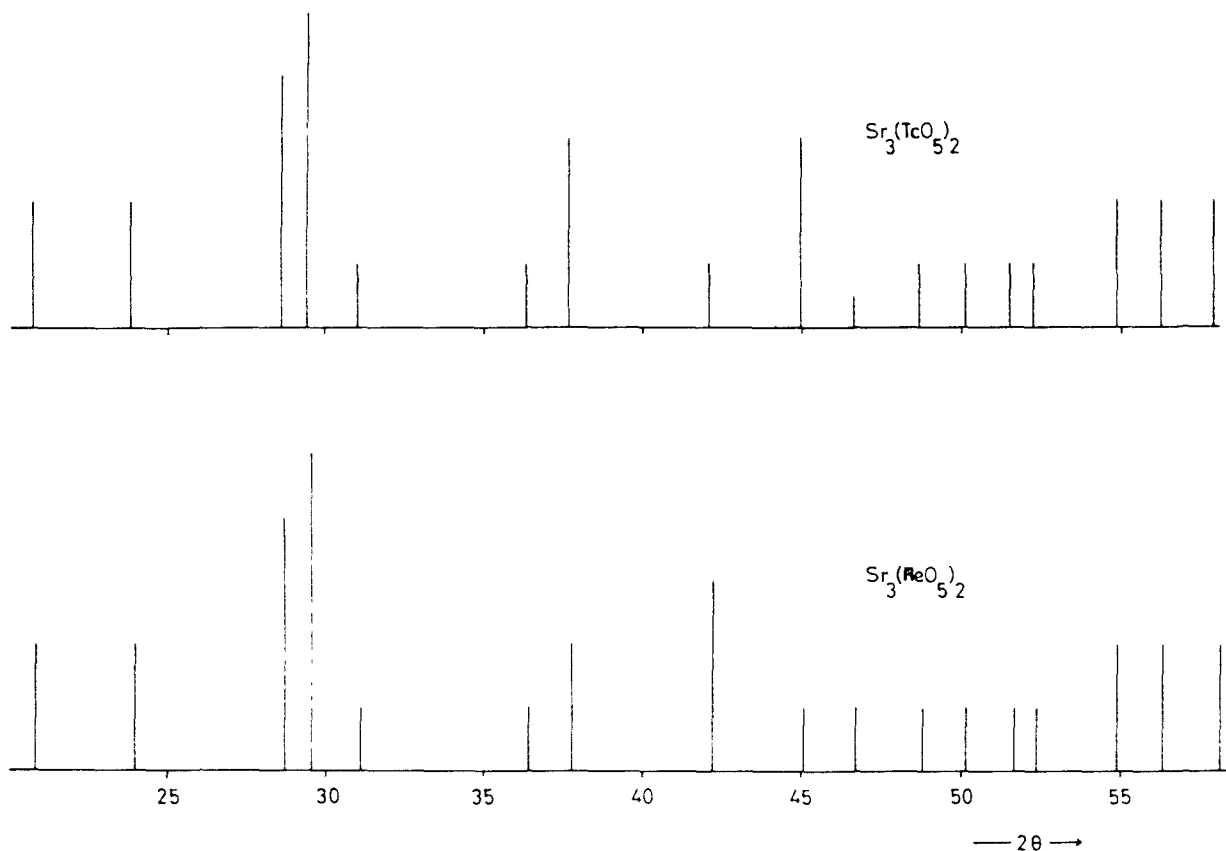


Abbildung 7: Strichdiagramme von $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$ und $\text{Sr}_3(\text{ReO}_5)_2$

Die nach vorstehend beschriebener Methode dargestellte Verbindung $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$ wurde 20 h auf 650°C im 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°C im 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°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°C im 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 SrO im Molverhältnis 1:4 im O_2 -Strom nach der Gleichung



dargestellt (600°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 H_2O_2 als Oxydationsmittel für $\text{Tc}(<\text{VII})$ hinzu, so löst sie sich jedoch rasch auf. Weiteres Erhitzen auf Temperaturen bis 850°C im O_2 -Strom führte zu Präparaten, die stets einen größeren Anteil an niederwertigem Technetium enthielten, wie die Analyse eines auf 700°C erhitzten Präparats zeigt:

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

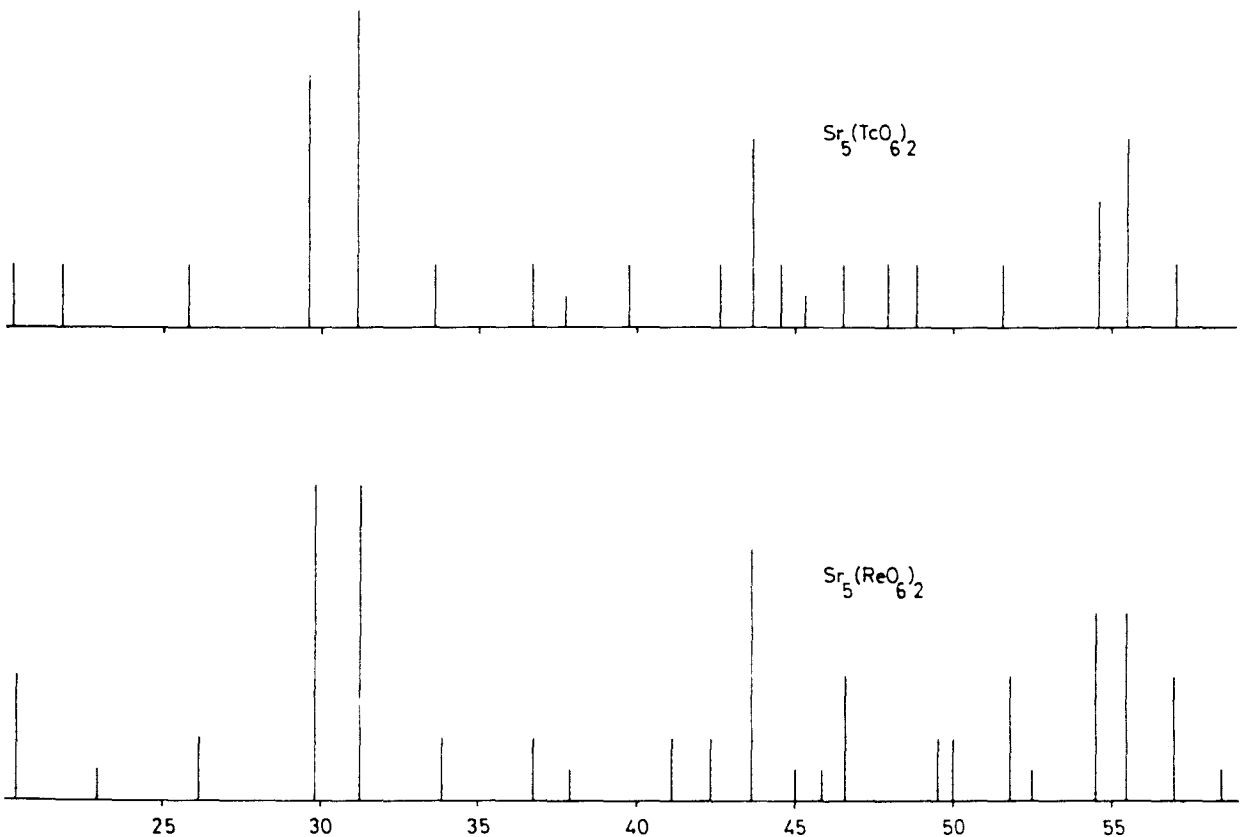


Abbildung 8: Strichdiagramme von $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$ und $\text{Sr}_5(\text{ReO}_6)_2$

$\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$ 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-Tc₂O₇

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

$\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$ wurde ebenfalls durch Neutralisation einer wässrigen HTcO_4 -Lösung mit überschüssigem CaCO_3 in der Siedehitze dargestellt. Nach Eindampfen des Filtrats und vierstündigem Trocknen bei 160°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°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).

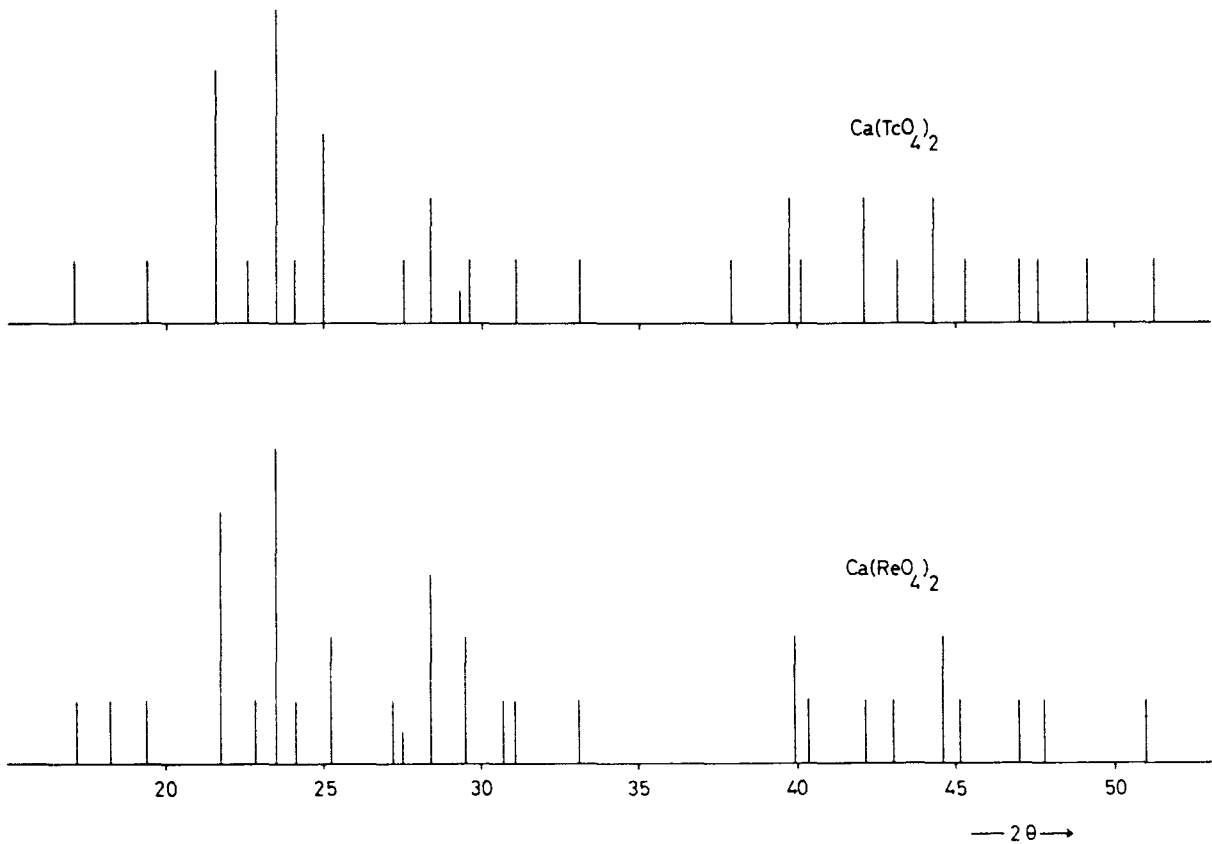


Abbildung 9: Strichdiagramme von $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$ und $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$

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

Versuche zur Darstellung der Verbindung aus $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$ und 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 $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$



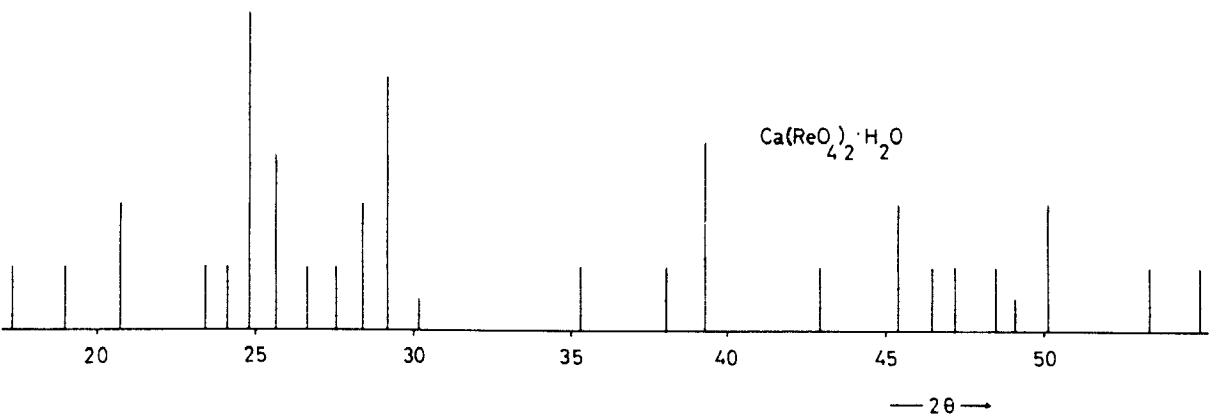
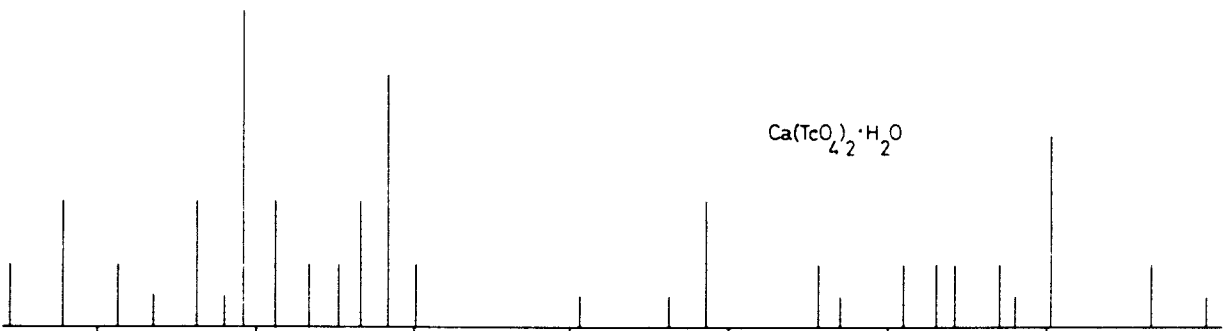
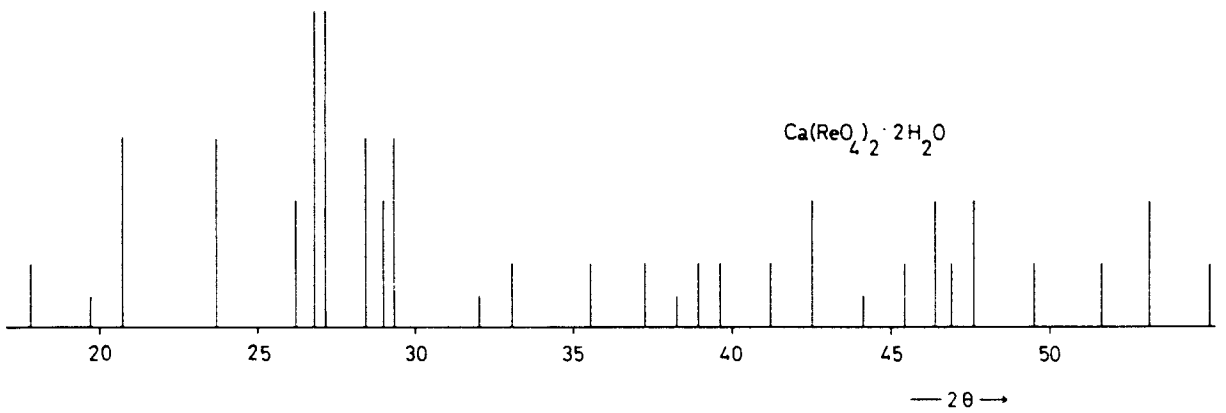
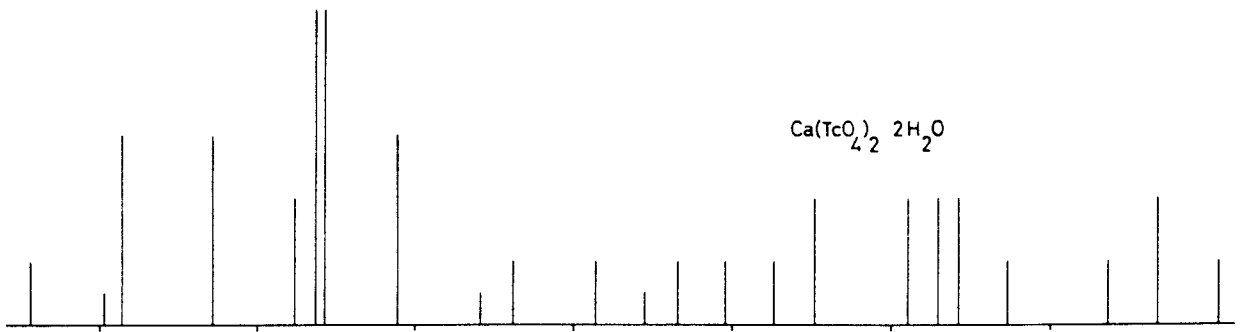


Abbildung 10: Strichdiagramme der Mono- und Dihydrate von Ca(TcO₄)₂- bzw. Ca(ReO₄)₂

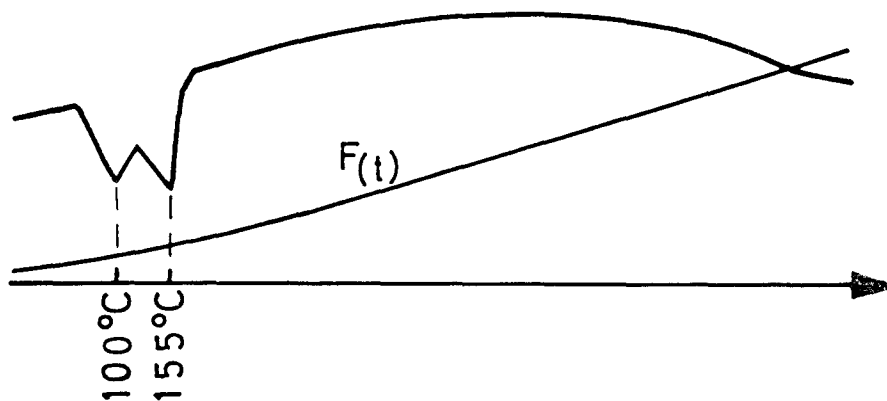


Abbildung 11: DTA-Analysendiagramm von $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

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

Die Umsetzung von $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$ und CaO im Molverhältnis 1:4 führte zur Darstellung von $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$. Die Ausgangsstoffe wurden innig gemischt und bei 600°C 24 h im 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°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).

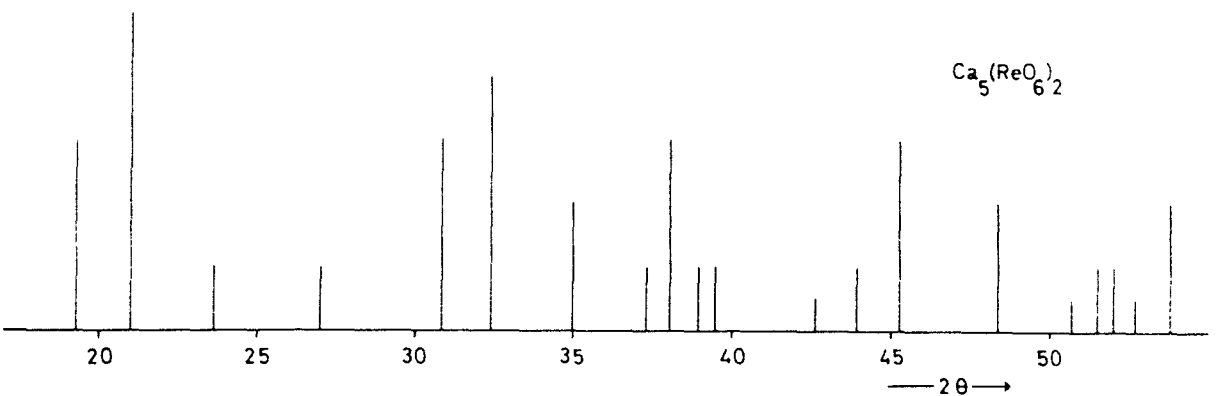
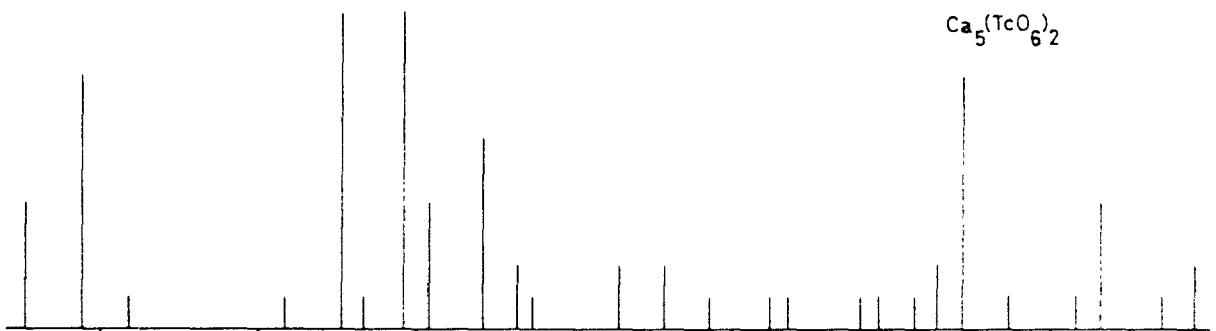
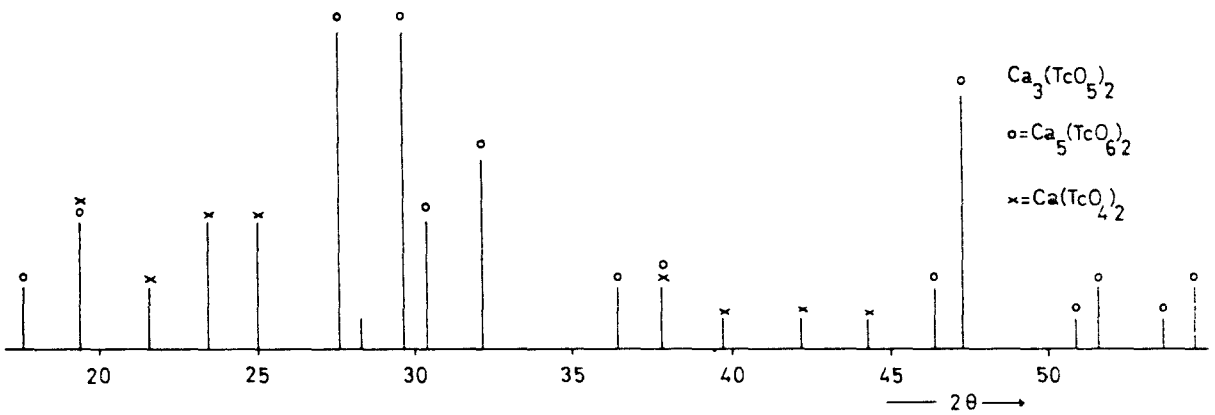
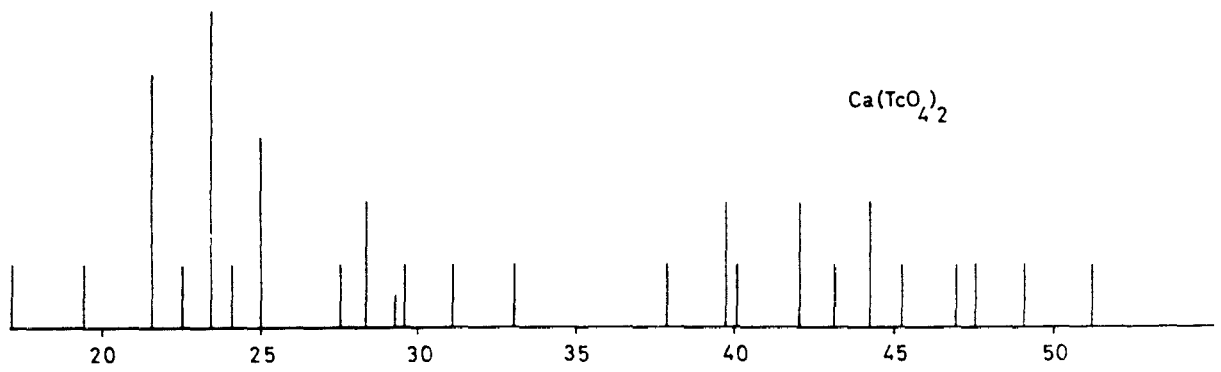
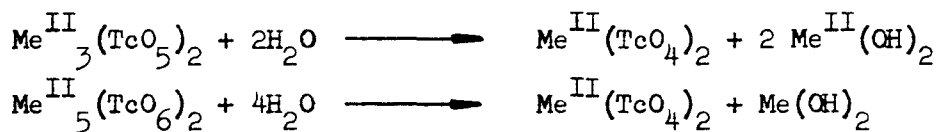


Abbildung 12: Strichdiagramme von Ca(TcO₄)₂, Ca₃(TcO₅)₂, Ca₅(TcO₆)₂ und Ca₅(ReO₆)₂

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°C thermisch stabil, bei weiterem Erhitzen oberhalb 700°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 H_2O_2 wieder in Lösung geht. $\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$ ist bis 1180°C stabil, während sich $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$ im Gegensatz dazu oberhalb 600°C unter Sauerstoffverlust zersetzt. $\text{Ba}_5(\text{TcO}_6)_2$ und $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$ sind bis mindestens 850°C stabil, während $\text{Sr}_5(\text{TcO}_6)_2$ nicht rein dargestellt werden konnte. Es enthielt stets niederwertiges Technetium.

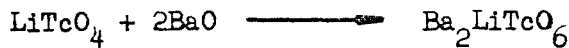
Die Erdalkalioxopertechnetate sind an trockener Luft unbegrenzt haltbar. $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$ und $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$ bilden je ein Mono- und ein Dihydrat. Bei der röntgenographischen Untersuchung der Erdalkalioxotechnetate(VII) erhält man, wie die Pulveraufnahmen zeigten (Abbildungen 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 $\text{Me}^{\text{II}}\text{LiTc}^{\text{VII}}\text{O}_6$

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 O_2 -Strom bei 400°C erhitzt. Dabei entstand eine homogene, braun gefärbte Substanz, die in verdünnter Säure leicht löslich war. LiTcO_4 erhält man durch Neutralisation einer wässrigen HTcO_4 -Lösung mit LiOH.

Die Analyse ergab folgende Werte:

	gefunden	berechnet
Tc:	20,4 %	20,77 %
Ba:	57,5 %	57,63 %
$\text{Tc}_{2,07}:\text{BaO}:\text{Li}_2\text{O} = 1:4,06:1,23$		

$\text{Ba}_2\text{LiTcO}_6$ 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 LiTcO_4 und SrO im Verhältnis 1:2 im O_2 -Strom bei 500°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°C stabil, weiteres Erhitzen auf 980°C führt zur Zersetzung, wie zahlreiche Linienaufspaltungen des Röntgendiagramms zeigten.

Die Analyse ergab:

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

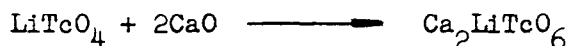
Die Substanz besitzt eine pseudokubische Struktur und ist mit $\text{Sr}_2\text{LiReO}_6$ ($a = 7,87 \text{ \AA}$) isotyp (31). Die Verzerrung des Perowskitgitters von $\text{Sr}_2\text{LiTcO}_6$ und $\text{Sr}_2\text{LiReO}_6$ ist gering, so daß die Linienaufspaltungen auch bei großen θ -Werten praktisch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

Die Gitterkonstante der kubischen Pseudozelle beträgt

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

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

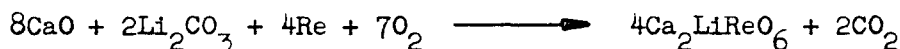
Versuche zur Darstellung von $\text{Ca}_2\text{LiTcO}_6$ nach der Gleichung



im O_2 -Strom bei 400°C bzw. 600°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 NaTcO_4 und BaO im Molverhältnis 1:2 dargestellt:



Die Ausgangsstoffe wurden innig gemischt und 16 h im O_2 -Strom auf $500^\circ C$ erhitzt. Es entstand eine dunkelbraune Substanz, die in verdünnter Essigsäure leicht löslich war.

Die Verbindung ist bis $950^\circ C$ thermisch stabil. Erhitzt man die Substanz auf $1180^\circ C$, so zersetzt sie sich zu $Ba_3(TcO_5)_2$, wie röntgenographisch festgestellt wurde.

Die Analyse ergab folgende Werte:

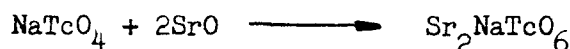
	gefunden	berechnet
Tc:	19,2 %	20,09 %
Ba:	56,1 %	55,76 %
$Tc_{2,07}:BaO:Na_2O = 1:4,25:1,20$		

Ba_2NaTcO_6 ist mit der entsprechenden Rhenium-Verbindung ($a = 8,296 \text{ \AA}$) isotyp (32). Es besitzt kubische Perowskitüberstruktur mit der Gitterkonstanten

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

3.2.2.2. Sr_2NaTcO_6

Die Umsetzung nach der Gleichung



führte wegen der Instabilität des Endprodukts bei höheren Temperaturen nur zu unreinen Präparaten. Nach fünfständigem Erhitzen einer Mischung von $NaTcO_4$ und SrO im Molverhältnis 1:2 im O_2 -Strom auf $390^\circ C$ gelang die Darstellung eines relativ reinen dunkelbraunen Präparats.

Analysenwerte für Sr_2NaTcO_6

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

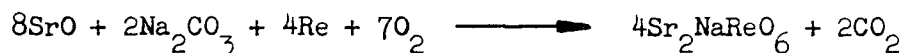
Das Röntgendiagramm läßt erkennen, daß Sr_2NaTcO_6 wie Sr_2NaReO_6 eine verzerrte Perowskitstruktur besitzt.

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



bei 800°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:

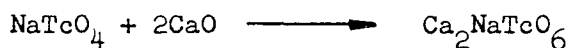
$$a = 8,09 \pm 0,006 (\text{\AA})$$

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

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

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

Sämtliche Darstellungsversuche nach der Gleichung



im O_2 -Strom und in einem Temperaturbereich von 400°C bis 600°C (16 h) blieben ohne Erfolg, wie röntgenographisch festgestellt wurde. Ward konnte die entsprechende Rheniumverbindung ebenfalls nicht erhalten (32).

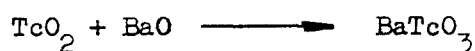
3.3. Ternäre Oxide des vierwertigen Technetiums

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. BaTcO_3

Die Darstellung von BaTcO_3 ist sowohl durch direkte Reaktion von TcO_2 mit BaO als auch über eine Symproportionierungsreaktion aus $\text{Tc}(>\text{IV})$ und $\text{Tc}(<\text{IV})$ möglich.

a) Direkte Umsetzung gemäß

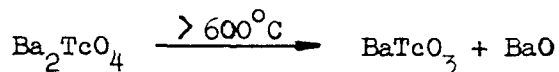


Äquimolare Mengen von TcO_2 und BaO wurden in einer Trockenbox unter N_2 -Atmosphäre innig gemischt und in einer evakuierten Quarzampulle 24 h bei 550°C erhitzt. Es entstand dabei eine Mischung aus Ba_2TcO_4 und TcO_2 . Weiteres 24-stündiges Erhitzen bei höheren Temperaturen (630°C - 850°C) führte zu Produkten mit einem Röntgendiagramm, das mit demjenigen von hexagonalen BaTiO_3 große Ähnlichkeit zeigt (44-45). Die Reindarstellung des hexagonalen BaTcO_3 erfolgte bei erhöhter Temperatur (1000°C) und Reaktionszeit von ca. 100 h. R. Roy und Mitarbeiter erhielten hexagonales BaTcO_3 auf gleiche Weise (37).

Die Reaktion zur Bildung von BaTcO_3 läuft bei tiefer Temperatur in zwei Stufen, wobei Ba_2TcO_4 primäres Reaktionsprodukt ist:



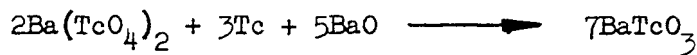
Ba_2TcO_4 ist bis 550°C stabil. Erhöht man die Temperatur auf 630°C , so erfolgt eine Zersetzung des Ba_2TcO_4 unter Bildung von hexagonalem BaTcO_3 und BaO :



Dieser Reaktionsmechanismus wurde auch im System TcO_2 - SrO festgestellt. Rooksby (46) und Weller (47) konnten beweisen, daß auch bei Darstellung von BaSrO_3 und 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 BaSnO_3 festgestellt (48). Die gefundenen Gitterkonstanten für das hexagonale BaTcO_3 betragen:

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

b) Symproportionierungsreaktion gemäß



Das Mischen der Ausgangsstoffe wurde ebenfalls in der Trockenbox unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 2 x 24 h bei 600°C in einer evakuierten Quarzampulle geglüht. Es resultierte ein homogenes schwarzes Produkt, das in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von H_2O_2 löslich war. In 2n HCl war die Substanz unlöslich. Eine tiefviolette Farbe der über dem Niederschlag stehenden Lösung ist auf kolloidales TcO_2 -Hydrat zurückzuführen (49). Die Substanz ist an trockener Luft haltbar. Die Analyse ergab:

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

Ein so dargestelltes BaTcO_3 besitzt kubische Perowskitstruktur mit

$$a = 8,140 \pm 0,002(\text{\AA})$$

Die Verbindung wurde bis 800°C erhitzt, wobei im Röntgendiagramm keine Linienänderung auftrat. Eine Untersuchung zur Bestimmung des Umwandlungspunktes zwischen kubischer und hexagonaler Modifikation des BaTcO_3 wurde nicht durchgeführt.

Aus den oben beschriebenen Reaktionen ist zu schließen, daß die jeweils erhaltene Modifikation des BaTcO_3 durch den Reaktionstyp bedingt ist. Eine ähnliche Abhängigkeit der gebildeten Modifikationen von der Art der Umsetzung ist auch bei Ba_2CrUO_6 festgestellt worden (50).

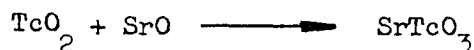
Es sei hier bemerkt, daß die entsprechenden Reaktionen beim Rhenium zu $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ und metallischem Re führen (33). Im Gegensatz dazu reagiert MnO_2 mit BaO (1:1) zu BaMnO_3 (35).

3.3.1.2. SrTcO₃

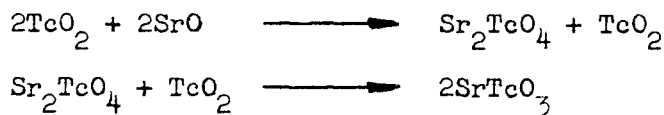
SrTcO₃ wurde ebenfalls auf zwei Wegen, nämlich durch direkte Umsetzung mit TcO₂ und durch Symproportionierungsreaktion aus Tc(VII) + Tc(O) dargestellt. Beide Darstellungswege führten jedoch zu identischen Präparaten.

a) Direkte Umsetzung mit TcO₂

Nach der Gleichung



wurden unter trockenem Stickstoff äquimolare Mengen von TcO₂ und SrO gemischt und in einer evakuierten Quarzampulle bei 570°C 24 h geglüht. Es entstand dabei eine Mischung aus Sr₂TcO₄ und TcO₂, wie röntgenographisch festgestellt wurde. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf 630°C, so bildet sich quantitativ SrTcO₃. Erhitzt man eine Mischung von TcO₂ und SrO in Molverhältnis 1:1 sofort bei 630°C 24 h, so entsteht direkt reines SrTcO₃. Dieser Befund zeigt, daß auch im System SrO/TcO₂ bei Temperaturen unterhalb 600°C Sr₂TcO₄ als primäres Produkt gebildet wird und mit dem überschüssigen TcO₂ weiterreagiert unter Bildung von SrTcO₃:



Dieser Reaktionsmechanismus konnte durch die Versuchsreihe

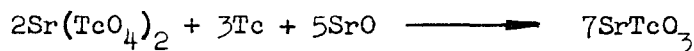


bestätigt werden.

SrTcO₃ ist schwarz gefärbt und in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von H₂O₂ löslich. In 2n HCl ist es unlöslich. Die Verbindung ist unter CO₂- und Feuchtigkeitsausschluß stabil. SrTcO₃ zersetzt sich erst oberhalb 1200°C (37). Die Analyse ergab:

Tc:	gefunden	40,50 %
	berechnet	42,19 %
O _v :	gefunden	1,49 %
	TcO ₂ :SrO:O _v = 1:1,08:1,49	

β) Symproportionierungsreaktion gemäß



Ein fein pulverisiertes Gemisch der drei Substanzen wurde in einer Quarzampulle bei 650°C 24 h geglüht. Es entstand dabei eine schwarze homogene Substanz, die durch chemische und röntgenographische Untersuchungen als SrTcO_3 erkannt wurde.

Sowohl die Umsetzung von äquimolaren Mengen ReO_2 und 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 MnO_2 mit SrO das ternäre Oxid SrMnO_3 (35).

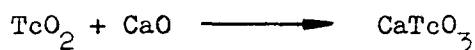
Strontiummetatechnetat(IV) besitzt eine schwach verzerrte Perowskitstruktur. Die gefundene pseudokubische Gitterkonstante mit $a = 3,949 \pm 0,002 \text{ \AA}$ stimmt mit dem von Roy (37) angegebene Wert von $a = 3,95 \text{ \AA}$ sehr gut überein.

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

3.3.1.3. CaTcO_3

Die Darstellung der Verbindung erfolgte ebenfalls durch direkte Umsetzung von CaO und 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:

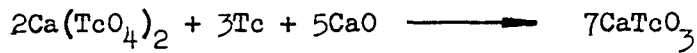


Eine Mischung von CaO und TcO_2 in äquimolaren Mengen wurde in einer evakuierten Quarzampulle zuerst bei 550°C 24 h geglüht und nach erneuter Homogenisierung weitere 48 h bei 600°C . Bis 550°C trat keine Reaktion ein, wie röntgenographisch festgestellt wurde. Erst bei der zweiten Umsetzung resultierte eine homogen aussehende, schwarze Substanz, die in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von H_2O_2 löslich ist und deren Analyse folgende Werte ergab:

Tc:	gefunden	52,50 %
	berechnet	52,92 %
O _v :	gefunden	1,51 %
	TcO ₂ :CaO:O _v = 1:1,02:1,51	

Das Röntgendiagramm der bei 600°C geglühten Substanz zeigt große Ähnlichkeiten mit Diagrammen von Verbindungen des (NH₄)₃FeF₆-Typs. Die Triplettaufspaltungen der Reflexe weisen darauf hin, daß vermutlich eine orthorhombische Verzerrung der kubischen Grundstruktur vorliegt.

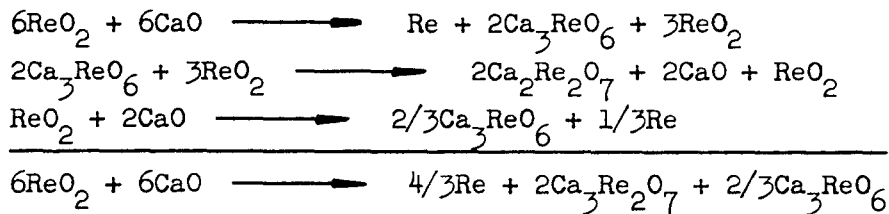
b) Symproportionierungsreaktion gemäß:



Die Symproportionierungsreaktion von Ca(TcO₄)₂ 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 CaTcO₃ eine orthorhombische Verzerrung der Perowskitstruktur vorliegt, wurde das Diagramm des CaTcO₃ 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 ReO₂ mit CaO in äquimolaren Mengen folgendes Reaktionsschema an:



Nach einstündigem Erhitzen bei 550°C entsteht ein Gemisch aus Ca₃ReO₆, Re und ReO₂, weiter Erhitzen 20 h bei 700°C führt zu Re, Ca₂Re₂O₇^V und Ca₃Re₆O₆^{VI}.

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

3.3.2.1. Ba_2TcO_4

Wie schon im Kapitel 3.3.1.1. erwähnt, gelingt die Darstellung des Ba_2TcO_4 durch Umsetzung von BaO und TcO_2 in Molverhältnis 2:1 nach der Gleichung



Nach 24 stündiger Reaktionsdauer bei 530°C in einer evakuierten Quarzampulle entstand eine homogene, schwarze Substanz, die in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von H_2O_2 löslich war. Die Analyse ergab:

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

Bariumorthotechnetat(IV) Ba_2TcO_4 ist thermisch bis etwa 550°C stabil. Oberhalb 630°C (24 h) zersetzt es sich rasch unter Bildung von hexagonalem BaTcO_3 und BaO nach



Ba_2TcO_4 kristallisiert im tetragonalen K_2NiF_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 Ba_2TcO_4 im Winkelbereich oberhalb 50° stark diffus waren, konnten die Gitterkonstanten nur mittels der ersten Reflexe berechnet werden. Sie betragen

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

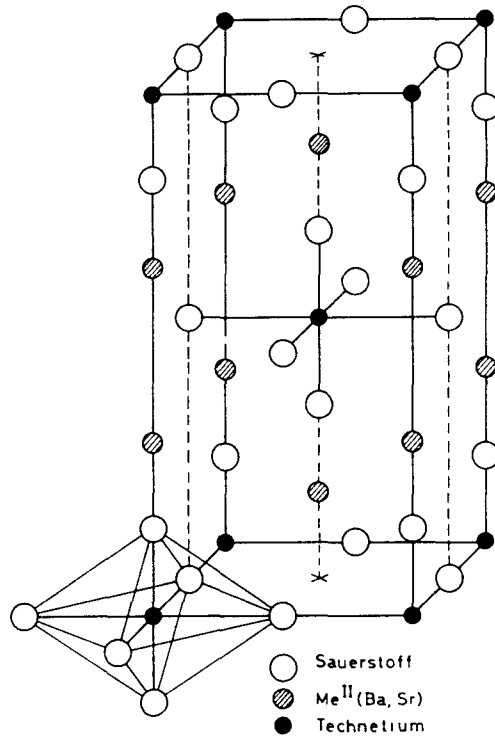
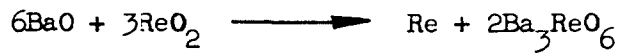
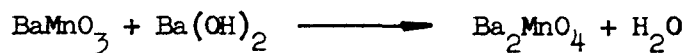


Abbildung 13: Struktur von Ba_2TcO_4 und Sr_2TcO_4

Nach Angaben von Scholder und Pfeiffer führt die Umsetzung von ReO_2 und 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 Ba_2MnO_4 , das bei der Reaktion

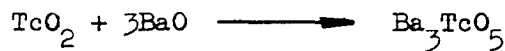


schon bei 600°C an Luft entsteht und bis 1000°C stabil ist (35).

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. Ba_3TcO_5 oder Ba_4TcO_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 TcO_2 und BaO (1:3) bei 530°C und 800°C jeweils 24 h geglüht. Das schwarze Glühprodukt löst sich in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von H_2O_2 . Die Analyse ergab:

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

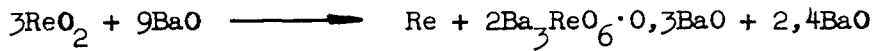
Das Reaktionsprodukt besaß ein Röntgendiagramm, das die Linienfolge des Ba_2TcO_4 aufweist. Die gemessenen Gitterkonstanten betragen:

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

Die größeren Gitterkonstanten dieses Präparats weisen darauf hin, daß eine feste Lösung von BaO in Ba_2TcO_4 vorliegt. Es ist ferner zu bemerken, daß die feste Lösung eine höhere thermische Stabilität zur Folge hat. Die maximale Löslichkeit des BaO in Ba_2TcO_4 wurde nicht untersucht. Völlig analog reagiert das später beschriebene und untersuchte Sr_2TcO_4 mit überschüssigem SrO .

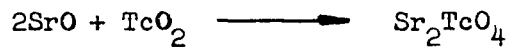
Nach Angaben von Scholder und Zorn (35) über die Umsetzung des Ba_2MnO_4 mit überschüssigem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (bis 1:2) bei 1150°C beträgt der Bariumoxidanteil, der bei Ba_2MnO_4 mit Methanol nicht extrahiert werden kann, maximal 0,5 Mol BaO . Scholder und Keller (36) erhielten die Verbindung Ba_3MnO_5 aus BaMnO_3 und überschüssigem BaO (1:5) bei 1200°C .

Im Gegensatz dazu reagiert ReO_2 mit 3BaO nach der Gleichung:



3.3.2.3. Sr_2TcO_4

Nach der Gleichung:



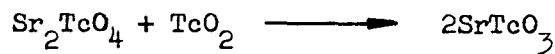
wurden TcO_2 und SrO in Molverhältnis 1:2 in einer Quarzampulle 24 h bei 570°C geglüht. Es entstand eine homogene, schwarze Substanz, die in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von H_2O_2 leicht löslich war. Die Analyse ergab folgende Werte:

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

Sr_2TcO_4 ist oberhalb 630°C instabil. Die Zersetzung führt zu SrTcO_3 und SrO gemäß:



Glüht man äquimolare Mengen von Sr_2TcO_4 und TcO_2 bei 630°C , so bildet sich reines SrTcO_3 :



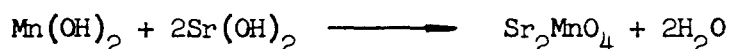
Da die Pulverdiagramme von Ba_2TcO_4 und Sr_2TcO_4 völlig identisch sind, zeigt sich, daß Sr_2TcO_4 auch K_2NiF_4 -Struktur besitzt. Die gefundenen Gitterkonstanten betragen

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

Bei der Betrachtung der Gitterkonstanten von Ba_2TcO_4 und Sr_2TcO_4 erkennt man, daß die Größe des Erdalkalimetalls maßgebend für die Länge der c-Achse ist, während die Basisfläche gegenüber der Metaverbindung 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 ReO_2 und 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 Sr_2MnO_4 schon bei 400°C in 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 TcO_2 mit überschüssigem BaO zu einer festen Lösung von BaO im Gitter des Ba_2TcO_4 geführt hatte, was gleichzeitig die thermische Stabilität des Orthotechnetats(IV) erhöhte, wurde auch die Umsetzung von TcO_2 mit $\text{SrO} = 1:2$ in einer Versuchsreihe untersucht. Dazu wurden TcO_2 und SrO im Molverhältnis 1:3 bei 570°C und 800°C geglüht. Nach dem zweiten Glühen entstand ein schwarzes Produkt, das in verdünnter Essigsäure unter Zusatz von H_2O_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 Sr_2TcO_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 SrO in Sr_2TcO_4 vorliegt. Diese feste Lösung ist thermisch stabiler als das reine Sr_2TcO_4 . Die maximale Löslichkeit von SrO in Sr_2TcO_4 wurde nicht bestimmt.

Wie schon erwähnt wurde, haben Scholder und Zorn Sr_2MnO_4 durch Umsetzung von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und $\text{Sr}(\text{OH})_2$ im Verhältnis 1:2,5 im O_2 -Strom bei 400°C (4 h) dargestellt.

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

3.3.2.5. Ca_2TcO_4

Alle Versuche zur Darstellung von Ca_2TcO_4 durch Umsetzung nach der Gleichung:



schlugen fehl.

TcO_2 und CaO in molaren Mengen von 1:2 wurden jeweils 24 h bei Temperaturen zwischen 500°C - 800°C geglüht. Röntgenographisch konnten folgende Ergebnisse festgestellt werden: bei Temperaturen von 500°C - 600°C trat keine Reaktion ein, die Röntgenaufnahmen der erhitzten Präparate zeigten die Linienfolge der Ausgangsstoffe, bei 630°C - 700°C bestand das Reaktionsprodukt aus einer Mischung der Ausgangsstoffe und CaTcO_3 . Nach Reaktion bei 800°C traten im Röntgen-diagramm nur die Linien des CaTcO_3 auf. Aus diesen Experimenten ist zu ersehen, daß die Darstellung des Ca_2TcO_4 nicht möglich war. 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 Ca_2TcO_4 möglich ist. Als Ausgangskomponenten dienten ebenfalls TcO_2 und CaO im entsprechendem molaren Verhältnis (1:3, 1:4). Nach 100 h Glühen der Ausgangsstoffe bei 700°C entstanden schwarze Produkte, deren Röntgendiagramm nur die Linienmuster von 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 - Na_2ReO_3 - erhalten werden. In der Mehrzahl der Fälle disproportioniert ReO_2 beim Erhitzen mit basischen Oxiden in Re-Metall und verschiedene ternäre Oxide mit Re(> IV). Dagegen lassen sich mit 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 ReCl_3 und ReCl_5 entsteht, dagegen bei Tc hauptsächlich 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 Ba_2MnO_4 und Ba_3MnO_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 MeTcO_3 eine erhöhte thermische Stabilität im Vergleich zu Me_2TcO_4 . Oberhalb ca. 600°C erfolgt bei Me_2TcO_4 (Me = Ba, Sr) eine MeO-Abgabe unter Bildung von 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.

Ba_2TcO_4 und Sr_2TcO_4 nehmen überschüssiges Erdalkalioxid in fester Lösung auf, eine Eigenschaft, die auch schon bei Ba_2MnO_4 bekannt ist. Die Aufnahme von MeO

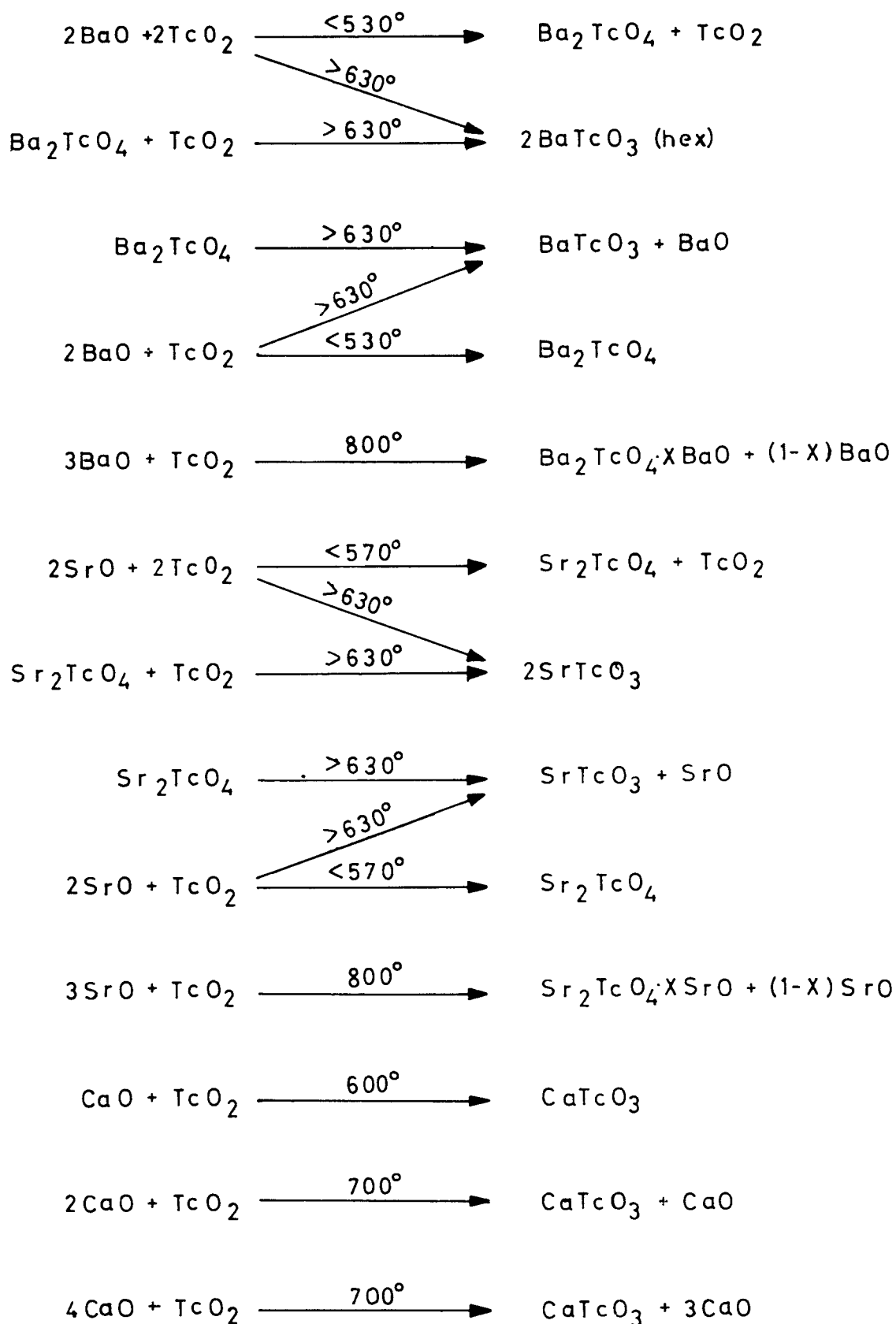


Abbildung 14: Darstellungsbedingungen und thermische Stabilität der ternären Oxide des Systems MeO-TcO₂ (Me = Ba, Sr, Ca)

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 CaTcO_3 erhalten. Der Grund dafür könnte sein, daß das Ca^{2+} für eine K_2NiF_4 -Struktur zu klein ist, während es für die Ausbildung einer Spinellstruktur - wie bei Mg_2TcO_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 " Ba_3TcO_5 " thermisch noch instabiler ist als Ba_2TcO_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 Sr_3TcO_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 BaTcO_3 neben der kubischen Perowskitstruktur (hier liegt eine Überstruktur vor) noch eine Modifikation mit hexagonaler BaTiO_3 -Struktur besitzt, SrTcO_3 eine leicht verzerrte Perowskitanordnung und schließlich CaTcO_3 eine orthorhombische Perowskitstruktur aufweist. Daraus folgt, daß mit abnehmendem Ionenradius des Erdalkalions die Verzerrung der kubischen Symmetrie von $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{TcO}_3$ zunimmt.

Die Orthoverbindungen des Typs $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{TcO}_4$ besitzen eine tetragonale Struktur, die dem Typ des K_2NiF_4 (51) oder - nach anderen Autoren - dem des K_2MgF_4 (53) angehört. Dieser Typ zeigt eine starke Abhängigkeit von der Größe des A-Ionenradius in A_2BX_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 A_2BX_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 Erdalkaliorthotchnetate(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 Erdalkalioxotchnetate(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

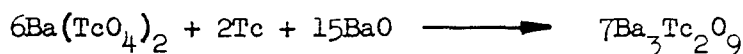
3.5.1. $Ba_3Tc_2O_9$

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 NH_4TcO_4 -Lösung erhalten.

Tc-Metall wurde durch Reduktion von NH_4TcO_4 mit Wasserstoff bei 500°C dargestellt. Es diente als Ausgangssubstanz für alle anderen Verbindungen (59).

Tc_2O_7 dargestellt durch Oxydation von Technetiummetall im O_2 -Strom.

TcO_2 dargestellt durch thermische Zersetzung von NH_4TcO_4 im Vakuum bei 560°C nach Fried (60).

LiTcO_4
 NaTcO_4 dargestellt durch Neutralisation einer wässrigen Lösung von Tc_2O_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 BaCO_3 im Hochvakuum bei $900^\circ \longrightarrow 1200^\circ\text{C}$.

SrO dargestellt aus SrCO_3 durch thermischen Abbau im Hochvakuum bei 1100°C .

CaO dargestellt durch 12 stündiges Erhitzen von CaCO_3 auf 900°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° - $85^{\circ}C$ 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.

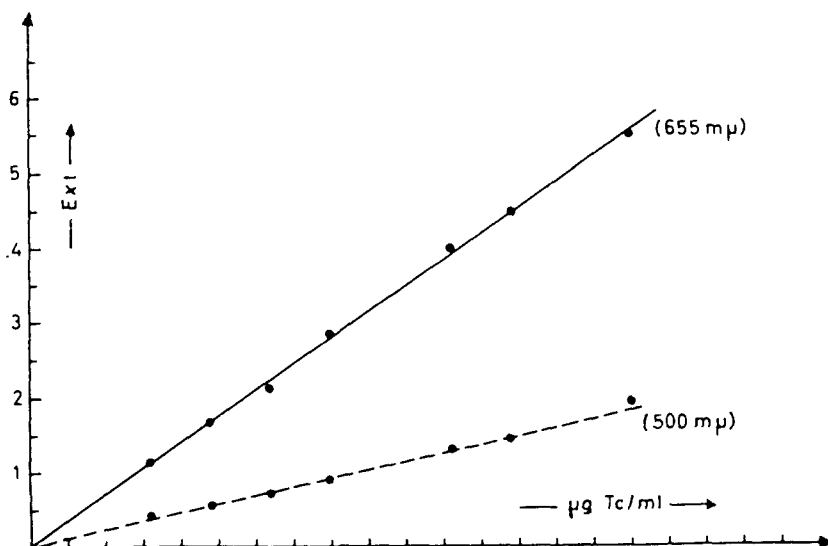


Abbildung 15: Eichkurve für die Technetium-Bestimmung mit Thioglykolsäure

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:

$$O_v = \frac{ml \ n/50Ce(SO_4)_2 \cdot 0,99}{mg \ Tc}$$

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 CuK_α -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 ρ (Dimension 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 = $5,74 \pm 0,01$ (Å)

c = $18,98 \pm 0,01$ (Å)

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 BaTcO₃

kubisch				hexagonal			
hkl	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	hkl	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	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 ₁	308	0,4077	0,4073	< 1
642	0,5050	0,5038	2α ₂	411	0,5033	0,5039	4
660	0,6468	0,6457	2	334	0,6905	0,6921	1
840	0,7171	0,7162	1α ₁				
840	0,7202	0,7198	1α ₂				
844	0,8595	0,8595	1α ₁				
844	0,8650	0,8637	1α ₂				
1020	0,9313	0,9311	3α ₁				
1020	0,9353	0,9357	3α ₂				

β-BaTcO₃ a = 8,140 ± 0,002 (Å)

α-BaTcO₃ a = 5,763 ± 0,003 (Å)

c = 14,05 ± 0,01 (Å)

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

Tabelle 6.5 Pulveraufnahme von 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 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 Ba_2TcO_4 und $\text{Ba}_2\text{TcO}_4 \cdot \text{xBaO}$

Ba_2TcO_4				$\text{Ba}_2\text{TcO}_4 \cdot \text{xBaO}$		
hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	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	—

$$\text{Ba}_2\text{TcO}_4 \quad a = 4,011 \pm 0,002 (\text{\AA})$$

$$c = 13,40 \pm 0,01 (\text{\AA})$$

$$\frac{c}{a} = 3,341$$

$$\text{Ba}_2\text{TcO}_4 \cdot \text{xBaO} \quad a = 4,025 \pm 0,002 (\text{\AA})$$

$$c = 13,44 \pm 0,01 (\text{\AA})$$

$$\frac{c}{a} = 3,34$$

Tabelle 6.8 Pulveraufnahme von Sr_2TcO_4 und $\text{Sr}_2\text{TcO}_4 \cdot \text{XSrO}$

Sr_2TcO_4				$\text{Sr}_2\text{TcO}_4 \cdot \text{XSrO}$		
hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	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

Sr_2TcO_4 $a = 3,902 \pm 0,002 (\text{\AA})$
 $c = 12,72 \pm 0,02 (\text{\AA})$
 $\frac{c}{a} = 3,25_9$

$\text{Sr}_2\text{TcO}_4 \cdot \text{XSrO}$ $a = 3,923 \pm 0,002 (\text{\AA})$
 $c = 12,77 \pm 0,02 (\text{\AA})$
 $\frac{c}{a} = 3,25_5$

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 $\text{Ba}_5(\text{TcO}_6)_2$

$\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2$			$\text{Ba}_3(\text{TcO}_5)_2$			$\text{Ba}_5(\text{TcO}_6)_2$		
θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	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 $\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$

$\beta\text{-Sr}(\text{TcO}_4)_2$			$\alpha\text{-SrTcO}_4$			$\text{Sr}_3(\text{TcO}_5)_2$		
θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	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 $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$

$\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$		
θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	I	θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	I	θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	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 $\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$

$\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{Ca}_5(\text{TcO}_6)_2$		
θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	I	θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	I	θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	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 HTcO_4 mit BaCO_3 , während die beiden anderen Verbindungen durch thermische Reaktion von $\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2$ mit 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°C . Durch thermische Reaktion von $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$ und 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 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 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 $8,092 \text{ \AA}$ bzw. $8,292 \text{ \AA}$ bzw. $7,84 \text{ \AA}$, während sich das Röntgendiagramm von $\text{Sr}_2\text{NaTcO}_6$ unter der Annahme einer tetragonalen Verzerrung der geordneten Perowskitstruktur indizieren ließ: $a = 8,090 \text{ \AA}$, $c = 8,14 \text{ \AA}$, $c/a = 1,006$.

7.2. Ternäre Oxide des vierwertigen Technetiums

- 7.2.1. Im System BaO/TcO_2 konnten die beiden Verbindungen BaTcO_3 und Ba_2TcO_4 nachgewiesen werden. Die Synthese von BaTcO_3 aus $\text{TcO}_2 + \text{BaO}$ führt bei Temperaturen um 500°C stets zu Ba_2TcO_4 als Primärprodukt. BaTcO_3 wird je nach Darstellungsbedingungen in zwei Modifikationen erhalten. Bei der direkten Synthese aus $\text{BaO} + \text{TcO}_2$ erhält man BaTcO_3 mit der hexagonalen BaTiO_3 -Struktur ($a = 5,763 \text{ \AA}$, $c = 14,05 \text{ \AA}$). Bei der Darstellung über eine Symproportionierungsreaktion bildet sich kubisches BaTcO_3 ($a = 8,140 \text{ \AA}$). Ba_2TcO_4 kristallisiert im K_2NiF_4 -Gitter mit $a = 4,011 \text{ \AA}$, $c = 13,40 \text{ \AA}$ und $c/a = 3,34$. Oberhalb 600°C geht Ba_2TcO_4 unter BaO -Abspaltung in BaTcO_3 über. Ba_2TcO_4 bildet mit BaO eine feste Lösung, welche thermisch stabiler ist als reines Ba_2TcO_4 .
- 7.2.2. Im System SrO/TcO_2 wurden durch Festkörperreaktion SrTcO_3 und Sr_2TcO_4 erhalten. SrTcO_3 besitzt pseudokubische Perowskitstruktur mit $a = 3,949 \text{ \AA}$. Sr_2TcO_4 ist bis ca. 600°C stabil und weist wie Ba_2TcO_4 tetragonale K_2NiF_4 -Struktur auf ($a = 3,902 \text{ \AA}$, $c = 12,72 \text{ \AA}$, $c/a = 3,26$). Sr_2TcO_4 nimmt weiteres SrO in fester Lösung auf. Auch hier zeigt die feste Lösung eine - im Vergleich zu Sr_2TcO_4 - erhöhte thermische Stabilität.
- 7.2.3. Im System Ca/TcO_2 konnte nur CaTcO_3 durch Festkörperreaktion aus $\text{CaO} + \text{TcO}_2$ dargestellt werden. Sein Röntgendiagramm läßt sich unter der Annahme einer orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur indizieren ($a = 3,87 \text{ \AA}$, $b = 3,96 \text{ \AA}$, $c = 3,76 \text{ \AA}$).

7.3. Ternäre Oxide des sechswertigen Technetiums

- 7.3.1. Im System BaO/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 $a = 5,800 \text{ \AA}$

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 ³)	ρ g/cm ³
				a	b	c			
Sr ₅ (TcO ₆) ₂	Sr ₄ Re ₂ SrO ₁₂ -Typ	hexagonal	D _{6h} ⁴ -P6 ₃ /mmc	5,74		18,98		5,09	
Ba(Li _{0,5} Tc _{0,5}) ₃	Perowskit	kubisch		8,092				5,97	
Sr(Li _{0,5} Tc _{0,5}) ₃	Perowskit	kubisch		7,84				5,20	
Ba(Na _{0,5} Tc _{0,5}) ₃	Perowskit	kubisch		8,292				5,74	
Sr(Na _{0,5} Tc _{0,5}) ₃	Perowskit	tetragonal		8,09		8,14		4,90	
β-BaTcO ₃	Perowskit	kubisch		8,14				7,00	
α-BaTcO ₃	BaTiO ₃ -Typ	hexagonal	D _{6h} ⁴ -P6 ₃ /mmc	5,763		14,05		7,01	
SrTcO ₃	Perowskit	kubisch	O _h ¹ -Fm3m	3,949				6,33	
CaTcO ₃	Perowskit	orthorhomb.		3,87	3,96	3,67		5,39	
Ba ₂ TcO ₄	K ₂ MgF ₄ -Typ	tetragonal		4,011		13,40		6,74	
Ba ₂ TcO ₄ · xBaO	K ₂ MgF ₄ -Typ	tetragonal		4,025		13,44		-	
Sr ₂ TcO ₄	K ₂ MgF ₄ -Typ	tetragonal		3,902		12,72		5,80	
Sr ₂ TcO ₄ · xSrO	K ₂ MgF ₄ -Typ	tetragonal		3,923		12,77		-	
Ba ₃ (TcO _{4,5}) ₂	Ba ₃ (XO ₄) ₂ -Typ	rhomboedr.	D _{3d} ⁵ -R3m	7,759		43°53'		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)