

KFK-319

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

April 1965

10 11 31 4

Institut für Radiochemie

Ternäre Oxide des drei- bis siebenwertigen Technetiums mit Anionen

C. Keller, B. Rane (Leipzig)

2: Juni 1965



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

TERNÄRE OXIDE DES DREI-BIS SIEBENWERTIGEN TECHNETIUMS MIT ALKALIEN

C. KELLER und B. KANELLAKOPOULOS

Lehrstuhl für Radiochemie, Techn. Hochschule Karlsruhe und Institut für Radiochemie,
Gesellschaft für Kernforschung mbH Karlsruhe

(Received 26 October 1964)

Zusammenfassung—Im System Alkalioxid–Technetiumoxid–Sauerstoff wurden durch Festkörperreaktion je nach Reaktionsbedingungen folgende ternäre Oxide erhalten: Li_3TcO_6 , Na_3TcO_5 , Na_5TcO_6 , K_3TcO_5 mit siebenwertigem Technetium; $\alpha\text{-Li}_4\text{TcO}_5$, $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$, $\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$, $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$ mit sechswertigem Technetium; $\alpha\text{-Li}_3\text{TcO}_4$, $\beta\text{-Li}_3\text{TcO}_4$, NaTcO_3 mit fünfwertigem Technetium, Li_2TcO_3 , Na_2TcO_3 , Na_4TcO_4 mit vierwertigem Technetium und NaTcO_2 mit dreiwertigem Technetium. Die Mehrzahl dieser Verbindungen ist isotyp mit den entsprechenden Rhenium-Verbindungen.

Die chemischen und strukturellen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen werden einzeln und im Vergleich mit den entsprechenden Mangan- und Rhenium-Verbindungen diskutiert.

Abstract—In the system alkaloxide–technetiumoxide–oxygen the following ternary oxides were prepared by solid state reactions: Li_3TcO_6 , Na_3TcO_5 , Na_5TcO_6 and K_3TcO_5 with heptavalent technetium; $\alpha\text{-Li}_4\text{TcO}_5$, $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$, $\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$ and $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$ with hexavalent technetium; $\alpha\text{-Li}_3\text{TcO}_4$, $\beta\text{-Li}_3\text{TcO}_4$ and NaTcO_3 with pentavalent technetium; Li_2TcO_3 , Na_2TcO_3 and Na_4TcO_4 with tetravalent technetium as well as NaTcO_2 with trivalent technetium. Most of these compounds are isotypic with the corresponding ternary oxides of rhenium.

Chemical and structural properties of the above-mentioned ternary oxides are discussed and compared with those of the corresponding compounds of rhenium and manganese.

1. Einleitung

In den vergangenen Jahren wurde die Festkörperchemie der Oxide der Elemente Mangan und Rhenium besonders von Scholder^(1–5) sowie Ward^(6–9) eingehend untersucht. Tabelle 1 enthält eine Übersicht der im Zusammenhang mit den folgenden Untersuchungen über Technetium interessierenden ternären Oxide der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Mangans und Rheniums mit Alkalien.

In einer früheren Arbeit⁽¹⁰⁾ berichteten wir über die Darstellung und die Eigenschaften der Alkalipertechnetate des Typs Me^1TcO_4 ($\text{Me}^1 = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl}$). In dieser Arbeit sollen die Ergebnisse weiterer Untersuchungen am System Me(1)-Tc-O ($\text{Me} = \text{Li, Na, K}$) aufgeführt werden.

⁽¹⁾ R. SCHOLDER, *Angew. Chem.* **70**, 583 (1958).

⁽²⁾ R. SCHOLDER, K. L. HUPPERT u. P. P. PFEIFFER, *Angew. Chem.* **15**, 375 (1963).

⁽³⁾ R. SCHOLDER u. P. P. PFEIFFER, *Angew. Chem.* **75**, 376 (1963).

⁽⁴⁾ R. SCHOLDER u. K. L. HUPPERT, *Z. anorg. allg. Chem.* **334**, 209 (1964).

⁽⁵⁾ R. SCHOLDER u. P. P. PFEIFFER, Diss. P. P. Pfeiffer, TH Karlsruhe (1963).

⁽⁶⁾ A. W. SLEIGHT, I. LONGO u. R. WARD, *Inorg. Chem.* **1**, 245 (1962).

⁽⁷⁾ A. W. SLEIGHT u. R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1088 (1961).

⁽⁸⁾ I. LONGO u. R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2816 (1961).

⁽⁹⁾ I. LONGO u. R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5958 (1960).

⁽¹⁰⁾ C. KELLER u. B. KANELLAKOPOULOS, *Radiochim. Acta.* **1**, 107 (1963).

TABELLE 1.-ALKALIOXOMETALLATE DES MANGANS UND RHENIUMS⁽¹⁻⁸⁾

Wertigkeitsstufe	Verbindung	X		Wertigkeitsstufe	Verbindung	X	
		Mn	Re			Mn	Re
VII	Li ₃ XO ₅	—	neg.	V	Li ₃ XO ₅	—	neg.
	Na ₃ XO ₅	—	—		Na ₅ XO ₅	+	neg.
	K ₃ XO ₅	—	—		Li ₇ XO ₆	+	neg.
	Li ₅ XO ₆	—	—		Na ₇ XO ₆	—	neg.
	Na ₅ XO ₆	—	—		Li ₂ XO ₃	+	neg.
	K ₅ XO ₆	—	neg.		Na ₂ XO ₃	—	+
VI	Li ₂ XO ₄	—	neg.	IV	Li ₄ XO ₄	—	neg.
	Na ₂ XO ₄	—	neg.		Na ₄ XO ₄	+	neg.
	Li ₄ XO ₅	—	—		Li ₆ XO ₅	—	neg.
	Na ₄ XO ₅	—	neg.		Na ₆ XO ₅	—	neg.
	Li ₆ XO ₆	—	+		Li ₈ XO ₆	—	neg.
	Na ₆ XO ₆	—	neg.		Na ₈ XO ₆	—	neg.
V	LiXO ₃	neg.	neg.	III	LiXO ₂	+	+
	NaXO ₃	neg.	neg.		NaXO ₂	+	—
	Li ₃ XO ₄	+	—		Li ₃ XO ₃	—	—
	Na ₃ XO ₄	+	neg.		Na ₃ XO ₃	—	—

+ = existiert; neg. = Versuche mit negativem Ergebnis;

— = nicht untersucht bzw. keine Angaben vorhanden.

2. Darstellungsbedingungen und Untersuchungsmethoden

2.1. *Darstellungsbedingungen.* Infolge der hohen spezifischen Aktivität des Technetiums (⁹⁹Tc: 1 mg = 17·7 μCi) mußten sämtliche Versuche mit pulverförmigen Tc-Verbindungen in Glove-Boxen durchgeführt werden. Die auf ±0·1–0·2 Prozent genau eingewogene, feinst pulverisierte Reaktionsmischung wurde in Schiffchen aus Sinterkorund, Thoriumdioxid, Gold oder Platin zur Reaktion gebracht. Die Symproportionierungsversuche erfolgten in evakuierten Quarzampullen ($p \leq 10^{-4}$ mmHg).

2.2. *Analytische und röntgenografische Untersuchungen.* Von sämtlichen Technetium-Verbindungen wurde nur der Tc-Anteil quantitativ bestimmt, der Alkaligehalt stets als Differenz zu 100 Prozent berechnet. Die Bestimmung des Technetiums erfolgte entweder spektralfotometrisch mit Thioglykolsäure⁽¹¹⁾ oder durch Fällung als Nitronperotechnetat analog dem Verfahren zur Re-Bestimmung.⁽¹²⁾ Die Bestimmung der Wertigkeit des Technetiums (O_v -Wert) erfolgte cerimetrisch.

Die Röntgenaufnahmen wurden mit Cu_{Kα}-Strahlung in 114·6 mm Röntgenkammer nach der asymmetrischen Methode von Straumanis durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden nach NELSON-RILEY⁽¹³⁾ berechnet.

2.3. *Analysenergebnisse.* Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen der Systeme Me₂O/Tc_xO_y (Me = Li, Na, K).

3. Ergebnisse

In den Systemen Me₂O/Tc_xO_y wurden folgende ternäre Oxide dargestellt und ihre Existenz durch chemische und röntgenografische Untersuchungen bewiesen:

⁽¹¹⁾ F. I. MILLER u. P. F. THOMASON, *Analyt. Chem.* **32**, 1429 (1960).

⁽¹²⁾ W. GELMANN u. A. VOIGT, *Z. anorg. allg. Chem.* **193**, 311 (1930).

⁽¹³⁾ I. B. NELSON u. D. P. RILEY, *Proc. Phys. Soc. Lond.* **57**, 160 (1945).

Ternäre Oxide des siebenwertigen Technetiums

System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Tc}_2\text{O}_7$: LiTcO_4 , Li_5TcO_6 ;System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Tc}_2\text{O}_7$: NaTcO_4 , Na_3TcO_5 , Na_5TcO_6 ;System $\text{K}_2\text{O}-\text{Tc}_2\text{O}_7$: KTcO_4 , K_3TcO_5 ;System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Tc}_2\text{O}_7$: RbTcO_4 ;System $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Tc}_2\text{O}_7$: CsTcO_4 .

Ternäre Oxide des sechswertigen Technetiums

System $\text{Li}_2\text{O}-\text{TcO}_3$: $\alpha + \beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$; $\alpha + \beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$;System $\text{Na}_2\text{O}-\text{TcO}_3$: keine Verbindungsbildung

Ternäre Oxide des fünfwertigen Technetiums

System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Tc}_2\text{O}_5$: $\alpha + \beta\text{-Li}_3\text{TcO}_4$;System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Tc}_2\text{O}_5$: NaTcO_3

Ternäre Oxide des vierwertigen Technetiums

System $\text{Li}_2\text{O}-\text{TcO}_2$: Li_2TcO_3 ;System $\text{Na}_2\text{O}-\text{TcO}_2$: Na_2TcO_3 ; Na_4TcO_4 ;

Ternäre Oxide des dreiwertigen Technetiums

System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Tc}_2\text{O}_3$: keine VerbindungsbildungSystem $\text{Na}_2\text{O}-\text{Tc}_2\text{O}_3$: NaTcO_2

Versuche zur Darstellung von Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Verbindungen des drei- bis sechswertigen Technetiums wurden nicht durchgeführt.

TABELLE 2.—ANALYSEN DATEN DER TERNÄREN OXIDE DER SYSTEME $\text{TcO}_n\text{-Me}_2\text{O}$

System	Substanz	Tc-Oxid	Me_2O^*	Tc-Oxid:	
				Me_2O	Tc(VII):O_x
$\text{Tc}_2\text{O}_7/\text{Me}_2\text{O}$	Li_5TcO_6	gef. 67.4% Tc_2O_7	32.6% Li_2O	1:5.02	—
		ber. 67.48% Tc_2O_7	32.52% Li_2O	1:5.00	—
	Na_3TcO_5	gef. 62.5% Tc_2O_7	37.5% Na_2O	1:3.00	—
		ber. 62.50% Tc_2O_7	37.50% Na_2O	1:3.00	—
	Na_5TcO_6	gef. 49.9% Tc_2O_7	50.1% Na_2O	1:5.01	—
		ber. 50.00% Tc_2O_7	50.00% Na_2O	1:5.00	—
	K_3TcO_5	gef. 52.3% Tc_2O_7	47.7% K_2O	1:3.00	—
		ber. 52.30% Tc_2O_7	47.70% K_2O	1:3.00	—
$\text{TcO}_3/\text{Me}_2\text{O}$	Li_4TcO_5	gef. 71.0% TcO_3	29.0% Li_2O	1:2.01	1:0.50
		ber. 71.09% TcO_3	23.91% Li_2O	1:2.00	1:0.50
	Li_6TcO_6	gef. 62.1% TcO_3	37.9% Li_2O	1:3.00	1:0.50
		ber. 62.11% TcO_3	37.89% Li_2O	1:3.00	1:0.50
$\text{Tc}_2\text{O}_5/\text{Me}_2\text{O}$	Li_3TcO_4	gef. 75.6% Tc_2O_5	24.4% Li_2O	1:3.01	1:1.01
		ber. 75.61% Tc_2O_5	24.39% Li_2O	1:3.00	1:1.00
	NaTcO_3	gef. 81.0% Tc_2O_5	19.0% Na_2O	1:1.04	1:0.91
		ber. 81.76% Tc_2O_5	18.24% Na_2O	1:1.00	1:1.00
$\text{TcO}_2/\text{Me}_2\text{O}$	Li_2TcO_3	gef. 81.4% TcO_2	18.6% Li_2O	1:1.00	1:1.48
		ber. 81.42% TcO_2	18.58% Li_2O	1:1.00	1:1.50
	Na_2TcO_3	gef. 67.9% TcO_2	32.1% Na_2O	1:1.00	1:1.49
		ber. 67.88% TcO_2	32.12% Na_2O	1:1.00	1:1.50
	Na_4TcO_4	gef. 51.3% TcO_2	48.7% Na_2O	1:2.01	1:1.51
		ber. 51.38% TcO_2	48.62% Na_2O	1:2.00	1:1.50
$\text{Tc}_2\text{O}_3/\text{Me}_2\text{O}$	NaTcO_2	gef. 79.1% Tc_2O_3	20.9% Na_2O	1:1.05	1:1.80
		ber. 79.87% Tc_2O_3	20.13% Na_2O	1:1.00	1:2.00

* Als Differenz zu 100%

3.1. *Ternäre Oxide des siebenwertigen Technetiums.* Die Darstellung der höher-sauerstoffkoordinierten Tc(VII)-Verbindungen Li_5TcO_6 , Na_3TcO_5 , Na_5TcO_6 und K_3TcO_5 erfolgte durch Reaktion der aus wässriger Lösung erhältlichen Perotechnete des Typs MeTcO_4 mit der berechneten Menge Alkalioxid bzw. Alkaliperoxid im Sauerstoffstrom bei Temperaturen von 250–450°C (2×8 Stunden). Für die Darstellung von Li_5TcO_6 ist auch die Verwendung von Li_2CO_3 anstelle Li_2O möglich (Reaktionstemperatur 600–650°C). Versuche zur Darstellung von Li_3TcO_5 und K_5TcO_6 waren ohne Erfolg. Bei Reaktionen $\text{LiTcO}_4:\text{Li}_2\text{O} = 1: < 2$ konnte stets nur die anteilmässige Bildung von Li_5TcO_6 festgestellt werden. Die höhersauerstoffkoordinierten ternären Oxide sind im Gegensatz zu den farblosen MeTcO_4 -Verbindungen braun gefärbt.

Die Alkalipertechnete sind im Vergleich zu den entsprechen Perrhenaten erwartungsgemäss thermisch instabiler. So zersetzt sich z.B. Li_5TcO_6 oberhalb 650°C zu $\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$ unter gleichzeitiger Verflüchtigung von Tc_2O_7 .

Die Alkalitechnete(VII) der Zusammensetzungen Me_3TcO_5 und Me_5TcO_6 sind zumindest isotyp mit den entsprechenden ternären Oxiden des Rheniums. Tabelle 3 enthält die Gitterkonstanten von Li_5TcO_6 und $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$, ferner Abbildung 1 die Strichdiagramme von Na_3TcO_5 , Na_5TcO_6 , K_3TcO_5 sowie K_3ReO_5 .

TABELLE 3.—HEXAGONALE GITTERKONSTANTEN VON Li_5TcO_6 UND Li_6TcO_6
(INDIZIERUNG NACH⁽⁴⁾)

Substanz	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	Rontg. Dichte (g. cm^{-3})
Li_5TcO_6	$5,04 \pm 0,01$	$14,10 \pm 0,02$	2,80	3,69
Li_6TcO_6	$5,05 \pm 0,01$	$14,20 \pm 0,02$	2,81	3,76

TABELLE 4.—DARSTELLUNG VON Li_4TcO_5

Nr.	Temp. (°C)	Erhitzdauer (Stunden)	erhaltene Substanz (aus Röntgenuntersuchung)
1	320	60	$\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6 - \alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6 - \text{LiTcO}_4$
2	400	50	$\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6 - \text{LiTcO}_4 - \text{Tc}$
3	500	25	$\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6 + \text{LiTcO}_4 - \text{Tc}$
4	550	40	$\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6 - \text{LiTcO}_4$ (schwach)
5	640	44	$\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6 - \beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$
6	740	40	$\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$ (rein)

3.2. *Ternäre Oxide des sechswertigen Technetiums.* Durch Symproportionierung aus Tc(VII) und Tc(O) erhält man je nach dem Verhältnis Tc("VI"): Li_2O die beiden Verbindungen Li_4TcO_5 und Li_6TcO_6 . Zur Darstellung von Li_4TcO_5 ist dabei eine Reaktionstemperatur von mindestens 650°C notwendig, unterhalb dieser Temperatur erfolgt nur eine Bildung von Li_6TcO_6 (Tabelle 4).

Li_4TcO_5 und Li_6TcO_6 existieren in zwei Modifikationen. Die Umwandlungstemperaturen liegen mit 310–320°C (Li_6TcO_6) bzw. 800°C (Li_4TcO_5) niedriger als diejenigen der entsprechenden Re-Verbindungen. Die Hochtemperaturform von

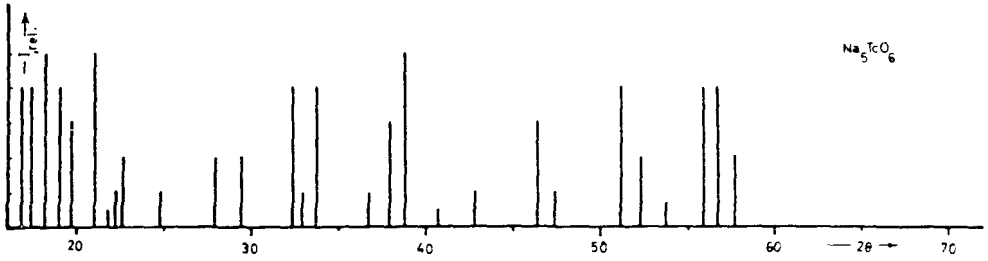
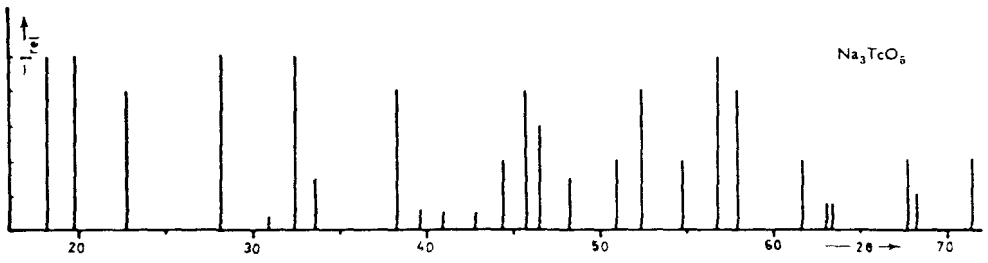


ABB. 1a

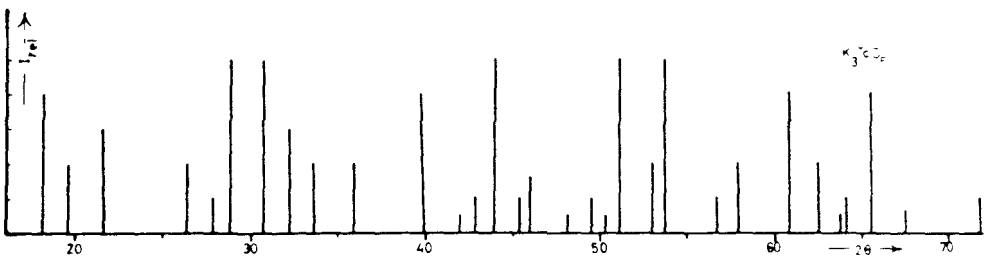
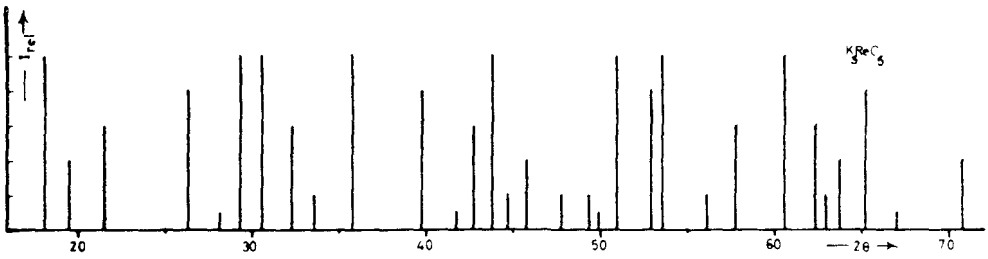
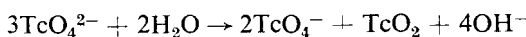


ABB. 1b

ABBILDUNG 1.—Strichdiagramme von Na_3TcO_5 , Na_5TcO_6 , K_3TcO_5 und K_3ReO_5 .

Li_6TcO_6 (α -Modifikation) zersetzt sich oberhalb 750° zu $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$; $\alpha\text{-Li}_4\text{TcO}_5$ ist mindestens bis 900°C thermisch stabil.

Die ternären Oxide des Tc(VI) lösen sich in Wasser. Die dabei gebildete rosa Lösung von Tc(VI) disproportioniert nach kurzer Zeit unter Ausfällung von TcO_2 :



Die Disproportionierung erfolgt stöchiometrisch und erlaubt durch Bestimmung des gelösten bzw. ausgefällten Technetiums eine quantitative Analyse der Wertigkeit der primär gelösten Verbindung.

$\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$ (blauschwarz), $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$ (dunkelgrün), $\alpha\text{-Li}_4\text{TcO}_5$ (blauschwarz) und $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$ (schwarz) sind zumindest isotyp mit den analogen Verbindungen des Rheniums, wobei mit Ausnahme der β -Modifikationen die Strukturen unbekannt sind. $\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$ besitzt die von Lang⁽¹⁴⁾ aufgeklärte Struktur des Li_2SnO_3 , was durch die Schreibweise $\text{Li}_2(\text{Li}_{0.40}, \text{Tc}_{0.60})\text{O}_3$ ausgedrückt wird. Die Gitterkonstanten für die monokline bzw. orthorhombische Aufstellung betragen:

	$\beta\text{-Li}_4\text{TcO}_5$	$\beta\text{-Li}_4\text{ReO}_5(5)$
$a_{\text{orthorh.}} (\text{Å})$	5.055 ± 0.002	5.059 ± 0.002
$b_{\text{orthorh.}} (\text{Å})$	8.755 ± 0.002	8.747 ± 0.002
$c_{\text{orthorh.}} (\text{Å})$	28.59 ± 0.02	28.32 ± 0.02
$c_{\text{monoklin}} (\text{Å})$	9.67 ± 0.01	9.59 ± 0.01
β	99.8°	96.7°
$V (\text{Å}^3)$	1265.2	1253.2
ρ rontg. (g cm^{-3})	3.90	5.61

Tabelle 5 enthält die $\sin^2 \theta$ -Werte für $\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$.

Im System $\text{Na}_2\text{O-TcO}_3$ konnte wie im analogen Re-System keine Verbindungsbildung festgestellt werden.

3.3. *Ternäre Oxide des fünfwertigen Technetiums.* Durch Symproportionierung aus $\text{LiTcO}_4 + \text{Tc}(0) + \text{Li}_2\text{O}$ konnte Li_3TcO_4 (schwarzgefärbt) erhalten werden. Li_3TcO_4 existiert in 2 Modifikationen. Die Niedertemperaturmodifikation besitzt

TABELLE 5.— $\text{SIN}^2 \theta$ -WERTE UND INTENSITÄTEN FÜR $\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$

$\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$		$\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$	
$\sin^2 \theta$	$I_{\text{rel.}}$	$\sin^2 \theta$	$I_{\text{rel.}}$
0.0266	5	0.1374	5
0.0289	4	0.1432	2
0.0386	3	0.1477	2
0.0436	3	0.1661	1
0.0506	1	0.2259	1
0.0701	4	0.2811	4
0.0838	3		
0.0943	3		
0.1039	2		

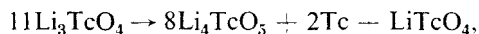
⁽¹⁴⁾ G. LANG, *Z. anorg. allg. Chem.* **276**, 77 (1954).

wie β - Li_3ReO_4 die Struktur von Li_2TiO_3 analog der Schreibweise $\text{Li}_2(\text{Li}_{0.25}, \text{Tc}_{0.75})\text{O}_3$. Die Gitterkonstanten betragen:

	β - Li_3TcO_4	β - $\text{Li}_3\text{ReO}_4(5)$
$a_{\text{orthorh.}} (\text{Å})$	5.038 ± 0.002	5.013 ± 0.002
$b_{\text{orthorh.}} (\text{Å})$	8.726 ± 0.002	8.673 ± 0.002
$c_{\text{orthorh.}} (\text{Å})$	29.02 ± 0.02	29.22 ± 0.01
$c_{\text{monoklin}} (\text{Å})$	9.82 ± 0.01	9.88 ± 0.01
β°	99.8	96.4
$V (\text{Å}^3)$	1275.7	1270.5
ρ röntg. (g cm^{-3})	4.31	6.37

Oberhalb 950°C wandelt sich Li_3TcO_4 in eine 2. Modifikation mit Kochsalzstruktur um: $a = 4.17 \pm 0.02 \text{Å}$ (α - Li_3ReO_4 : $a = 4.138 \text{Å}$). Aus dem Fehlen von Überstrukturreflexen im Röntgendiagramm von α - Li_3TcO_4 ist gemäß $(\text{Li}_{0.75}, \text{Tc}_{0.25})\text{O}$ eine statistische Verteilung von Li^+ und Tc^{5-} auf die Gitterplätze des Na^+ im NaCl -Gitter anzunehmen. Die Umwandlungstemperatur von Li_3TcO_4 liegt auch hier niedriger als bei der analogen Re-Verbindung (1000°C).

Oberhalb 1000°C disproportioniert Li_3TcO_4 gemäß:



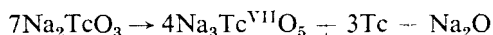
wobei das LiTcO_4 an die kälteren Teile der Versuchsanordnung sublimiert. Durch Disproportionierungsreaktion oberhalb 500°C gelang im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Tc}_2\text{O}_5$ die Darstellung von NaTcO_3 . In Gegenwart von überschüssigem Na_2O disproportioniert NaTcO_3 in $\text{Na}_4\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_4$ und $\text{NaTc}^{\text{VII}}\text{O}_4$ (15). Das schwarz gefärbte NaTcO_3 ist mindestens bis 800°C stabil. Das Röntgendiagramm von NaTcO_3 läßt sich nicht hochsymmetrisch indizieren.

3.4. *Ternäre Oxide des vierwertigen Technetiums.* Durch Symproportionierung aus $\text{LiTcO}_4 + \text{Tc}(\text{O}) + \text{Li}_2\text{O}$ (4:3:5) (450 – 650°C , 30 hr) bzw. durch Reaktion von TcO_2 mit Li_2O (1:1) (400 – 500°C , 10 hr) gelang im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{TcO}_2$ die Darstellung von Li_2TcO_3 . Mit überschüssigem Li_2O tritt bei Li_2TcO_3 weder eine Reaktion zu Li_4TcO_4 o.ä. noch eine Disproportionierungsreaktion ein. Ein dem Li_2TcO_3 analoges ternäres Oxid des Rheniums konnte nicht erhalten werden.⁽¹⁵⁾

Das schwarze, gegen Wasser stabile Li_2TcO_3 ist isotyp mit Li_2SnO_3 . Die Gitterkonstanten betragen:

$a_{\text{orthorh.}}$:	$4.988 \pm 0.002 \text{Å}$
$b_{\text{orthorh.}}$:	$8.639 \pm 0.002 \text{Å}$
$c_{\text{orthorh.}}$:	$29.63 \pm 0.02 \text{Å}$
c_{monoklin} :	$10.01 \pm 0.01 \text{Å}$
β :	99.4°
V :	$1276.5 (\text{Å}^3)$
ρ röntg.:	$5.02 (\text{g cm}^{-3})$

Auf analoge Weise gelingt im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{TcO}_2$ die Darstellung des olivgrünen Na_2TcO_3 . Na_2TcO_3 ist ebenfalls gegen Wasser stabil, disproportioniert jedoch oberhalb 500°C gemäß



⁽¹⁵⁾ B. KANELLAKOPOULOS, KFK-Bericht 197 (1964).

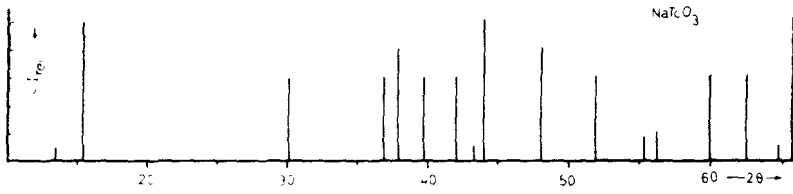


ABB. 2a

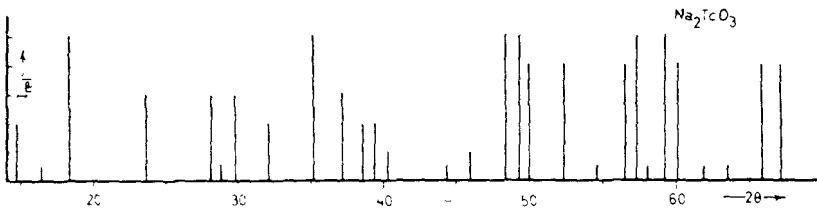


ABB. 2b

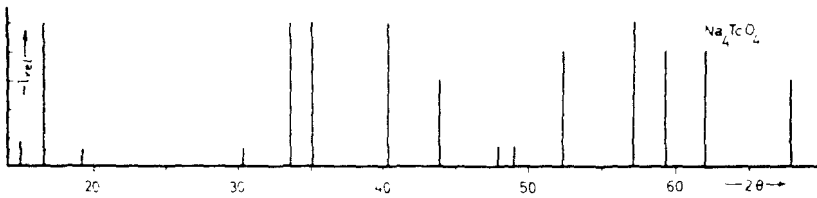


ABB. 2c

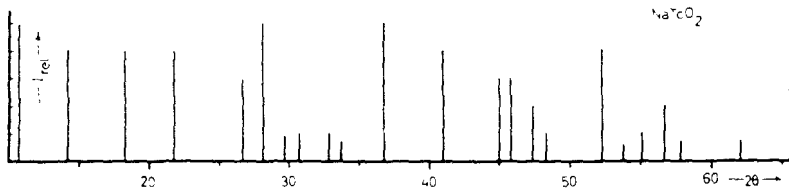


ABB. 2d

ABB. 2.—Strichdiagramme von NaTcO_3 , Na_2TcO_3 , Na_4TcO_4 und NaTcO_2 .

Na_2TcO_3 ist isotyp mit Na_2ReO_3 , die genaue Struktur ist nicht bekannt. Na_2TcO_3 reagiert im Gegensatz zu Na_2ReO_3 mit überschüssigem Na_2O unter Bildung des rostbraunen, sehr hygroskopischen Na_4TcO_4 (450°C , 20 hr). Oberhalb 800°C disproportioniert Na_4TcO_4 in $\text{Tc}(\text{O}) + \text{Na}_3\text{TcO}_5$ bzw. Na_5TcO_6 .

Na_4TcO_4 ist isotyp mit Na_4SnO_4 .⁽¹⁶⁾ Die beiden Diagramme lassen sich nicht hochsymmetrisch indizieren. Abbildung 2 enthält die Strichdiagramme von NaTcO_3 , Na_2TcO_3 , Na_4TcO_4 sowie von NaTcO_2 .

3.5. *Ternäre Oxide des dreiwertigen Technetiums.* Während im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_3$ die Darstellung von ReO_2 möglich ist (Disproportionierungsprodukt der Reaktion $\text{Li}_2\text{O} + \text{ReO}_2$ ⁽⁵⁾), waren Versuche zur Darstellung einer analogen Tc-Verbindung ohne Erfolg. Dagegen gelang die Synthese von NaTcO_2 aus $\text{Tc}(\text{IV}) + \text{Tc}(\text{O}) + \text{Na}_2\text{O}$ bzw. $\text{Tc}(\text{VII}) + \text{Tc}(\text{IV}) + \text{Tc}(\text{O}) + \text{Na}_2\text{O}$ (600°C , 10 hr). Das Röntgendiagramm der tiefvioletten Substanz läßt sich nicht hochsymmetrisch indizieren und zeigt keine Verwandtschaft mit Röntgendiagrammen von Verbindungen gleichen Formeltyps.

4. Diskussion

Durch Vergleich der Alkalioxometallate der verschiedenen Wertigkeitsstufen von Mangan, Technetium und Rhenium ergeben sich folgende Unterschiede:

- (a) Die thermische Stabilität der Alkalioxometallate der höheren Wertigkeitsstufen nimmt in der Reihe Mn–Tc–Re zu, allerdings ist der Unterschied bei Mn–Tc bedeutend grösser als bei Tc–Re. Die höhersauerstoffkoordinierten Alkalipertechnetate der Zusammensetzung Me_3TcO_5 bzw. Me_5TcO_6 sind hierbei thermisch nicht stabiler als der Grundtyp MeTcO_4 .
- (b) In den Wertigkeitsstufen +4 und +3 zeigt das Technetium eine nahe Verwandtschaft mit dem Mangan. Die Tendenz zur Disproportionierung ist im Vergleich zu Rhenium geringer.
- (c) Die Umwandlungstemperaturen für verschiedene Modifikationen eines Formeltyps liegen für Technetium niedriger als für analoge Rheniumverbindungen. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die Bindungsfestigkeit der Re–O–Bindung größer ist als die der Tc–O–Bindung.
- (d) Vergleicht man das Elementarzellvolumen entsprechender Verbindungen des Tc und des Re und setzt dieses in Beziehung zu den Ionenradien der einzelnen Wertigkeitsstufen, so ergibt sich, daß Tc(VI) und Re(VI) einen annähernd gleichen Ionenradius besitzen, Tc(VII) einen etwas kleineren Ionenradius als Re(VII) aufweist, während der Radius von Tc(<VI) grösser ist als derjenige von Re(<VI)-einschließlich des Tc(I) in $\text{K}_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$.¹⁷

Allgemein lässt sich jedoch die erwartete starke Verwandtschaft des Technetiums mit dem Rhenium feststellen. Unterschiede in chemischen und strukturellen Eigenschaften sind mehr von graduellem als prinzipiellem Charakter.

Acknowledgement—Herrn Prof. Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT danken wir für die stete Unterstützung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die leihweise Überlassung eines Röntgengeräts.

⁽¹⁶⁾ E. ZINTL u. H. MORAWIETZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **236**, 372 (1938).

⁽¹⁷⁾ K. SCHWOCHAU, *Z. anorg. allg. Chem.* **73**, 492 (1961).