



Bachelorarbeit

Die Perrhenate und Pertechnetate der Übergangsmetalle

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
der Universität zu Köln

Studiengang B. Sc. Chemie

vorgelegt von

Lisa Dünnebier

Köln, Januar 2023

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Lisa Dünnebier, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema

"Die Perrhenate und Pertechnetate der Übergangsmetalle"

selbstständig und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.

Ich versichere, dass die eingereichte elektronische Fassung der eingereichten Druckfassung vollständig entspricht.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

INHALT

1. Danksagung	4
2. Abstract	5
3. Stand des Wissens	6
3.1 Technetium	6
3.2 Eigenschaften des Technetiums	6
3.3 Pertechnetate	8
3.4 Ziel dieser Arbeit	9
4. Ergebnisse	10
4.1 Die Perrhenate	10
4.1.1 Scandium(III)perrhenat (1).....	10
4.1.2 Mangan(II)perrhenat-Dihydrat (2)	12
4.1.3 Eisen(II)perrhenat-Tetrahydrat (3).....	15
4.1.4 Kobalt(II)perrhenat-Tetrahydrat (4).....	16
4.1.5 Nickel(II)perrhenat-Tetrahydrat (5)	18
4.1.6 Kupfer(II)perrhenat-Tetrahydrat (6)	20
4.1.7 Zink(II)perrhenat-Tetrahydrat (7).....	21
4.2 Pertechnetate	23
4.2.1 Scandium(III)pertechneat (8).....	23
4.2.2 Mangan(II)pertechneat - Dihydrat (9)	24
4.2.3 Eisen(III)pertechneat - Dihydrat (10)	26
4.2.4 Kobalt(II)pertechneat-Tetrahydrat (11).....	29
4.2.5 Nickel(II)pertechneat-Tetrahydrat (12)	30
4.2.6 Kupfer(II)pertechneat-Tetrahydrat (13).....	31
4.2.7 Zink(II)pertechneat-Tetrahydrat (14).....	32
5. Diskussion	33
5.1. Allgemeine Trends der Perrhenate und Pertechnetate der 3d-Elemente	33
5.2. Die besondere Situation bei Eisen	34
5.3. Kinetische Betrachtungen	36
5.3. Farben der hergestellten Perrhenate und Pertechnetate.....	37
5.4 Trends bei den Bindungslängen	38
6. Experimentell	39
6.2 Synthese der Perrheniumsäure.....	40

6.3 Synthese der Perrhenate.....	40
6.3.1 Scandumperrhenat.....	40
6.3.2 Manganperrhenat	40
6.3.3 Eisenperrhenat.....	40
6.3.4 Nickelperrhenat	41
6.3.5 Kupferperrhenat	41
6.3.6 Zinkperrhenat.....	41
6.4 Synthese der Pertechnetiumsäure.....	41
6.5 Synthese der Pertechnetate.....	42
6.5.1 Scandumpertechnetat.....	42
6.5.2 Manganpertechnetat	42
6.5.3 Eisenpertechnetat	42
6.5.4 Kobaltpertechnetat	43
6.5.5 Nickelpertechnetat.....	43
6.5.6 Kupferpertechnetat.....	43
6.5.7 Zinkpertechnetat.....	43
7. Analytische Methoden.....	43
7.1 Einkristallstrukturanalyse.....	43
7.2 UV-Vis.....	44
8. Weitere Reaktionen:.....	44
8.1 Titanperrhenat	44
8.2 Vanadumperrhenat.....	44
8.3 Chromperrhenat	44
8.4 Chrompertechnetat.....	44
9. Ausblick.....	45
10. Quellen	46
11. Anhang.....	48

1. DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei dem Arbeitskreis der Nuklearchemie bedanken, dabei im Speziellen bei Herrn PD Dr. Erik Strub für die Möglichkeit an diesem Thema zu forschen. Er stand mir mit Hilfsbereitschaft und Antworten auf meine Fragen jederzeit zu Verfügung, was mir eine große Freude war. Außerdem Dennis Grödler, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand, meine noch so kleinen Fragen geduldig beantwortete und meine Schritte während der Arbeit begleitete. Daniele Zaratti, der mir seine Arbeit zur Verfügung stellte und den anderen die mich motivierten und mich herzlich in der Gruppe aufnahmen. Zudem Dr. Markus Zegke, der mir mit Ideen zur Seite stand und seine Wochenenden und Nächte geopfert hatte, um meine Kristalle zu messen.

Meiner Familie und Freunden die mir abends geduldig zuhörten obwohl sie von dem Thema oder der Chemie im Ganzen nicht viel verstehen. Meinen Eltern, die mich aufbauten und halfen, wo sie konnten. All diesen danke ich, denn ohne sie wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

2. ABSTRACT

In dieser Arbeit wird das Wissen über Technetium und Pertechnetate erweitert. Dabei lag der Fokus besonders auf der 1. Periode der Übergangsmetalle, der Darstellung ihrer Pertechnetate, der Bestimmung ihrer Kristallstrukturen und ihrem systematischen Vergleich untereinander. Es wurde eine Bandbreite an Metallen abgedeckt, die sich vor allem durch ihre Ionenradien und Potentiale unterscheiden. Dabei konnten Daten aus der Literatur vervollständigt und neue Kristalle charakterisiert werden. Zudem konnten weitere Ähnlichkeiten aber auch Unterschiede zwischen Technetium und seinem stabilen Homolog Rhenium beobachtet werden.

3. STAND DES WISSENS

3.1 Technetium

Technetium (Tc) wurde bereits in den 1937er Jahren von Emilio Segrè und Carlo Perrier, durch den Beschuss einer Molybdänplatte mit Deuteronen entdeckt^[1]. Die in Palermo forschenden Wissenschaftler benannten das Element 1947 nach dem griechischen Wort *τεχνητός* für künstlich, da es das erste künstlich hergestellte Element ist^[2].

1940 veröffentlichten E. Segrè und C. S. Wu, dass Technetium auch ein Spaltprodukt des ²³⁵Urans ist, indem sie Uran mit Neutronen in einem Zyklotron bestrahlten und eine neue Zerfallskette entdeckten. Mit diesem Experiment wurde auch bewiesen, dass Tc natürlich auf der Erde zu finden sein kann^[3]. Erst 1961 wiesen B. T. Kenna und P. K. Kuroda tatsächlich Spuren von Technetium in Pechblende (UO₂) nach. Sie isolierten 10⁻³ µg Technetium-99 (oder ⁹⁹Tc) aus 5,3 kg Pechblende. So sind zwar keine primordialen Atome/Isotope des Tc mehr auf der Erde zu finden, doch ist in der Erdkruste vor allem durch den spontanen Zerfall des ²³⁸Urans eine kleine Menge vorhanden^[4]. Die zwei längsten Halbwertszeiten der Technetiumisotope haben die Nuklide ⁹⁷Tc und ⁹⁸Tc mit 2,6 · 10⁶ bzw. 4,2 · 10⁶ Jahren. Somit ist deutlich, dass kein primordiales Technetium mehr existieren kann. So ist jedes Teilchen auf der Erde, das in der Natur zu finden ist, ein Spaltprodukt des Urans. Aus der Kernspaltung entsteht praktisch nur ⁹⁹Tc, das aus abgebranntem Kernbrennstoff isoliert werden kann. Chemisch-präparative Arbeiten in der Festkörperchemie werden praktisch ausschließlich mit diesem Isotop durchgeführt.

3.2 Eigenschaften des Technetiums

Technetium ist das leichteste Radioelement und befindet sich im Periodensystem in der 5. Periode und in der 7. Gruppe (Mangangruppe), zusammen mit Mangan, Rhenium und Bohrium. Chemisch ähnelt es am ehesten Rhenium, das liegt vor allem an der Lanthanoidenkontraktion, die die Ionenradien der beiden Elemente fast gleichgroß werden lässt (Tc^{+VI} = 0,56 Å, Re^{+VI} = 0,53 Å)^[5]. So sind die Elemente der Perioden 5 und 6 sich im allgemeinen ähnlicher als denen der vierten Periode.

Technetium hat die Ordnungszahl 43, alle 38 Nuklide des Technetiums sind radioaktiv^[6]. Die Aussage wird durch die Mattausche Kernstabilitätsregel unterstützt. Sie besagt, dass 1. für ungerade Massenzahlen immer nur ein stabiler Kern möglich ist und 2. es bei einer geraden Massenzahl oft zwei stabile Isotope gibt, die sich jeweils um zwei Einheiten der Ordnungszahl unterscheiden^[4]. Technetium

hat dabei die Ordnungszahl 43 und kann so nur ein stabiles Nuklid bilden. Dies sieht man gut in Abb. 1, in der die Bindungsenergien aller Isobaren der Nuklide ^{98}Tc und ^{99}Tc gezeigt sind. Dabei erreicht keines dieser Nuklide die niedrigste Bindungsenergie auf seiner jeweiligen Isobare und ist so instabil. Bei ^{99}Tc besteht nur ein sehr geringer Unterschied zu ^{99}Ru , was die lange Halbwertszeit des Zerfalls erklärt.

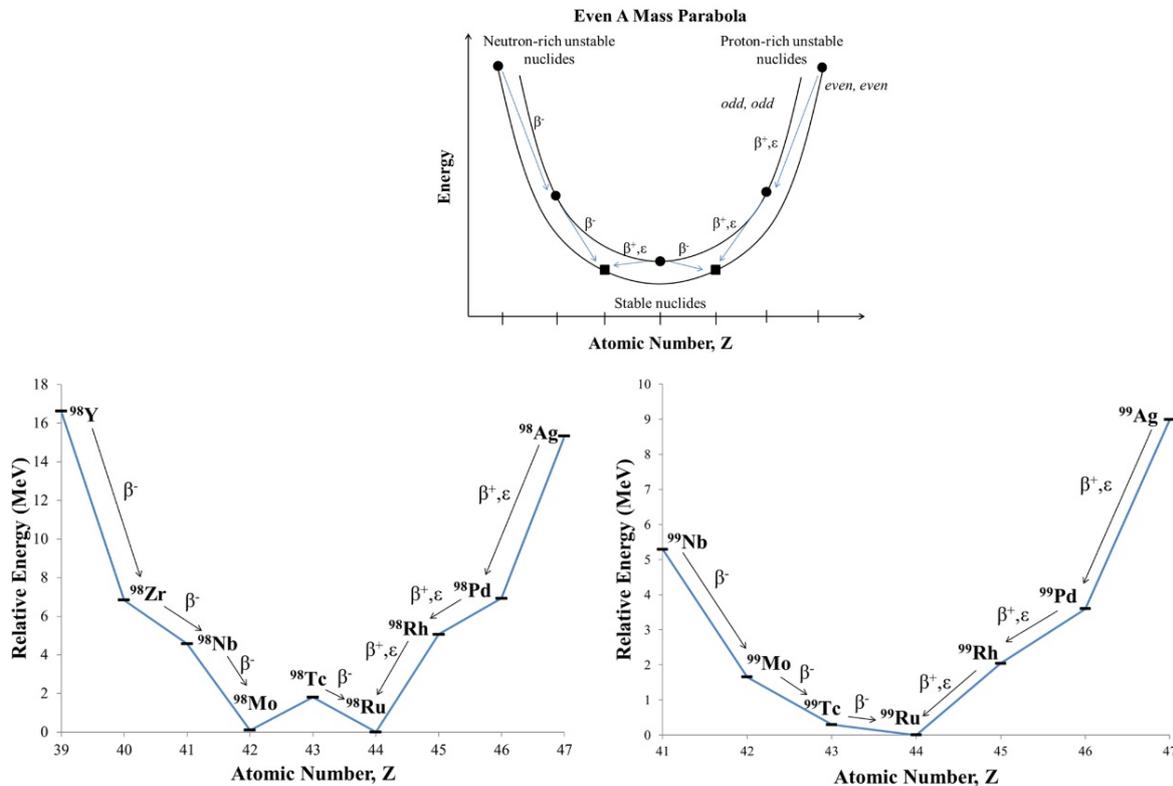


Abbildung 1: (oben) allgemeine Isobarentafel für ungerade und gerade Nuklide, (unten links) Isobarentafel für das Nuklid ^{98}Tc , (unten rechts) Isobarentafel für das Nuklid ^{99}Tc .^[6]

Das Nuklid, das weiterhin die größte Rolle spielt, ist das ^{99}Tc . Dies ist wie schon erwähnt, ein Produkt der Spontanspaltung des ^{238}U rans, kann aber außerdem durch Neutronen induzierte Kernreaktion aus ^{235}U entstehen, dies geschieht mit einer Spaltausbeute von ca. 6,1 %.^[6]

^{99}Tc ist ein Betastrahler mit einer Halbwertszeit (HWZ) von $2,111 \cdot 10^5$ Jahren, es zerfällt in ^{99}Ru thanium, dabei wird eine β^- -Energie von 297,6 keV frei^[6].



Schema 1: Zerfall des ^{99}Tc

Die Oxidationsstufen des ^{99}Tc sind von -1 bis +7 bekannt^[6], wobei in dieser Arbeit mit den Pertechnetaten gearbeitet wird, in denen die Oxidationsstufe +7 beträgt. Die Redoxchemie des Technetiums ist durch die Oxidationsstufen +4 und +7 dominiert, dabei ist das Standardpotential von

$\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2$ mit $0,747 \pm 0,004$ V (Standard Wasserstoffelektrode im Medium Wasser) angegeben, siehe Abb. 28^[7,8].

3.3 Pertechnetate

Pertechnetate sind formal die Salze der Pertechnetiumsäure HTcO_4 . Dabei wird das Pertechnetat-Anion TcO_4^- mit einem beliebigen Gegenkation variiert. Die Struktur der Pertechnetate sind meist isostrukturell zu den jeweiligen Perrhenaten, allerdings sind Pertechnetate kinetisch reaktiver^[9]. Die Pertechnetate lassen sich im Allgemeinen aus der wässrigen Pertechnetiumsäure und Salzen der Kationen herstellen^[9]. Die Pertechnetiumsäure ist eine starke Säure mit einem pK_s -Wert von 0,32 und ein stärkeres Oxidationsmittel, im Vergleich zur Perrheniumsäure^[9]. In konzentrierten wässrigen Lösungen ($\sim 5,7\text{M}$) ist sie leicht gelblich und wird bei höherer Konzentration dunkler ($\sim 7,64\text{M}$) bis orange ($\sim 9,86\text{M}$). Bei vollständiger Verdunstung des Wassers bilden sich rote Kristalle, die vermutlich das Polyoxometallat $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ ^[10,11] sind, das erst kürzlich charakterisiert wurde^[12,13].

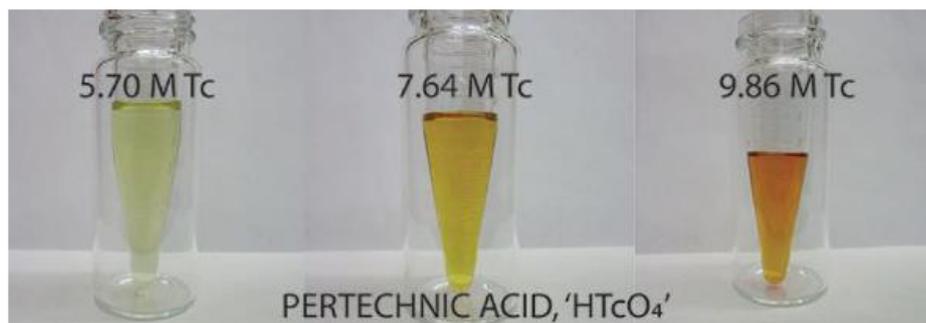


Abbildung 2: Die Farben der verschiedenen Konzentrationen der Pertechnetiumsäure^[9].

Die Pertechnetate wurden aus verschiedenen Salzen und der wässrigen Pertechnetiumsäure hergestellt. Dabei können Carbonate, Hydroxide und amphotere Oxide verwendet werden, aber auch andere Verbindungen, wie Halogenide. Das diese auch nach diesem Schema reagieren, konnte in dieser Arbeit experimentell nachgewiesen werden.



Schema 2: Reaktionsgleichung der Metalle mit der Pertechnetiumsäure mit E= Chalkogenide, OH, Halogenide.

Bereits 1979 veröffentlichte eine Gruppe von russischen Forschern einige Pertechnetate, darunter auch unter anderem Scandium^[14] und Zink^[15] aus der 1. Periode der Nebengruppe. In diesen Arbeiten wird in der Regel die Synthese beschrieben und einige Kristalldaten, die aber auf Grund des damaligen

Entwicklungsstands der Kristallstrukturanalyse beschränkt bleiben. Es wurden aber thermogravimetrische Messungen durchgeführt um den Wassergehalt zu bestimmen. Einkristalle wurden dabei auch durch Infrarot-Spektroskopie analysiert. Die Einkristallstrukturanalyse beschränkte sich ausschließlich auf die Beobachtung der Form und Ermittlung der Netzabstände und der Zellparameter^[14,15]. Bereits September 2022 hat Daniele Zaratti mit Synthese und Charakterisierung der Pertechtetate der 2. und 12. Gruppe begonnen^[16]. Die bekannten Pertechtetate und Perrhenate aus der ersten Reihe der d-Elemente sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: bekannte Verbindungen der ersten Periode der Nebengruppe und ihre Literatur.

Verbindung	Literatur
[Sc(ReO₄)₃(H₂O)₃]	[17]
[Sc(TcO₄)₃(H₂O)₃]	[14]
[Mn(ReO₄)₂(H₂O)₂]	[18]
[Fe(ReO₄)₂(H₂O)₄]	[19]
[Fe(ReO₄)₃(H₂O)₃]	[20]
[Co(ReO₄)₂(H₂O)₄]	[21]
[Ni(ReO₄)₂(H₂O)₄]	[22]
[Cu(ReO₄)₂(H₂O)₄]	[23,24]
[Zn(ReO₄)₂(H₂O)₄]	[21]
[Zn(TcO₄)₂(H₂O)₄]	[15,16]

3.4 Ziel dieser Arbeit

In dieser Arbeit wird die systematische Schließung der Lücken der Tc-Chemie durchgeführt und die Arbeit von Zaratti weitergeführt. Dabei werden Perrhenate analog zur Literatur und auf neuen Synthesewegen hergestellt und diese mit Pertechtetaten verglichen. Diese werden, sofern möglich, ebenfalls analog zur Literatur hergestellt oder durch neue Synthesewege mittels Röntgenbeugung (XRD) charakterisiert.

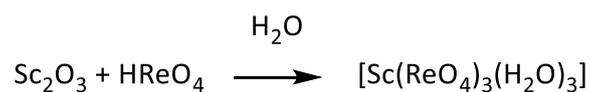
4. ERGEBNISSE

4.1 Die Perrhenate

Die Perrhenate wurden als nicht-radioaktives Homolog des Technetiums gewählt um Ähnlichkeiten und Unterschiede zu finden. Da Rhenium nicht radioaktiv ist, können so Vorversuche und Vergleiche gezogen werden. Die Metalle, die verwendet wurden, sind meist in der Oxidationsstufe +2 zu finden, da so die Arbeit von Zaratti weitergeführt und die Erkenntnisse erweitert werden konnten. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Umsetzung mit Oxiden und Hydroxiden erfolgreich war, zudem wurden noch Halogenide oder Carbonate als Abgangsgruppe genutzt. Die bekannten Perrhenate der 1. Nebengruppe, siehe Tabelle 1, konnten durch teilweise neue Syntheserouten reproduziert werden.

4.1.1 Scandium(III)perrhenat (**1**)

Die Struktur wurde aus der Literatur von Sven Grupe übernommen^[25].



Schema 3: Reaktionsgleichung des Scandiumoxids mit HReO_4 zu $[\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ^[25]

Scandiumoxid wurde zu Perrheniumsäure gegeben und nach Auskristallisation als Scandium(III)perrhenat-Trihydrat (**1**) identifiziert.

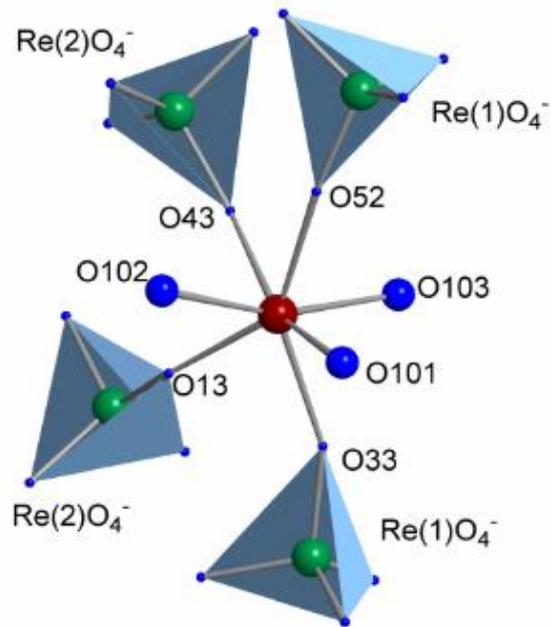


Abbildung 3: Kristallstruktur des $[\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ gemessen bei 293 K. Rot: Scandium, grün: Rhenium, blau: Sauerstoff. Mit ausgewählten Bindungslängen von Sc1–O101 von 2,170(1) Å, Sc1–O102 2,132(1) Å, Sc1–O33 2,145(9) Å.

$[\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, dabei ist Scandium von je vier Perrhenaten und drei Wassermolekülen umgeben, siehe Abb. 3. Die Bindungslängen reichen bei den Wassermolekülen von Sc1–O102 mit 2,132(1) Å bis Sc1–O101 von 2,170(1) Å. Die $[\text{ReO}_4]^-$ -Einheiten sind mit Sc1–O33 mit 2,145(9) Å bis Sc1–O13 2,194(1) Å ebenfalls in dem Bereich. Zwei der Perrhenatanionen sind an ein weiteres Metallzentrum des Scandiums koordiniert, die anderen beiden sind an zwei Scandiumionen koordiniert und bilden so ${}_{\infty}^1[\text{Sc}(\text{ReO}_4)_{2/1}(\text{ReO}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_3]$ Ketten, die untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden, siehe Abb. 4.

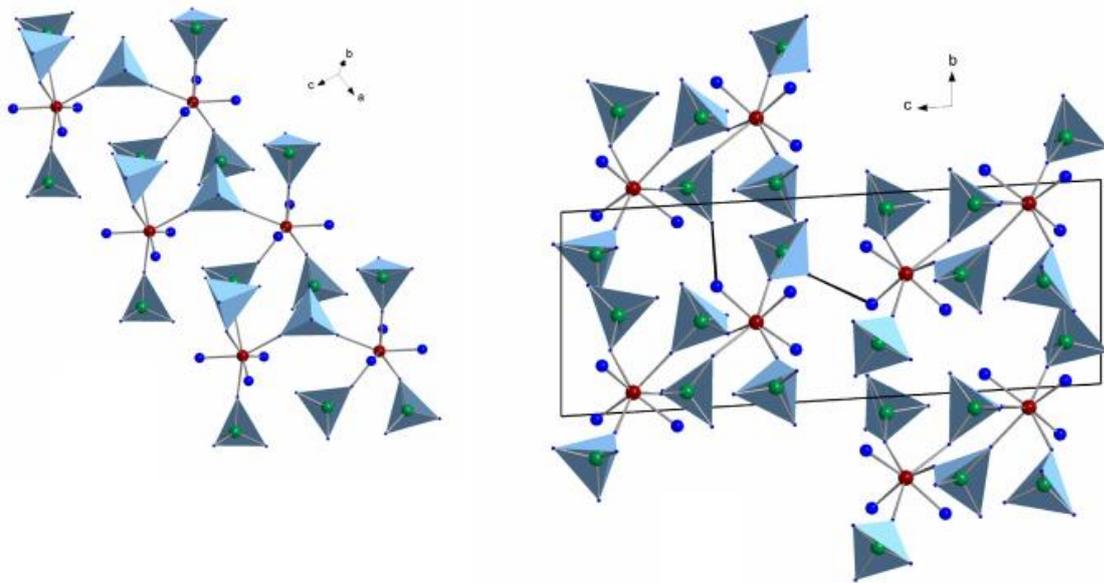
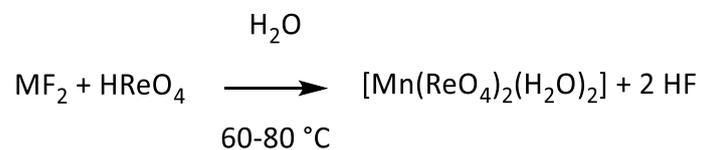


Abbildung 4: (links) Polyederdarstellung der Kristallstruktur $[Sc(ReO_4)_3(H_2O)_3]$ entlang einer Kette, (rechts) Verknüpfung der Ketten über Wasserstoffbrückenbindungen (schwarz hervorgehoben) entlang der b-c Ebene.

4.1.2 Mangan(II)perrhenat-Dihydrat (2)



Schema 4: Reaktionsgleichung zwischen Manganfluorid und $HReO_4$ zu Mangan(II)perrhenat-Dihydrat und HF.

Die wässrige Lösung des Mangan(II)perrhenat-Dihydrat wurde auf einem Objektträger bei Raumtemperatur (RT) zur Kristallisation gebracht. Die rosafarbenen Kristalle wurden in dieser Arbeit durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert und als Manganperrhenat-Dihydrat (2) $\frac{1}{\infty}[Mn(ReO_4)_{4/1}(H_2O)_2]$ identifiziert.

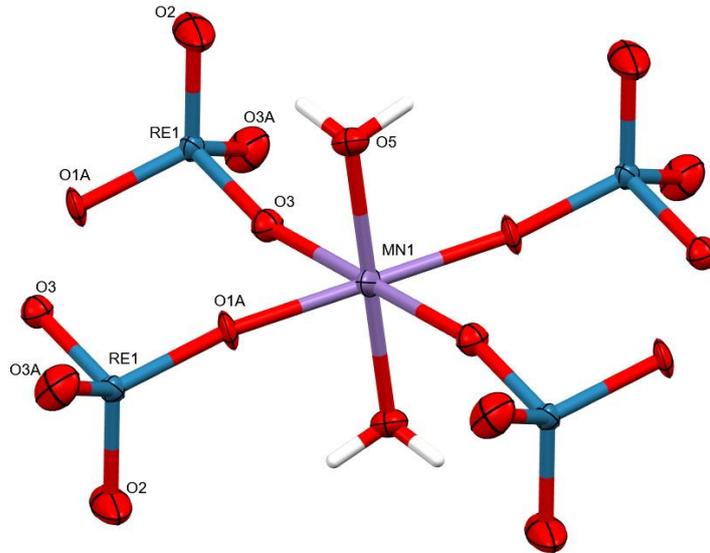


Abbildung 5: Kristallstruktur von $[Mn(ReO_4)_2(H_2O)_2]$. Darstellung aller Ellipsoide bei 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, gemessen bei 100K. violett: Mangan, blau: Rhenium und rot: Sauerstoff. Ausgewählte Bindungslängen [Å]:

$$Mn1-O1A=2,062(18); Mn1-O3 = 2,069(18), Mn1-O5 = 2,135(8).$$

(2) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, dabei ist das Mangan oktaedrisch von vier Perrhenatanionen in einer Ebene und zwei Wassermolekülen rechtwinklig zu dieser Ebene umgeben, siehe Abb. 5. Dabei sind die Mangan Sauerstoff Bindungslängen zu den Perrhenatanionen mit $Mn1-O1A$ mit $2,062(2)$ Å und $Mn1-O3$ mit $2,069(2)$ Å ähnlich zueinander, die Mn-O-Bindung zum Wasser ist mit $Mn1-O5 = 2,135(8)$ Å ist jedoch deutlich länger. Rhenium ist typisch tetraedrisch umgeben, dabei sind die Sauerstoffatome im Mittel $1,744$ Å von Rhenium entfernt. Die Bindungswinkel zwischen den Atomen $Mn1-O1A-Re1$ sind mit $170,6(1)^\circ$ und $Mn1-O3-Re1 = 164,9(1)^\circ$ gegeben, der Bindungswinkel $O3-Mn1-O5$ ist mit $85,4(6)^\circ$ nahezu orthogonal auf den Perrhenatbindungen. Der Kristall ist in der b Richtung gewachsen und bildet somit Ketten. In der a und c Richtung werden Schichten gebildet, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. In Abb. 6 sieht man die Ketten, die durch Eckenverknüpfung an den Tetraeder der Perrhenaten an die Manganzentren gebunden sind.

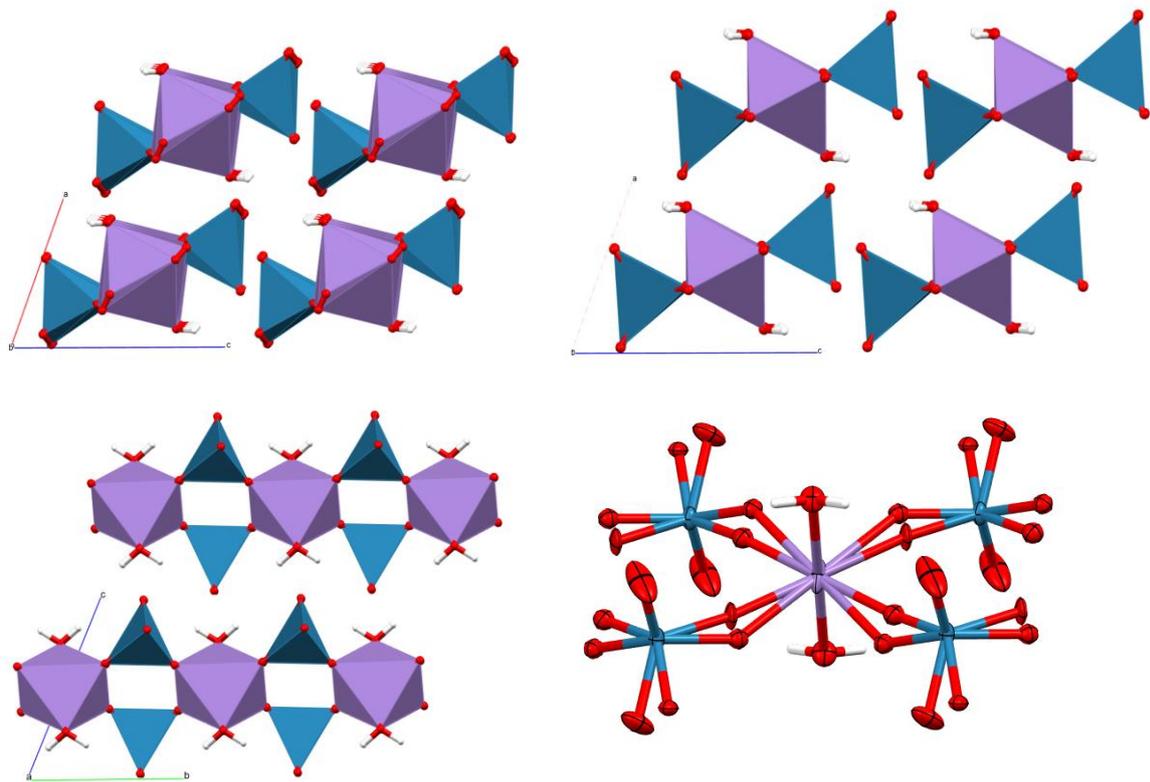


Abbildung 6: Oben links Polyederdarstellung der Kristallstruktur von $[Mn((ReO_4)_2(H_2O)_2)_2]$ in der a - c -Ebene mit Fehlordnung. Oben rechts Projektion in der a - c -Ebene ohne Fehlordnung. Unten links Kristallstruktur entlang der b - c -Ebene ohne Fehlordnung. Unten rechts Auszug der Kristallstruktur von $[Mn((ReO_4)_2(H_2O)_2)_2]$. Darstellung durch Ellipsoide mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K.

Dabei entspricht die Raumgruppe der Literatur von Joanna Hetmańczyk, Łukasz Hetmańczyk, Anna Migdał-Mikuli & Edward Mikuli (2017)^[18]. Diese berichteten bei einer Messtemperatur von 100 K ebenfalls die Raumgruppe $P\bar{1}$, dabei waren ebenfalls die Tetraeder eckenverknüpft und es wurden Ketten gebildet, die über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind.

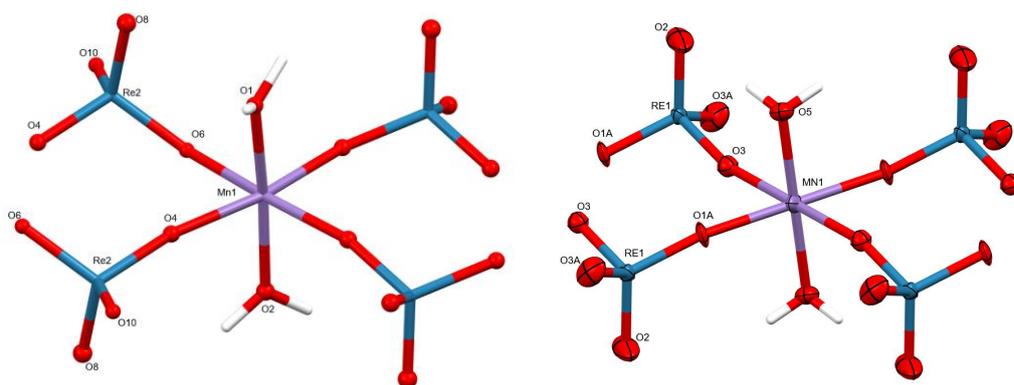


Abbildung 7: Links Kristallstruktur des $[Mn(ReO_4)_4(H_2O)_2]$ von Joanna Hetmańczyk et al.^[18], rechts Kristallstruktur des $[Mn(ReO_4)_4(H_2O)_2]$ aus Abb. 2.

Dabei sind die Bindungen zwischen Mn1–O4 mit 2,164 Å und Mn1–O6 mit 2,193 Å dort deutlich länger beschrieben worden als im Vergleich zur Struktur (2).

4.1.3 Eisen(II)perrhenat-Tetrahydrat (3)



Schema 5: Reaktion zwischen elementarem Eisen und HReO₄ zur Synthese von Eisen(II)-Tetrahydrat.

Die Synthese und Struktur von Fe(ReO₄)₂(H₂O)₄ wurde schon im Jahr 1998 von C. Mujica und K. Peters et al. beschrieben. Dabei wurde FeO mit HReO₄ versetzt^[19]. In dieser Arbeit wurde Eisenpulver gewählt, da die Synthese mit FeO nicht auskristallisierte. Dabei wurde Eisenpulver mit Perrheniumsäure versetzt und nach 12 Tagen durch Zentrifugation von nicht reagiertem Eisenpulver getrennt. Die überstehende Lösung wurde dann bei Raumtemperatur an Luft zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle wurden in dieser Arbeit durch Einkristallstrukturanalyse als Eisenperrhenat-Tetrahydrat (3) [Fe(ReO₄)₂(H₂O)₄] identifiziert.

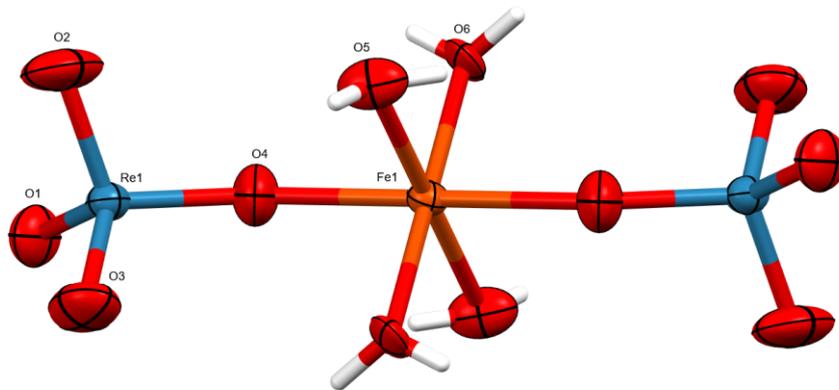


Abbildung 8: Kristallstruktur des [Fe(ReO₄)₂(H₂O)₄]^[19]. Darstellung aller Ellipsoide bei 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, gemessen bei 298K. Orange: Eisen, blau: Rhenium und rot: Sauerstoff. Mit ausgewählten Bindungslängen von Fe1–O4 mit 2,16(1) Å, Fe1–O5 2,08(2) Å und Re1–O 1,69(1) – 1,73(2) Å.

Die Zellbestimmungen bestätigen die Strukturdaten aus der Literatur von C. Mujica und K. Peters et al. und wurden entsprechend übernommen^[19]. (3) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, isostrukturell zu [Cu(ReO₄)₂(H₂O)₄]^[23], [Co(ReO₄)₂(H₂O)₄]^[21], [Zn(ReO₄)₂(H₂O)₄]^[21] und [Ni(ReO₄)₂(H₂O)₄]^[22] und ist oktaedrisch von jeweils zwei eckenverknüpften Perrhenat-Tetraedern und vier Wassermolekülen umgeben, siehe Abb. 8. Dabei sind die Bindungslängen zu den Perrhenaten von Fe1–O4 = 2,16(1) Å im Vergleich zu den Wassermolekülen mit Fe1–O5 = 2,08(2) Å und Fe1–O6 mit 2,07(8) Å deutlich länger. Die Perrhenatanionen zum Sauerstoffatom haben eine mittlere Bindungslänge von 1,69(1) bis 1,73(2) Å. Die O4–Fe1–O4 haben einen Winkel von 180°, darauf steht nahezu orthogonal O4–Fe1–O5 mit 90,1° und O4–Fe1–O6 mit 94,08°. Die Perrhenatate sind zum Eisen Re1–O4–Fe1 mit einem Winkel von 148,89° gebunden. Die [Fe(ReO₄)₂(H₂O)₄] Einheiten werden im

Festkörper nur von Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten, was in Abb. 9 in Polyederdarstellung gezeigt ist.

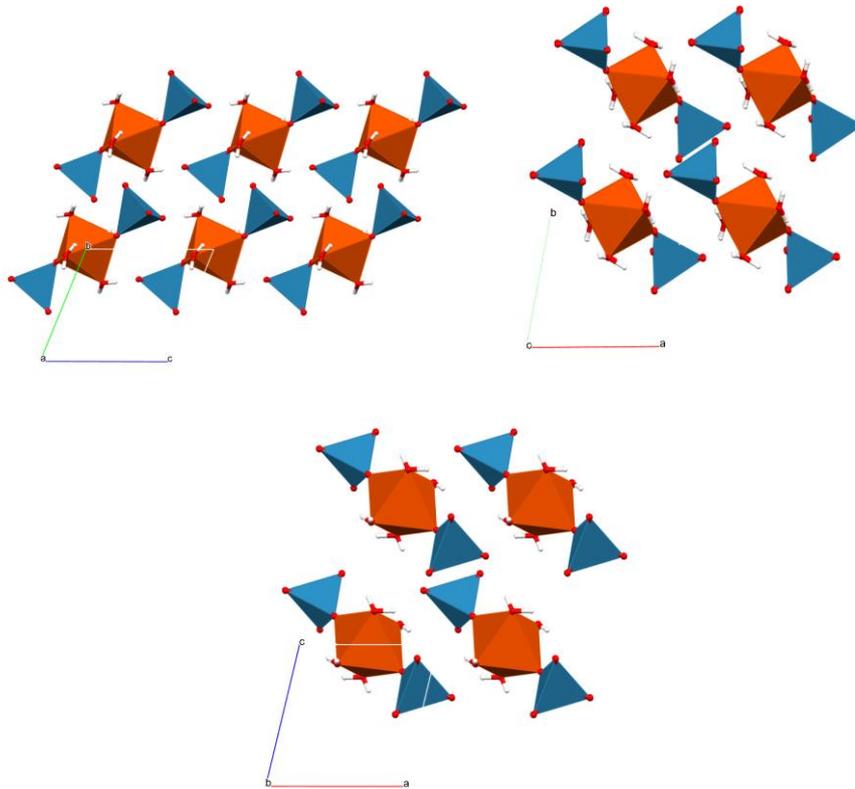
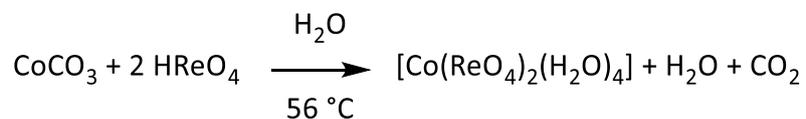


Abbildung 9: Kristallstruktur von $[Fe(ReO_4)_2(H_2O)_4]$ in der Polyederdarstellung (oben links) aus der b-c-Ebene (oben rechts) aus der a-b-Ebene (unten) aus der a-c-Ebene in der Polyederdarstellung.

4.1.4 Kobalt(II)perrhenat-Tetrahydrat (4)



Schema 6: Reaktion zwischen Kobaltcarbonat und HReO_4 zur Synthese zu Kobalt(II)perrhenat, Wasser und Kohlenstoffdioxid.

Die Struktur wurde aus der Literatur von A. Butz et. al. verwendet, dabei wurde Perrheniumsäure mit 20 % Überschuss an Kobaltcarbonat bei einer Temperatur von 50-60 °C versetzt. Das Filtrat wurde in einem Wasserbad bei 56 °C gehalten, bis die Oberfläche kristallisierte, die anschließende

Auskristallisation fand bei Raumtemperatur (RT) statt. Die rosafarbenen Kristalle wurden durch Kristallstrukturanalyse als Kobaltperhenat-Tetrahydrat (**4**) identifiziert.^[21]

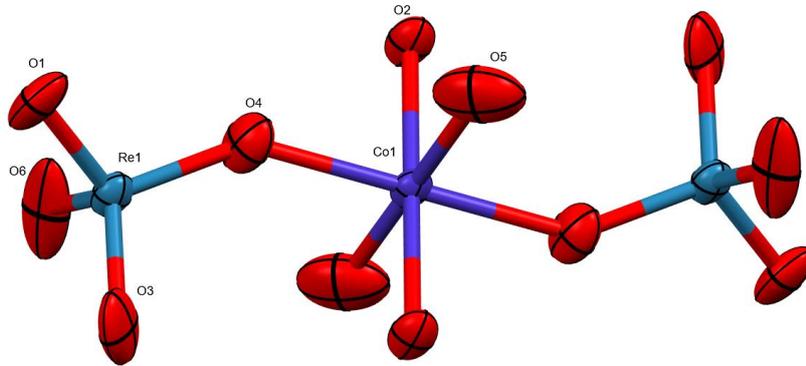


Abbildung 10: Kristallstruktur des $[\text{Co}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.^[21] Darstellung aller Ellipsoide bei 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, gemessen bei 298K. lila: Kobalt; blau: Rhenium; rot: Sauerstoff. Mit den ausgewählten Bindungslängen von Co1–O4 mit 2,10(1) Å, Co1–O5 mit 2,04(2) Å und Re1–O1 mit 1,74(2) Å.

(**4**) kristallisiert hier in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und ist somit isostrukturell zu $[\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[22], $[\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[23], $[\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[21] und $[\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[19]. Das Kobalt ist oktaedrisch von 2 Perrhenaten und 4 Wassermolekülen umgeben. Dabei ist das Rhenium im Mittel vom Sauerstoff 1,734(5) Å entfernt. Das Wassermolekül ist vom Kobalt Co1–O5 mit 2,04(2) Å und Co1–O2 2,05(2) Å, etwas näher am Kobalt, als das Kobalt vom Sauerstoff des Perrhenats Co1–O4 mit 2,10(1) Å. Die Bindungen zwischen Re1–O4–Co1 haben einen Winkel von 141,96° und sind untereinander mit dem Kobalt in einem Winkel von 180° O4–Co1–O4 miteinander verbunden. Die Kobalt Wasserbindungen stehen mit O4–Co1–O5 88,63° und O4–Co1–O6 94,01° nahezu orthogonal auf O4–Co1–O4. Die $[\text{Co}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Einheiten werden im Festkörper nur von Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten, was in Abb. 11 in Polyederdarstellung gezeigt ist.

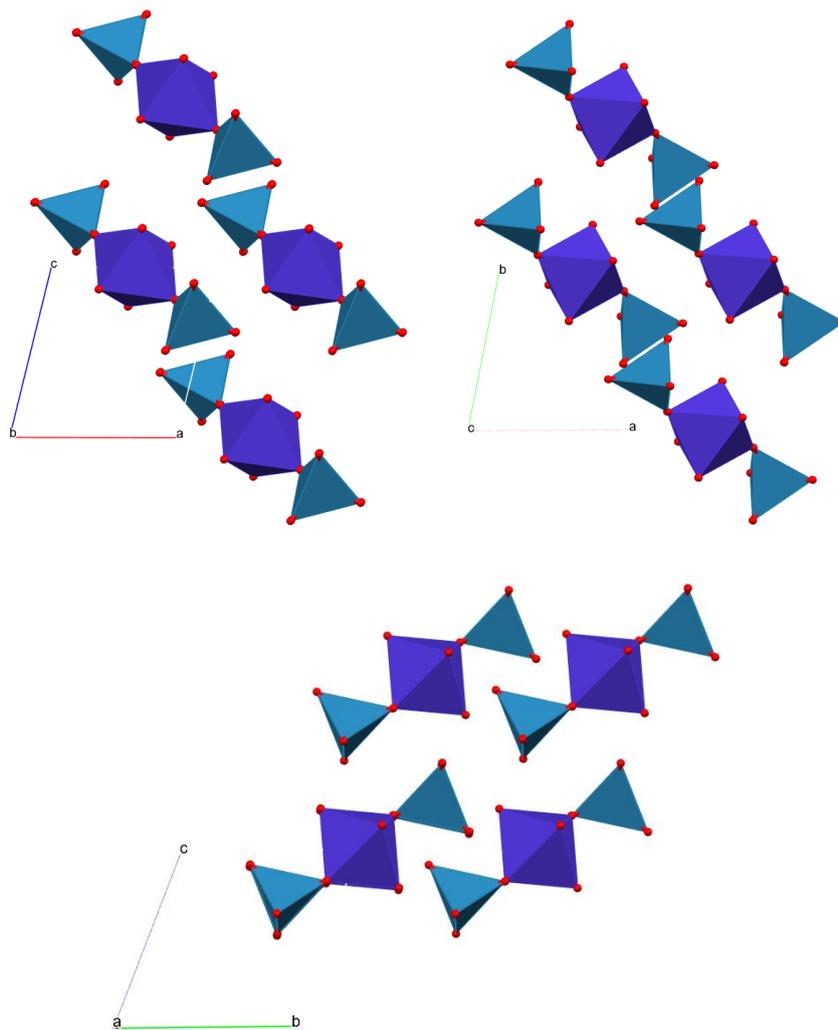
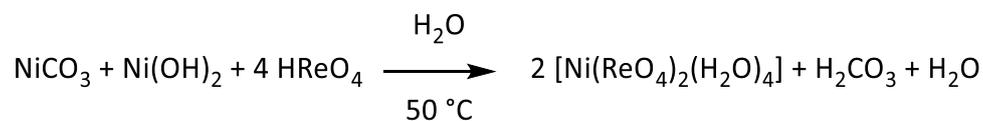


Abbildung 11: Kristallstruktur des $[\text{Co}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ in Polyederdarstellung entlang der a-c Ebene (oben links), a-b Ebene (oben rechts) und der b-c Ebene (unten).

4.1.5 Nickel(II)perrhenat-Tetrahydrat (5)



Schema 7: Reaktionsgleichung zwischen Nickelcarbonat, Nickelhydroxid und HReO_4 zu Nickel(II)perrhenat-Tetrahydrat^[22].

Die Synthese und die Daten wurden aus der Literatur von C. Mujica und K. Peters et al. übernommen, da diese identisch sind^[22]. Dabei wurde die Perrheniumsäure zu einer Suspension von Nickelcarbonat und Nickelhydroxid gegeben, die Lösung wurde auf 50 °C erhitzt, bis sie grün und klar wurde. Die Lösung wurde unter schrittweiser Verdampfung auskristallisiert. In dieser Arbeit wurden die grünen Kristalle durch Einkristallstrukturanalyse als Nickelperrhenat-Tetrahydrat (**5**) identifiziert.^[22]

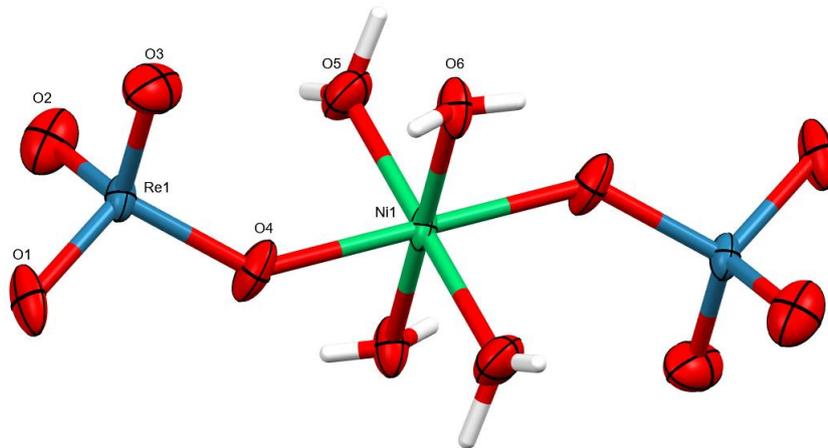


Abbildung 12: Struktur des $[\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{221}$. Darstellung aller Ellipsoide bei 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, gemessen bei 298K. Grün: Nickel; blau: Rhenium; rot: Sauerstoff. Mit aus gewählten Bindungslängen von Ni1–O6 mit 2,038(9) Å, Re1–O4 1,76(1) Å.

Nickel(II)perrhenat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, somit isostrukturell zu $[\text{Co}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{221}$, $[\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{223}$, $[\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{221}$ und $[\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{19}$, dabei ist es oktaedrisch von je zwei Perrhenatanionen und je vier Wassermolekülen umgeben. Nickel hat dabei Bindungslängen zu Wassermolekülen von Ni1–O6 2,038(9) Å, Ni1–O5 2,045 Å und Ni1–O4 2,061(1) Å, die sehr ähnlich zueinander sind. Rhenium ist im Mittel 1,71(2) Å von Sauerstoff entfernt, dabei ist Re1–O4 mit 1,76(1) Å etwas weiter entfernt. Die O4–Ni1–O4 Bindung steht im 180° Winkel zueinander, darauf sind die Winkel mit O4–Ni1–O5 mit 88,84° und O4–Ni1–O6 mit 93,79° nahezu orthogonal zueinander. Der $[\text{ReO}_4]^-$ -Tetraeder bindet leicht gewinkelt mit 138,7° zum Nickelzentrum (Re1–O4–Ni1).

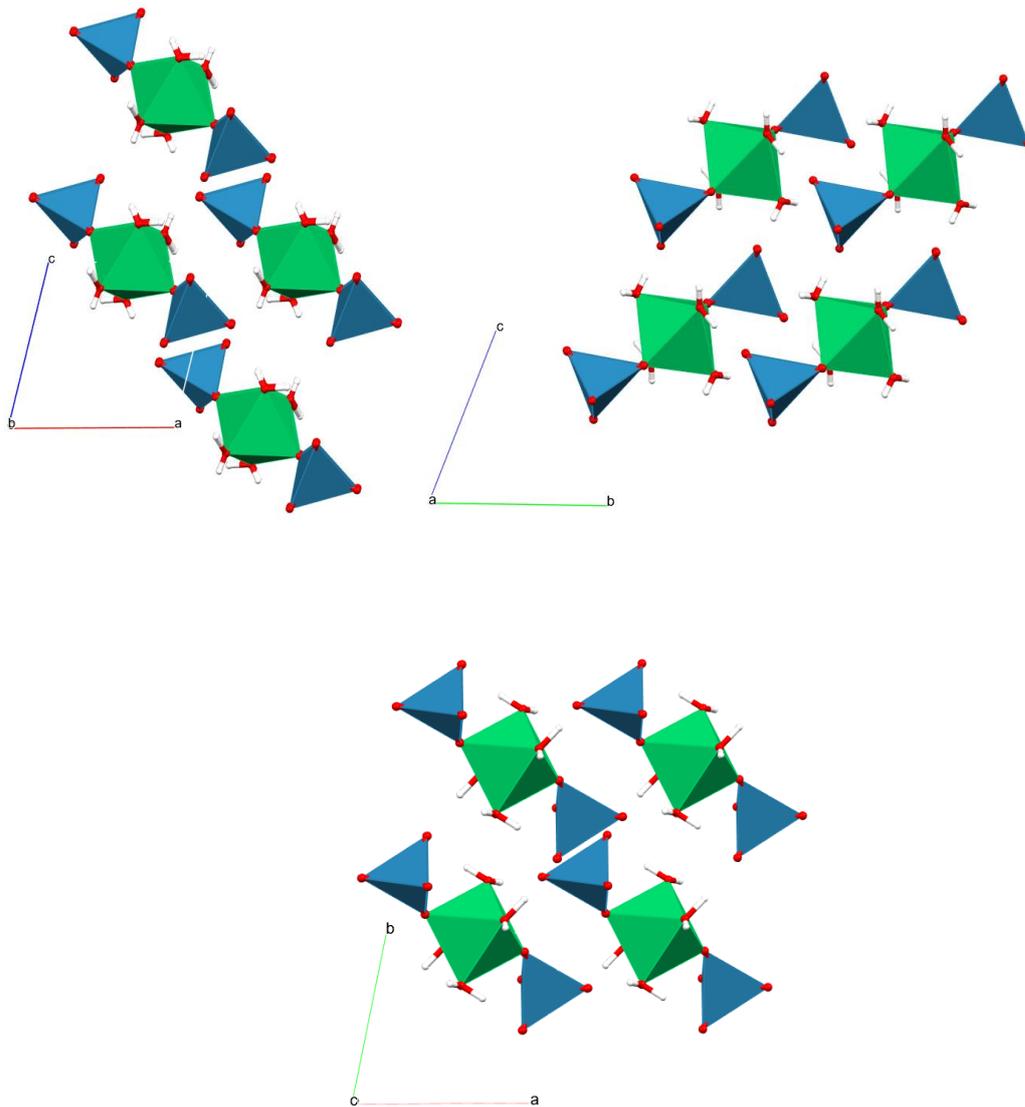
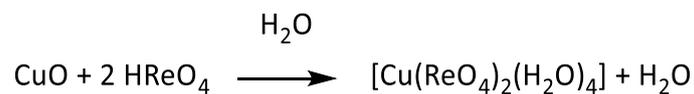


Abbildung 13: Kristallstruktur des $[\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ entlang (oben links) der a - c Ebene, (oben rechts) b - c Ebene und (unten) der a - b Ebene in der Polyeder Darstellung.

Die $[\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Einheiten werden im Festkörper nur von Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten, was in Abb. 13 in Polyederdarstellung gezeigt ist.

4.1.6 Kupfer(II)perrhenat-Tetrahydrat (6)



Schema 8: Reaktionsgleichung zwischen Kupferoxid und HReO_4 zu Kupfer(II)perrhenat-Tetrahydrat^[24].

Die Synthesbedingungen und die Daten wurden aus der Literatur von C. Mujica und K. Peters et al. übernommen. Dabei wurde in einem leichten Überschuss des Kupferoxids mit Perrheniumsäure versetzt. Nach dem Entfernen des nicht abreagierten Kupferoxids wurde das Filtrat bei RT zur

Kristallisation gebracht. Die hellblauen Kristalle wurden in dieser Arbeit durch Einkristallstrukturanalyse als Kupferperrhenat-Tetrahydrat (**6**) identifiziert.^[24]

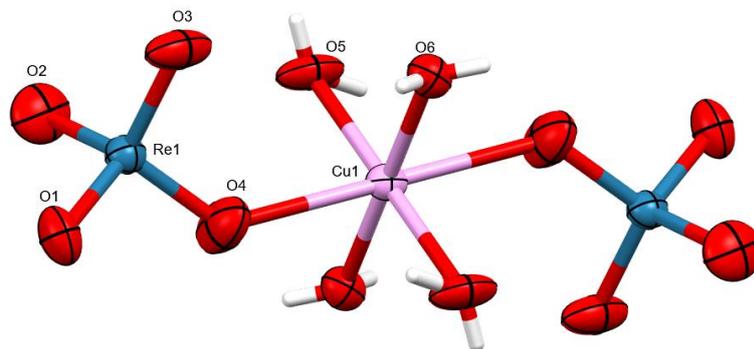
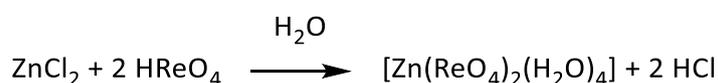


Abbildung 14: Kristallstruktur des $[\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Darstellung aller Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, gemessen bei 298K. Rosa: Kupfer, blau: Rhenium, rot: Sauerstoff. Mit ausgewählten Bindungslängen von Cu1–O4 mit 2,408 Å, Cu1–O6 mit 1,956(11) Å, Re1–O1 und Re1–O3 mit 1,668(9) und 1,740(7) Å.

$[\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und ist somit isostrukturell zu $[\text{Co}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[21], $[\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[22], $[\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[21] und $[\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[19]. Dabei ist das Kupfer oktaedrisch von je zwei Perrhenatanionen und vier Wassermolekülen umgeben. Das Rhenium hat eine mittlere Bindungslänge von Re1–O1 mit 1,668(9) Å bis Re1–O4 mit 1,740(7) Å. Kupfer ist an das Wassermolekül mit einer Bindungslänge von Cu1–O6 1,952 Å und Cu1–O5 1,960 Å deutlich kürzer als Kupfer zu dem Perrhenatanion Cu1–O4 2,408 Å gebunden. Die Perrhenate sind in einem Winkel von O4–Cu1–O4 180° über das Kupfer miteinander verbunden, darauf steht nahezu orthogonal O4–Cu1–O5 mit 92,03° und O4–Cu1–O6 mit 84,62°. Die $[\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Einheiten werden im Festkörper von Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten.

4.1.7 Zink(II)perrhenat-Tetrahydrat (**7**)

Die Synthese wurde von Daniele Zaratti im Rahmen seiner Bachelorarbeit im September 2022 durchgeführt.



Schema 9: Reaktionsgleichung zwischen Zinkchlorid und HReO_4 zu Zink(II)perrhenat-Tetrahydrat^[16].

Dabei wurde Perrheniumsäure zu Zinkchlorid gegeben und die klare Lösung wurde anschließend bei RT zur Kristallisation gebracht. Die farblosen Kristalle wurden in seiner Arbeit durch Einkristallstrukturanalyse als Zinkperrhenat-Tetrahydrat (**7**) identifiziert.

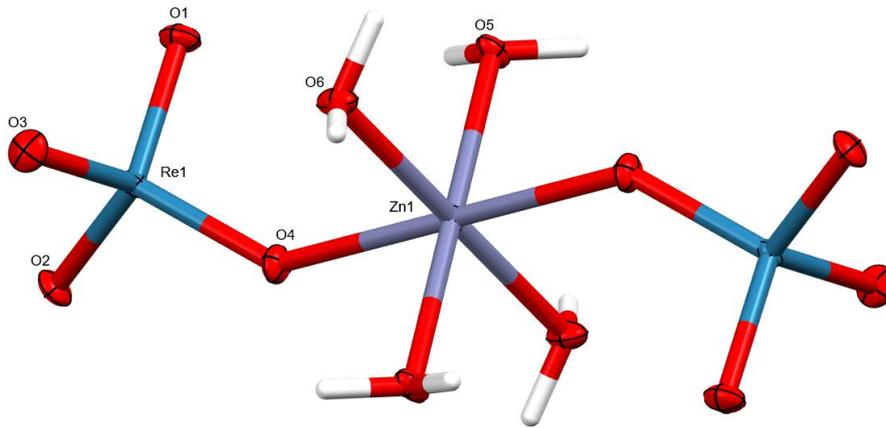


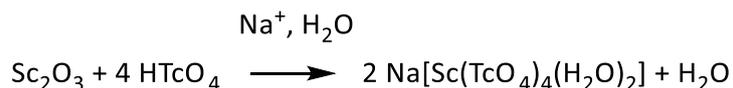
Abbildung 15: Kristallstruktur des $[\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[16]. Darstellung aller Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, gemessen bei 100K grau: Zink; blau: Rhenium; rot: Sauerstoff, mit ausgewählten Bindungslängen von Re1–O4 1,736(4) Å, Zn1–O4 2,125(4) Å, Zn1–O5 2,057(4) Å.

Zink(II)perrhenat-Tetrahydrat kristallisiert hier in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und ist somit isostrukturell zu $[\text{Co}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[21], $[\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[22], $[\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[24] und $[\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[19]. Dabei ist Zink oktaedrisch von je zwei Perrhenatanionen und vier Wassermolekülen umgeben. Rhenium bindet an die Sauerstoffe Re1–O1 bis Re1–O4 mit einer mittleren Bindungslänge von 1,728(4) Å, dabei ist die Bindungslänge zwischen Rhenium an Re1–O1 und Re1–O3 mit 1,718(5) Å und 1,720(4) Å etwas kürzer als Re1–O2 und Re1–O4 mit 1,737(4) Å und 1,736(4) Å. Letzteres ist zudem an das Zinkzentrum mit einer Bindungslänge von Zn1–O4 2,125(4) Å koordiniert. Zink bindet dabei das Wassermolekül mit Zn1–O5 und Zn1–O6 mit 2,047(4) Å und 2,057(4) Å. Die Bindungen zwischen O4–Zn1–O4 sind im Winkel von 180° angeordnet, darauf stehen fast orthogonal O4–Zn1–O5 mit 86,3(2)° und O4–Zn1–O6 mit 88,7(2)°. Die Perrhenate sind zum Zink mit Re1–O4–Zn1 mit einem Winkel von 138,7(3)° miteinander verbunden. Die $[\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Einheiten werden im Festkörper von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen koordiniertem Wasser und Perrhenateinheiten zusammengehalten.

4.2 Pertechnetate

Nach Beschreibung der Synthesen und Charakterisierung der Perrhenate von dieser Arbeit, die im Wesentlichen die vorhandene Literatur bestätigt, werden im Folgenden die Synthesen der entsprechenden Pertechnetate beschrieben. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals mittels XRD vollständig charakterisiert.

4.2.1 Scandium(III)pertechneat (8)



Schema 10: Reaktionsgleichung zwischen Scandiumoxid und HTcO₄ zu Na[Sc(TcO₄)₄(H₂O)₂].

Um möglichst viel Scandiumoxid zu lösen, wurde die wässrige Lösung des Scandium(III)pertechneats bei RT für 24 Stunden zur Reaktion gebracht. Die farblose klare Lösung wurde auf einem Objektträger zur Kristallisation gebracht. Die gebildeten farblosen Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse als Na[Sc(TcO₄)₄(H₂O)₂] (**8**) identifiziert.

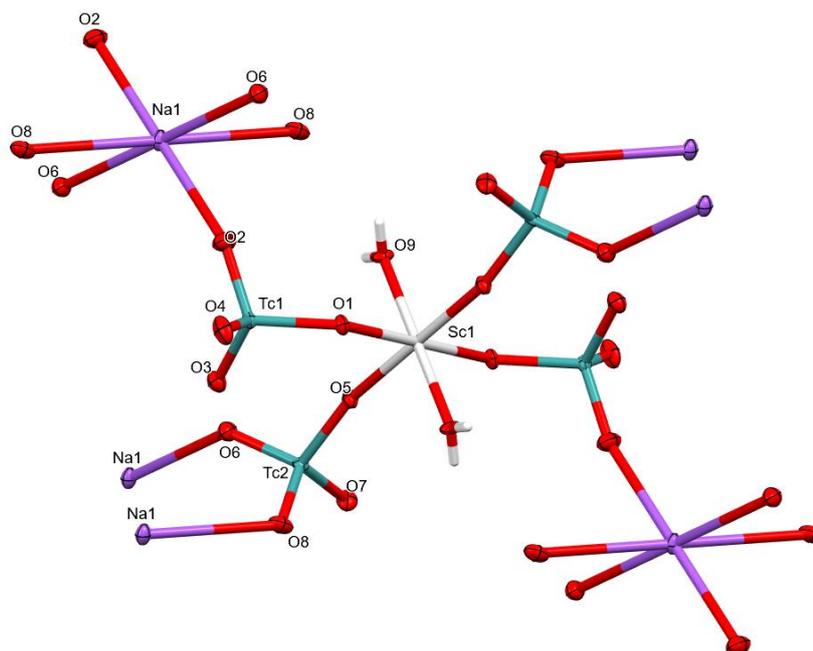


Abbildung 16: Kristallstruktur des Na[Sc(TcO₄)₄(H₂O)₂] Darstellung aller Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, gemessen bei 100K. Weiß: Scandium, türkis: Rhenium, lila: Natrium, rot: Sauerstoff. Mit ausgewählten Bindungslängen von Sc1–O9 2,127(3) Å, Sc1–O1 2,076(3) Å, Tc1–O1 1,800(3) Å, Tc1–O2 1,700(3) Å, Na1–O2 2,752(3) Å.

Na[Sc(TcO₄)₄(H₂O)₂] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei Scandium oktaedrisch von je zwei Wassermolekülen und vier Pertechneatanionen umgeben ist. Der Abstand zwischen Scandium und den Wassermolekülen ist mit Sc1–O9 2,127(3) Å etwas länger als die Bindungslänge Sc1–O1 und

Sc1–O5 mit 2,076(3) Å und 2,047(2) Å. Im Mittel ist Technetium tetraedrisch von Sauerstoff mit einer Bindungslänge von 1,721 Å umgeben. Dabei ist Tc1–O1 mit 1,800(3) Å deutlich länger als Tc1–O4 und Tc1–O5 mit 1,693(3) Å und 1,688(3) Å. Tc1–O2 ist mit 1,700(3) Å an Na1–O2 mit 2,752(3) Å gebunden. Natrium ist trigonal antiprismatisch im Mittel von 2,876 Å von Sauerstoff umgeben. Der Winkel zwischen O1–Sc1–O9 hat einen nahezu rechten Winkel mit 88,86(1)°, ebenso der Winkel von O1–Sc1–O5 mit 88,62(1)°. O1–Tc1–O2 haben einen Winkel von 109,19(1)° und Tc1–O2–Na1 mit 162,21(2)°. Die Struktur des Na[Sc((TcO₄)₄(H₂O)₂)] kristallisiert, indem die [TcO₄]⁻-Einheiten an das Metallzentrum des Scandiums eckenverknüpft sind, die [TcO₄]⁻-Einheiten sind zudem eckenverknüpft mit den [NaO₆]-Einheiten. Das Scandiumzentrum kann mit der Niggli-Formel $\overset{3}{\infty}[\text{Sc}(\text{TcO}_4)_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_2]$ beschrieben werden.

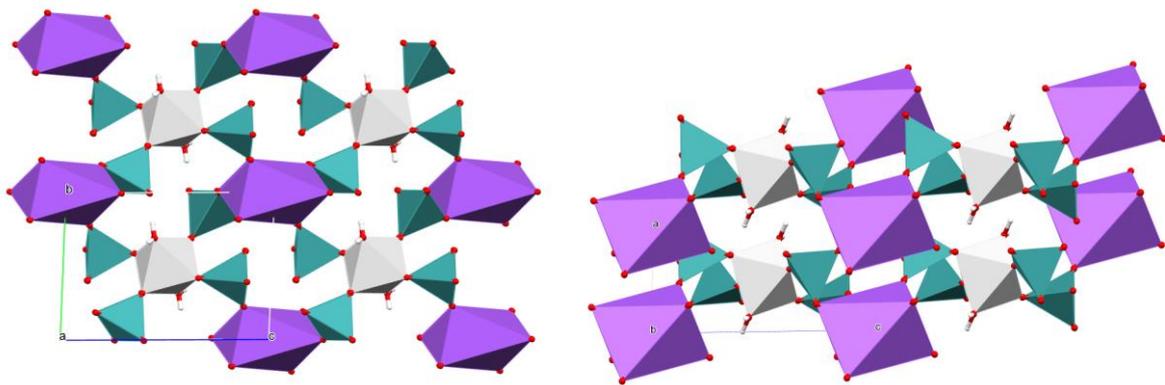
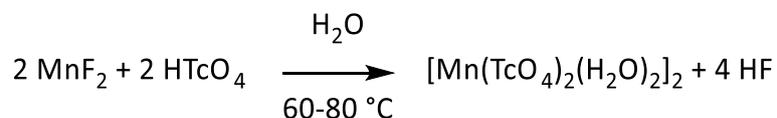


Abbildung 17: Kristallstruktur des Na[Sc(TcO₄)₄(H₂O)₂] in Polyederdarstellung entlang der (links) der b-c Ebene und (rechts) der a-c Ebene.

4.2.2 Mangan(II)pertechnetat - Dihydrat (9)



Schema 11: Reaktionsgleichung zwischen Manganfluorid mit HTcO₄ zu Mangan(II)pertechnetat-Dihydrat und HF.

Die wässrige Lösung des Mangan(II)pertechnetat-Dihydrat wurde im Wasserbad bei 60-80°C für 2 Stunden zur Reaktion gebracht. Die farblose klare Lösung wurde auf einem Objektträger zur Kristallisation gebracht. Dies konnte auch mit einer Wärmelampe beschleunigt werden. Die gebildeten gelben und farblosen Kristalle wurden unter einem Lichtmikroskop beobachtet (Abb. 14) und durch Einkristallstrukturanalyse als [Mn(TcO₄)₂(H₂O)₂] (9) und [MnF₆][SiO₄] identifiziert.

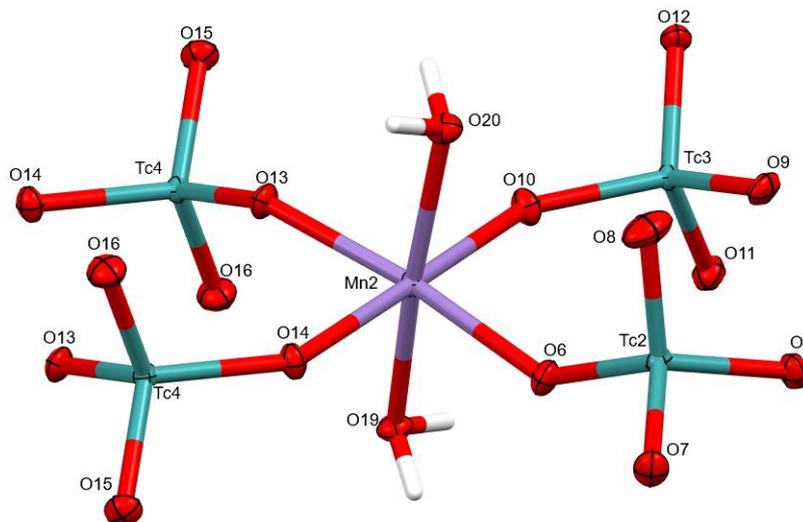


Abbildung 18: Die Kristallstruktur des $[Mn(TcO_4)_2(H_2O)_2]_2$. Darstellung aller Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, gemessen bei 100K. Lila: Mangan, türkis: Technetium, rot: Sauerstoff mit ausgewählten Bindungslängen von Mn2–O20 2,137(3) Å, Mn2–O10 2,146(3) Å, Mn2–O6 2,160(3) Å und Tc4–O14 1,735(3) Å.

Das Mangan(II)pertechnetat-Dihydrat kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, somit nicht isostrukturell zu Manganperrhenat. Das Mangan ist oktaedrisch von jeweils vier Pertechnetat anionen und zwei Wassermoleküle umgeben. Technetium ist tetraedrisch von Sauerstoff umgeben mit

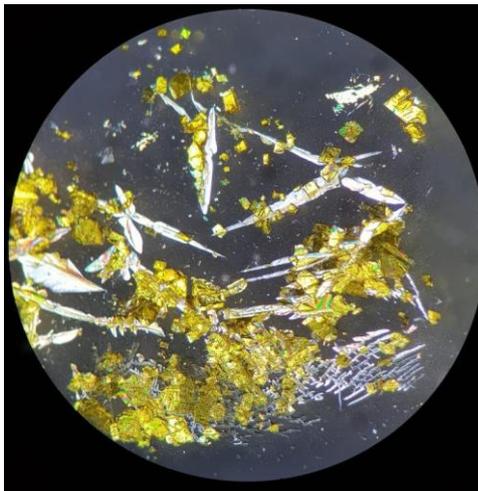


Abbildung 19: gelb: $[Mn(TcO_4)_2(H_2O)_2]_2$ Probe unter dem Lichtmikroskop. weiß: Siliziumhexafluorid

Bindungen von Tc4–O16 1,691(4) Å bis Tc2–O6 1,741(4) Å sehr ähnlich, im Mittel aber mit 1,7139(3) Å kleiner als die Bindung zu Rhenium in (2). Die Bindungslängen zwischen Mangan und den Wassermolekülen sind Mn2–O19 mit 2,132(3) Å und Mn2–O20 2,137(3) Å sehr ähnlich zu den Mn-Re in (2). Mangan ist zudem noch mit Mn2–O13 mit 2,148(3) Å, Mn2–O14 2,149(3) Å und Mn2–O10 2,146(3) Å an die Sauerstoffatome der Pertechnetat anionen gebunden. Etwas länger ist die Bindung Mn2–O6 mit 2,160(3) Å. Die Bindungen zwischen O14–Mn2–O10 haben einen Winkel von $177,6(1)^\circ$ und O13–Mn2–O6 mit $172,5(1)^\circ$, darauf steht fast senkrecht O14–Mn2–O20 mit $95,6(1)^\circ$ und

O13–Mn2–O20 mit $90,5(1)^\circ$. Die Pertechnetate koordinieren an das Mangan mit einem Winkel von Tc4–O13–Mn2 mit $147,4(2)^\circ$, Tc4–O14–Mn2 mit $143,9(2)^\circ$, Tc2–O6–Mn2 mit $143,3(2)^\circ$ und Tc3–O10–Mn2 mit $147,5(2)^\circ$.

Die farblosen Kristalle stellten sich als $[MnF_6][SiO_4]$ heraus, wodurch die Bildung von HF das Schema 2 indirekt bestätigt. Die gebildete Flusssäure reagierte mit dem Glas des Reaktionsgefäßes und kristallisierte auf dem Objektträger aus.

In der Abb. 20 ist zu erkennen, dass die $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder mit den eckenverknüpften $[\text{TcO}_4]$ -Tetraeder Schichten bilden, die untereinander durch Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert werden.

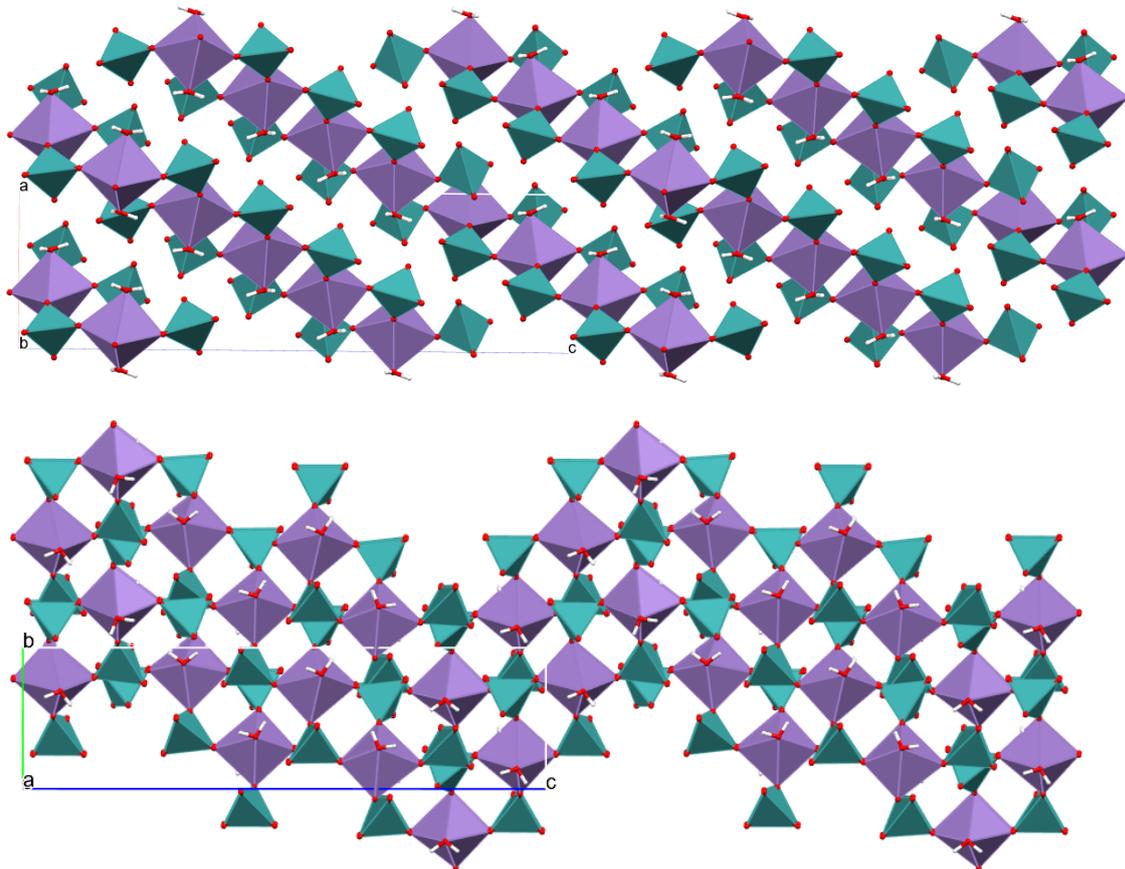
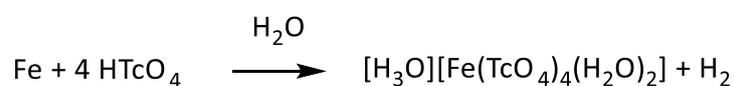


Abbildung 20: Die Kristallstruktur $[\text{Mn}(\text{TcO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ entlang (oben) der a - c Ebene und (unten) der b - c Ebene.

Die Mangan(II)perrhenate-Dihydrate (**2**) und Mangan(II)pertechnetate-Dihydrate (**9**) konnte man augenscheinlich schon an der Farbe unterscheiden, dabei lag das Mangan(II)perrhenat-Dihydrat rosafarben und das Mangan(II)pertechnetat-Dihydrat gelb als Feststoff vor. Dabei sind die $\text{Mn-O}(\text{TcO}_4)$ Bindungen bis zu $0,1 \text{ \AA}$ länger als die $\text{Mn-O}(\text{ReO}_4)$ Bindungen. Auch die $\text{Re-O}/\text{Tc-O}$ Abstände sind unterschiedlich, dabei hat Technetium eine kleinere Bindungslänge an die Sauerstoffatome der $[\text{TcO}_4]^-$ -Einheiten. Dabei ist auch zu beobachten, dass die $\text{Mn-O}(\text{H}_2\text{O})$ Bindungen in beiden Komplexen nahezu identisch sind.

4.2.3 Eisen(III)pertechnetat - Dihydrat (**10**)



Schema 12: Reaktionsgleichung zwischen Eisenpulver und HTcO_4 zu Eisen(III)pertechnetat-Dihydrat

Die wässrige Lösung des Eisen(III)pertechnetat-Dihydrat wurde durch eine Heizlampe auf einem Objektträger zur Kristallisation gebracht, dabei wurde die Lösung tief rot durch einen Überschuss an nicht reagierter Pertechnetiumsäure die wahrscheinlich zum Polyoxometallat $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ wurde. Durch Betrachtung unter einem Mikroskop ließen sich kleine rhomboedrische Kristalle im roten Öl finden.

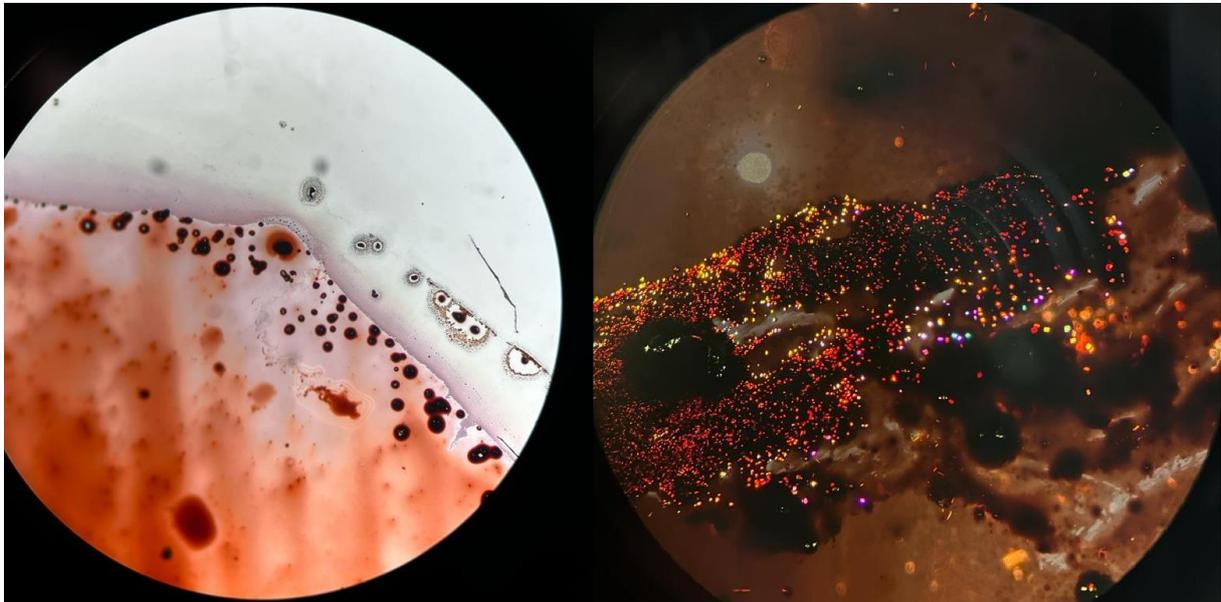


Abbildung 21: (rechts) die Kristalle des Eisen(III)pertechnetat im roten Öl, (links) die sich deutlich vermehrten Kristalle des Eisen(III)pertechnetat in polarisiertem Licht.

Diese wurden durch Einkristallstrukturanalyse als $[\text{H}_3\text{O}][\text{Fe}(\text{TcO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**10**) identifiziert.

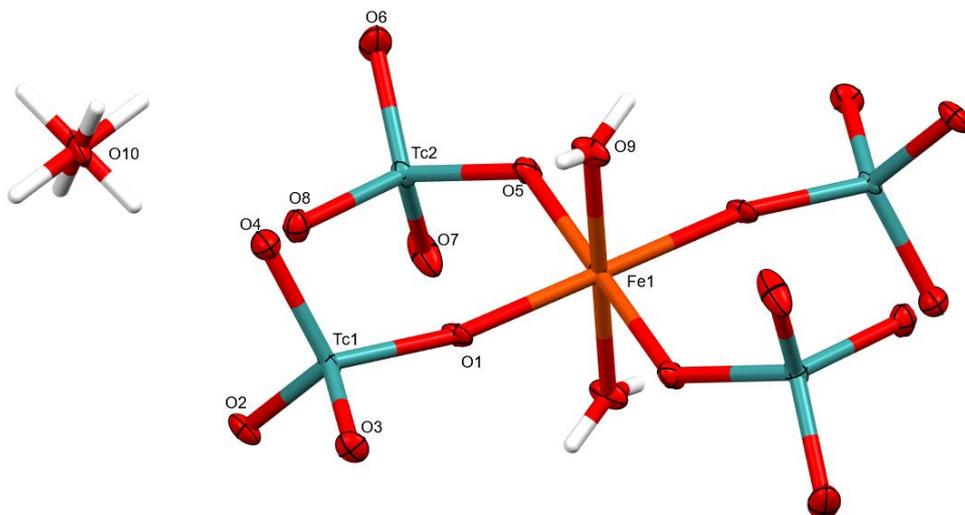


Abbildung 22: Struktur des $[\text{Fe}(\text{TcO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Darstellung aller Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, gemessen bei 100K. Das Oxoniumion ist fehlgeordnet. Orange: Eisen, türkis: Technetium, rot: Sauerstoff mit ausgewählten Bindungslängen von Fe1-O5 1,994(4) Å, Fe1-O1 1,949(4) Å, Fe1-O9 2,030(4) Å, Tc1-O1 1,759(4) Å und Tc2-O6 1,683(4) Å.

$[\text{H}_3\text{O}][\text{Fe}(\text{TcO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ kristallisiert in dieser Struktur in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei das Eisen oktaedrisch von je vier Pertechnetatanionen und zwei Wassermolekülen umgeben ist. Technetium ist tetraedrisch von je 4 Sauerstoffatomen umgeben, dabei ist das zu Eisen gebundene Sauerstoff mit Tc1-O1 1,759(4) Å und Tc1-O5 1,790(4) Å etwas länger als die anderen drei im Mittel Tc1-O 1,696(6) Å und Tc2-O 1,692(3) Å. Eisen ist an das Wassermolekül mit Fe1-O9 2,030 Å gebunden, damit etwas länger als an Fe1-O1 1,949(4) Å und Fe1-O5 1,994(4) Å. Die Bindungslängen von O1-Fe1-O1 und O5-Fe1-O5 haben einen Winkel von 180° , die Bindungen von O1-Fe1-O9 stehen mit $92,45(2)^\circ$ und O5-Fe1-O9 $89,05(2)^\circ$ nahezu senkrecht aufeinander. Die Pertechentatanionen stehen im Winkel Tc1-O1-Fe1 $165,7(2)^\circ$ und Tc2-O5-Fe1 $135,7(2)^\circ$ zueinander.

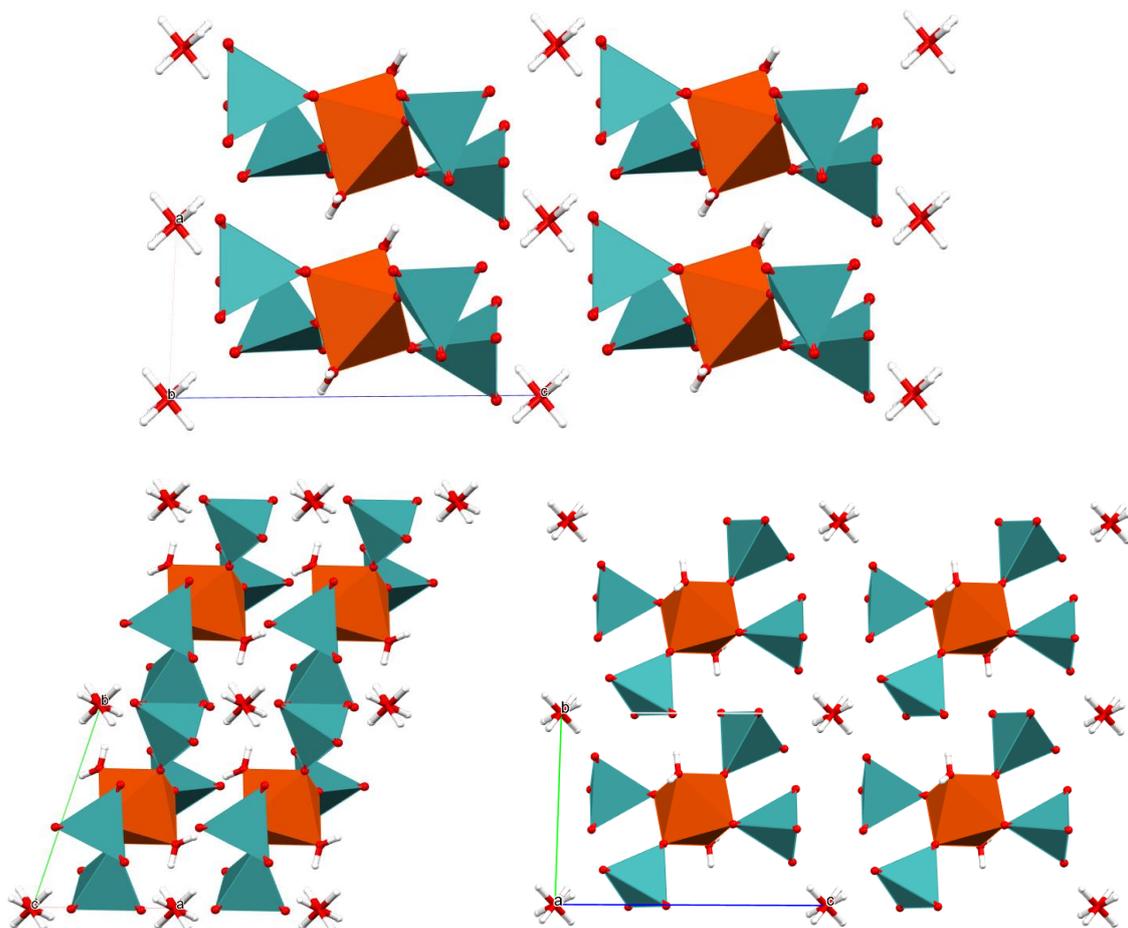
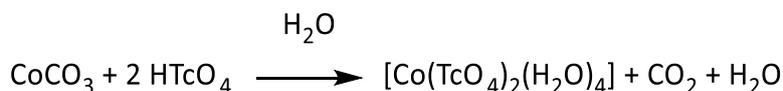


Abbildung 23: Kristallstruktur des $[\text{H}_3\text{O}][\text{Fe}(\text{TcO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$ in Polyeder Darstellung entlang (oben) a - c Ebene (unten links) a - b Ebene und (unten rechts) b - c Ebene.

Die $[\text{H}_3\text{O}][\text{Fe}(\text{TcO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ Einheiten werden im Festkörper von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen koordiniertem Wasser und Pertechnetateinheiten zusammengehalten.

4.2.4 Kobalt(II)pertechnetat-Tetrahydrat (**11**)

Die Synthese wurde von Daniele Zaratti im Rahmen seiner Bachelorarbeit im September 2022 durchgeführt.



Schema 13: Reaktionsgleichung zwischen Kobaltcarbonat und HTcO₄ zu Kobalt(II)pertechnetat-Tetrahydrat.

Die Pertechnetiumsäure wurde zum Kobaltcarbonat gegeben und eine Stunde bei 100 °C erhitzt. Die rosafarbene Lösung wurde bei RT zur Kristallisation gebracht. Die rosafarbenen Kristalle wurden mittels Einkristallstrukturanalyse als Kobaltpertechnetat-Tetrahydrat (**11**) identifiziert.

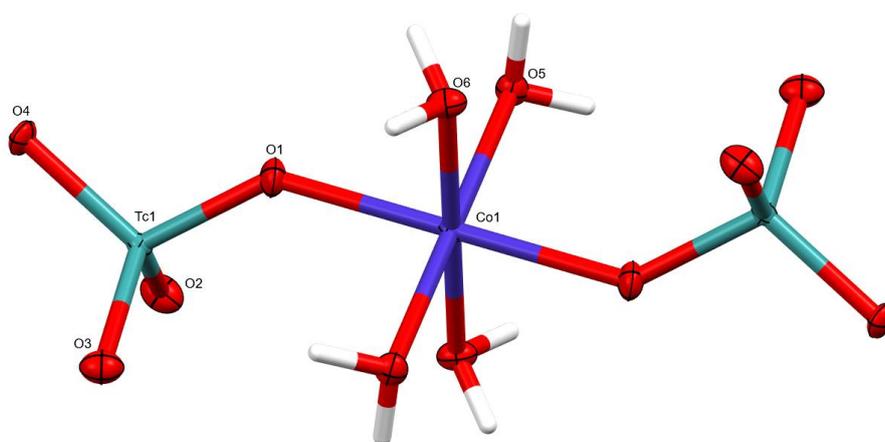
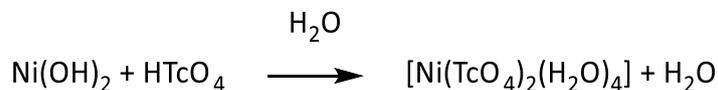


Abbildung 24: Kristallstruktur des $[\text{Co}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Darstellung aller Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, gemessen bei 100K. Blau: Kobalt; türkis: Technetium; rot: Sauerstoff mit ausgewählten Bindungslängen Tc1–O3 1,704(5) Å, Tc1–O1 1,719(4) Å, Co1–O1 2,104(4) Å und Co1–O5 2,073(4) Å.

$[\text{Co}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, dabei ist das Kobalt oktaedrisch von zwei Pertechnetatanionen und vier Wassermolekülen umgeben, siehe Abb. 24. Die Struktur ist somit isostrukturell zum Rhenium homolog (**4**). Das Technetium ist im Mittel von den Sauerstoffen mit einer Bindungslänge von 1,713 Å entfernt. Dabei sind die Abstände bei Tc1–O1 mit 1,719(4) Å und Tc1–O4 mit 1,720(4) Å etwas größer als Tc1–O2 mit 1,710(4) Å und Tc1–O3 mit 1,704(5) Å. Das Kobalt bindet die Sauerstoffatome der Pertechnetate Co1–O1 mit einer Länge von 2,104(4) Å und die des Wassermoleküls Co1–O5 mit 2,073(4) Å. Die Bindungen von O1–Co1–O1 haben einen Winkel von 180,0°, darauf stehen fast senkrecht die Bindungen O1–Co1–O5 mit einem Winkel von 94,77(2)° und O1–Co1–O6 mit 87,81(2)°. Die Pertechnetate sind gewinkelt über Tc1–O1–Co1 mit 138,9(3)° am Kobaltzentrum gebunden. Die $[\text{Co}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Einheiten werden im Festkörper von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen koordiniertem Wasser und Pertechnetateinheiten zusammengehalten.

4.2.5 Nickel(II)pertechnetat-Tetrahydrat (12)

Die Synthese wurde von Daniele Zaratti im Rahmen seiner Bachelorarbeit im September 2022 durchgeführt.



Schema 14: Reaktionsgleichung zwischen Nickelhydroxid und HTcO₄ zu Nickelpertechnetat-Tetrahydrat.

Das Nickelhydroxid wurde aus Nickelsulfat und Natronlauge ausgefällt und mit Pertechnetiumsäure versetzt. Die Reaktionslösung wurde zwei Stunden bei 100 °C erhitzt und die klare Lösung anschließend zur Kristallisation gebracht. Die dunkelroten Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse als Nickelpertechnetat-Tetrahydrat (12) identifiziert.

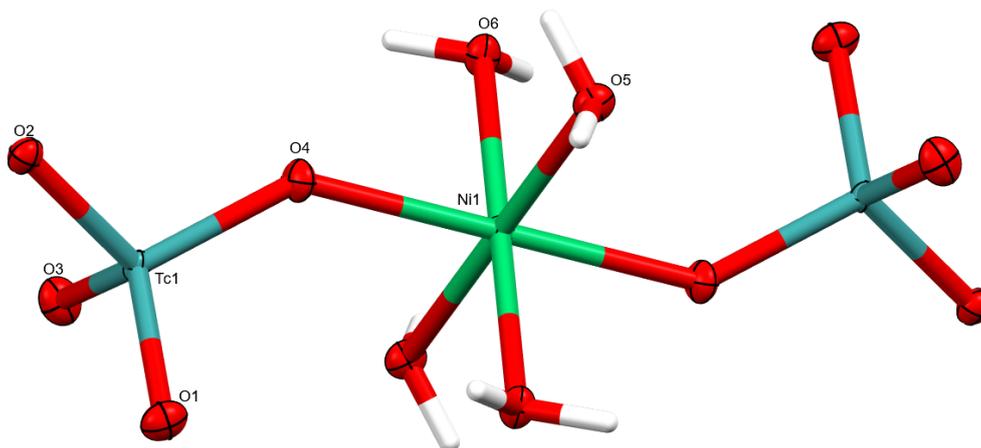


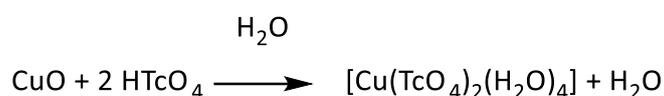
Abbildung 25: Kristallstruktur des $[\text{Ni}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Darstellung aller Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Grün: Nickel; türkis: Technetium; rot: Sauerstoff mit ausgewählten Bindungslängen Tc1–O4 1,723(4) Å, Ni1–O4 2,059(3) Å und Ni1–O6 2,036(3) Å.

$[\text{Ni}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, dabei ist es isostrukturell zu seinem Rhenium homolog (5). Nickel ist in der Struktur oktaedrisch von je zwei Pertechnetat anionen und vier Wassermolekülen umgeben, siehe Abb. 25. Technetium bindet die Sauerstoffatome im Mittel mit der Bindungslänge von 1,711(4) Å. Dabei lässt sich zwischen Tc1–O1 mit 1,696(4) Å und Tc1–O3 mit 1,705(4) Å, die eine kürzere Bindungslänge haben und Tc1–O2 mit 1,720(4) Å und Tc1–O4 mit 1,723(3) Å unterscheiden, die eine längere Bindungslänge haben. Letztere ist auch an das Nickel mit einer Bindungslänge von Ni1–O4 mit 2,059(3) Å gebunden. Zudem koordinieren noch vier Wassermoleküle in der quadratisch planaren Ebene mit Abständen von Ni1–O5 mit 2,030(3) Å und

Ni1–O6 mit 2,036(3) Å. Die Bindung zwischen O4–Ni1–O4 hat einen Winkel von 180°, darauf steht nahezu orthogonal die Bindung von O4–Ni1–O5 mit 91,36(1)° und O4–Ni1–O6 mit 93,53(1)°. Die Pertechnetatanionen sind an das Nickel mit einem Winkel von Tc1–O4–Ni1 mit 137,3(2)° gebunden. Die $[\text{Ni}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Einheiten werden im Festkörper von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen koordiniertem Wasser und Pertechnetateinheiten zusammengehalten.

4.2.6 Kupfer(II)pertechneat-Tetrahydrat (13)

Die Synthese wurde von Daniele Zaratti im Rahmen seiner Bachelorarbeit im September 2022 durchgeführt.



Schema 15: Reaktionsgleichung des Kupferoxids mit HTcO_4 zu Kupferpertechneat-Tetrahydrat.

Die Pertechnetiumsäure wurde zu Kupferoxid gegeben, nach Zentrifugation wurde die Kristallisation unter der Wärmelampe beschleunigt. Die blauen Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse als Kupferpertechneat-Tetrahydrat (**13**) identifiziert.

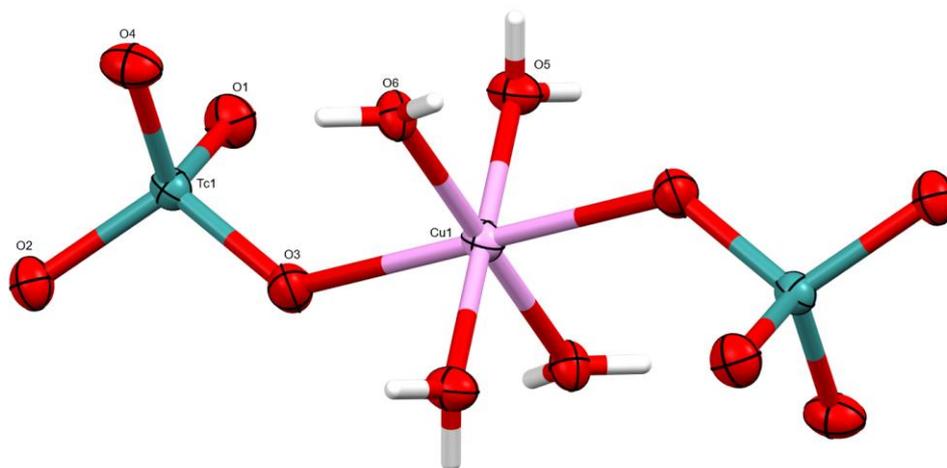


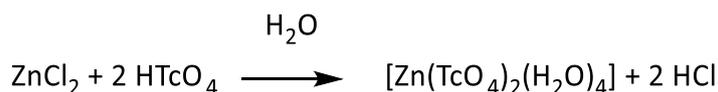
Abbildung 26: Kristallstruktur des $[\text{Cu}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Darstellung aller Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Rosa: Kupfer; türkis: Technetium; rot: Sauerstoff mit ausgewählten Bindungslängen Tc1–O3 1,711(3) Å, Cu1–O3 2,350(3) Å und Cu1–O5 1,955(3) Å.

$[\text{Cu}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, damit ist die Struktur isostrukturell zu seinem Rhenium homolog (**6**). Kupfer(II), als d^9 -Komplex, ist in der Struktur oktaedrisch von je zwei Pertechnetatanionen und vier Wassermolekülen umgeben. Das Technetium hat im Mittel eine Bindungslänge von 1,714(6) Å, dabei ist die Bindungslänge Tc1–O2 mit 1,730(3) Å deutlich die länger als die mit Tc1–O4 und Tc1–O1 mit 1,708(3) Å und Tc1–O3 mit 1,711(3) Å. Letztere bindet zum Kupfer

Cu1–O3 mit einer Länge von 2,350(3) Å und damit deutlich länger als Cu1–O5 mit 1,955(3) Å und Cu1–O6 mit 1,951(3) Å, dies könnte eine Jahn-Teller Verzerrung sein, die bereits in der Literatur von C. Mujica et al.^[24] für den Komplex [Cu(ReO₄)₂(H₂O)₄] beschrieben wurde. Die Bindung von O3–Cu1–O3 hat einen Winkel von 180°, darauf steht fast orthogonal die Bindungen O3–Cu1–O5 mit 92,15(1)° und O3–Cu1–O6 mit 95,17(1)°. Die Pertechnetatanionen stehen im Winkel von Tc1–O3–Cu1 mit 109,75(1)°. Die [Cu(TcO₄)₂(H₂O)₄] Einheiten werden im Festkörper von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen koordiniertem Wasser und Pertechnetateinheiten zusammengehalten.

4.2.7 Zink(II)pertechneat-Tetrahydrat (14)

Die Synthese wurde von Daniele Zaratti im Rahmen seiner Bachelorarbeit im September 2022 durchgeführt.



Schema 16: Reaktionsgleichung zwischen Zinkchlorid und HTcO₄ zu Zinkpertechneat-Tetrahydrat^[16].

Die Pertechneiumsäure wurde dabei zum Zinkchlorid gegeben und bei RT zur Kristallisation gebracht. Die farblosen Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse als Zinkpertechneat-Tetrahydrat (14) identifiziert.

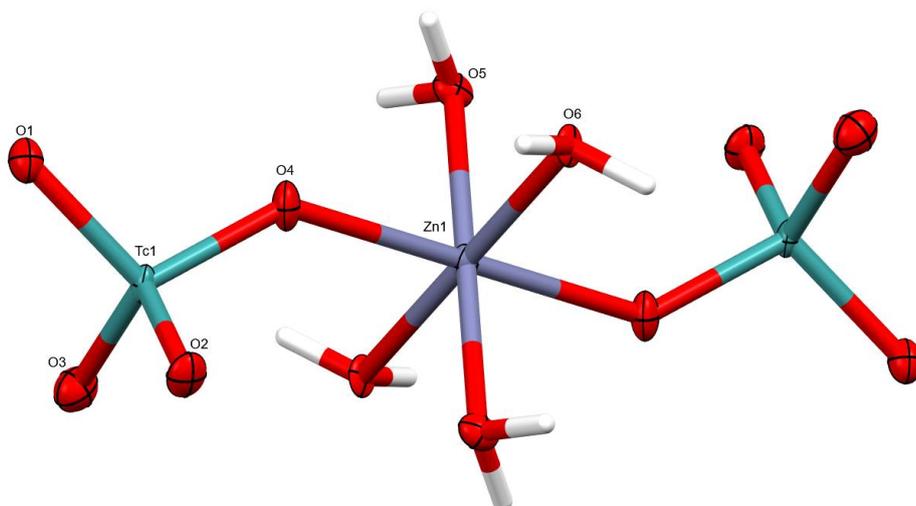


Abbildung 27: Kristallstruktur des [Zn(TcO₄)₂(H₂O)₄]^[16]. Darstellung aller Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Grau: Zink; türkis: Technetium; rot: Sauerstoff mit ausgewählten Bindungslängen Tc1–O4 1,731(6) Å, Zn1–O4 2,135(6) Å und Zn1–O5 2,057(6) Å.

$[\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, damit ist die Struktur isostrukturell zu seinem Rhenium homolog (7). Zink ist oktaedrisch von je zwei Perotechnetanionen und vier Wassermolekülen umgeben. Das Technetium hat zum Sauerstoffatom im Mittel eine Bindungslänge von 1,722(1) Å. Dabei sind die Bindungslängen zwischen Tc1–O2 mit 1,712(6) Å und Tc1–O3 mit 1,708(7) Å deutlich kürzer als Tc1–O1 mit 1,735(6) Å und Tc1–O4 mit 1,731(6) Å. Letzteres ist zudem mit einer Bindungslänge Zn1–O4 mit 2,135(6) Å an das Zink gebunden, und damit länger als Zink an das Wassermolekül mit Tc1–O5 mit 2,057(6) Å und Tc1–O6 mit 2,064(6) Å. Die Bindung zwischen O4–Zn1–O4 hat einen Winkel von 180°, darauf steht nahezu orthogonal O4–Zn1–O5 mit dem Winkel 91,0(2)° und O4–Zn1–O6 mit 86,1(2)°. Die Perotechnetanionen sind mit Zink über Tc1–O4–Zn1 mit dem Winkel von 138,2(4)° gebunden. Die $[\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Einheiten werden im Festkörper von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen koordiniertem Wasser und Perotechnetateinheiten zusammengehalten.

5. DISKUSSION

5.1. Allgemeine Trends der Perrhenate und Perotechnetate der 3d-Elemente

In einer vorangegangenen Arbeit (Zaratti 2022) wurde die Synthese der Perrhenate und Perotechnetate optimiert und vor allem auf die Elemente der Gruppe 2 angewandt. In der vorliegenden Arbeit wurde das Schema auf andere Metalle übertragen. Dabei lag der Fokus auf den zweiwertigen Ionen der ersten Periode der Übergangsmetalle. Als mit Eisen auch dreiwertige Ionen gebildet wurden, konnten die Verbindungen auf diese, wie beispielsweise Scandium, erweitert werden. So konnten die Ionen von Scandium und ab Mangan erstmals vollständig kristallisiert und charakterisiert.

Tabelle 2: Aufstellung der Verbindungen mit Kristallsystem und Raumgruppe.

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe
$[\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	triklin	$P\bar{1}$
$\text{Na}[\text{Sc}(\text{TcO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	triklin	$P\bar{1}$
$[\text{Mn}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	triklin	$P\bar{1}$
$[\text{Mn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	monoklin	$P2_1/c$
$[\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	triklin	$P\bar{1}$
$[\text{H}_3\text{O}][\text{Fe}(\text{TcO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	triklin	$P\bar{1}$
$[\text{Co}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	triklin	$P\bar{1}$
$[\text{Co}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	triklin	$P\bar{1}$
$[\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	triklin	$P\bar{1}$
$[\text{Ni}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	triklin	$P\bar{1}$
$[\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	triklin	$P\bar{1}$
$[\text{Cu}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	triklin	$P\bar{1}$
$[\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	triklin	$P\bar{1}$
$[\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	triklin	$P\bar{1}$

Dabei ist zu sehen, dass die Pertechnetate von Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink isostrukturell zum Rhenium homolog und untereinander kristallisieren. Diese haben eine allgemeine Summenformel von $[M(XO_4)_2(H_2O)_4]$ mit M: Co, Ni, Cu, Zn und X: Re, Tc, zudem sind in der Kristallstruktur nur diese Einheiten miteinander über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Es zeigt sich außerdem, dass die Bindungen vom Metall zum Wassermolekül sich bei Rhenium und Technetium kaum verändern.

(8) kristallisiert über die Verknüpfung zweier Tetraeder, entlang der a-c Ebene in einer dreidimensionalen Struktur. Diese $\infty^3[Sc(TcO_4)_{4/1}(H_2O)_2]^-$ Struktur ist die einzige der untersuchten Strukturen, die keine Ketten bildet oder über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt sind. Dabei sind die $[TcO_4]^-$ -Einheiten an das Metallzentrum des Scandiums gebunden und an die Ecken der $[NaO_6]^-$ -Einheiten, das ergibt eine komplexe 3D-Struktur.

Das Manganperrhenat und Manganpertechnetat sind die einzigen Verbindungen, die über die $[XO_4]^-$ -Tetraeder (X: Re, Tc) verknüpft sind. Bei Manganperrhenat **(2)** sind die verknüpften $[ReO_4]^-$ -Tetraeder mit Mn^{2+} -Kationen über eine unendlich lange Kette verbunden. Diese $\infty^1[Mn(ReO_4)_{4/2}(H_2O)_2]$ Ketten werden untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Das Manganpertechnetat **(9)** wird, wie das Manganperrhenat, über $[TcO_4]^-$ -Tetraeder an Mn^{2+} -Kationen über eine unendlich lange Kette vernetzt. Diese $\infty^1[Mn(TcO_4)_{4/2}(H_2O)_2]$ Ketten werden über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten.

5.2. Die besondere Situation bei Eisen

Eisenperrhenat kristallisiert isostrukturell zu $[Co(ReO_4)_2(H_2O)_4]^{[21]}$, $[Ni(ReO_4)_2(H_2O)_4]^{[22]}$, $[Cu(ReO_4)_2(H_2O)_4]^{[23]}$ und $[Zn(ReO_4)_2(H_2O)_4]^{[21]}$. Dies ändert sich bei dem Pertechnetat, da das Eisenzentrum bei **(10)** unter gleichen experimentellen Bedingungen die Oxidationsstufe 3+ einnimmt. Nicht eindeutig geklärt ist an dieser Stelle die Frage des Oxidationsmittels. Die Oxidation könnte auf zwei unterschiedlichen Wegen geschehen, siehe Schema 17. Dabei könnte das Eisenpulver direkt die Pertechnetiumsäure reduzieren und Fe^{3+} -Ionen entstehen, oder aber das Eisenpulver bildet Fe^{2+} -Ionen in Wasser, die durch Pertechnetat-Ionen zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert werden^[26–28]. Die Synthese der Pertechnetate wird durch die langsame Reaktionskinetik und saure Umgebung möglich.

Die leicht gelbliche Eisenperrhenatlösung des $[Fe(ReO_4)_2(H_2O)_4]$ wurde durch Verdunstung des Wassers auf einen gelben öligen Rückstand eingengt, der nach 2 Wochen kristallin wurde. Im Gegensatz dazu das Eisenpertechnetat $[H_3O][Fe(TcO_4)_4(H_2O)_2]$, das von einem roten Rückstand (vermutlich $[Tc_{20}O_{68}]^{4-}$) umgeben war, innerhalb dessen es kristallisierte.

Auch spielen die Potentiale bei einer Redoxreaktion eine Rolle, diese sind bei $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2$ mit $0,747 \pm 0,004 \text{ V}^{[7]}$, Fe/Fe^{3+} mit $-0,04 \text{ V}^{[29]}$ und Fe/Fe^{2+} mit $0,771 \text{ V}^{[29]}$ beschrieben worden.

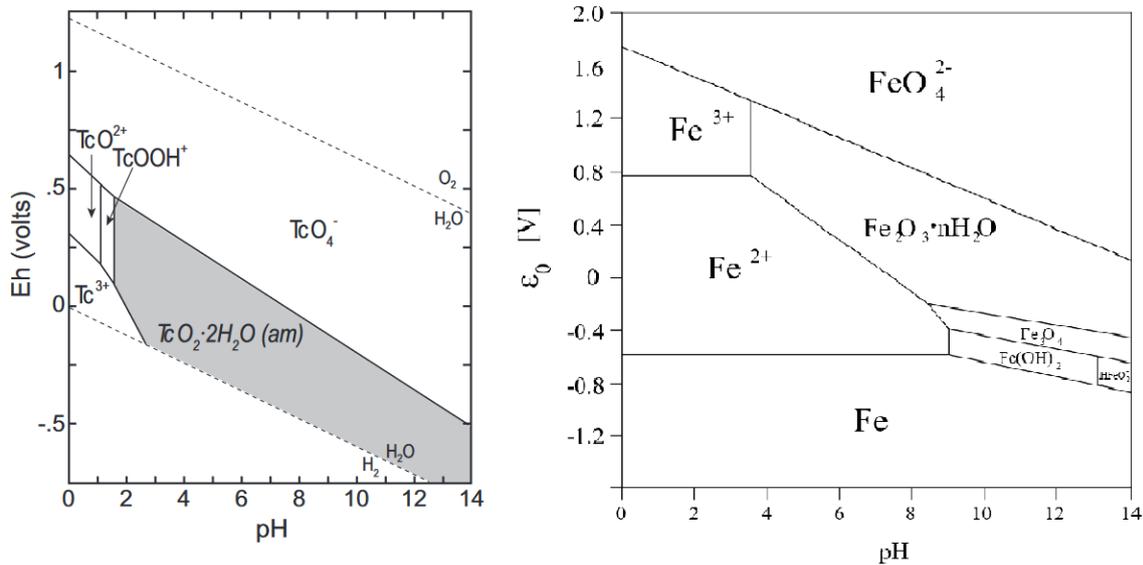
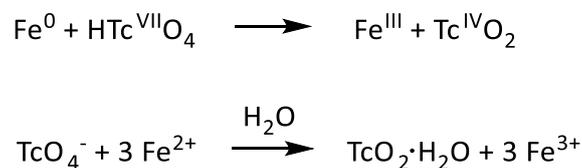


Abbildung 28: (links) E_h -pH Diagramm für Technetium bei einer Konzentration von $\text{Tc}=10^{-8}\text{M}$. Grau zeigt den stabilen Bereich des $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[7] (rechts) Pourbaix-Diagramm für Eisen bei einer Konzentration von $\text{Fe}=1\text{mol/l}$.^[30]

In Abb. 28 ist zu sehen, dass das Pertechetat bei einem niedrigen pH-Wert ein höheres Potential von über 0,5 V hat, was für eine Redoxreaktion mit Fe^{2+} spricht. Fe^{2+} hat auch bei niedrigen pH-Werten ein Potential von unter 0,4 V. Dies spricht alles für die untere Reaktionsgleichung von Schema 17, dort geht Fe^{2+} eine Redoxreaktion mit TcO_4^- ein, und bildet Fe^{3+} und $\text{TcO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Fe^{3+} kann später mit der Pertechetiumsäure zu Eisen(III)pertechetat reagieren und $\text{TcO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bildet Polyoxometallat $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$, was die rötliche Färbung gibt. Derartige Vorgänge sind aus dem geochemischen Kontext wohlbekannt, wie in der Literatur von Icenhower et al.^[7] gezeigt.



Schema 17: Mögliche Reaktionsgleichung zwischen Eisenpulver und HTcO_4

5.3. Kinetische Betrachtungen

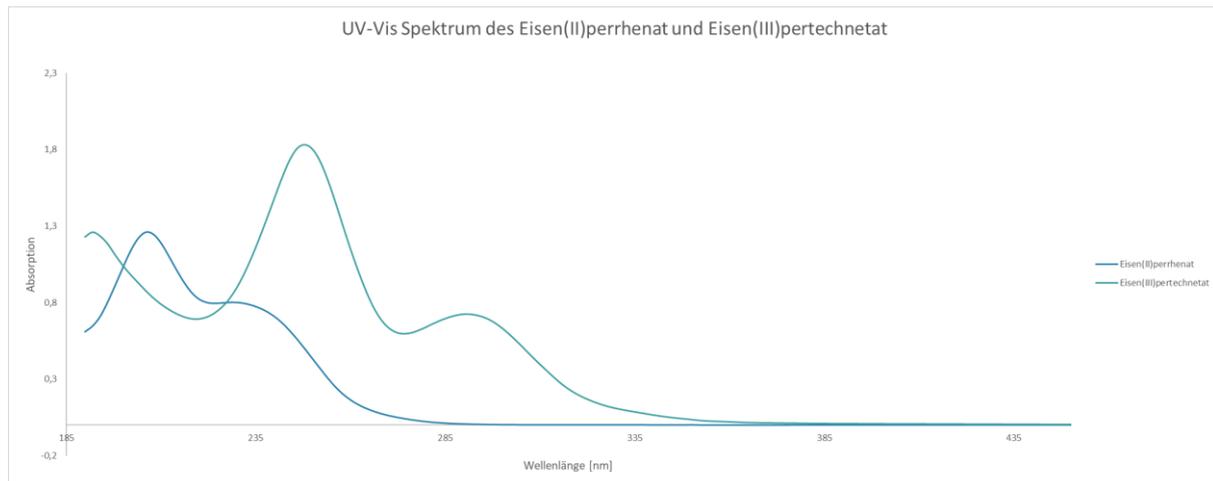


Abbildung 29: UV-Vis Spektrum des Eisen(II)perrhenat und Eisen(III)pertechnetat bei gleicher Anfangskonzentration und gleicher Reaktionszeit von 23 Tagen.

Zudem schien es durch ständige Kontrollen des pH-Wertes so, dass das Eisen mit der Pertechnetiumsäure deutlich langsamer reagiert als mit der Perrheniumsäure.

Dabei wurden zwei Ansätze mit Perrheniumsäure und Pertechnetiumsäure bei gleichen Bedingungen gehalten, wobei die Perrheniumsäure deutlich schneller abreagierte als die Pertechnetiumsäure. Durch die Aufnahme des Spektrums in Abb. 30 konnten die Konzentrationen durch das Lambert-Beersche-Gesetz errechnet werden. Die Konzentration der Perrheniumsäure im Ansatz des Eisenperrhenats liegt bei $4,663 \cdot 10^{-6}$ mol/l und der Pertechnetiumsäure im Ansatz des Eisenpertechnetats bei $1,589 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Schema 18: Lambert-Beersches Gesetz mit E =Extinktion, ϵ =Extinktionskoeffizient c =Konzentration und d =Küvettenlänge

Durch die Konzentration der Säuren lässt sich feststellen, dass in den Ansätzen mehr von der Pertechnetiumsäure reagierte, als von der Perrheniumsäure. Was die Literatur von Schwochau^[9] in der kinetischen Reaktivität von Rhenium und Technetium unterstützt, wie bereits in Abschnitt 3.3 dargestellt. Dabei sind die unterschiedlichen pH-Werte nur so zu erklären, dass Technetium in unterschiedlichen Spezies vorliegen muss.

In Abb. 30 sieht man zudem, dass die reine Perrheniumsäure viermal stärker absorbiert als die Pertechnetiumsäure.

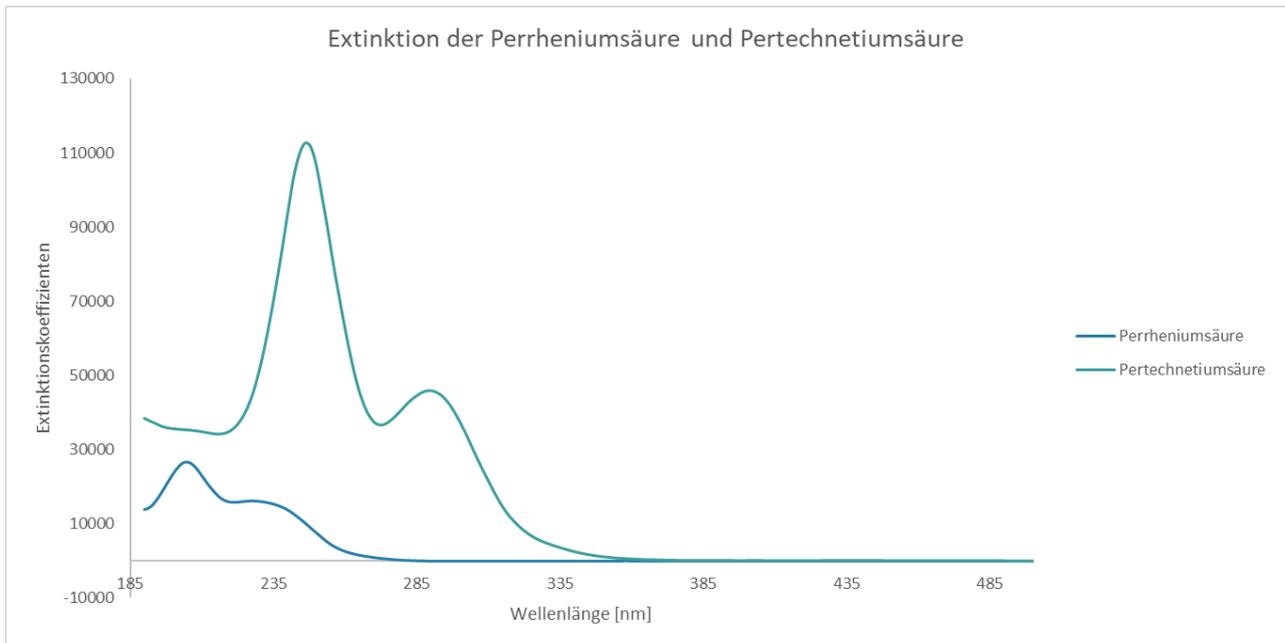


Abbildung 30: Die Extinktion der blau: Perrheniumsäure und türkis: Pertechnetiumsäure aufgetragen nach Extinktion gegen die Wellenlänge.

5.3. Farben der hergestellten Perrhenate und Pertechnetate

Zuletzt ist die Farbe der Kristalle zu diskutieren. Dabei sind besonders die Unterschiede zwischen Perrhenaten und Pertechnetaten zu beachten, trotz sehr ähnlichen Ionenradien des Rheniums und Technetiums, vgl. Abschnitt 3.2.

Tabelle 3: Verbindungen und Farbe der synthetisierten Kristalle und aus der Literatur.

Verbindung	Farbe
$[\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	farblos ^[17]
$\text{Na}[\text{Sc}(\text{TcO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	farblos
$[\text{Mn}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	rosa ^[18]
$[\text{Mn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	gelb
$[\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	gelb ^[19]
$[\text{H}_3\text{O}][\text{Fe}(\text{TcO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	rot
$[\text{Co}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	rosa ^[21]
$[\text{Co}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	rosa
$[\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	grün ^[22]
$[\text{Ni}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	dunkelrot
$[\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	hellblau ^[23] /gelb ^[24]
$[\text{Cu}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	blau
$[\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	farblos ^[16,21]
$[\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	farblos ^[16]

Die Farblosigkeit des Zink(II)perrhenats und des Zink(II)pertechnetats sind durch die vollständig besetzten 3d-Orbitale zu erklären und auch zu erwarten. Die rosafarbenen Kristalle der Kobaltverbindungen sind bei (4) und bei (11) zu finden und auch zu erwarten. Kupfer(II)perrhenat-Tetrahydrat ist in der Literatur von C. Mujica et al. als gelb beschrieben worden. Doch die von Zaratti synthetisierten Kristalle und in der Literatur von A. Butz et al. wurde die Verbindung als hellblau beschrieben. Kupfer(II)pertechnetat-Tetrahydrat kristallisiert in einer blauen Farbe, ähnlich zum Rhenium homolog (6). Auffällig sind die großen Unterschiede bei Nickel, wobei Nickel(II)-Aquakomplexe meist eine grünliche Farbe aufweisen, wie auch das Nickel(II)perrhenat. Dagegen erscheint das Nickel(II)pertechnetat dunkelrot, was aus einer bathochromen Verschiebung des Charge-Transfer-Übergangs (CT) resultiert. Auch bei Mangan lässt sich eine Verschiebung des CT beobachten, vom rosafarbenen Mangan(II)perrhenat in den längerwelligen Bereich des Mangan(II)pertechnetats, das dann gelblich erscheint. Bei dem Eisen(III)pertechnetat kann man die Farbe nicht genau bestimmen, da sich der Kristall in dem roten Rückstand (vermutlich $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$) befindet und möglicherweise nur deshalb rot erscheint.

5.4 Trends bei den Bindungslängen

Auch wurde bereits eine mögliche Jahn-Teller Verzerrung des Kupfer(II)pertechnetats (13) angesprochen. Die in Abb. 31 gezeigten M–OH₂ Bindungslängen gegen die Ionenradien der Metalle, zeigen eine deutliche Abweichung des Kupfers. Dies kommt durch den Jahn-Teller Effekt zustande, der bevorzugt bei d⁴ high spin, d⁷ low spin und d⁹, wie (4) und (13) zu finden ist.

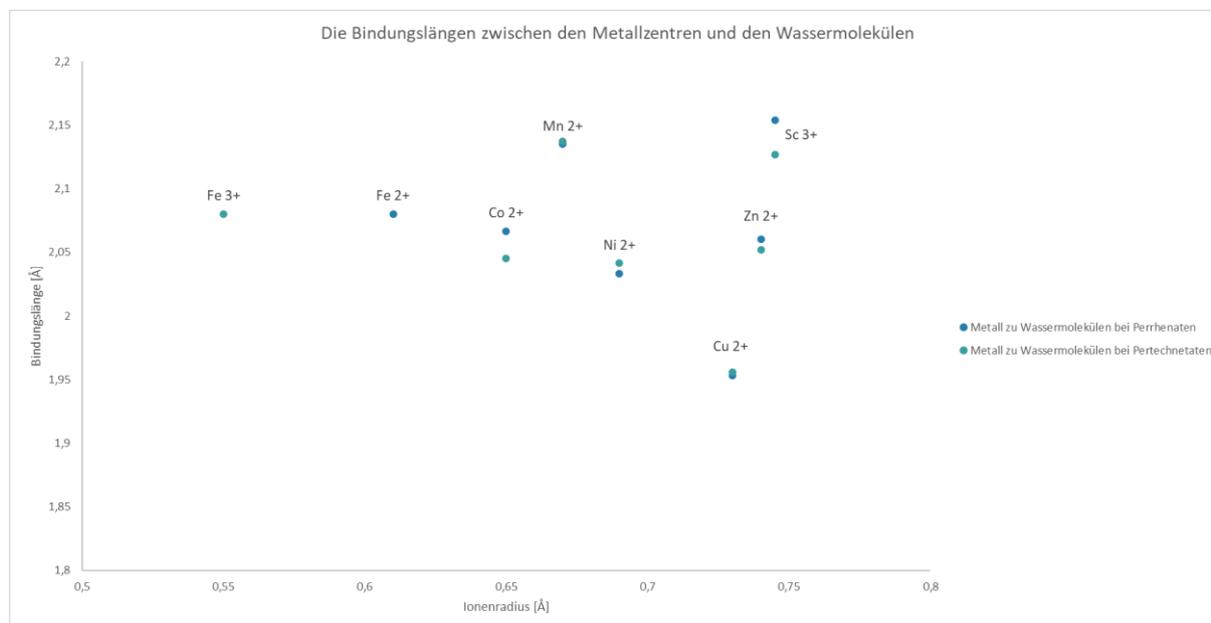


Abbildung 31: Diagramm der Metall-OH₂ Bindungslängen [Å] zu Ionenradien [Å]. Ionenradien der Metalle nach Pauling mit der Koordinationszahl 6^[31].

Anders als in der Arbeit von Zaratti 2022^[16] dargestellt, konnte kein linearer Zusammenhang zwischen Ionengröße und Bindungslänge zu den Wassermolekülen festgestellt werden. Zaratti verglich die 2.

und die 12. Gruppe und stellte einen linearen Anstieg fest. Dies kann hier innerhalb einer Periode nicht bestätigt werden. Dabei ist zu beobachten, dass die Wassermoleküle einen Abstand von 2 bis 2,2 Å einhalten, ausgenommen dabei Kupfer mit (6) und (13), die eine Verzerrung durch den Jahn-Teller Effekt aufweisen. Allerdings sieht man die Ähnlichkeit der Bindungslängen der Perrhenate in blau und der Pertechnetate in türkis, dies sowohl in Abb. 31 als auch in Abb. 32. Die dort abgebildeten Bindungslängen zwischen Metallzentren und Anionen der Perrhenate und Pertechnetate zeigen weder den linearen Zusammenhang, wie von Zaratti beschrieben, noch einen bestimmten Abstand, wie bei den Bindungen von Metall zu Wassermolekülen. Durch die verschiedenen Wertigkeiten der Ionen und der Verzerrung des Kupfers, wird eine große Bandbreite von Bindungslängen aufgezeigt.

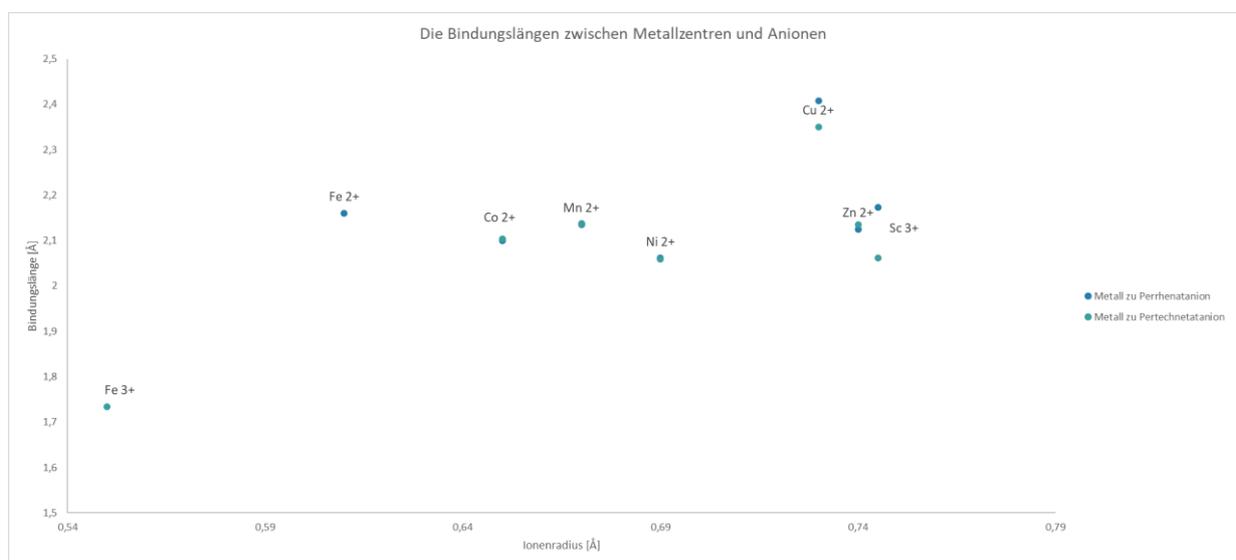


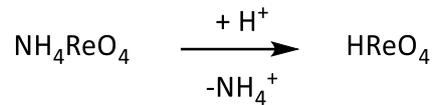
Abbildung 32: Diagramm der Bindungslängen [Å] zwischen Metallzentren und blau: Perrheniumanion und türkis: Pertechnetiumanion gegen die Ionenradien der Metallzentren [Å].

6. EXPERIMENTELL

6.1 Chemikalien

Das Ammoniumperrhenat (Alfa Aesar, 99%), Scandiumoxid (nicht spezifiziert), Mangancarbonat (ThermoFisher, 99%) Manganfluorid (nicht spezifiziert), Eisenpulver (nicht spezifiziert), Kobaltcarbonat (nicht spezifiziert), Nickelsulfat (nicht spezifiziert), Natriumhydroxid (nicht spezifiziert), Kupferoxid (nicht spezifiziert), Zinkchlorid (Riedel-de Haën, 98%), Ammoniumpertechnetat (Oak Ridge National Laboratories, $c = 3,74 \text{ mg in } 40 \mu\text{L}$).

6.2 Synthese der Perrheniumsäure



Schema 19: Reaktionsgleichung des Ammoniumperrhenats zur Perrheniumsäure.

5,7 mg Ammoniumperrhenat ($21,2 \cdot 10^{-3}$ mmol) abgewogen und in 200 μL H_2O aufgelöst. Diese Lösung wurde auf eine Säule mit Kationenaustauscher (Harz: Amberchrom 50W X8-hydrogen Form, strongly acidic, 100-200 mesh) gegeben und mit ca. 300 μL H_2O gewaschen, bis das Eluat pH-neutral wurde. Die so erhaltene Perrheniumsäure hatte bei einem Volumen von 500 μL eine Konzentration von etwa 4,2 mmol/ml.

6.3 Synthese der Perrhenate

6.3.1 Scandiumperrhenat

500 μL der Perrheniumsäure (5,74 mg, $6,88 \cdot 10^{-2}$ mmol, 10 Äq.) wurden zu Sc_2O_3 (0,95 mg, $6,88 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1 Äq.) gegeben. Die Suspension wurde bei RT für 24 h stehen gelassen. Nachdem 200 μL des Überstands auf einen Objektträger getropft wurden, bildete sich unter Wärme einer Heizlampe eine gelb-grüne Flüssigkeit, in der sich ein farbloser, nadelförmiger Kristall bildete. Der Kristall wurde durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

6.3.2 Manganperrhenat

Manganperrhenat wurde auf zwei Wegen hergestellt.

a) 500 μL der Perrheniumsäure (5,71 mg, $2,23 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden mit MnF_2 (1 mg, $5,00 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde bei RT kristallin. Die Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert.

b) 500 μL der Perrheniumsäure (5,73 mg, $2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden mit MnCO_3 (1,23 mg, $1,07 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgefäß wurde auf 80 °C erhitzt. Der Niederschlag wurde durch Zentrifugation von der Lösung getrennt und auf einem Objektträger zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert.

6.3.3 Eisenperrhenat

Eisen(II)perrhenat wurde auf vier unterschiedlichen Wegen hergestellt.

1. 500 μL der Perrheniumsäure (5,69 mg, $2,12 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden mit FeBr_2 (2,25 mg, $1,07 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) versetzt, die Lösung wurde anschließend zentrifugiert. Es konnten keine Kristalle ausgebildet werden.

2. 500 μl der Perrheniumsäure (5,69 mg, $2,12 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden mit FeO (0,76 mg, $1,06 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) versetzt, die Lösung wurde anschließend zentrifugiert. Es konnten keine Kristalle ausgebildet werden.

Mit Eisenpulver

3. 500 μl der Perrheniumsäure (5,73 mg, $2,13 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden mit Eisenpulver (0,93 mg, $1,07 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) versetzt und bei RT zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

6.3.4 Nickelperrhenat

Die Synthese wurde von D. Zaratti durchgeführt.

500 μl der Perrheniumsäure (5,9 mg, $2,3 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden mit Ni(OH)₂ (1,33 mg, $1,43 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde bei 100 °C für eine Stunde erhitzt und in einem Exsikkator auf einem Objektträger zu Kristallisation gebracht. Die rosafarbenen Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

6.3.5 Kupferperrhenat

Die Synthese wurde von D. Zaratti durchgeführt.

500 μl der Perrheniumsäure (5,85 mg, $2,04 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden auf 210 μl (1 M) eingeeengt und mit CuO (1,09 mg, $1,37 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde zentrifugiert und bei RT zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

6.3.6 Zinkperrhenat

Die Synthese wurde von D. Zaratti durchgeführt.

500 μl der Perrheniumsäure (5,6 mg, $1,95 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden mit ZnCl₂ (1,56 mg, $1,14 \cdot 10^{-2}$, 1 Äq.) versetzt. Die klare Lösung wurde auf einem Objektträger zur Kristallisation gebracht und durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

6.4 Synthese der Perotechnetiumsäure

3,74 mg Ammoniumperotechnetat (40 μl , $2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol) wurde mit 60 μl H₂O auf 100 μl verdünnt und auf die Säule gegeben. Anschließend wurde zweimal mit je 200 μl H₂O gewaschen, bis das Eluat pH-neutral war. Zusätzlich konnte mit einem Kontaminationsmonitor die β -Strahlung auf dem pH-Papier detektiert werden um vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Wie bei der Perrheniumsäure konnte eine Säule mehrmals verwendet werden. Die 500 μl Perotechnetiumsäure konnten anschließend weiterverwendet werden.

6.5 Synthese der Pertechnetate

6.5.1 Scandiumpertechnetat

500 μL der Pertechnetiumsäure (0,04 M, 3,4 mg, $2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 3 Äq.) wurden zum Sc_2O_3 (0,95 mg, $6,89 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1 Äq.) gegeben. Die Suspension wurde bei RT für 24 h stehen gelassen. Nachdem 200 μL des Überstands auf einen Objektträger getropft wurden, bildete sich unter Wärme einer Heizlampe eine gelb-grüne Flüssigkeit, in der sich mehrere kleine, farblose, nadelförmige Kristalle bildeten. Die Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

6.5.2 Manganpertechnetat

Manganpertechnetat wurde auf zwei verschiedenen Weisen hergestellt

1. 500 μL der Pertechnetiumsäure (0,04 M, 3,4 mg, $2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden mit MnF_2 (0,99 mg, $1,033 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde im Wasserbad bei 100 °C erhitzt und auf einem Objektträger mit und ohne Heizlampe zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle konnten durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden, außerdem wurde ein UV-Vis Spektrum aufgenommen
2. 500 μL der Pertechnetiumsäure (0,04 M, 3,4 mg, $2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden mit MnCO_3 (1,24 mg, $1,03 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde im Wasserbad bei 80 °C erhitzt. Die gelbliche Flüssigkeit wurde auf einem Objektträger zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle konnten durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden, außerdem wurde von der Lösung ein UV-Vis Spektrum aufgenommen.

6.5.3 Eisenpertechnetat

Eisen(III)pertechnetate wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen hergestellt.

1. 500 μL der Pertechnetiumsäure (0,04 M, 3,4 mg, $2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 3 Äq.) wurden mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1,86 mg, $6,88 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde im Wasserbad bei 100 °C erhitzt, bis eine leicht gelbliche Suspension entstand. Nach anschließender Zentrifugation, wurde die Lösung auf einen Objektträger gegeben und in einem Exsikkator trocken gelagert. Es wurden keine Kristalle ausgebildet.
2. 500 μL der Pertechnetiumsäure (0,04 M, 3,4 mg, $2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) wurden mit einem Überschuss an Eisenpulver (7,15 mg, $1,28 \cdot 10^{-1}$ mmol, 6 Äq.) versetzt. Die klare Flüssigkeit wurde auf einem Objektträger zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle konnten durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

6.5.4 Kobaltpertechnetat

Die Synthese wurde von D. Zaratti durchgeführt.

500 μl der Pertechnetiumsäure (0,04 M, 3,4 mg, $2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden mit CoCO_3 (1,35 mg, $1,14 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) versetzt. Die rosafarbene Lösung wurde eine Stunde bei 100 °C erhitzt und anschließend auf einem Objektträger zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

6.5.5 Nickelpertechnetat

Die Synthese wurde von D. Zaratti durchgeführt.

500 μl der Pertechnetiumsäure (0,04 M, 3,4 mg, $2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden mit Ni(OH)_2 (1,27 mg, $1,37 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) versetzt und zwei Stunden bei 100 °C erhitzt, bis es vollständig gelöst war. Die bei RT entstandenen Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

6.5.6 Kupferpertechnetat

Die Synthese wurde von D. Zaratti durchgeführt.

500 μl der Pertechnetiumsäure (0,04 M, 3,4 mg, $2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden auf 210 μl eingeeengt und mit CuO (1,02 g, $1,28 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde zentrifugiert und unter der Wärmelampe zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

6.5.7 Zinkpertechnetat

Die Synthese wurde von D. Zaratti durchgeführt.

500 μl der Pertechnetiumsäure (0,04 M, 3,4 mg, $2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 Äq.) wurden mit ZnCl_2 (3,5 mg, $2,57 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq.) versetzt und bei RT zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle wurden durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

7. ANALYTISCHE METHODEN

7.1 Einkristallstrukturanalyse

Ein geeigneter Einkristall wurde auf einem MiTiGen Microloop™ befestigt und auf den Goniometerkopf eines SC-XRD Bruker D8 Venture befestigt. Der Kristall wurde durch ein Oxford Cryostream-Niedrigtemperaturgerät auf 100 K gekühlt. Die gesammelten Daten wurden mit APEX4 verarbeitet und durch SHELXS-Programme wurde eine Strukturlösung modelliert. Die Strukturlösung

wurde durch *full matrix least squares* auf F2 mit SHELX97 verfeinert. Geplottet wurden die Strukturbilder mit Mercury 2.0.

7.2 UV-Vis

Die Lösungen wurden nach einer Blank Aufnahme in einer Quarz-Küvette von VWR an einem UV-Vis-Spektralphotometer UV-1600PC aufgenommen. Geplottet wurden die Banden im Excel-Programm.

8. WEITERE REAKTIONEN:

8.1 Titanperrhenat

500 µl der Perrheniumsäure (5,74 mg, $2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 4 Äq.) wurden zu TiO_2 (0,41 mg, $5,13 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1 Äq.) gegeben, die Suspension wurde in einem Ultraschallbad zur Reaktion gebracht. Auf einem Objektträger wurde die Lösung unter Wärme einer Heizlampe eingedunstet, so dass sie erst leicht rosa und anschließend grün-gelblich wurde. Es bildeten sich keine Kristalle aus.

8.2 Vanadiumperrhenat

500 µl der Perrheniumsäure (5,68 mg, $2,12 \cdot 10^{-2}$ mmol, 5 Äq.) wurden mit V_2O_5 (0,78 mg, $4,29 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1 Äq.) im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht. Es bildeten sich keine Kristalle aus.

8.3 Chromperrhenat

500 µl der Perrheniumsäure (5,68 mg, $2,12 \cdot 10^{-2}$ mmol, 3 Äq.) wurden mit $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1,89 mg, $7,09 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1 Äq.) vermischt. Die grünliche Lösung bildete keine Kristalle aus.

8.4 Chromperrhenat

500 µl der Perrheniumsäure (0,04 M, 3,4 mg, $2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 3 Äq.) wurden mit $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1,84 mg, $6,88 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1 Äq.) vermischt. Die grüne Lösung bildete keine Kristalle aus.

9. AUSBLICK

In dieser Arbeit wurden die grundlegenden Kenntnisse über die Pertechnetate deutlich erweitert, vor allem in Bezug auf ihre Kristallstrukturen. Dabei wurden die Pertechnetate der 1. Periode der Nebengruppen um Scandium(+3), Mangan(+2), Eisen(+3), Kobalt(+2), Nickel(+2), Kupfer(+2) und Zink(+2) erweitert. Dabei wurde das Wissen über Scandium und Zink um Kristallstrukturen erweitert und Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer konnten erstmals charakterisiert werden. Dabei wurde festgestellt, dass bevorzugt die trikline Raumgruppe $P\bar{1}$ gebildet wird. Eine Kristallisation von eckenverknüpften $[\text{TcO}_4]^-$ -Tetraedern kommt nur in Ausnahmen wie andere Raumgruppen oder eingeschlossene Fremdkörpern wie das Oxoniumion bei (10) oder das Natrium bei (8) zustande. Weiterhin konnte das Reaktionsschema der Pertechnetate durch den Nachweis von HF bei (9) belegt werden. Ferner wurden Unterschiede in der chemischen Kinetik der Pertechnetiumsäure und der Perrheniumsäure in Versuchen mit Eisenpulver festgestellt und anhand von UV-Vis Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich nicht nur eine unterschiedliche Kinetik, sondern es konnte auch die Bildung der höheren Oxidationsstufe bei Pertechnetiumsäure erklärt werden. Auch die Trends innerhalb einer Periode wurden durch die verschiedenen Bindungslängen an das Metallzentrum aufgezeigt und Unterschiede zwischen den Perioden und Gruppen festgestellt.

Neben einer Reihe zweiwertiger Ionen wurden bei Eisen sowohl zweiwertige als auch dreiwertige Verbindungen beobachtet. Um diese mit anderen dreiwertigen Pertechnetaten zu vergleichen wurden Versuche mit Scandium und Chrom durchgeführt, die allerdings nur, wie bei Scandium, mit Verunreinigung von Na^+ auskristallisierten oder, wie bei Chrom, nicht kristallin wurden. Höherwertige Pertechnetate konnten bisher nicht auskristallisiert werden. Untersuchungen zu weiteren dreiwertigen Pertechnetaten werden bereits von Clarence Yong durchgeführt, der sich auf Lanthanoide spezialisiert. Um den vollständigen Reaktionsmechanismus von Eisen und Pertechnetiumsäure aufzuklären, müssten zudem weitere Untersuchungen angestrebt werden, da dies durch die UV-Vis Spektroskopie nicht möglich ist.

Diese Arbeit konzentriert sich auf die Schließung von Lücken in der Technetium Grundlagenchemie, zeigt aber auch deren praktische Bedeutung. Die Redoxchemie zwischen Eisen und Technetium kann für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in geochemischen Kontexten von Interesse sein, da dort Technetium als mobiles Pertechnetat oder als immobilies TcO_2 vorliegt. Die Bindung von Pertechnetaten an Spurenelementen zu Kokristallen kann rückwirkend für mehr Verständnis der chemischen Vorgänge in nuklearen Endlagern sorgen.

10. QUELLEN

- [1] C. Perrier, E. Segrè, *The Journal of Chemical Physics* **1937**, *5*, 712–716.
- [2] C. Perrier, E. Segrè, *Nature* **1947**, *159*, 24–24.
- [3] E. Segrè, C. S. Wu, *Phys. Rev.* **1940**, *57*, 552–552.
- [4] B. Voland, *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies* **1988**, *24*, 445–448.
- [5] R. D. Shannon, *Acta Cryst A* **1976**, *32*, 751–767.
- [6] E. V. Johnstone, M. A. Yates, F. Poineau, A. P. Sattelberger, K. R. Czerwinski, *J. Chem. Educ.* **2017**, *94*, 320–326.
- [7] J. P. Icenhower, N. P. Qafoku, J. M. Zachara, W. J. Martin, *American Journal of Science* **2010**, *310*, 721–752.
- [8] R. E. Meyer, W. D. Arnold, *Radiochimica Acta* **1991**, *55*, 19–22.
- [9] K. Schwochau, *Technetium Chemistry and Radiopharmaceutical Applications*, **2000**.
- [10] C. Soderquist, J. Weaver, H. Cho, B. McNamara, S. Sinkov, J. McCloy, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 14015–14023.
- [11] G. E. Boyd, J. W. Cobble, C. M. Nelson, W. T. Jr. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 556–557.
- [12] K. E. German, A. M. Fedoseev, M. S. Grigoriev, G. A. Kirakosyan, T. Dumas, C. Den Auwer, P. Moisy, K. V. Lawler, P. M. Forster, F. Poineau, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 13624–13631.
- [13] M. Zegke, D. Grödler, M. Roca Jungfer, A. Haseloer, M. Kreuter, J. M. Neudörfl, T. Sittel, C. M. James, J. Rothe, M. Altmaier, A. Klein, M. Breugst, U. Abram, E. Strub, M. S. Wickleder, *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61*, e202113777.
- [14] L. L. Zaitseva, A. V. Velichko, A. V. Demin, A. I. Sukhikh, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1982**.
- [15] L. L. Zaitseva, A. V. Velichko, A. V. Demin, A. I. Sukhikh, N. V. Morgunova, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1982**.
- [16] D. Zaratti, **2022**.
- [17] V. N. Khrustalev, Yu. T. Struchkov, M. B. Varfolomeev, *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii* **1997**, *42*, 1779–1784.
- [18] J. Hetmańczyk, Ł. Hetmańczyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Journal of Coordination Chemistry* **2017**, *70*, 1190–1206.
- [19] C. Mujica, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **1998**, *213*, 11–11.
- [20] C. Mujica, K. Peters, E. M. Peters, W. Carrillo, H. von Schnering, **1999**.
- [21] A. Butz, I. Svoboda, H. Paulus, H. Fuess, *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *115*, 255–259.

- [22] C. Mujica, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **1997**, *212*, 295–295.
- [23] M. B. Varfolomeev, A. N. Zemenkova, V. N. Chrustalev, Ju. T. Stručkov, H.-J. Lunk, B. Ziemer, *Journal of Alloys and Compounds* **1994**, *215*, 339–343.
- [24] C. Mujica, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **1997**, *212*, 294–294.
- [25] S. Grupe, Perrhenate Mit Dreiwertigen Metallen, Universität zu Köln, **2002**.
- [26] E. Yalçintaş, X. Gaona, A. C. Scheinost, T. Kobayashi, M. Altmaier, H. Geckeis, *Radiochimica Acta* **2015**, *103*, 57–72.
- [27] D. Boglajenko, T. G. Levitskaia, *Environ. Sci.: Nano* **2019**, *6*, 3492–3500.
- [28] J. Zachara, S. Heald, B.-H. Jeon, R. Kukkadapu, C. Liu, J. Mckinley, A. Dohnalkova, D. Moore, *US Department of Energy Publications* **2007**.
- [29] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, **2005**.
- [30] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, **1974**.
- [31] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, **2004**.

11. ANHANG

Molekül	Na[Sc(TcO ₄) ₄ (H ₂ O) ₂]	[Mn(ReO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]	[Mn(TcO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]	[H ₃ O][Fe(TcO ₄) ₄ (H ₂ O) ₂]
Summenformel	H ₄ NaO ₁₈ ScTc ₄	H ₄ MnO ₁₀ Re ₂	H ₈ Mn ₂ O ₂₀ Tc ₄	FeH ₈ O ₁₉ Tc ₄
Molmasse	755.62	591.37	829.94	763.55
Temperatur [K]	100.0	100.00	100.0	100.0
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P21/c	P-1
a [Å]	5.1992(4)	5.4331(7)	8.0280(5)	5.1250(9)
b [Å]	7.7472(5)	5.8688(7)	7.5744(4)	7.6874(13)
c [Å]	10.3150(7)	7.8375(9)	27.804(2)	10.2491(18)
α [°]	86.607(3)	68.014(4)	90	87.192(8)
β [°]	87.034(3)	70.822(4)	90.334(2)	86.305(9)
γ [°]	71.199(3)	87.686(4)	90	71.577(8)
Volumen [Å³]	392.39(5)	217.89(5)	1690.65(18)	382.13(12)
Z	1	1	4	1
ρ_{calc} [cm³]	3.198	4.507	3.261	3.318
μ [mm⁻¹]	3.961	29.164	4.726	4.551
F(000)	352.0	259.0	1560.0	358.0
Kristallgröße [mm³]	0.12 × 0.105 × 0.088	0.19 × 0.085 × 0.059	0.11 × 0.091 × 0.049	0.066 × 0.031 × 0.027
Strahlungsart	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ-Reichweite	3.958 bis 59.146	5.956 bis 60.162	5.074 bis 61	3.984 bis 54.968
Indexreichweite	-7 ≤ h ≤ 7 -10 ≤ k ≤ 10 -14 ≤ l ≤ 14	-7 ≤ h ≤ 7 -7 ≤ k ≤ 8 -11 ≤ l ≤ 11	-11 ≤ h ≤ 11 -10 ≤ k ≤ 9 -39 ≤ l ≤ 39	-6 ≤ h ≤ 6 -9 ≤ k ≤ 9 -13 ≤ l ≤ 13
Aufgenommene Reflexe	19908	1253	13794	13681
Unabhängige Reflexe	2202 [R _{int} = 0.0821, R _{sigma} = 0.0373]	1253 [R _{int} = ? , R _{sigma} = 0.0261]	4769 [R _{int} = 0.0553, R _{sigma} = 0.0613]	1750 [R _{int} = 0.0903, R _{sigma} = 0.0526]
Daten/restraints/Parameter	2202/0/120	1253/18/93	4769/0/239	1750/3/119
Goodness-of-fit von F²	1.080	1.114	1.121	1.034
Final R index [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.0260	R1 = 0.0505	R1 = 0.0389	R1 = 0.0323
Final R index [all data]	wR2 = 0.0507 R1 = 0.0366	wR2 = 0.1288 R1 = 0.0506	wR2 = 0.0733 R1 = 0.0509	wR2 = 0.0685 R1 = 0.0413
Größter diff. peak/hole e Å⁻³	wR2 = 0.0562 1.24/-0.99	wR2 = 0.1290 10.43/-3.23	wR2 = 0.0858 0.87/-1.09	wR2 = 0.0737 0.85/-1.24

Molekül	[Co(TcO ₄) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Ni(TcO ₄) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Cu(TcO ₄) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Zn(ReO ₄) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Zn(TcO ₄) ₂ (H ₂ O) ₄]
Summenformel	CoH ₈ O ₁₂ Tc ₂	H ₈ NiO ₁₂ Tc ₂	H ₈ CuO ₁₂ Tc ₂	H ₈ O ₁₂ Re ₂ Zn	H ₈ O ₁₂ Tc ₂ Zn
Molmasse	456.81	454.77	459.60	637.83	463.27
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin	Triclinic
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
a [Å]	6.5916(9)	6.5580(9)	6.5091(2)	6.6319(3)	6.6718(8)
b [Å]	6.7107(9)	6.7057(11)	6.7497(2)	6.7647(3)	6.7144(9)
c [Å]	7.1309(9)	7.0175(10)	7.0145(2)	7.1003(3)	7.1281(8)
α [°]	70.456(5)	70.265(6)	64.9780(10)	70.176(2)	65.565(6)
β [°]	65.774(5)	66.305(5)	71.6610(10)	65.333(2)	70.646(6)
γ [°]	71.963(5)	71.986(6)	74.3880(10)	72.018(2)	72.244(6)
Volumen [Å ³]	265.57(6)	260.54(7)	261.735(14)	267.06(2)	269.00(6)
Z	1	1	1	1	1
ρ _{calc} [cm ³]	2.845	2.898	2.916	3.966	2.860
μ [mm ⁻¹]	4.159	4.454	24.117	24.884	4.794
F(000)	217.0	218.0	219.0	284.0	220.0
Kristallgröße [mm ³]	0.39 × 0.233 × 0.061	0.035 × 0.022 × 0.015	0.2 × 0.05 × 0.03	0.186 × 0.17 × 0.054	0.178 × 0.112 × 0.022
Strahlungsart	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54178)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ-Reichweite	6.452 bis 54.95	6.54 bis 53.438	14.318 bis 144.194	6.51 bis 69.942	6.462 to 54.944
Indexreichweite	-8 ≤ h ≤ 8 -8 ≤ k ≤ 8 -9 ≤ l ≤ 9	-8 ≤ h ≤ 8 -8 ≤ k ≤ 8 -8 ≤ l ≤ 8	-8 ≤ h ≤ 8 -8 ≤ k ≤ 8 -8 ≤ l ≤ 8	-10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 10 -11 ≤ l ≤ 11	-8 ≤ h ≤ 8 -8 ≤ k ≤ 8 -9 ≤ l ≤ 9
Aufgenommene Reflexe	8571	10099	7920	16220	11025
Unabhängige Reflexe	1201 [R _{int} = 0.0538 R _{sigma} = 0.0371]	1107 [R _{int} = 0.0879 R _{sigma} = 0.0415]	1027 [R _{int} = 0.0437 R _{sigma} = 0.0267]	2333 [R _{int} = 0.0602 R _{sigma} = 0.0393]	1238 [R _{int} = 0.1101 R _{sigma} = 0.0604]
Daten/restraints/Parameter	1201/0/72	1107/0/72	1027/0/82	2333/0/73	1238/0/72
Goodness-of-fit von F ²	1.187	1.072	1.158	1.240	1.137
Final R index [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0453 wR ₂ = 0.1157	R ₁ = 0.0303 wR ₂ = 0.0667	R ₁ = 0.0274 wR ₂ = 0.0691	R ₁ = 0.0441 wR ₂ = 0.1183	R ₁ = 0.0521 wR ₂ = 0.1090
Final R index [all data]	R ₁ = 0.0476 wR ₂ = 0.1169	R ₁ = 0.0375 wR ₂ = 0.0706	R ₁ = 0.0274 wR ₂ = 0.0691	R ₁ = 0.0448 wR ₂ = 0.1189	R ₁ = 0.0637 wR ₂ = 0.1123
Größter diff. peak/hole e Å ⁻³	1.97/-1.70	0.97/-0.91	0.66/-1.53	5.24/-8.29	1.60/-1.98

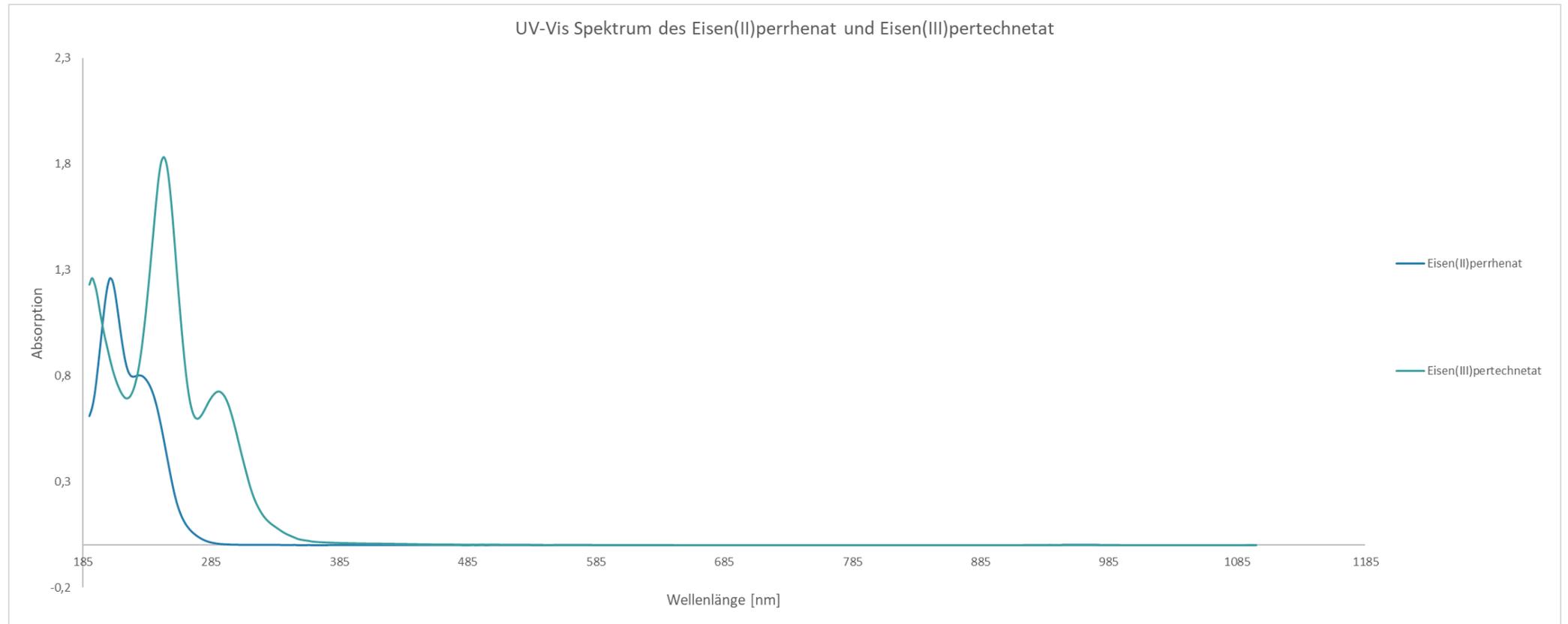


Abbildung 33: UV-Vis Spektrum des Eisen(II)perrhenat und Eisen(III)pertechnetat bei gleicher Anfangskonzentration und gleicher Reaktionszeit von 23 Tagen.

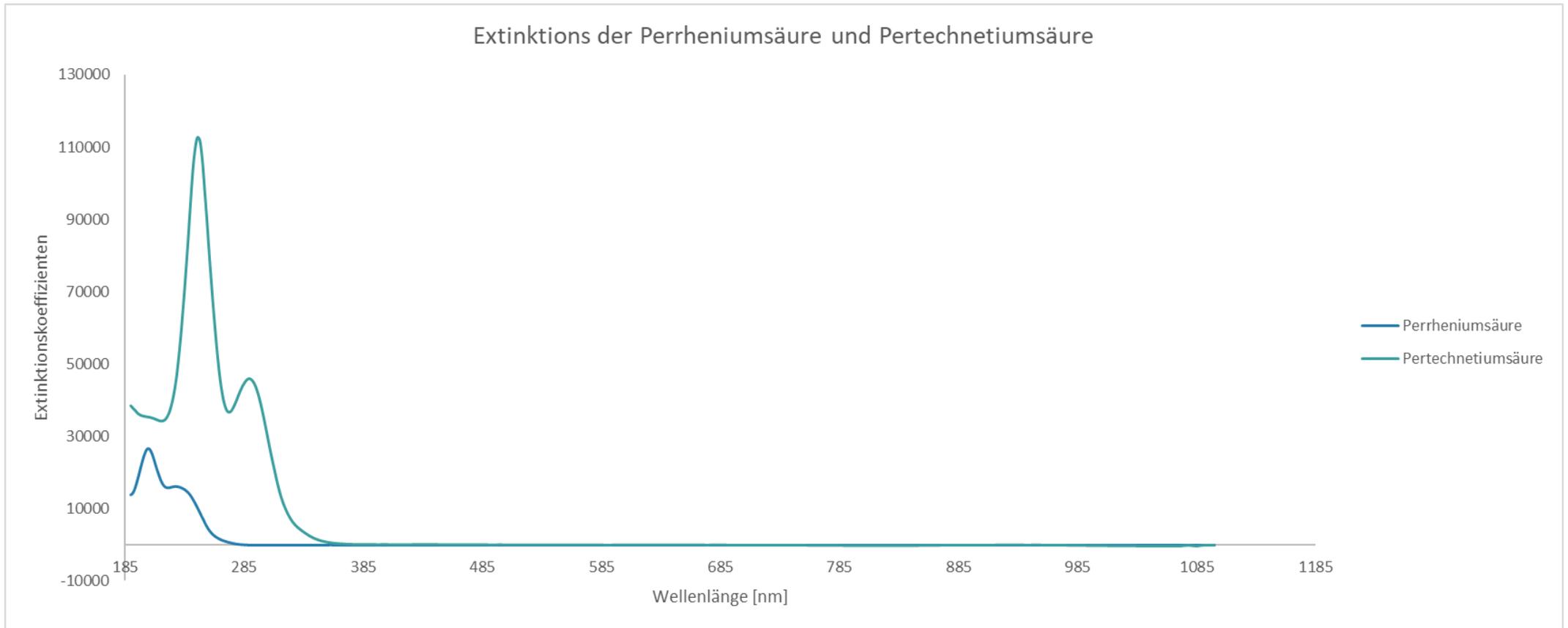


Abbildung 34: Die Extinktion der (blau) Perrheniumsäure und (türkis) Pertechnetiumsäure aufgetragen nach Extinktion nach der Wellenlänge.