

Substrat auf den Katalysator [64–66]. Die Untersuchung der Kinetik der Reaktion hat ergeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen wesentlich größer ist als nach dem klassischen Mechanismus zu erwarten wäre. Diese Abweichung vom Arrheniuschen Gesetz weist auf einen nicht-klassischen Ef-

[65] R. P. Bell, J. A. Fendley u. J. R. Hulett, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 235, 453 (1956).

[66] J. R. Hulett, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 251, 274 (1959).

fekt hin. Auch bei anderen Reaktionen konnte ein Tunneleffekt des Protons wahrscheinlich gemacht werden [64].

Der Tunneleffekt des Protons wurde in der Chemie bisher nur wenig beachtet, da er nur mit sehr sorgfältigen und aufwendigen Messungen nachzuweisen ist. Eine verfeinerte Betrachtung von Reaktionsmechanismen wird aber kaum darauf verzichten können, ihn in die Diskussion einzubeziehen.

Eingegangen am 4. September 1963 [A 344]

Zur Chemie des Technetiums

VON DR. K. SCHWOCHAU

ARBEITSGRUPPE „INSTITUT FÜR RADIOCHEMIE“ DER KERNFORSCHUNGSAKLAGE JÜLICH [*]

Das Radioelement Technetium gewinnt in Wissenschaft und Technik wachsende Bedeutung. Es ist das leichteste der kernchemisch dargestellten sogenannten Lücken-Elemente. Der spektroskopische Nachweis des Technetiums in Fixsternen bewies erstmals die stellare Entstehung schwerer Nuklide. Die Halbwertszeiten der bisher bekannten vierzehn Technetium-Isotope reichen von wenigen Sekunden bis zu Millionen Jahren. Das langlebige, wichtigste Isotop ^{99}Tc ist durch die induzierte ^{235}U -Spaltung bereits in Kilogramm-Mengen zugänglich. Technetium hat eine sehr hohe Sprungtemperatur der Supraleitfähigkeit. Bemerkenswert ist auch die außergewöhnliche Korrosionsinhibition des Pertechnetat-Ions für Eisen und Stahl. – Folgende Zusammenfassung gibt einen Überblick über den heutigen Stand der Technetium-Chemie.

Einleitung

I. Vorkommen

II. Gewinnung

III. Kerneigenschaften und Handhabung des Technetium-99

IV. Chemie des Technetiums

A. Technetium-Metall

B. Sauerstoff-Verbindungen

C. Schwefel-Verbindungen

D. Halogen-Verbindungen

E. Komplexverbindungen

1. Halogeno-Komplexe
2. Cyano- und Thiocyanato-Komplexe
3. Komplexe Hydride
4. Carbonyl-Verbindungen
5. Komplexe mit organischen Liganden

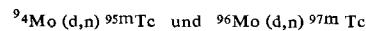
F. Analytisches

1. Radiometrie des Technetium-99
2. Spektroskopie und Spektralphotometrie
3. Polarographie
4. Fällungsreaktionen
5. Extraktionen
6. Trennverfahren

V. Verwendung

Einleitung

Das Element der Kernladungszahl 43, Ekamangan, führt zur Erinnerung an seine künstliche Darstellung den Namen Technetium (Tc) [1]. Perrier und Segrè [2] fanden 1937 bei der Bestrahlung von Molybdän mit Deuteronen Radioaktivitäten, die sie nur dem Element 43 zuordnen konnten. Technetium war vornehmlich nach den Kernreaktionen



entstanden. An den beiden Kernisomeren mit Halbwertszeiten von 60 bzw. 91 Tagen bestimmten Perrier

und Segrè bereits mehrere chemische Eigenschaften des neuen Elements, die den für Ekamangan zu erwartenden entsprachen [3, 4].

Gegenwärtig sind 14 Isotope des Technetiums bekannt, deren Halbwertszeiten τ zwischen wenigen Sekunden und einigen Millionen Jahren liegen (Tabelle 1).

I. Vorkommen

Der kernchemischen Darstellung des Technetiums gingen zahlreiche Bemühungen voraus, das Vorkommen des Lückenelements in der Natur nachzuweisen [8]. Aus historischen Gründen seien hier die Untersuchungen

[*] Z. Zt. im Institut für Kernchemie der Universität Köln.

[1] C. Perrier u. E. Segrè, Nature (London) 159, 24 (1947).

[2] C. Perrier u. E. Segrè, Nature (London) 140, 193 (1937).

[3] C. Perrier u. E. Segrè, J. chem. Physics 5, 712 (1937).

[4] C. Perrier u. E. Segrè, J. chem. Physics 7, 155 (1939).

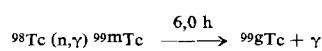
Tabelle 1. Isotope und Kernisomere des Technetiums [5].

	τ	Zerfall		τ	Zerfall
^{92}Tc	4,3 min	$\beta^+, \text{K}, \gamma$	^{98}Tc	$1,5 \cdot 10^6 \text{ a}$	β^-, γ
^{93m}Tc	44 min	γ	^{99m}Tc	6,0 h	γ
^{93}Tc	2,7 h	$\text{K}, \beta^+, \gamma$	^{99}Tc	$2,1 \cdot 10^5 \text{ a}$	β^-
^{94}Tc	52 min	$\beta^+, \text{K}, \gamma$	^{100}Tc	16 sec	β^-, γ
^{94}Tc [6]	4,5 h	$\beta^+, \text{K}, \gamma$	^{101}Tc	14 min	β^-, γ
^{95m}Tc	60 d	$\gamma, \text{K}, \beta^+, \gamma$	^{102}Tc	5 sec	β^-
^{95}Tc	20 h	K, γ	^{102}Tc	4,1 min	β^-, γ
^{96m}Tc	51,5 min	$\gamma, \beta^+, \text{K}, \gamma$	^{103}Tc [7]	50 sec	β^-, γ
^{96}Tc	4,3 d	K, γ	^{104}Tc	18 min	β^-, γ
^{97m}Tc	91 d	γ	^{105}Tc	10 min	β^-
^{97}Tc	$2,6 \cdot 10^6 \text{ a}$	K			

von Noddack und Tacke [9] sowie Berg und Tacke [10] erwähnt. Sie nahmen 1925 auf Grund der Röntgenspektren an, das Element 43 in Konzentratoren aus Sperryolith, Gadolinit und Columbit gefunden zu haben und schlugen den Namen Masurium vor. Sein natürliches Vorkommen konnte jedoch von anderer Seite [11–13] nicht bestätigt werden. Da – im Unterschied zum Rhenium – eine Anreicherung des Elements nicht gelang, fand der Anspruch auf die Entdeckung keine allgemeine Anerkennung.

Nach den Regeln der Kernstabilität, insbesondere den Mattauchschen Isobarensätzen, ist die Existenz eines stabilen Technetium-Isotops nicht zu erwarten. Die längste Halbwertszeit der bisher beschriebenen Isotope (Tabelle 1) hat ^{97}Tc mit $\tau = 2,6 \cdot 10^6$ Jahren. Bei einem Alter der Erde von $4,5 \cdot 10^9$ Jahren ist sein primordiales Vorkommen ausgeschlossen.

Ehe die Halbwertszeit des ^{98}Tc genauer bekannt war [14, 15], wurde von Herr [16] und etwa gleichzeitig von Alperovitsch und Mitarbeitern [17] sowie Anders und Mitarbeitern [18] versucht, das Nuklid aktivierungsanalytisch in Spuren in irdischen Mineralien nachzuweisen. Die vermeintlich an Technetium angereicherten Fraktionen wurden mit Neutronen bestrahlt. Nach der zu erwartenden Kernreaktion



wurde ^{99m}Tc durch seine Halbwertszeit und γ -Strahlungsenergie (0,14 MeV) in einigen Proben festgestellt.

[5] Vgl. D. Strominger, J. Hollander u. G. Seaborg, Rev. mod. Physics 30, 585 (1958); Nuclear Data Sheets of the National Research Council, Washington (USA).

[6] S. Monaro, G. B. Vingiani, R. A. Ricci u. R. Van Lieshout, Physica 28, 63 (1962).

[7] P. Kienle, F. Baumgärtner, B. Weckermann u. U. Zahn, Radiochim. Acta 1, 84 (1963).

[8] B. T. Kenna, J. chem. Educat. 39, 436 (1962).

[9] W. Noddack u. I. Tacke, Naturwissenschaften 13, 567 (1925). [10] O. Berg u. I. Tacke, Naturwissenschaften 13, 571 (1925).

[11] W. Prandtl, G. Franke u. H. Grimm, Angew. Chem. 39, 1049 (1926).

[12] O. Ayvaginstew, Nature (London) 118, 263 (1927).

[13] M. Herszinkiel, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 184, 968 (1927).

[14] S. Katcoff, Physic. Rev. 99, 1618 (1955).

[15] G. E. Boyd, J. R. Sites, Q. V. Larson u. C. R. Baldock, Physic. Rev. 99, 1030 (1955).

[16] W. Herr, Z. Naturforsch. 9a, 907 (1954).

[17] E. A. Alperovitsch u. J. M. Miller, Nature (London) 176, 299 (1955).

[18] E. Anders, R. N. Sen Sarma u. P. H. Kats, J. chem. Physics 24, 622 (1956).

Die Isotope ^{98}Mo , ^{99}Tc , ^{99}Ru sowie U und Th können jedoch ebenfalls durch Neutronen-Reaktionen zur Bildung von ^{99m}Tc führen, so daß die Ergebnisse für das terrestrische Vorkommen eines langlebigen ^{98}Tc nicht beweiskräftig sein konnten.

Boyd und Larson [19] fanden dagegen bei vergleichender Anwendung empfindlicher Analysenverfahren wie Spektralphotometrie, Emissionsspektroskopie, Polarographie, Massenspektrometrie und Neutronenaktivierung in keiner der zahlreichen Proben einen natürlichen Tc-Gehalt.

Auch die Suche von Herr und Mitarbeitern [20] nach Tochterprodukten des ^{98}Tc brachte kein positives Ergebnis. Beispielsweise wurden aus präkambrischen Columbiten und Gadoliniten die Spurenelemente Ru und Mo isoliert und deren Isotopenhäufigkeit gemessen. Eine Anreicherung der Nuklide ^{97}Mo , ^{98}Mo und ^{98}Ru war nicht festzustellen. Die hohe Empfindlichkeit dieser Untersuchung erwies sich in einer geringen Anreicherung des ^{99}Ru gegenüber der üblichen Isotopen-Zusammensetzung. Diese Anreicherung des ^{99}Ru kann nur durch den β^- -Zerfall des ^{99}Tc erklärt werden, das durch spontane Uran-Spaltung laufend gebildet wurde. Ähnliche Nachforschungen sind auch auf Eisenmeteorite ausgedehnt worden [21].

Mit der Bestimmung der Halbwertszeit des ^{98}Tc zu $\tau = 1,5 \cdot 10^6$ Jahren [14, 15] ist zwar ein primordiales Vorkommen dieses Nuklids sehr unwahrscheinlich geworden, doch darf das Problem noch nicht als endgültig gelöst angesehen werden. Nach Tabelle 1 ist bei den Tc-Isotopen Kernisomerie sehr verbreitet, so daß man die mögliche Existenz eines sehr langlebigen Kernisomeren des ^{98}Tc (Grundzustand) noch nicht völlig ausschließen kann [22].

Ohne Zweifel enthält die Erdrinde aber ^{99}Tc , da dieses sowohl bei der Spontanspaltung von ^{238}U als auch durch induzierte Spaltung des ^{235}U -Kernes gebildet wird. Kenna und Kuroda [23] isolierten aus 5,3 kg Pechblende ungefähr $10^{-3} \mu\text{g}$ ^{99}Tc .

Schon 1952 beschrieb Merrill [24] Tc(I)-Linien in den Spektren von Sternen der Spektralklasse S; später konnte er sie auch in Spektren der N-Typ-Sterne feststellen [25]. Unter der Annahme, daß die Halbwertszeit des längstlebigen Tc-Nuklids kleiner als 10^8 Jahre ist, war damit die Synthese eines schweren Elements in diesen Sternen erwiesen.

II. Gewinnung

Von den langlebigen Isotopen des Technetiums ist ^{99}Tc in wägbaren Mengen sowohl durch lange Neutronen-Bestrahlung hochgereinigten Molybdäns als auch durch

[19] G. E. Boyd u. Q. V. Larson, J. physic. Chem. 60, 707 (1956). [20] W. Herr, E. Merz, P. Eberhardt, J. Geiss, C. Lang u. P. Signer, Geochim. cosmochim. Acta 14, 158 (1958).

[21] J. Feitknecht, W. Herr u. W. Hoffmeister, Helv. physica Acta 35, 289 (1962).

[22] E. Anders, Physic. Rev. 110, 427 (1958).

[23] B. T. Kenna u. P. K. Kuroda, J. inorg. nuclear Chem. 23, 142 (1961).

[24] P. Merrill, Astrophysic. J. 116, 21 (1952).

[25] P. Merrill, Publ. astronom. Soc. Pacific 68, 70 (1956).

induzierte Spaltung des ^{235}U zugänglich. Die Nuklide ^{97}Tc und ^{98}Tc können nicht durch Kernspaltung, sondern nur in sehr geringer Ausbeute durch Bestrahlung von Molybdän erzeugt werden. Wegen der relativ hohen Spaltausbeute von 6 % wird Technetium-99 fast ausschließlich aus Lösungen der Uran-Spaltprodukte gewonnen. Reaktoren mit einer Leistung von 100 MW produzieren täglich etwa 2,5 g Technetium-99.

Aus Spaltprodukt-Abfall-Lösungen fällt man Pertechnetat, in Gegenwart von Perchlorat als Träger, mit Tetraphenylarsoniumchlorid als $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTcO}_4$.

Der Niederschlag wird in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung zwischen Platin-Elektroden elektrolysiert und das abgeschiedene Technetium über Perchlorsäure-Destillation des Tc_2O_7 und Sulfid-Fällung gereinigt. – Falls auf die Rückgewinnung des Tetraphenylarsoniumchlorids Wert gelegt wird, löst man den Niederschlag von Tetraphenylarsonium-pertechnetat und -perchlorat in Äthanol und lässt die Lösung über einen stark basischen, mit Chlorid-Ionen beladenen Anionenaustauscher laufen. Während TcO_4^- und ClO_4^- adsorbiert werden, lässt sich $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ aus dem Eluierungsmittel wiedergewinnen. Pertechnetat wird mit 2 N Perchlorsäure quantitativ eluiert und kann gegebenenfalls wie oben erwähnt gereinigt werden [26].

Neuerdings wurde auch die Lösungsmittelextraktion zur Gewinnung von Technetium aus Uran-Brennstoff angewendet [27]. Der nach Fluorierung des Urans verbleibende Rückstand wird mit Kohlenwasserstoff/Triaurylamin extrahiert und Technetium nach Abtrennung störender Beimengungen durch Rückextraktion mit Natronlauge gewonnen.

III. Kerneigenschaften und Handhabung des Technetium-99

^{99g}Tc geht unter β^- -Strahlung mit einer maximalen Energie von 0,29 MeV und einer Halbwertszeit von $\tau = 2,1 \cdot 10^5$ Jahren in den stabilen ^{99}Ru -Kern über. Der β^- -Zerfall erfolgt ohne γ -Strahlung. Die spezifische Aktivität beträgt $3,78 \cdot 10^{10}$ Zerfälle pro Minute und Gramm ($\approx 17 \mu\text{c}/\text{mg}$). Der Kerndrehimpuls des Nuklids ist $J = \frac{9}{2} \frac{\hbar}{2\pi}$ [28], das magnetische Kernmoment $\mu = +5,657$ Kernmagnetonen [29]; das Quadrupolmoment soll $Q = +0,3$ barn betragen [28]. Das Atomgewicht wurde massenspektrometrisch zu 98,913 bestimmt [30]; aus der Masse des ^{99}Ru und der β^- -Zerfallsenergie des ^{99}Tc ergibt sich in guter Übereinstimmung damit das Atomgewicht zu 98,911 [31].

Der Umgang mit ^{99g}Tc im Laboratorium erfordert keine besondere Abschirmung, da die Wandungen gebräuchlicher Laborgefäße die schwache β^- -Strahlung weitgehend

[26] G. E. Boyd, J. chem. Educat. 36, 3 (1959).

[27] C. F. Coleman, F. A. Kappelmann u. B. Weaver, Nuclear Sci. Engng. 8, 507 (1960).

[28] G. K. Kessler u. R. E. Trees, Physic. Rev. 92, 303 (1953).

[29] H. E. Walchli, Oak Ridge National Laboratory. ORNL-1469 (April 1953) und Supplement II (Februar 1955).

[30] M. G. Inghram, D. C. Hess u. R. J. Hayden, Physic. Rev. 72, 1269 (1947).

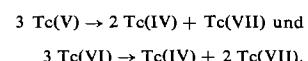
[31] E. M. Pennington u. H. E. Duckworth, Canad. J. Physics 32, 804 (1954).

zurückhalten. Strenge Vorsicht ist bei der Handhabung von Technetium-Verbindungen höheren Dampfdrucks geboten, um Kontaminierungen zu vermeiden. Tc_2O_7 hat bei 100°C einen Dampfdruck von 10^{-1} mm Hg [32], während der Dampfdruck von Re_2O_7 bei der gleichen Temperatur nur $3 \cdot 10^{-5}$ mm Hg beträgt. Auch HTcO_4 ist leichtflüchtig. Ebenso ist die Bildung von Stäuben tunlichst zu vermeiden. Soweit Reaktionen nicht in abgeschlossenen Systemen durchgeführt werden können, müssen eventuelle gasförmige Nebenprodukte in Waschflaschen mit oxydierenden, alkalischen Lösungen absorbiert werden. – Tierexperimente ergaben, daß Technetium außerordentlich schnell vom Organismus ausgeschieden wird [33], Nach anderen Untersuchungen [34] soll sich jedoch Technetium, ähnlich Ruthenium und Jod, in der Schilddrüse anreichern können.

IV. Chemie des Technetiums

Technetium zeigt in seinem chemischen Verhalten mehr Analogie zum Rhenium als zum Mangan, was als weitere Folge der Lanthaniden-Kontraktion verstanden werden kann. Die Elektronenkonfiguration des Elements im Grundzustand ist $4d^5 5s^2$, das Termsymbol ${}^6S_{5/2}$.

Bisher konnten Verbindungen der Oxydationsstufen 0 bis +7 isoliert werden; die beständigen und bekanntesten sind die des sieben- und vierwertigen Elements. Während Verbindungen der Oxydationszahl <+4 sich leicht zu vier- oder siebenwertigen Verbindungen oxydieren lassen, disproportionieren fünf- und sechswertige Verbindungen anscheinend leicht in vier- und siebenwertige nach



Einen Vergleich der Stabilität einiger Ladungsstufen der Elemente der VII. Nebengruppe gibt Tab. 2 mit den Oxydations-Reduktions-Potentialen in sauren wässrigen Lösungen.

Tabelle 2. Redox-Potentiale der Elemente der VII. Nebengruppe [26].

Mangan	$E^\circ [\text{V}]$	Technetium	$E^\circ [\text{V}]$	Rhenium	$E^\circ [\text{V}]$
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	+0,564	$\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_3$	+0,65	$\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_3$	+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
$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2$	+2,26	$\text{TcO}_3/\text{TcO}_2$	+0,83	$\text{ReO}_3/\text{ReO}_2$	+0,386
MnO_2/Mn	+0,115	TcO_2/Tc	+0,281	ReO_2/Re	+0,260

Wie zu erwarten, nimmt Technetium elektrochemisch meist eine Mittelstellung zwischen Mangan und Rhenium ein, wenn auch die nähere Verwandtschaft zum Rhenium unverkennbar ist.

Technetium und Rhenium bilden viele Verbindungen analoger Zusammensetzung, die sich auch in ihren phy-

[32] W. T. Smith, J. W. Cobble u. G. E. Boyd, J. Amer. chem. Soc. 75, 5773, 5777 (1953).

[33] J. G. Hamilton, University of California, Radiation Laboratory. Declassified Report, UCRL-98 (Mai 1948), S. 5.

[34] E. J. Bauman et al., Amer. J. Physiol. 185, 71 (1956).

sikalischen und chemischen Eigenschaften meist entsprechen. Wegen sehr ähnlicher Ionenradien konnte sogar oftmals Isotypie festgestellt werden. Vom Mangan unterscheidet sich Technetium wie Rhenium vornehmlich durch die ausgeprägte Stabilität der Oxydationsstufe +7; zweiwertiges Technetium kennt man nur stabilisiert in Komplexen.

A. Technetium-Metall

Recht reines elementares Technetium erhält man durch Reduktion von NH_4TcO_4 mit Wasserstoff bei 500 bis 600 °C [35]. Die Elektrolyse einer 2 N schwefelsauren Lösung des Salzes führt in Gegenwart von Fluorid-Ionen zur Abscheidung des Metalls an der Platinanode [36]. Das durch Reduktion von Tc_2S_7 mit Wasserstoff bei 1100 °C gewonnene Technetium ist gewöhnlich noch schwefelhaltig [37].

An feuchter Luft verliert das silbergraue Metall langsam seinen Glanz. Wie Rhenium und Ruthenium kristallisiert auch Technetium in hexagonal dichtester Kugelpackung [38,39]; die bei Raumtemperatur beständige Modifikation des Mangans (α -Mangan) dagegen bildet ein kubisches Gitter. Bis zum Druck von 100000 kp/cm² änderte sich die Modifikation des Technetiums nicht [40]. In Tabelle 3 sind einige physikalische Daten des elementaren Tc mit denen des Mn und Re verglichen.

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften von Mangan, Technetium und Rhenium.

Eigenschaft	Mangan	Technetium	Rhenium
Dichte [g/cm ³]	7,47	11,50	21,04
Schmelzpunkt [°C]	1247	2140	3180
Gitterkonstanten [Å]	a = 8,894	a = 2,743 [41] c = 4,400	a = 2,760 c = 4,458
Atomradius [Å]	1,261	1,358 [26]	1,373
Atomsuszeptibilität	5,27·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻⁴ [43]	0,69·10 ⁻⁴
Ionisierungsenergie [eV]	7,43	7,28 [42]	7,87

Das optische Emmissions- [44,45] sowie das Röntgenfluoreszenzspektrum [46–48] des Technetiums wurden aufgenommen und die Ionisierungsenergie für $\text{Tc}^+(g)$ zu 15,26 eV bestimmt [42], für $\text{Tc}^{2+}(g)$ zu 31,9 eV geschätzt [49].

- [35] J. W. Cobble, C. M. Nelson, G. W. Parker, W. T. Smith u. G. E. Boyd, J. Amer. chem. Soc. 74, 1852 (1952).
- [36] E. E. Motta, Q. V. Larson u. G. E. Boyd, Oak Ridge National Laboratory. Declassified Report, Mon C-99 (April 1947), S. 22.
- [37] S. Fried, J. Amer. chem. Soc. 70, 442 (1948).
- [38] R. C. L. Mooney, Physic. Rev. 72, 1269 (1947).
- [39] R. C. L. Mooney, Acta crystallogr. (London) I, 161 (1948).
- [40] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 84, 117 (1955).
- [41] D. J. Lam, J. B. Darby, J. W. Downey u. L. J. Norton, Nature (London) 192, 744 (1961).
- [42] C. E. Moore: Atomic Energy Levels. U.S. Government Printing Office, Washington 25, D.C., Mai 1958, Bd. III, NBS-Circular 467.
- [43] C. M. Nelson, G. E. Boyd u. W. T. Smith, J. Amer. chem. Soc. 76, 348 (1954).
- [44] D. Timma, J. opt. Soc. America 39, 898 (1949).
- [45] W. F. Meggers u. B. F. Scribner, J. Res. nat. Bur. Standards 45, 476 (1950).

Besonders bemerkenswert ist die hohe Sprungtemperatur der Supraleitfähigkeit bei 11,2 °K [50]; für das zuvor geschmolzene Metall liegt sie allerdings nur bei 9,3 °K [52]; hat Tc einen Reinheitsgrad von wenigstens 99,995 %, so fällt sie sogar auf 8,22 °K [51]. Auch an Mo-Tc-Legierungen und den Verbindungen ZrTc_6 und NbTc_3 wurden Sprungtemperaturen der Supraleitfähigkeit gemessen [52]. Die Kristallstrukturen und Gitterkonstanten binärer Legierungen des Technetiums mit Übergangsmetallen wie Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn und Fe konnten für verschiedene Zusammensetzungen festgestellt werden [41,53]. Auch die Strukturen der intermetallischen Verbindungen TcAl_6 , TcAl_{12} , TcAl_4 und TcAl_3 wurden untersucht [54,55]. An ^{99}Tc in Technetium-Metall [56,57] und Tc-V-Legierungen [57] wurden kernmagnetische Resonanzen gemessen und für die Vanadium-Legierungen auch die magnetische Suszeptibilität bestimmt [58].

Technetium löst sich in oxydierenden Säuren wie Salpetersäure, Königswasser und konzentrierter Schwefelsäure; auch Bromwasser ist als Lösungsmittel verwendbar [59]. In konzentrierter Salzsäure ist Technetium unlöslich. Nach eigenen Beobachtungen und in Übereinstimmung mit Colton [60], aber im Gegensatz zu früheren Angaben [37], wird Technetium von neutraler oder alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung unter Bildung von Pertechnetat merklich gelöst; ein grundsätzlicher Unterschied zum Rhenium besteht darin also nicht. In Sauerstoff verbrennt Technetium bei 500 °C zu Tc_2O_7 [61]; mit Fluor reagiert es bei 400 °C zu TcF_6 [62]; unter Einwirkung von Chlor sollen sowohl TcCl_6 als auch TcCl_4 entstehen [63].

B. Sauerstoff-Verbindungen

Bisher sind nur die Oxyde der stabilsten Oxydationsstufen des Elements bekannt; Technetium(VII)oxyd, Tc_2O_7 , und Technetium(IV)oxyd, TcO_2 . Die Darstel-

- [46] L. E. Burkhardt, W. F. Peed u. B. G. Saunders, Physic. Rev. 73, 347 (1948).
- [47] P. Marmier et al., Helv. physica Acta 22, 155 (1949).
- [48] G. L. Rogosa u. W. F. Peed, Physic. Rev. 100, 1763 (1955).
- [49] W. Finkelnburg u. W. Humbach, Naturwissenschaften 2, 35 (1955).
- [50] J. G. Daunt u. J. W. Cobble, Physic. Rev. 92, 507 (1953).
- [51] M. L. Picklesimer u. S. T. Sekula, Physic. Rev. Letters 9, 254 (1962).
- [52] V. B. Compton, E. Corenzvit, J. P. Maita, B. T. Matthias u. F. J. Morin, Physic. Rev. 123, 1567 (1961).
- [53] J. B. Darby, D. J. Lam, L. J. Norton u. J. W. Downey, J. less-common Metals 4, 558 (1962).
- [54] L. M. D'Alte Da Veiga, Philos. Mag. 7, 1247 (1962).
- [55] L. M. D'Alte Da Veiga u. L. K. Walford, Philos. Mag. 8, 349 (1963).
- [56] W. H. Jones u. F. J. Milford, Physic. Rev. 125, 1259 (1962).
- [57] D. O. van-Oostenburg, H. Trapp u. D. J. Lam, Physic. Rev. 126, 938 (1962).
- [58] D. O. van-Oostenburg, D. J. Lam, H. D. Trapp u. D. E. Macleod, Physic. Rev. 128, 1550 (1962).
- [59] R. Colton, J. Dalziel, W. P. Griffith u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1960, 71.
- [60] R. Colton u. R. D. Peacock, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 16, 306 (1962).
- [61] G. E. Boyd, J. W. Cobble, C. M. Nelson u. W. T. Smith, J. Amer. chem. Soc. 74, 556 (1952).
- [62] H. Selig, C. L. Chernick u. J. G. Malm, J. inorg. nuclear Chem. 19, 377 (1961).
- [63] R. Colton, Nature (London) 193, 872 (1962).

lung von TcO_3 und Tc_2O_3 ist noch nicht gelungen [64, 65, 43].

Das durch Verbrennen von Technetium in überschüssigem Sauerstoff gewonnene hellgelbe, kristalline Tc_2O_7 lässt sich durch Sublimation reinigen. Es schmilzt schon bei $119,5^\circ C$ (Re_2O_7 : $F_p = 300^\circ C$), siedet bei $311^\circ C$ (Re_2O_7 : $K_p = 360^\circ C$), ist stark hygroskopisch und außer in Wasser auch in Dioxan löslich. Nach Debye-Scherrer-Aufnahmen besitzt Tc_2O_7 ein niedrigsymmetrisches Kristallgitter, das mit dem des Re_2O_7 nicht isotyp ist [66]. Während Technetium(VII)-oxyd im festen, nicht aber im flüssigen Zustand elektrisch leitend ist, verhält sich Rhenium(VII)-oxyd umgekehrt [26]. Erwartungsgemäß wurde für Tc_2O_7 nur ein sehr schwacher Paramagnetismus gefunden [43]. Die farblose wässrige Lösung des Oxyds enthält die stark dissozierte Pertechnetumsäure $HTcO_4^-$; die konzentrierte Lösung ist dunkelrot und scheidet bei weiterem Einengen rotschwarze Kristalle der wasserfreien Säure ab [61]. Aus Lösungen von Perrheniumsäure konnte durch Einengen weder die freie Säure noch ein Hydrat gewonnen werden.

Verschiedene Pertechnetate wurden dargestellt und untersucht. Ihre Löslichkeit in Wasser ist durchweg etwas größer als die der analogen Perrhenate. Nitron- [*] und Tetraphenylarsonium-pertechnetate eignen sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit analytisch zur Abtrennung. In Tabelle 4 sind Eigenschaften einiger anderer Pertechnetate angegeben. Abgesehen vom $AgTcO_4$, das grün-

lichgelb ist [67], sind die bisher beschriebenen Pertechnetate farblos.

Auch $LiTcO_4$ ist mit $LiReO_4$ isotyp [68]. Für $TiTcO_4$ ist bei höherer Temperatur die tetragonale Struktur zu erwarten. Eigentümlicherweise ist die c-Achse der Elementarzelle der Pertechnetate meist länger, die a-Achse meist kürzer als die entsprechenden Perrhenate.

Der $Tc-O$ -Abstand wurde für das tetraedrische TcO_4^- -Ion zu ungefähr $1,75 \text{ \AA}$ angegeben [70], während der $Re-O$ -Abstand im ReO_4^- $1,97 \text{ \AA}$ betragen soll [71]. Die Ionenradien des Tc^{7+} und Re^{7+} wurden zu $0,56 \text{ \AA}$ geschätzt [72]. Die Angaben sind im Hinblick auf die ähnlichen Elementarzellen-Volumina analoger Pertechnetate und Perrhenate und die größere Stabilität des ReO_4^- -Ions schwer verständlich und bedürfen einer Überprüfung.

Außer NH_4TcO_4 , das beim Erhitzen im Vakuum auf $550^\circ C$ unter Abscheidung von TcO_2 zerfällt [73], sind die Alkalipertechnetate thermisch sehr stabil. Beispielsweise schmilzt $KTcO_4$ bei $540^\circ C$ und siedet ohne Zersetzung bei $1000^\circ C$ [74]. Angeblich soll sich auch sehr reines Ammoniumpertechnetat sublimieren lassen und sein thermischer Zerfall auf Verunreinigung durch $(NH_4)_2SO_4$ beruhen [75].

Das Pertechnetat-Anion ist in sauren und alkalischen Lösungen in Abwesenheit von Reduktionsmitteln stabil. In 6 M HCl wurde jedoch eine Änderung des TcO_4^- -Spektrums beobachtet [26], während ReO_4^- erst bei höherer HCl-Konzentration reduziert wird. 12 M HCl führt über einen in seiner Zusammensetzung noch unbekannten Oxochloro-Komplex des fünfwertigen Technetiums zum $[TcCl_6]^{2-}$ [76]. Durch kathodische Reduktion von TcO_4^- in einer Phosphat-Pufferlösung bei $pH = 7$ entsteht anscheinend eine grüne Tc^{3+} -Lösung, die sich an der Luft rasch zu Tc^{4+} oxydiert [77].

An wässrigen Lösungen von $KTcO_4$ wurde konduktometrisch der Diffusionskoeffizient des $^{99}TcO_4^-$ -Ions bei $25,0^\circ C$ zu $D^\circ = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bestimmt. Die Äquivalentleitfähigkeit des $^{99}TcO_4^-$ beträgt bei unendlicher Verdünnung $l^\circ = 55,5 \text{ cm}^2/\text{Val} \cdot \Omega$ [78].

Das Absorptionsspektrum des Pertechnetat-Anions zeigt im ultravioletten und infraroten Spektralbereich relativ scharfe Banden, die für qualitative und quantitative Bestimmungen des Technetiums verwendbar sind. UV- und IR-Spektrum des TcO_4^- - und ReO_4^- -Ions sind in Abb. 1 und Abb. 2 wiedergegeben. Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten des TcO_4^- im Ultravioletten betragen bei $\nu = 34,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 2,31 \cdot 10^3$

Tabelle 4. Eigenschaften von Pertechnetaten einwertiger Kationen.

Salz	Struktur	Gitterkonstanten [\AA]	Löslichkeit in Wasser bei $20^\circ C$ [g/100 ml]
$NaTcO_4$	tetragonal $I\bar{4}_1/a$	$a = 5,339$ $c = 11,869$ [67]	—
$KTcO_4$	tetragonal $I\bar{4}_1/a$	$a = 5,654$ $c = 13,030$ [69]	$2,13$ [*]
NH_4TcO_4	tetragonal $I\bar{4}_1/a$	$a = 5,790$ $c = 13,310$ [69]	—
$RbTcO_4$	tetragonal $I\bar{4}_1/a$	$a = 5,758$ $c = 13,54$ [68]	$1,167$ [68]
$CsTcO_4$	orthorhombisch $Pnma$	$a = 5,718$ $b = 5,918$ [69] $c = 14,304$ [67]	$0,412$ [68]
$AgTcO_4$	tetragonal $I\bar{4}_1/a$	$a = 5,319$ $c = 11,875$	$0,563$ [68]
$TiTcO_4$	orthorhombisch	$a = 5,501$ $b = 5,747$ [68] $c = 13,45$	$0,072$ [68]

[*] Löslichkeit pro 100 g Lösung; alle anderen Angaben in dieser Spalte beziehen sich auf 100 ml Lösung.

[64] J. W. Cobble, W. T. Smith u. G. E. Boyd, J. Amer. chem. Soc. 75, 5777 (1953).

[65] S. Fried u. N. F. Hall, Physic. Rev. 81, 741 (1951).

[66] J. W. Cobble, Dissertation, University of Tennessee (USA), 1952, S. 98.

[*] 1,4-Diphenyl-end-anilo-triazolin.

[67] K. Schwochau, Z. Naturforsch. 17a, 630 (1962).

[68] C. Keller u. B. Kanellakopulos, Radiochim. Acta 1, 107 (1963).

[69] B. J. McDonald u. G. J. Tyson, Acta crystallogr. 15, 87 (1962).

[70] W. H. Zachariasen, persönliche Mitteilung an G. E. Boyd (April 1952).

[71] J. W. Cobble, J. chem. Physics 21, 1443 (1953).

[72] L. H. Ahrens, Geochim. cosmochim. Acta 2, 155 (1952).

[73] S. Fried, persönliche Mitteilung an G. E. Boyd (Mai 1950).

[74] R. H. Busey u. Q. V. Larson, Oak Ridge National Laboratory. Unclassified Report, ORNL-2584 (September 1958), S. 6.

[75] E. Anders, Annu. Rev. nuclear Sci. 9, 203 (1959).

[76] R. H. Busey, Oak Ridge National Laboratory. Unclassified Report, ORNL-2782 (Juni 1959), S. 13.

[77] P. F. Thomason, Oak Ridge National Laboratory. Unclassified Report, ORNL-2453 (Januar 1958), S. 7.

[78] K. Schwochau u. L. Astheimer, Z. Naturforsch. 17a, 820 (1962).

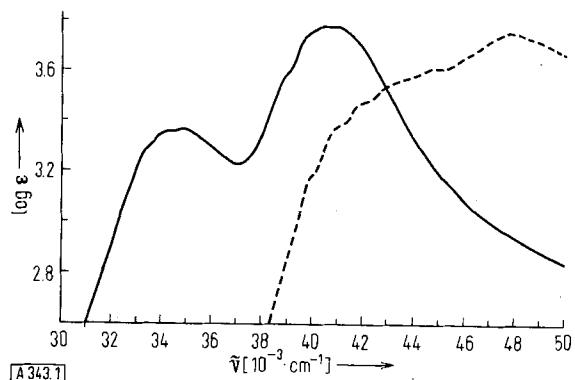


Abb. 1. UV-Spektren von Ammoniumpertechnetat (—) und -perrhenat (---).

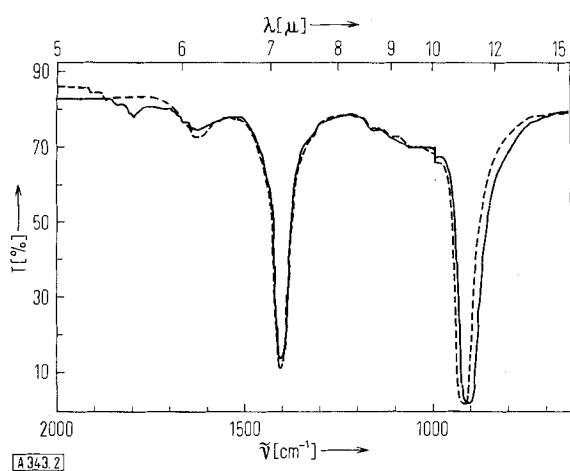


Abb. 2. IR-Spektren von Ammoniumpertechnetat (—) und -perrhenat (---). (T = Durchlässigkeit).

und bei $\tilde{\nu} = 41,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ $\epsilon = 6,08 \cdot 10^3 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ [79]. Technetium(IV)-oxyd, TcO_2 , scheidet sich als braunschwarzes Hydrat bei der kathodischen Reduktion neutraler oder alkalischer Pertechnetat-Lösungen ab [66], fällt bei der Hydrolyse von Halogenotechnetat(IV)-Lösungen an und entsteht wasserfrei bei der thermischen Zersetzung von NH_4TcO_4 . Die Darstellung des TcO_2 durch Reduktion salzsaurer Pertechnetat-Lösungen mit Zink [43] führt gleichzeitig zu metallischem Technetium, liefert also kein reines Produkt [80]. Bei der Fällung von TcO_2 -Hydrat ist meistens die über dem Niederschlag stehende Lösung hellrot bis tiefviolettfarben und absorbiert bei 475 nm. Wahrscheinlich beruht die auffällige Färbung auf kolloidalem TcO_2 -Hydrat [80]. Für das angenommene Dihydrat $\text{TcO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ wurde schwacher Paramagnetismus festgestellt; das Curiesche Gesetz wird nicht befolgt [43]. Das wasserfreie schwarze TcO_2 hat wie ReO_2 die Kristallstruktur des Molybdändioxys [81]. Seine Dichte beträgt $6,9 \text{ g/cm}^3$. Es ist weit weniger flüchtig als Tc_2O_7 , sublimiert unzersetzt bei 1000°C [43] und erweist sich damit, im Vergleich zum ReO_2 und MnO_2 , als thermisch bemerkenswert stabil. Bei Raumtemperatur ist es an trockener Luft ziemlich be-

[79] G. H. Cartledge, persönliche Mitteilung (Juni 1961).

[80] K. Schwochau u. W. Herr, Z. anorg. allg. Chem. 318, 198 (1962).

[81] A. Magneli u. G. Anderson, Acta chem. scand. 9, 1378 (1955).

ständig; in reinem Sauerstoff oxydiert es sich bei erhöhter Temperatur leicht zu Tc_2O_7 .

In sauerem Medium wird TcO_2 -Hydrat durch Salpetersäure oder Ce(IV)-Salze, in alkalischem durch Wasserstoffperoxyd zu Pertechnetat oxydiert [26]. Es hat amphoteren Charakter und löst sich nicht nur in Säuren, sondern auch in konzentrierter Alkalilauge. Die rotgelbe, wahrscheinlich Hydroxotechnetat(IV) enthaltende Lösung besitzt bei $24,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ein breites Absorptionsmaximum und oxydiert sich äußerst schnell zu Pertechnetat [82].

Tabelle 5. Molare Bildungswärmen ΔH° , Entropien S° und freie Enthalpien ΔG° des Technetiums und seiner Sauerstoff-Verbindungen bei $298,16^\circ\text{K}$ (f = fest, g = gasförmig, aq = gelöst).

Substanz	ΔH° [kcal]	S° [cal/Grad]	ΔG° [kcal]
Tc (f)	0,0	7,4	0,0
Tc (g)	—	43,26	—
TcO_2 (f)	-103,7	14,9	-91,4
TcO_3 (f)	-129,0	17,3	-110,2
Tc_2O_7 (f)	-266,1	45,8	-224,1
HTcO_4 (f)	-167,4	33,3	-141,3
TcO_4^- (aq)	-173,0	46,0	-150,6
KTcO_4 (f)	-242,5	39,74	-219,0

In Tabelle 5 sind thermodynamische Daten des Technetiums und einiger seiner Sauerstoff-Verbindungen angegeben [26].

C. Schwefel-Verbindungen

Bisher sind nur zwei Verbindungen des Technetiums mit Schwefel bekannt, nämlich Technetium(VII)-sulfid, Tc_2S_7 , und Technetium(IV)-sulfid, TcS_2 , die den entsprechenden Rhenium-Verbindungen sehr ähnlich sind. Tc_2S_7 fällt aus 2 bis 4 N salz- oder schwefelsauren Pertechnetat-Lösungen mit H_2S als braunschwarzer Niederschlag [83], der von mitgefallenem Schwefel durch Waschen mit CS_2 befreit werden kann und in Alkalipolysulfid unlöslich ist.

Amorphes TcS_2 entsteht beim thermischen Zerfall von Tc_2S_7 . Zur Darstellung kristallinen Technetium(IV)-sulfids wird ein Gemisch von Tc_2S_7 und Schwefel im Autoklaven 24 Stunden auf 1000°C erhitzt [73]. TcS_2 sollte sich auch unmittelbar aus elementarem Technetium und Schwefel gewinnen lassen. TcS_2 hat ein der MoS_2 -Struktur verwandtes, pseudohexagonales Kristallgitter und ist mit ReS_2 isotyp [70].

D. Halogen-Verbindungen [*]

Die bisher bekannten Halogen- und Halogen-Sauerstoff-Verbindungen des Technetiums sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

TcF_6 konnte durch Einwirkung von Fluor auf Technetium-Metall bei 400°C dargestellt werden [84]. Im Un-

[82] K. Schwochau, Dissertation, Universität Köln, 1961, S. 73.
[83] C. L. Rulfs u. W. W. Meinke, J. Amer. chem. Soc. 74, 235 (1952).

[*] Halogeno-Komplexe siehe unter Komplexverbindungen (Abschnitt IV. E).

[84] H. Selig, C. L. Chernik u. J. G. Malm, J. inorg. nuclear Chem. 19, 377 (1961).

Tabelle 6. Halogen- und Halogen-Sauerstoff-Verbindungen des Technetiums.

Verbindung	Eigenschaften
TcF ₆	goldgelb; Fp = 33,4 °C; Kp = 55,3 °C
TcCl ₆	dunkelgrün, flüchtig
TcCl ₄	blutrot, sublimierbar
TcO ₃ F	gelb; Fp = 18,3 °C; Kp = 100 °C
TcO ₃ Cl	löslich in CHCl ₃ , CCl ₄ und Hexan
TcOCl ₃	hellbraun; sublimiert bei 900 °C
TcOBr ₃	braun; sublimiert bei 400 °C

terschied zum Rhenium bildet sich unter diesen Bedingungen kein Heptafluorid, so daß dessen Existenz überhaupt unwahrscheinlich ist. Im Gaszustand ist TcF₆ farblos. Bei 300 °K beträgt sein magnetisches Moment $\mu = 0,45$ Bohrsche Magnetonen. Unterhalb -5,3 °C kristallisiert TcF₆ orthorhombisch, oberhalb kubisch. Auch bei anderen Hexafluoriden von Übergangsmetallen beobachtet man eine orthorhombische Tieftemperatur-Modifikation und kubische Kristallstruktur bei höherer Temperatur [85]. Das IR-Spektrum des TcF₆ zeigt bei 745 cm⁻¹ eine starke Grundschatzung [84]. Technetium reagiert bei 200 bis 400 °C mit Chlor unter gleichzeitiger Bildung von Hexa- und Tetrachlorid. TcCl₆ ist thermisch instabil und zerfällt in TcCl₄ und Chlor [86]. Auch durch Erhitzen von Tc₂O₇ mit CCl₄ im Autoklaven bei 400 °C kann TcCl₄ gewonnen werden [87]. In Salzsäure ist es leicht zu [TcCl₆]²⁻ löslich. Das magnetische Moment des TcCl₄ beträgt bei 25 °C 3,14 Bohrsche Magnetonen; die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität folgt weitgehend dem Curieschen Gesetz [60].

Technetiumtrioxydfluorid, TcO₃F, wurde nach massenspektrometrischen Untersuchungen als Reaktionsprodukt eines Gemisches von Tc₂O₇ mit UF₄ vermutet [88]. Neuerdings konnte die Verbindung aus TcO₂ mit Fluor bei 150 °C dargestellt werden [89]. TcO₃F ist bei Zimmertemperatur stabil; durch Wasser wird es unter Bildung von Pertechnetumsäure und Fluorwasserstoffsäure hydrolytisch zersetzt. Mit überschüssigem Fluor reagiert es bei 400 °C unter 4 atm weiter zu TcF₆.

Leichter zugänglich ist Technetiumtrioxydchlorid, TcO₃Cl, das aus einer Lösung von KTcO₄ in 18 M Schwefelsäure mit 12 M Salzsäure erhalten wurde und mit CHCl₃, CCl₄ oder Hexan extrahiert werden kann. Sein UV-Spektrum ist dem des TcO₄⁻ ähnlich [74]. Technetiumoxytrichlorid, TcOCl₃, entsteht aus TcO₂ mit Chlor und ist paramagnetisch [26, 60]. Das Oxydtribromid TcOBr₃ wurde aus TcO₂ und Brom bei 350 °C hergestellt. Unter ähnlichen Bedingungen soll Rhenium das Oxydtetrabromid ReOBr₄ bilden [90].

[85] H. Selig u. J. G. Malm, persönliche Mitteilung an R. Colton u. R. D. Peacock.

[86] R. Colton, Nature (London) 193, 872 (1962).

[87] K. Knox, S. Y. Tyree, R. D. Srivastava, V. Norman, J. Y. Basset u. J. H. Holloway, J. Amer. chem. Soc. 79, 3358 (1957).

[88] J. R. Sites, C. R. Baldock u. L. O. Gilpatrick, Oak Ridge National Laboratory. Unclassified Report, ORNL-1327 (August 1952).

[89] H. Selig u. J. G. Malm, J. inorg. nuclear Chem. 25, 349 (1963).

[90] R. Colton, J. chem. Soc. (London) 1962, 2078.

E. Komplexverbindungen

1. Halogeno-Komplexe

In Tabelle 7 sind einige Daten der Kalium-hexahalogenotechnetate(IV) angegeben.

Kalium-hexafluoro-technetat(IV), K₂[TcF₆], wurde kürzlich durch Schmelzen von K₂[TcBr₆] mit KHF₂ gewonnen [91]. Es ist mit K₂[ReF₆] und einer Tieftemperatur-Modifikation des K₂[MnF₆] isotyp. Besonders bemerkenswert ist die Hydrolysebeständigkeit

Tabelle 7. Eigenschaften der Kalium-hexahalogeno-technetate(IV).

Formel	Farbe	Kristallstruktur	Gitterkonstanten [Å]	μ [Bohrsche Magnetonen]
K ₂ [TcF ₆]	blaßrosa	K ₂ [GeF ₆]-Typ	a = 5,807 [91] c = 4,645	—
K ₂ [TcCl ₆]	goldgelb	K ₂ [PtCl ₆]-Typ	a = 9,825 [92]	4,3 [43]
K ₂ [TcBr ₆]	dunkelrot	K ₂ [PtCl ₆]-Typ	a = 10,371 [92]	3,94 [93]
K ₂ [TcI ₆]	schwarz	niedrigsymmetrisch	—	4,14 [93]

des [TcF₆]²⁻. Während Chloro-, Bromo- und Jodotechnetat(IV) bereits in saurer Lösung – und merklich leichter als die analogen Halogenorhenate – hydrolysiert, wird Fluorotechnetat(IV) erst in heißer, konzentrierter Alkalilauge zersetzt. Der [TcF₆]²⁻-Komplex absorbiert im infraroten Spektralbereich intensiv bei 574 cm⁻¹, [ReF₆]²⁻ bei 550 cm⁻¹. Die Löslichkeit des K₂[TcF₆] beträgt bei Raumtemperatur 1,5 g/100 g Wasser [91]. Das Natrium- und Ammoniumsalz sind leicht löslich. Die freie Säure kann durch Ionenaustausch gewonnen werden [94].

Im Unterschied zum Fluorotechnetat(IV) lassen sich die übrigen Hexahalogenotechnetate(IV)-Komplexe durch Lösen von TcO₂-Hydrat in den konzentrierten Halogenwasserstoff-

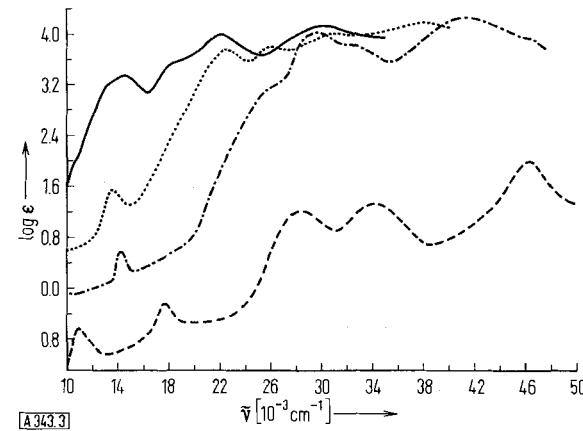


Abb. 3. Absorptionsspektren von Fluoro- (- - - -), Chlоро- (- - - -), Bromo- (.....) und Jodotechnetat(IV) (—) in sauren wässrigen Lösungen [92].

[91] K. Schwochau u. W. Herr, Angew. Chem. 75, 95 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 97 (1963).

[92] K. Schwochau, unveröffentlicht.

[93] J. Dalziel, N. S. Gill, R. S. Nyholm u. R. D. Peacock, J. chem. Soc. (London) 1958, 4012.

[94] G. E. Boyd, persönliche Mitteilung an R. Colton u. R. D. Peacock (1962).

säuren [92] oder unmittelbar durch Reduktion von Perotechnet mit der entsprechenden Säure gewinnen. Die letztgenannte Darstellung führt jedoch beim Chloro-Komplex nur sehr langsam zum Ziel (vgl. S. 13); es empfiehlt sich deshalb die Zugabe eines Reduktionsmittels wie J^- oder H_3PO_2 [26]. Bromo- und Jodotechnet(IV) erhält man auch durch Ein dampfen von Chlorotechnet(IV) mit Brom- bzw. Jodwasserstoffsaure [93]. $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$ und $\text{K}_2[\text{TcBr}_6]$ sind mit den analogen Re-Verbindungen isotyp. Die Kristallstruktur von $\text{K}_2[\text{TcJ}_6]$ ist noch nicht eindeutig aufgeklärt; während $\text{K}_2[\text{ReJ}_6]$ orthorhombisch kristallisiert soll [95], wurde für $\text{K}_2[\text{TcJ}_6]$ monokline Struktur vermutet [93].

Die Absorptionsspektren der Halogenotechnet(IV)-Komplexe im sichtbaren und UV-Bereich zeigt Abb. 3.

2. Cyano- und Thiocyanato-Komplexe

Ein Cyanotechnet(IV)-Komplex wurde durch Lösen von TcO_2 -Hydrat in 1 M wässriger Alkalicyanid-Lösung dargestellt und als dunkelbraunes Tl(I) -Salz isoliert. Die Analyse des Komplexsalzes führte zur Formel $\text{Tl}_3[\text{Tc(IV)}\text{O(OH)(CN)}_4]$ [80]. Rhenium bildet unter ähnlichen Bedingungen das Komplexion $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ mit fünfwertigem Zentralatom. Der relativ hohe molare Extinktionskoeffizient des Cyanotechnetats(IV) bei $26,35 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 4,44 \cdot 10^4 \text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$, erlaubt den spektralphotometrischen Nachweis von weniger als 0,1 μg Tc pro 1 ml Lösung.

Durch Reduktion von TcO_4^- oder $[\text{Tc(OH)}_3(\text{CN})_4]^{3-}$ mit Kaliumamalgam in Gegenwart von KCN konnte ein sehr oxydabler Cyanotechnet(IV)-Komplex erhalten und über das hell olivgrüne, kubisch flächenzentriert kristallisierende Kalium-Salz isoliert werden [96]. Dieses ist mit $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$ isotyp; auch die Absorptionsspektren der drei Cyano-Komplexe sind sehr ähnlich, so daß für Kalium-cyanotechnet(IV) die analoge Formel $\text{K}_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ angenommen werden darf. Bemerkenswerterweise ist die Gitterkonstante des $\text{K}_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ mit $a = 12,106 \text{ \AA}$ größer als die des $\text{K}_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$ ($a = 12,033 \text{ \AA}$).

Ein roter Technetium(V)-thiocyanato-Komplex noch unbekannter Zusammensetzung läßt sich durch Reduktion von Perotechnet mit Thiocyanat in schwefelsaurer Lösung darstellen. Sein hoher Extinktionskoeffizient bei $19,45 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 5,22 \cdot 10^4 \text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$, gestattet ebenfalls, Technetium spektralphotometrisch empfindlich nachzuweisen. Auch ein gelber Technetium(IV)-thiocyanato-Komplex wurde in wässriger Lösung beobachtet [97].

3. Komplexe Hydride

Das dem komplexen Kalium-rheniumhydrid $\text{K}[\text{ReH}_4] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ analoge Kalium-technetiumhydrid soll ebenfalls existieren. Mit ^{99}Tc markiertes NH_4ReO_4 wurde mit Kalium/Äthyldiamin reduziert und aus der Verteilung der Radioaktivität unter den Reaktionsprodukten auf die Existenz von $\text{K}[\text{TcH}_4] \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ geschlossen [98]. Nach neueren röntgenometrischen Befunden an Hydrid-

- [95] J. C. Morrow, J. physic. Chem. 60, 19 (1956).
- [96] K. Schwochau u. W. Herr, Z. anorg. allg. Chem. 319, 148 (1962).
- [97] C. E. Crouthamel, Analytic. Chem. 29, 1756 (1957).
- [98] J. G. Floss u. A. v. Grosse, J. inorg. nuclear Chem. 16, 44 (1960).

Komplexen des Rheniums und Technetiums scheint jedoch den Verbindungen die Formel $\text{K}_2[\text{ReH}_8]$ bzw. $\text{K}_2[\text{TcH}_8]$ zuzukommen. Sie kristallisieren in der Raumgruppe $6/m\text{ m m}$; ihre Gitterkonstanten unterscheiden sich um weniger als $0,01 \text{ \AA}$ und betragen $a = 39,61 \text{ \AA}$, $c = 5,51 \text{ \AA}$ [99].

4. Carbonyl-Verbindungen

Technetiumcarbonyl, $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, wurde durch zwölfstündige Einwirkung von Kohlenoxyd auf Tc_2O_7 bei 275°C und 250 atm in farblosen Kristallen gewonnen [100, 101].

Das IR-Spektrum der diamagnetischen Verbindung ist den Spektren der entsprechend zusammengesetzten Mangan- und Rheniumcarbonyle sehr ähnlich und legt eine Tc-Tc-Bindung nahe. $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ ist mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ isomorph und kristallisiert im monoklinen System in der Raumgruppe Ia oder I2/a ($a = 14,73 \text{ \AA}$, $b = 7,22 \text{ \AA}$, $c = 14,90 \text{ \AA}$ und $\beta = 104,6^\circ$ [102]). Technetiumcarbonyl reagiert mit Chlor, Brom und Jod je nach den Darstellungsbedingungen zu den monomeren Pentacarbonyl-Halogeniden $\text{Tc}(\text{CO})_5\text{Hal}$ oder den dimeren Verbindungen $[\text{Tc}(\text{CO})_4\text{Hal}]_2$. Auch das flüchtige Technetiumcarbonylhydrid konnte in Spuren isoliert werden [103].

5. Komplexe mit organischen Liganden

Die Isolierung von Tc-Verbindungen der Oxydationszahl +2, +3 und +5 gelang über o-Phenylen-bisdimethylarsin-Komplexe. Die Chelate des zwei- und dreiwertigen Technetiums sind z.T. mit den analogen Re-Verbindungen isotyp. In Tabelle 8 sind die Verbindungen und einige ihrer Eigenschaften angegeben [104, 105].

Tabelle 8. o-Phenylen-bisdimethylarsin-Chelate des zwei-, drei- und fünfwertigen Technetiums.

Oxydationszahl	Verbindung	Farbe	μ [Bohrsche Magnetonen]	$\tilde{\nu} \cdot 10^{-3}$ [cm^{-1}]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ [$\text{l/Mol}\cdot\text{cm}$]
+ 2	$[\text{TcL}_2\text{Cl}_2]$ [*]	gelb	1,9–2,1		
	$[\text{TcL}_2\text{Br}_2]$		1,9–2,1		
	$[\text{TcL}_2\text{J}_2]$	braun	1,9–2,1	19,45 21,1	2,79 1,00
+ 3	$[\text{TcL}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	orange	2,7	22,65	3,92
	$[\text{TcL}_2\text{Br}_2]\text{Br}$	rot	3,2	21,2 33,1	5,56 3,08
	$[\text{TcL}_2\text{J}_2]\text{J}\cdot\text{J}_2$	dunkelrot	3,4	17,4 27,85 34,0	4,00 6,69 11,23
+ 5	$[\text{TcL}_2\text{Cl}_4]\text{ClO}_4$	braun	0,9		

[*] L = o-Phenylen-bisdimethylarsin.

[99] K. Knox u. A. P. Ginsberg, Inorg. Chem. 1, 945 (1962).

[100] W. Hieber u. C. Herget, Angew. Chem. 73, 579 (1961).

[101] J. C. Hileman, D. K. Huggins u. H. D. Kaez, J. Amer. chem. Soc. 83, 2953 (1961).

[102] D. Wallach, Acta crystallogr. 15, 1058 (1962).

[103] J. C. Hileman, D. K. Huggins u. H. D. Kaez, Inorg. Chem. 1, 933 (1962).

[104] J. E. Fergusson u. R. S. Nyholm, Nature (London) 183, 1039 (1959).

[105] J. E. Fergusson u. R. S. Nyholm, Chem. and Ind. 1960, 347.

Durch Neutronen-Beschuß von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wurde nach β^- -Umwandlung des gebildeten ^{99}Mo das Dibenzoltechnetium(I)-Kation $^{[99]\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2}^+$ in nicht wägbarer Menge isoliert [106], in dem Tc wie im beschriebenen Hexacyanotechnetum(I) in der Oxydationsstufe +1 vorliegt. In ähnlicher Weise konnte durch Element-Umwandlung aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ Cyclopentadienyltechnetium-tricarbonyl $\text{C}_5\text{H}_5\text{---}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3$ gewonnen werden [107]. Beide Verbindungen ließen sich neuerdings in wägbaren Mengen darstellen [108, 109]. $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ wurde als Hexafluorophosphat gefällt, das mit $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ isomorph ist. $\text{C}_5\text{H}_5\text{---Tc}(\text{CO})_3$ ist wie die analoge Re-Verbindung farblos; für das Absorptionsmaximum bei $36,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ beträgt $\log \epsilon = 3,69$; die Substanz ist diamagnetisch und schmilzt bei $87,5^\circ\text{C}$; Bis-dicyclopentadienyltechnetium $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Tc}]_2$ wurde durch Reaktion von TcCl_4 mit Cyclopentadienylnatrium in Tetrahydrofuran erhalten [110]. Die luftempfindlichen, goldgelben Kristalle schmelzen bei 155°C . Rhenium bildet unter ähnlichen Bedingungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$. Beide Verbindungen sind diamagnetisch. Nach IR-Spektrum und Molekulargewicht des Tc-Komplexes muß man jedoch, im Unterschied zur Re-Verbindung, auf Fehlen einer Tc-H-Bindung schließen und obige Formel annehmen.

F. Analytisches

1. Radiometrie des Technetium-99

Technetium-99 läßt sich trotz der relativ langen Halbwertszeit ($2,1 \cdot 10^5$ a) durch seine β^- -Strahlung empfindlich nachweisen. Bei einer spezifischen Aktivität von $37,8 \cdot 10^3$ Zerfällen pro Minute und Mikrogramm liegt die Nachweisgrenze bei etwa $0,01 \mu\text{g}$. Zur quantitativen radiometrischen Bestimmung ist wegen der schwachen Strahlungsenergie (0,29 MeV) und hohen Selbstabsorption auf sorgfältigste Vorbereitung der Zählproben zu achten!

Die bei weitem höchste Nachweisempfindlichkeit erreicht die Neutronen-Aktivierungsanalyse. Durch Einfang thermischer Neutronen entsteht aus ^{99}Tc mit einem Wirkungsquerschnitt von 20 barn das kurzlebige Nuklid ^{100}Tc ($\tau = 16\text{s}$), dessen β^- -Zerfall den Nachweis von $2 \cdot 10^{-11} \text{ g } ^{99}\text{Tc}$ gestattet [19].

2. Spektroskopie und Spektralphotometrie

Das optische Emissionsspektrum des Technetiums ist sehr charakteristisch und erlaubt mit den Linien 4297,06, 4262,26, 4238,19 und 4031,63 Å die Bestimmung von etwa 10^{-7} g Technetium [26]. Auch das Röntgenfloureszenzspektrum des Technetiums [48] ($K_{\alpha 2} = 677,90 \text{ X}$ [*], $K_{\alpha 1} = 673,57 \text{ X}$, $K_{\beta 1} = 600,20 \text{ X}$, $K_{\beta 2} = 588,99 \text{ X}$) kann vorteilhaft zum Nachweis und zur Bestimmung herangezogen werden.

[106] F. Baumgärtner, Naturwissenschaften 48, 478 (1961).
 [107] F. Baumgärtner, E. O. Fischer u. U. Zahn, Naturwissenschaften 49, 156 (1962).

[108] C. Palm, E. O. Fischer u. F. Baumgärtner, Tetrahedron Letters 6, 253 (1962).

[109] C. Palm, E. O. Fischer u. F. Baumgärtner, Naturwissenschaften 49, 279 (1962).

[110] D. K. Huggins u. H. D. Kaesz, J. Amer. chem. Soc. 83, 4474 (1961).

[*] Eine X-Einheit = $(1,00202 \pm 0,00003) \cdot 10^{-3} \text{ Å}$.

Zahlreiche spektralphotometrische Bestimmungsmethoden wurden vorgeschlagen. Erwähnt wurde bereits die Absorption des TcO_4^- im ultravioletten und infraroten Spektralbereich (vgl. S. 14). IR-spektroskopisch können Milligramm-Mengen Technetium und Rhenium als Tetraphenylarsinium-pertechnetat bzw. -perrhenat über die Metall-Sauerstoff-Schwingung bei $11,09$ bzw. $10,94 \mu$ nebeneinander bestimmt werden [111]. Die Extinktion des Technetium(V)-thiocyanato-Komplexes (vgl. S. 16) wurde zur Bestimmung des Elements in Uran enthaltenden Lösungen verwendet [112]. Andere Verfahren beruhen auf der Bildung farbiger Komplexe mit Thioglykolsäure [113], Toluol-3,4-dithiol [114], Furil- α -dioxin [115], Kalium-cyanoferrat(II), Sulfosalicylsäure, α -Picolinsäure [116], Kaliumxanthogenat, Dimethylglyoxim und Thioharnstoff [117]. Die Nachweisgrenze liegt hier bei 10^{-1} bis $10^{-2} \mu\text{g}$. Zur Trennung und Bestimmung der Elemente Mn, Tc, Re, Ru und Mo in Ultramikromengen wurde ein besonderer Analysengang ausgearbeitet [118].

3. Polarographie

Die ersten polarographischen Reduktionen des TcO_4^- wurden an relativ niedrig konzentrierten Lösungen ausgeführt [119, 59], so daß sie durch neuere Untersuchungen [120] nur teilweise bestätigt werden konnten. In neutraler Grundlösung treten nach unseren Befunden vier Stufen auf (siehe Abb. 4). Die beiden ersten Stufen

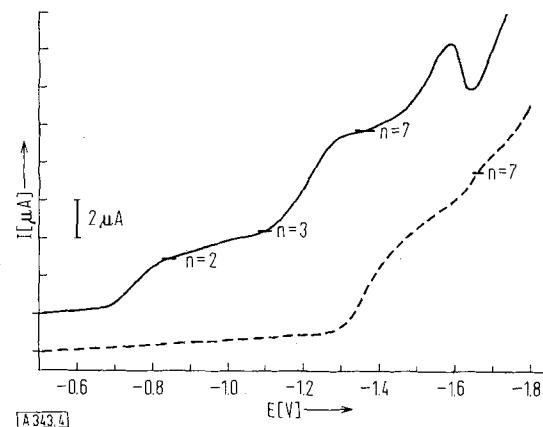


Abb. 4. Polarogramme von $4,32 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{KTcO}_4$ (—) und $3,85 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{KReO}_4$ (----) in neutraler 2 M LiCl-Lösung. (Eine Ordinaten-Einheit entspricht $2 \mu\text{A}$).

mit den Halbwellenpotentialen $E_{1/2} = -0,8$ bzw. $-0,9 \text{ V}$ und den Elektronenübergängen $n \approx 2$ bzw. $n \approx 3$ sind konzentrationsproportional, jedoch irreversibel. Die dritte Stufe, deren Überhöhung besonders in 2 M KCl-Lösung zum Ausdruck kommt, und die vierte sind katalytischer Art und erlauben keine verbindlichen Aus-

[111] R. J. Magee u. M. Al-Kayssi, Analytica chim. Acta 27, 469 (1962).

[112] O. H. Howard u. C. W. Weber, Analytic. Chem. 34, 530 (1962).

[113] F. J. Miller u. P. F. Thomason, Analytic. Chem. 32, 1429 (1960).

[114] F. J. Miller u. P. F. Thomason, Analytic. Chem. 33, 404 (1961).

[115] R. Colton et al., U.K.A.E.A.-Report, AERE R 3746 (1961).

[116] M. Al-Kayssi, R. J. Magee u. C. L. Wilson, Talanta 9, 125 (1962).

[117] F. Jasim, R. J. Magee u. C. L. Wilson, Talanta 2, 93 (1959).

[118] F. Jasim, R. J. Magee u. C. L. Wilson, Talanta 4, 17 (1960).

[119] R. J. Magee, I. A. P. Scott u. C. L. Wilson, Talanta 2, 376 (1959).

[120] L. Astheimer u. K. Schwochau, unveröffentlicht.

sagen über die erreichten Wertigkeiten. Besonders bemerkenswert ist, daß Perrhenat in neutraler Lösung für die Elektronenübergänge $n = 2$ und $n = 3$ keine Stufen zeigt. Hierauf läßt sich eine polarographische Bestimmung von Technetium neben Rhenium gründen, die der steileren Stufen wegen vorteilhaft in alkalischer Lösung durchgeführt wird [120].

In Gegenwart von KCN soll Pertechnetat polarographisch zu Tc^{4+} reduziert werden [59], was mit der Isolierung eines Cyano-Komplexes des vierwertigen Technetiums übereinstimmt (vgl. S. 16). Auch die polarographische Reduktion des TcO_4^- in Perchlorat-Lösungen wurde untersucht [121]. ^{99m}Tc konnte in den Lösungen der Spaltprodukte nach selektiver Reduktion an der Hg-Tropfelektrode im Amalgam auf Grund seiner γ -Strahlung bestimmt werden [122].

4. Fällungsreaktionen

Tc_2S_7 fällt aus 2 bis 4 N salz- oder schwefelsauren Pertechnetat-Lösungen mit Schwefelwasserstoff [37]; es ist etwas leichter löslich als Re_2S_7 . In 4 M Schwefelsäure werden noch 3 mg Tc pro Liter gefällt [83, 123]; bei niedrigeren Konzentrationen eignen sich die Sulfide des Re, Pt und besonders des Cu als Träger. Statt H_2S lassen sich auch Thioacetamid oder Natriumthiosulfat als Fällungsreagenzien verwenden [124]. Die Sulfid-Fällung dient zur Anreicherung des Technetiums; jedoch kommt Tc_2S_7 unter standardisierten Bedingungen auch zur gravimetrischen Bestimmung in Betracht.

TcO_4^- bildet mit großen Kationen wie Tl^+ , Ag^+ , Cs^+ , Nitron $^+$ und $(C_6H_5)_4As^+$ schwerlösliche Pertechnetate, von denen besonders $(C_6H_5)_4As^+$ zur Fällung und gravimetrischen Bestimmung geeignet ist. Noch 5 mg Tc pro Liter können bei 0 °C als Tetraphenylarsonium-pertechnetat gefällt werden [125]. Zur Fällung geringerer Mengen können ReO_4^- , ClO_4^- , JO_4^- u. ä. als Träger zugegeben werden. Die Abtrennung des Tc vom Tetraphenylarsonium-Rest gelingt durch Elektrolyse in Schwefelsäure oder mit Anionenaustauschern, wobei TcO_4^- adsorbiert wird und sich mit $HClO_4$ eluieren läßt [35, 26].

5. Extraktionen

Nach ausführlichen Untersuchungen von *Boyd* und *Larson* [126] an zahlreichen organischen Flüssigkeiten ist zur Extraktion von Pertechnetat ein basisches Sauerstoff- oder Stickstoffatom im Lösungsmittel-Molekül Voraussetzung. Mit tertiären Aminen und quartären Ammoniumsalzen fanden sie die höchsten Verteilungskoeffizienten. Für basische Lösungen sind vorwiegend Ketone und cyclische Amine geeignete Extraktions-

[121] A. F. Kuzina u. S. I. Zhdanov et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 144, 836 (1962).

[122] D. L. Love u. A. E. Greendale, Analytic. Chem. 32, 780 (1960).

[123] G. E. Boyd, Q. V. Larson u. E. E. Motta, J. Amer. chem. Soc. 82, 809 (1960).

[124] E. Anders, National Academy of Science, National Research Council. Nuclear Science Series, NAS-NS 3021 (1960).

[125] G. W. Parker u. W. J. Martin, U.S.Atomic Energy Commission Document ORNL-1116 (1952).

[126] G. E. Boyd u. Q. V. Larson, J. physic. Chem. 64, 988 (1960).

mittel, für saure Lösungen Alkohole, Ketone und Triethylphosphat [127, 128].

TcO_4^- läßt sich aus alkalischen wässrigen Lösungen mit Aceton [129], Pyridin [127, 130], Äthylmethylketon [131] und – in Gegenwart von Tetraphenylarsonium-Ionen – auch mit Chloroform [132] extrahieren. Bei Pyridin wächst der Verteilungskoeffizient mit zunehmender NaOH-Konzentration [131]; in 4 N NaOH soll er 778 betragen [130]. Zur Extraktion von $HTcO_4$ aus schwefelsaurer Lösung eignen sich Isoamylalkohol und Methylisobutylketon [133]. Mit Diäthyläther wird Pertechnetat aus wässriger Phase nur geringfügig extrahiert, doch steigt der Verteilungskoeffizient mit wachsender HNO_3 -Konzentration; in 8 N Salpetersäure erreicht er ein Maximum und beträgt 1,267 [134]. Von Verbindungen niedrigerer Oxydationsstufen des Technetiums kann der Thiocyanatotechnet(V)-Komplex mit Alkoholen, Äthern, Ketonen [97] und einer Lösung von Trioctylphosphinoxyd oder Trioctylaminhydrochlorid in Cyclohexan oder 1,2-Dichloräthan [26] extrahiert werden; auch $[TcCl_6]^{2-}$ ist mit Trioctylaminhydrochlorid in Cyclohexan extrahierbar [26].

6. Trennverfahren

Erwartungsgemäß bereitet besonders die Trennung des Technetiums vom Rhenium Schwierigkeiten, da sich die beiden Elemente chemisch nur graduell unterscheiden. Der Flüchtigkeitsunterschied (vgl. S. 13) gestattet eine Trennung von Tc_2O_7 und Re_2O_7 nach verschiedenen Destillationsverfahren. Die Destillation mit Perchlorsäure führt zu guten Ausbeuten an Technetium, doch läßt sich Rhenium nur unvollständig abtrennen [135, 136]. Da sich die Dampfdrucke der Heptoxyde besonders bei niedrigen Temperaturen erheblich unterscheiden, gelingt es, Technetium durch wiederholte abwechselnde Destillation mit Salpetersäure und Salzsäure zu verflüchtigen, während Rhenium zurückbleibt [137]. Aus einem Gemisch von 6 N Salzsäure und 80-proz. Schwefelsäure destilliert bei 180 bis 200 °C nur Rhenium, da Tc^{7+} zu nicht flüchtigem Tc^{4+} reduziert wird [4].

Auch die Flüchtigkeit des Rheniumchlorids kann zur Trennung dienen. Dazu werden metallisches Re und Tc oder ihre Heptasulfide im Chlorstrom auf 300 °C erhitzt, wobei nur Rheniumchlorid verdampft; eventuell

[127] J. B. Gerlit, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy (Genf 1955), United Nations 1956, Bd. 7, Sect. 9 B.2, S. 145.

[128] V. I. Spicyn, A. F. Kusina, N. N. Zamšnikova u. T. S. Tagil, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 144, Nr. 5 (1962).

[129] A. F. Kusina, T. S. Tagil, N. N. Zamšnikova u. V. I. Spicyn, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 145, Nr. 1 (1962).

[130] W. Goishi u. W. F. Libby, J. Amer. chem. Soc. 74, 6109 (1952).

[131] S. J. Rimshaw u. G. F. Malling, Analytic. Chem. 33, 751 (1961).

[132] S. Tribalat u. J. Beydon, Analytica chim. Acta 8, 22 (1953).

[133] S. Tribalat, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 251, 2687 (1960).

[134] M. Attrep, Analytic. Chem. 34, 1349 (1962).

[135] L. E. Glendenin, National Nuclear Energy Series, Div. XV-9, Paper 259 (1951), S. 1545.

[136] G. W. Parker, J. Reed u. J. W. Ruch, U.S.Atomic Energy Commission Document AECD-2043 (1948).

[137] N. Sugarman u. H. Richter, Physic. Rev. 73, 1411 (1948).

gebildetes Technetiumchlorid soll sich unter diesen Bedingungen zersetzen [3, 4].

Auf Grund der Löslichkeitsunterschiede der Sulfide lassen sich die beiden Elemente ebenfalls trennen [3, 4]. In 9 bis 10 N Salzsäure fällt Tc mit H_2S nicht mehr aus [3, 123, 127]. Allerdings ist die Trennung nicht scharf, da Re_2S_7 unvollständig gefällt und Technetium mitgerissen wird [124].

Die kathodische Reduktion von Pertechnetat in 2 N Natronlauge führt bei einem Potential von $-1,1$ V gegen die gesättigte Kalomelelektrode zur Abscheidung von TcO_2 -Hydrat, wobei Perrhenat und Molybdat in Lösung bleiben [138].

Größere analytische Bedeutung haben verschiedene chromatographische Verfahren zur Abtrennung des Technetiums gefunden. TcO_4^- wird von basischen Anionenaustauschern stark adsorbiert [139], ReO_4^- verhält sich ähnlich, so daß ihre Trennung viel Sorgfalt und Zeit erfordert. Dowex- oder Amberlit-Austauscherharze wurden mit Sulfat-Thiocyanat-[140], Perchlorsäure-[141], Salzsäure-[142] oder Salpetersäure-Lösungen [139] eluiert. Pirs und Magee [143] trennten Mangan, Technetium und Rhenium durch Anionenaustausch. Hierbei ließ sich Mn mit Salzsäure, Re mit NH_4SCN in Salzsäure und Tc mit Salpetersäure eluieren. Es konnten so $10\ \mu g$ Tc von 15 mg Mn und 0,8 mg Re getrennt werden. Für TcO_4^- und MoO_4^{2-} sollten mit Natronlauge [19, 144], Oxalat [145] oder Salzsäure [146] als Eluierungsmittel Trennfaktoren über 10^3 erreichbar sein [124]. Tc und Mo lassen sich auch papierchromatographisch [147] oder elektrophoretisch [148] trennen; die elektrophoretische Trennung vom Re gelingt jedoch nur nach selektiver Reduktion des TcO_4^- mit Cl^- [149] oder Hydrazin [148]. Technetium(IV)- und Rhenium(IV)-Thioharnstoff-Komplexe wurden zur adsorptionschromatographischen Trennung der Elemente benutzt. Der Re-Komplex bildet sich, im Unterschied zum Tc-Komplex, nur bei Einwirkung von Reduktionsmitteln [150].

- [138] L. B. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 71, 1507 (1949).
[139] E. H. Huffman, R. L. Oswalt u. L. A. Williams, J. inorg. nuclear Chem. 3, 49 (1956).
[140] R. W. Atteberry u. G. E. Boyd, J. Amer. chem. Soc. 72, 4805 (1950).
[141] R. N. Sen Sarma, E. Anders u. J. M. Miller, J. physic. Chem. 63, 559 (1959).
[142] K. A. Kraus u. F. Nelson, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy (Genf 1955), United Nations 1956, Bd. 7, S. 113.
[143] M. Pirs u. R. J. Magee, Talanta 8, 395 (1961).
[144] S. A. Fisher u. V. W. Meloche, Analytic. Chem. 24, 1100 (1952).
[145] N. F. Hall u. D. H. Johns, J. Amer. chem. Soc. 75, 5787 (1953).
[146] K. A. Kraus, G. F. Nelson u. G. E. Moore, J. Amer. chem. Soc. 77, 3972 (1955).
[147] M. Lederer, Analytica chim. Acta 12, 146 (1955).
[148] R. A. G. de Carvalho, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, United Nations 1956, Bd. 28, S. 97.
[149] M. Levi u. M. Lederer, J. inorg. nuclear Chem. 4, 381 (1957).
[150] T. J. Beckmann u. M. Lederer, J. Chromatogr. 5, 341 (1961).

V. Verwendung

Technetium-99 wird heute bereits in Kilogramm-Mengen aus Abfall-Lösungen der Spaltprodukte isoliert, und der Preis von 100 \$ pro Gramm wird vermutlich weiter sinken, so daß das Element trotz seiner Radioaktivität technische Anwendung finden könnte. In diesem Zusammenhang ist die Entdeckung von Cartledge von Bedeutung, daß Pertechnetat ein außerordentlich wirksamer Korrosionsinhibitor für Eisen und Stahl ist [151–155]. Nur 5 ppm Technetium ($5 \cdot 10^{-5}$ M $KTcO_4$) verhinderten in destilliertem, lufthaltigem Wasser über lange Zeit bis zu Versuchstemperaturen von $250\ ^\circ C$ jegliche Korrosion. Eigentümlicherweise zeigt das Perrhenat keine korrosionsinhibierende Wirkung.

Die hohe Sprungtemperatur der Supraleitfähigkeit des Technetiums [51], seiner Legierungen und intermetallischen Verbindungen [52] lassen es auch als Material in der Supraleitfähigkeits-Technik [52, 156] in Betracht kommen.

Im Hinblick auf die vorzüglichen katalytischen Eigenschaften des Rheniums ist anzunehmen, daß auch Technetium und seine Verbindungen als spezifische Katalysatoren geeignet sind. Das thermoelektrische Verhalten des Technetiums interessiert ebenfalls; beispielsweise wäre Technetium wegen seines hohen Schmelzpunkts ($F_p = 2140\ ^\circ C$) für Hochtemperatur-Thermoelemente verwendbar.

Schließlich kann Technetium-99 in der Radiometrie und Dosimetrie vorteilhaft als β -Standard benutzt werden [157], da es reine β^- -Strahlung aussendet und die spezifische Aktivität trotz der langen Halbwertszeit hoch genug ist.

Herrn Prof. W. Herr möchte ich für zahlreiche wertvolle Hinweise und sein förderndes Interesse meinen verbindlichsten Dank sagen.

Eingegangen am 5. Juli 1963 [A 343]

- [151] G. H. Cartledge, J. Amer. chem. Soc. 77, 2658 (1955).
[152] G. H. Cartledge, Corrosion 11, 335t (1955).
[153] G. H. Cartledge, J. physic. Chem. 59, 979 (1955).
[154] G. H. Cartledge, J. physic. Chem. 60, 28 (1956).
[155] R. F. Sympson u. G. H. Cartledge, J. physic. Chem. 60, 1037 (1956).
[156] W. Buckel, Metall 13, 814 (1959).
[157] N. Matsuura u. H. Yumoto, Radioisotopes 8, 32 (1959).