



# Bachelorarbeit

## Umsetzung von Pertechnetiumsäure zu Pertechnetatsalzen der 2. und 12. Gruppe

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät  
der Universität zu Köln

Studiengang B. Sc. Chemie

vorgelegt von  
Daniele Zaratti

Köln, November 2022

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Zaratti Daniele, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema

### **"Umsetzung von Pertechnetiumsäure zu Pertechnetatsalzen der 2. und 12. Gruppe"**

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)

## Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>2</b>
1.1. Geschichte des Technetiums .....	2
1.2. Nukleare Eigenschaften des Technetiums.....	4
1.3. Chemische und physikalische Eigenschaften des Technetiums .....	5
1.4. Pertechnetiumsäure .....	6
1.5. Pertechnetate .....	8
<b>2. Ergebnisse</b> .....	<b>11</b>
2.1. Synthese von Pertechnetiumsäure.....	11
<b>Pertechnetatsalze der zweiten Gruppe</b> .....	<b>11</b>
2.2. Synthese von Berylliumpertechnetat-Tetrahydrat (1) .....	11
2.3. Synthese von Magnesiumpertechnetat-Tetrahydrat (2).....	14
2.4. Synthese von Calciumpertechnetat.....	16
2.5. Calciumpertechnetat-Dihydrat (3).....	17
2.5.1. Calciumpertechnetat-Tetrahydrat (4) .....	19
2.6. Synthese von Strontiumpertechnetat .....	21
2.6.1. Strontiumpertechnetat-Dihydrat (5).....	23
2.6.2. $\text{SrNa}(\text{TcO}_4)_3$ (6) .....	25
2.7. Synthese von Bariumpertechnetat-Tetrahydrat (7) .....	27
<b>Pertechnetatsalze der 12. Gruppe</b> .....	<b>30</b>
2.8. Synthese von Zinkpertechnetat-Tetrahydrat (8) .....	30
2.9. Synthese von Cadmiumpertechnetat-Dihydrat (9) .....	32
2.10. Synthese von Quecksilberpertechnetat .....	35
2.10.1. Quecksilber(II)pertechnetat (10).....	36
2.10.2. Quecksilber(I)pertechnetat (11).....	38
<b>3. Diskussion</b> .....	<b>41</b>

<b>4.</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>48</b>
4.1.	Chemikalien .....	48
4.1.1.	Ammoniumpertechnetat ( $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ ) .....	48
4.1.2.	Beryllium-Lösung.....	49
4.2.	Allgemeines Vorgehen.....	49
4.3.	Analytische Methoden.....	49
4.4.	Kationenaustauscher .....	50
4.5.	Perrhenate .....	52
4.5.1.	Berylliumperrhenat .....	52
4.5.2.	Magnesiumperrhenat .....	52
4.5.3.	Calciumperrhenat.....	52
4.5.4.	Strontiumperrhenat .....	52
4.5.5.	Zinkperrhenat.....	52
4.5.6.	Cadmiumperrhenat .....	53
4.5.7.	Quecksilberperrhenat .....	53
4.6.	Pertechnetate .....	54
4.6.1.	Berylliumpertechnetat .....	54
4.6.2.	Magnesiumpertechnetat.....	54
4.6.3.	Calciumpertechnetat.....	54
4.6.4.	Strontiumpertechnetat .....	54
4.6.5.	Zinkpertechnetat.....	55
4.6.6.	Cadmiumpertechnetat .....	55
4.6.7.	Quecksilberpertechnetat .....	55
<b>5.</b>	<b>Ausblick:.....</b>	<b>56</b>
<b>6.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>58</b>
<b>7.</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>IV</b>
<b>8.</b>	<b>Anhang:.....</b>	<b>VI</b>
8.1.	Fehlgeschlagene Experimente .....	VI
8.1.1.	Versuch mit Calciumtriflat.....	VI
8.1.2.	Versuch mit Zinn(II)oxid .....	VI
8.1.3.	Versuche zur Reproduzierung .....	VI
8.2.	Kristallographische Daten.....	VII

## Danksagung

Vor allem möchte ich mich bei Herrn PD Dr. Erik Strub für die Gelegenheit, meine Bachelorarbeit in seinem Arbeitskreis zu absolvieren, herzlich bedanken. Er bewilligte mir nicht nur große Freiheiten und Verantwortung, sondern stand immer für Fragen zur Verfügung und schenkte mir viele hilfreichen Anregungen. Seine Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft waren nicht selbstverständlich. Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei dem gesamten Arbeitskreis, der mich rasch und herzlich aufnahm und mit mir Ideen austauschte. Dank ihnen fand ich wieder Motivation und Freude an meinem Chemiestudium. Einen großen Dank schulde ich Dennis Grödler, der meine ersten Schritte bei dieser Arbeit leitete und mit mir seine wertvollen Erfahrungen teilte. Dazu muss ich erwähnen, dass ich über den Luxus verfügte, fast täglich zur Universität gefahren zu werden, was mir viel Zeit schenkte. Zudem möchte ich mich bei Dr. Markus Zegke bedanken, dessen Begeisterung für die Chemie unermesslich und ansteckend ist. Er maß die von mir hergestellten Kristalle bis in die Nacht und überschüttete mich mit einem Ideenregen, der meine Arbeit unaufhaltsam erweiterte. Des Weiteren bedanke ich mich bei Dr. Jörg Neudörfl für die sehr gründliche Untersuchung des Calcium-Ansatzes und bei Dominik Elchine für die Konzentrationsbestimmung der Ammoniumpertechneat-Lösung mittels LSC.

Mein größter Dank gebührt jedoch meiner Familie in Italien. Nicht nur weil ihre finanzielle Unterstützung mein Studium überhaupt erst ermöglichte, sondern auch weil sie immer fest an mich geglaubt und mir ihr Vertrauen geschenkt haben. Ohne sie wäre ich heute nicht derjenige, der ich geworden bin. Ihre bedingungslose Liebe und ihre immense Unterstützung waren für mich trotz der Ferne immer spürbar und Quelle von Kraft und Motivation. Vielleicht ist niemand perfekt, aber sie sind für mich die perfekten Eltern. Wenn ich wiedergeboren werden müsste und meine Eltern aussuchen dürfte, würde ich sie, ohne zu zögern immer wieder wählen. Schließlich möchte ich einen besonderen Dank an meine Freundin richten. Sie musste mich mit der Chemie teilen und mich ertragen, wenn ich mit leuchtenden Augen über die Kristalle, die ich synthetisieren konnte, erzählte oder dass die Schokolade sechs verschiedene feste Aggregatzustände hat. Nichtsdestotrotz begleitete sie mich all diese Jahre und hielt mich am Leben, als die Praktika und Prüfungsvorbereitungen mir sämtliche Zeit und Energie aussaugten. Sie lenkte mich ab, als ich nicht mehr konnte. Ihr Glaube an mich und ihre Liebe, schenkten mir Selbstvertrauen und die Entschlossenheit nicht aufzugeben.

## Abstract

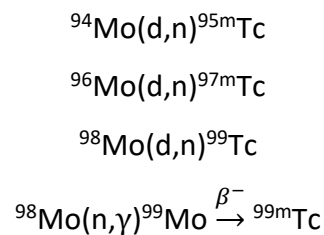
In dieser Arbeit wurden bivalente Pertechnetate der 2. und 12. Gruppe des Periodensystems synthetisiert und charakterisiert. Dafür wurde eine effektive Methode entwickelt, um Pertechnetiumsäure in mikromolarem Maßstab herzustellen, mit deren Einsatz sich mehrere Experimente gleichzeitig durchführen ließen und Ressourcen gespart werden konnten. Diese Methode basiert auf einer von *Jamie Weaver et al.* beschriebene Vorschrift.<sup>[1]</sup> Dabei wird Ammoniumpertechnetat durch einen sauren Kationenaustauscher als Pertechnetiumsäure eluiert, um diese dann mit Carbonaten, Hydroxiden, Chloriden oder Oxiden der entsprechenden Metalle zu versetzen. Mit Hilfe dieser Methode war es möglich, zahlreiche Salze der Pertechnetiumsäure innerhalb kürzester Zeit zu synthetisieren und mittels Einkristallröntgendiffraktometrie die Festkörperstruktur zu bestimmen. Die Arbeit fokussiert sich dabei auf die Pertechnetatsalze der zweiten und zwölften Gruppe und deren systematischer Unterschiede zu entsprechenden Rheniumanaloga. Zusätzlich entstanden Nebenprodukte bei der Synthese von Calcium-, Strontium- und Quecksilberpertechnetat, die ebenfalls strukturell charakterisiert werden konnten.

# 1. Einleitung

## 1.1. Geschichte des Technetiums

Die Lücke zwischen den Elementen Molybdän und Ruthenium im Periodensystem blieb lange unbesetzt. *Dmitri Iwanowitsch Mendelejew* selbst schlug den Namen Eka-Mangan vor und sagte eine relative Atommasse von 100 voraus.<sup>[2]</sup> *Sergius Kern* veröffentlichte 1877 als Erster, dass er dieses neue Übergangsmetall gefunden habe. Er nannte das Metall Davyum zu Ehren des englischen Chemikers *Sir Humphry Davy*.<sup>[3]</sup> Jedoch stellte sich das Metall später als ein Gemisch von Indium und Rhodium heraus.<sup>[4]</sup> Die deutschen Geochemiker *Walter Noddack* und *Ida Tacke* führten mehrere grundlegende Forschungen über die Verteilung und Häufigkeit der Elemente in der Natur durch, welche ihren Höhepunkt mit der Entdeckung des Rheniums erreichten. Sie behaupteten im Jahr 1925 das Element mit Ordnungszahl 43 in den Mineralen Sperrylith ( $\text{PtAs}_2$ ), Tantalit  $(\text{Fe, Mn})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$  und im Zirkon  $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$  sicher nachgewiesen zu haben; Das Element mit Ordnungszahl 75 im Osmiridium (Ir, Os) und beide Elemente in gediegenem Platin (Pt), Columbit  $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$ , Gadolinit  $\text{Y}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2(\text{O/SiO}_4)_2$  und Fergusonit  $\text{Y}(\text{NbO}_4)$ .<sup>[5,6]</sup> Ihre Annahme war, dass alle Elemente des Periodensystems in geologischen Materialien nachweisbar sind.<sup>[7]</sup> Die von *Walter Noddack* und *Ida Tacke* begonnenen Arbeiten wurden seit Mitte 1924 von *Otto Berg* durch Röntgenspektralanalyse unterstützt. Die Anreicherung dieser Elemente erfolgte jedoch nur für das Element 75, dessen Identität zweifelsfrei durch seine Röntgenlinien bestätigt werden konnte. Diese stimmten vollkommen mit den berechneten überein. Die Linien des angeblichen Elements 43, das nur sehr schwach angereichert werden konnte, waren dem berechneten sehr ähnlich, jedoch blieb eine kleine Abweichung bestehen.<sup>[6]</sup> Das Element 75 wurde nach der Heimat *Ida Tackes*, dem Rheinland, als Rhenium (Re) benannt und für das Element 43 wurde vorerst den Name Masurium vorgeschlagen. Während die Entdeckung des Elementes Rhenium in der Folgezeit bestätigt wurde und dieses in größeren Mengen aus Nebenprodukten der Kupferschiefer-Verhüttung gewonnen werden konnte, blieb eine Bestätigung des Masuriums aus. Sieben Jahre später (1937) bewiesen *Perrier* und *Segré*, dass durch die Bestrahlung einer Molybdänplatte an einem Zyklotron das Element mit der Ordnungszahl 43 hergestellt werden konnte und waren sogar in der Lage einige seiner chemischen Eigenschaften zu bestimmen.<sup>[8]</sup>

Bei der Bestrahlung von natürlichem Molybdän wurden mehrere Isotope des Technetiums gebildet (Schema 1):

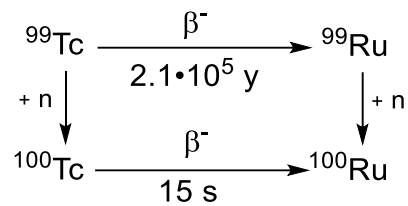


Schema 1: Mögliche Kernreaktionen des natürlichen Molybdäns, die Technetium bilden.

Drei Jahre später fanden *Segré* und *Wu* heraus, dass dieses Element auch bei der Uranspaltung erzeugt wird (6.13 % Spaltausbeute).<sup>[9,10]</sup> Dieses Element war das erste künstlich erzeugte Element in der Geschichte, deswegen wurde in 1947 der Name Technetium mit der Abkürzung Tc vorgeschlagen. Der Name Technetium leitet sich von *technētós* (τεχνητός: künstlich) her.<sup>[11]</sup> Die Existenz stabiler Technetium-Isotope ist nach den *Mattauchschen*-Kernstabilitätsregeln nicht zu erwarten. Nach der ersten Regel ist bei ungeraden Massenzahlen nur ein stabiles Isobares möglich. Nach der zweiten Regel gibt es bei geraden Massenzahlen oft zwei, seltener drei stabile Isotope, die sich aber immer um zwei Einheiten in den Ordnungszahlen unterscheiden.<sup>[12]</sup> Für die Isotope des Technetiums mit ungeraden Massenzahlen erweisen sich jeweils Isotope des Mo und/oder Ru als stabile Isobaren, wodurch sie nicht stabil sein können. Die Technetium-Isotope gerader Massenzahl sind zwingend u,u-Kerne und als solche instabil. Das Alter der Erde ist größer als  $4.5 \cdot 10^9$  Jahre,<sup>[13]</sup> primordiales Technetium kann daher auf Grund seiner zu kurzen Halbwertszeiten (langlebigstes Nuklid  ${}^{97}\text{Tc}$ :  $4.21 \cdot 10^6$  y)<sup>[14]</sup> nicht mehr vorhanden sein. Aus heutiger Sicht ist es sehr unwahrscheinlich, dass *Walter* und *Ida Noddack* in den von ihnen untersuchten Mineralien das Element 43 nachgewiesen haben könnten. Lediglich in der von ihnen untersuchten Pechblende ( $\text{UO}_2$ ), für die sie den Nachweis von  $Z = 43$  als unsicher angaben, hätte die Möglichkeit des Nachweises bestanden, da  ${}^{238}\text{U}$  zu einem kleinen Anteil auch spontan spaltet. Erst *B. T. Kenna* und *P. K. Kuroda* gelang es im Jahr 1961 aus 1 kg Pechblende etwa  $2.8 \cdot 10^{-10}$  g Technetium ( ${}^{99}\text{Tc}$ ) zu isolieren. Sie konnten zusätzlich nachweisen, dass das analysierte Technetium hauptsächlich aus dem spontanen Zerfall des Uraniums-238 ( ${}^{238}\text{U}$ ) entstammt.<sup>[15]</sup> Das Technetium kann jedoch auch beim induzierten Zerfall des Uraniums-235 ( ${}^{235}\text{U}$ ) entstehen und in natürlichen Reaktoren auftreten. Zum Beispiel wurde ein Überschuss an Ruthenium-100 ( ${}^{100}\text{Ru}$ ) in den Uranerzen des



natürlichen Oklo-Reaktor festgestellt, was auf ursprüngliches Vorhandensein des Spaltprodukts  $^{99}\text{Tc}$  zurückzuführen ist (Schema 2):

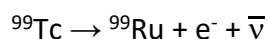


Schema 2: Mögliche Kernreaktionen des Oklo-Reaktors, die zu einem Überschuss an den Rutheniumisotopen  $^{99}\text{Ru}$  und  $^{100}\text{Ru}$  führen können.

Folglich enthält die Erdkruste kein primordiales Technetium, nichtdestotrotz lässt sich natürliches Tc auf der Erde nachweisen, das bei der Spontanspaltung von  $^{238}\text{U}$  gebildet wird.<sup>[2]</sup> Der größte Teil des heute in der Natur vorkommenden Tc wurde während Atomwaffentests in die Atmosphäre freigesetzt.<sup>[16]</sup> Das in Kernreaktoren erzeugte  $^{99}\text{Tc}$  beläuft sich auf mehrere 1000t, liegt aber überwiegend im abgebrannten Kernbrennstoff in fixierter Form vor.

## 1.2. Nukleare Eigenschaften des Technetiums

Heute sind 38 Technetium-Isotope ( $^{85-122}\text{Tc}$ ) bekannt. Die langlebigsten Isotope des Technetium sind  $^{97}\text{Tc}$  ( $4.21\cdot 10^6 \text{ y}$ ),<sup>[14]</sup>  $^{98}\text{Tc}$  ( $4.2\cdot 10^6 \text{ y}$ )<sup>[17]</sup> und  $^{99}\text{Tc}$  ( $2.111\cdot 10^5 \text{ y}$ ).<sup>[18]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde  $^{99}\text{Tc}$  verwendet.  $^{99}\text{Tc}$  ist ein schwacher  $\beta^-$ -Emitter (297.5 keV) und seine Halbwertszeit beträgt ( $2.111\cdot 10^5 \text{ y}$ ).<sup>[18]</sup> Es zerfällt zum Ruthenium-99 (Schema 3).



Schema 3:  $\beta^-$ -Zerfall von  $^{99}\text{Tc}$ .

Die Handhabung von  $^{99}\text{Tc}$  muss in einem Strahlenschutzbereich erfolgen. Der Umgang mit kleineren Mengen an  $^{99}\text{Tc}$  (einige mg, entsprechend einer Aktivität von einigen MBq) ist dabei unkompliziert, wenn grundlegende Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden. Die  $\beta^-$ -Teilchen können durch gewöhnliche Laborglaswaren nahezu vollständig abgeschirmt werden. Dabei werden kleine Mengen an niederenergetischer Bremsstrahlung erzeugt, die ihrerseits durch etwa 30cm Luft abgeschirmt werden. Wenn es nicht möglich ist, den Abstand einzuhalten, sind Handschuhe und Schutzbrillen zu tragen.  $^{99}\text{Tc}$  kann unter Abzügen gehandhabt werden; eine Glovebox ist in der Regel (i.d.R.) nicht notwendig.<sup>[19]</sup> Wenn Pertechnetiumsäure-

Lösungen stark eingeeengt ( $<6\text{ M}$ )<sup>[20]</sup> oder erhitzt werden, ist zu beachten, dass die Säure in flüchtige Verbindungen umgewandelt werden kann.<sup>[21–23]</sup>

### 1.3. Chemische und physikalische Eigenschaften des Technetiums

Technetium ist das leichteste Radioelement. Es befindet sich in der siebten Nebengruppe des Periodensystems und hat dementsprechend sieben Valenzelektronen. Die chemischen Eigenschaften, so wie die Komplexchemie, sind im Vergleich zu dem homologen Rhenium, aufgrund der Lanthanoidenkontraktion sehr ähnlich (Ionenradius:  $\text{Tc}^{+IV} = 0.56\text{ \AA}$ ,  $\text{Re}^{+IV} = 0.53\text{ \AA}$ ).<sup>[24]</sup> Dagegen unterscheiden sie sich stark von den Eigenschaften des Mangans. Die Differenz zwischen den Ionenradien des Technetiums und des Mangans beträgt  $0.1\text{ \AA}$  (Ionenradius:  $\text{Mn}^{+IV} = 0.46\text{ \AA}$ ).<sup>[24]</sup> Die korrespondierenden Verbindungen des Technetiums und Rheniums sind oft isostrukturell. Allerdings weisen die Verbindungen des Technetiums ein höheres Redox-Potential auf, was bedeutet, dass sie leichter zu reduzieren sind (Tabelle 1). Darüber hinaus sind i.d.R. Technetiumverbindungen thermodynamisch instabiler und kinetisch reaktiver als die des Rheniums.<sup>[19]</sup>

Tabelle 1: Redox-Potentiale  $E^0$  [V] der 7. Nebengruppe in saurer Lösung mit einem Pt-Elektrode.<sup>[19]</sup>

Mn	$E^0$ [V]	Tc	$E^0$ [V]	Re	$E^0$ [V]
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	1.679	$\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2$	0.747	$\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_2$	0.510
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}$	1.781	$\text{TcO}_4^-/\text{Tc}$	0.477	$\text{ReO}_4^-/\text{Re}$	0.368
$\text{MnO}_2/\text{Mn}$	0.115	$\text{TcO}_2/\text{Tc}$	0.281	$\text{ReO}_2/\text{Re}$	0.251

Technetium und Mangan unterscheiden sich unter anderem (u. a.) stark in der Stabilität ihrer Oxidationsstufen. Bivalentes Technetium ( $\text{Tc}^{2+}$ ) ist nur mit Hilfe von starken Liganden stabil, währenddessen ist bivalentes Mangan ( $\text{Mn}^{2+}$ ) sogar als Ion-Hydrat ( $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ )<sup>[25]</sup> beständig. Die Oxidationsstufe +7 des Technetiums, insbesondere der Pertechnetate ( $\text{TcO}_4^-$ ), ist viel stabiler als die des Mangans als Permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ). Die Oxidationsstufen des Technetiums können von -1 bis zum +7 variieren. Bekannt sind die Koordinationszahlen von 4 bis 9. Metallisches Technetium ist ein silbernes Übergangsmetall, welches in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit dunkler wird ( $\text{TcO}_2$ ). Die kritische Temperatur für die Supraleitung des metallischen Technetiums ist auffallend hoch ( $8.2\text{ K}$ ).<sup>[19]</sup> Die Komplexchemie des Technetium ist besonders interessant, da  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  als Radiopharmazeutikum vielfältig eingesetzt wird.<sup>[26–29]</sup> Manche Technetium-Komplexe weisen spezifisch katalytische Eigenschaften auf.<sup>[30,31]</sup>

#### 1.4. Pertechnetiumsäure

Die Pertechnetiumsäure ist eine starke einprotonige Mineralsäure, die der Perchlorsäure ( $\text{HClO}_4$ ) strukturell sehr ähnlich ist. Sie kann hergestellt werden, indem beispielsweise  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  durch einen Protonen-Kationenaustauscher eluiert wird.<sup>[1]</sup> Alternativ kann  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  in Wasser gelöst werden, wobei eine rosafarbene  $\text{HTcO}_4$ -Lösung entsteht.<sup>[19]</sup> Die wässrige Lösung lässt sich stark einengen ohne Dekomposition (bis 6 M). Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, verändert die Lösung durch das Aufkonzentrieren ihre Farbe; sie wird erst hellgelb ( $\approx 6$  M), dann gelb ( $\approx 8$  M) und schließlich dunkelgelb bis orange ( $\approx 10$  M).



Abbildung 1: Farbänderung bei der Aufkonzentrierung einer  $\text{HTcO}_4$ -Lösung.<sup>[20]</sup>

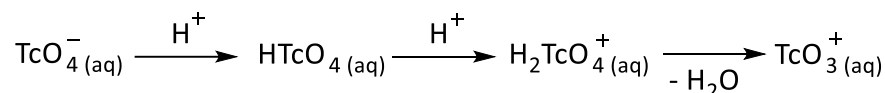
Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, bildet sich bei weiterer Evaporation eine rote, flüchtige Verbindung. Wenn diese wieder in Wasser gelöst wird, verliert sie ihre rötliche Farbe und ein brauner Feststoff fällt aus. Es wird vermutet, dass es sich dabei wahrscheinlich um Technetiumdioxid ( $\text{TcO}_2$ ) handelt.



Abbildung 2: Links: Foto einer Probe mit Überschuss an  $\text{HTcO}_4$  unter dem Mikroskop mit polarisiertem Licht. Rechts: Verbleibender Feststoff nach kompletter Evaporation des Solvenz einer wässrigen  $\text{HTcO}_4$ -Lösung.<sup>[20]</sup>

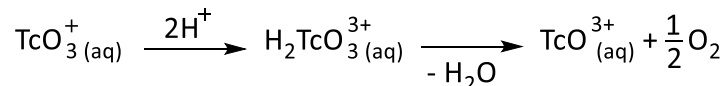
Die Ursache der gelblichen Verfärbung in Lösung und die Natur des rötlichen Feststoff waren lange umstritten. Jedoch wurde in fast allen Fällen auf eine niedrigere Oxidationsstufe des

Technetiums hingewiesen.<sup>[20–23,32–35]</sup> *F. Poineau et al.* erkannte in 2010, dass bei  $M \geq 12$  eine Säure-Base-Reaktion stattfindet. Er schlug vor, dass die Pertechnetiumsäure sich selbst protoniert, wobei das Pertechnetyl-Kation ( $\text{TcO}_3^+$ ) gebildet und Wasser abgespalten wird (Schema 4). Die weitere Verdampfung des Wassers würde dann das Gleichgewicht auf die Seite des Pertechnetyl-Kations verschieben und die Reaktion vorantreiben. Ihren Berechnungen nach liegt das Pertechnetyl-Kation in wässriger Lösung als  $\text{TcO}_3(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})_2$ -Komplex vor.<sup>[33]</sup>



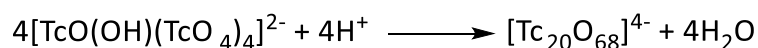
Schema 4: Mögliche Reaktionsgleichung für die Bildung von Pertechnetyl-Kationen in stark sauren Lösungen.<sup>[33]</sup>

Ca. zehn Jahren später ergänzte *German et al.*, basierend auf die Analogie mit der Chemie von  $\text{HMnO}_4$ , die Reaktionsgleichung und schlug die Bildung von Tc(V) als  $\text{TcO}^{3+}$ -Kation vor (Schema 5), das für die gelbliche Verfärbung der Lösung verantwortlich sein sollte.<sup>[32]</sup>



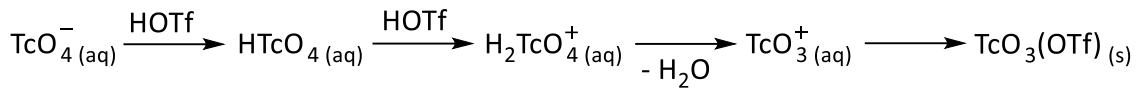
Schema 5: Mögliche Reaktionsgleichung für die Reduktion des Tc(VII) zu Tc(V) unter Abspaltung von Sauerstoff.<sup>[32]</sup>

Die rötliche Verbindung wurde als das Polyoxometallat  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  identifiziert. Für den nachfolgenden Mechanismus wurden zwei Hypothesen aufgestellt. Bei der ersten Hypothese bilden die  $\text{TcO}^{3+}$ -Kationen einen  $[\text{Tc}_4\text{O}_4]^{12+}$ -Ring, gefolgt von der Komplexierung mit 16  $\text{TcO}_4^-$  zu  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ . Die zweite Hypothese bezieht sich auf die Bildung einer polyanionischen Spezies ( $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{TcO}_4)_4]^{2-}$ ), die mit der bekannten  $[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6]^{2-}$  verwandt ist, und dessen Kondensation (Schema 6).



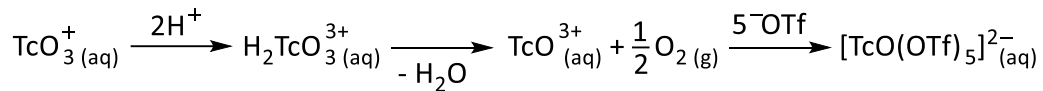
Schema 6: Mögliche Reaktionsgleichung für die Bildung von  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  aus polyanionischem  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{TcO}_4)_4]^{2-}$ .<sup>[32]</sup>

Ähnliche Ergebnisse erhielten *Zegke et al.* 2021 (Schema 7). Sie waren in der Lage durch die Umsetzung von Ammoniumpertechnetat in Trifluormethansulfonsäure (HOTf) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid ( $\text{Tf}_2\text{O}$ ) das  $\text{TcO}_3^+$  als Pertechnetyltriflat  $[\text{TcO}_3(\text{OTf})]$  abzufangen und zu isolieren und mittels Einkristallröntgendiffraktometrie die Festkörperstruktur zu bestimmen.<sup>[36]</sup>



Schema 7: Reaktionsgleichung für die Bildung von Pertechnetyltriflat.<sup>[36]</sup>

Zusätzlich konnten sie feststellen, dass neben dem Tc(VII) des Pertechnetyltriflats auch reduziertes Tc(V) in Form von Ammoniumpentakis(triflato)oxidotechnetat(V)  $(\text{NH}_4)_2[\text{TcO}(\text{OTf})_5]$ , ohne Zugabe eines Reduktionsmittels, gebildet wird (Schema 8).

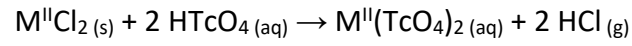
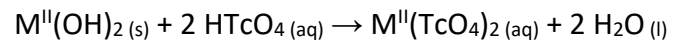
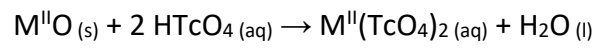


Schema 8: Vorgeschlagene Reaktionsgleichung für die Reduktion von  $\text{TcO}_3^+$  zu dem Tc(V)-Komplex.<sup>[36]</sup>

Wenn Ammoniumpentakis(triflato)oxidotechnetat(V) unter kontrollierten Bedingungen hydrolysiert wird, bildet sich ein grün-roter kristalliner Feststoff  $(\text{NH}_4)_4[\{\text{TcO}(\text{OTcO}_3)_4\}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , dessen anionische Einheit der Struktur von *German et al.* gleicht. Lediglich die Kationen unterscheiden sich von  $\text{H}_3\text{O}^+$  zu  $\text{NH}_4^+$ .<sup>[36]</sup>

### 1.5. Pertechnetate

Die Salze der Pertechnetiensäure heißen Pertechnetate. Die Pertechnetat-Anionen sind schwache Oxidationsmittel und zeigen eine ausgeprägte Fähigkeit, die Korrosion vom Stahl zu verhindern.<sup>[19]</sup> Die bekannten einwertigen Pertechnetate sind die Alkali-, das Silber-, das Thallium- und das Ammoniumpertechnetat. Die zweiwertigen, sowie die einwertigen Pertechnetate sind in Tabelle 2 aufgelistet. Auch bei vielen der in der Literatur beschriebenen Verbindungen sind über die Zellparameter hinaus allerdings keine kristallographischen Daten hinterlegt. Dazu gehören auch die dreiwertigen Aluminium-, Scandium-, Yttrium-, Eisen-, Gallium- und Indiumpertechnetate, sowie die meisten der Lanthanoide. Die Alkalipertechnetate sind thermodynamisch stabil und die am besten studierten Salze der Pertechnetiensäure.<sup>[1,37]</sup> I.d.R. sind ihre Festkörperstrukturen isostrukturell zu den analogen Perrhenaten.<sup>[38,39]</sup> Die Pertechnetate können analog zu den Perrhenaten meistens durch Neutralisierung einer wässrigen  $\text{HTcO}_4$ -Lösung mit Hydroxiden oder Carbonaten des gewünschten Gegenkations hergestellt werden (Schema 9).<sup>[40]</sup> Die Umsetzung der Perrheniumsäure mit den Oxiden erwies sich auch als erfolgreich, weswegen diese auch für die Pertechnetate im Zuge dieser Arbeit als Reaktanden verwendet wurden.<sup>[41]</sup>



*Schema 9: Übersicht aller Umsetzungsmöglichkeiten.*

Tabelle 2: Liste der Pertechnetate mit bekannter Struktur und der in der in der Literatur erwähnten, bivalenten Pertechnetate, dessen Struktur jedoch nicht bekannt ist.

Verbindung	Kristallstruktur	Literatur
$\text{LiTcO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Bekannt	[37]
$\text{NaTcO}_4$	Bekannt	[1]
$\text{NaTcO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Bekannt	[42]
$\text{KTcO}_4$	Bekannt	[1]
$\text{RbTcO}_4$	Bekannt	[1]
$\text{CsTcO}_4$	Bekannt	[1]
$\text{AgTcO}_4$	Bekannt	[43]
$\text{TlTcO}_4$	Bekannt	[44]
$\text{NH}_4\text{TcO}_4$	Bekannt	[45]
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{TcO}_4$	Bekannt	[42]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{TcO}_4$	Bekannt	[42]
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{TcO}_4$	Bekannt	[42]
$\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2$	Unbekannt	[19]
$\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Unbekannt	[19]
$\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$	Unbekannt	[19]
$\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Unbekannt	[19]
$\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2$	Unbekannt	[19]
$\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Unbekannt	[19]
$\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2$	Unbekannt	[19]
$\text{Co}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Unbekannt	[19]
$\text{Ni}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Unbekannt	[19]
$\text{Cu}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Unbekannt	[19]
$\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Unbekannt	[19]
$\text{Cd}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Unbekannt	[19]
$\text{Pb}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Unbekannt	[19]

## 2. Ergebnisse

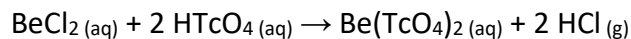
### 2.1. Synthese von Pertechnetiumsäure

Die Umsetzung einer wässrigen Ammoniumpertechnetat-Lösung zu Pertechnetiumsäure wurde mit Hilfe eines sauren Kationenaustauschers durchgeführt. Die Austauschsäule wurde miniaturisiert, um den Verbrauch der Edukte und die Abfallproduktion zu minimieren (Abb. 34). Zum selben Zweck wurden, bis auf die Kulturröhrchen und Objektträger, nur Kunststoffgeräte verwendet, die als brennbarer Abfall entsorgt werden konnten. Dieselbe Austauschsäule kann mehrmals benutzt werden, bevor sie regeneriert werden muss. Die Ausbeute wurde nicht eindeutig bestimmt. Jedoch kann eine fast vollständige Umsetzung angenommen werden, da die vollständige Elution der  $\text{HTcO}_4$  durch pH- und Aktivitätsmessung festgestellt werden konnte. Um die Anwesenheit von Ammoniumionen in der Pertechnetiumsäure-Lösung auszuschließen, wurde nur die halbe Kapazität der theoretisch Möglichen des Kationenaustauschers benutzt. Die Einzelheiten sind in Abschnitt 4.4 beschrieben.

### Pertechnetatsalze der zweiten Gruppe

Zunächst werden die Synthesen der Pertechnetatsalze der zweiten Gruppe von Beryllium bis Barium beschrieben.

### 2.2. Synthese von Berylliumpertechnetat-Tetrahydrat (1)



*Gleichung 1: Reaktionsgleichung für die Synthese von  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{TcO}_4]_2$  (1).*

Die stöchiometrische Versetzung einer Berylliumchlorid-Lösung (Abschnitt 4.1.2) mit Pertechnetiumsäure in wässriger Lösung (Gleichung 1) und anschließender Verdampfung des Wassers im Exsikkator bei Raumtemperatur (RT) führte zur Bildung von farblosem Berylliumpertechnetat-Tetrahydrat (1). Die Kristalle zeigten einen starken hygroskopischen Charakter und lösten sich außerhalb des Exsikkators bei RT in wenigen Sekunden wieder auf. Der starke hygroskopische Charakter der Kristalle erschwerte deutlich die Röntgenstrukturanalyse. Die Kristalle konnten auf dem Weg zwischen Mikroskop und Diffraktometer Wasser aus der Umgebung absorbieren und sich wieder lösen. Als die Probe auf dem Röntgendiffraktometer (Abschnitt 4.3) montiert und mit dem Kryostaten auf 100 K



temperiert wurde, bildeten sich Eiskristalle. Dies führte zu einer erschwerten Auswertung der aufgenommenen Diffraktionsbilder durch Fremdreﬂexe. Außerdem konnte in Projektion der Reﬂexe durch die Ewaldkugel beobachtet werden, dass der Kristall mehrere Domänen enthält. Für die Strukturlösung wurde eine der Domänen integriert und verfeinert (Abschnitt 4.3).

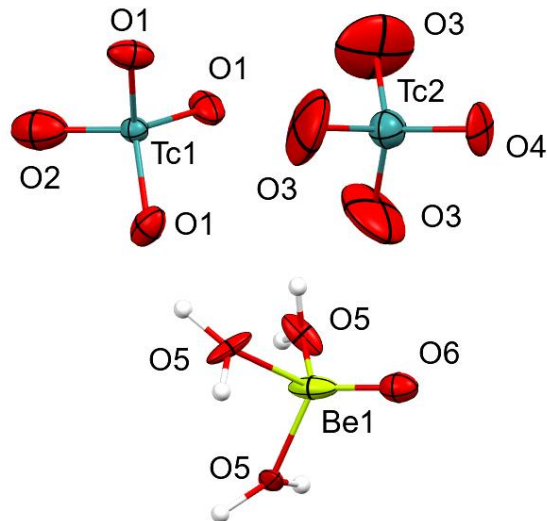


Abbildung 3: Auszug der Kristallstruktur von **1**. Darstellung durch Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Be1–O5: 1.716 (30), Be1–O6: 1.557(50), Tc1–O1: 1.715(18), Tc1–O2: 1.725(60), Tc2–O3: 1.692(30), Tc2–O4: 1.672(3).

$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{TcO}_4]_2$  kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P31c$  und ist zu  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ReO}_4]_2$  isostrukturell. Das Technetium ist tetraedrisch koordiniert; Alle Tc–O–Winkel sind sich ähnlich ( $109^\circ \pm 2^\circ$ ). Die Tc–O–Abstände liegen im Bereich von 1.672(30) Å (Tc2–O4) und 1.725(60) Å (Tc1–O2); der gemittelte Abstand beträgt 1.702(60) Å und stimmt somit mit den Literaturwerten anderer Pertechnetate überein.<sup>[36,46]</sup> Das Beryllium bildet mit vier Wassermolekülen ein verzerrtes tetraedrisches Koordinationspolyeder. Die Be–O–Abstände liegen im Bereich von 1.557(50) Å (Be1–O6) und 1.716(30) Å (Be1–O5); der gemittelte Abstand beträgt 1.676 Å.

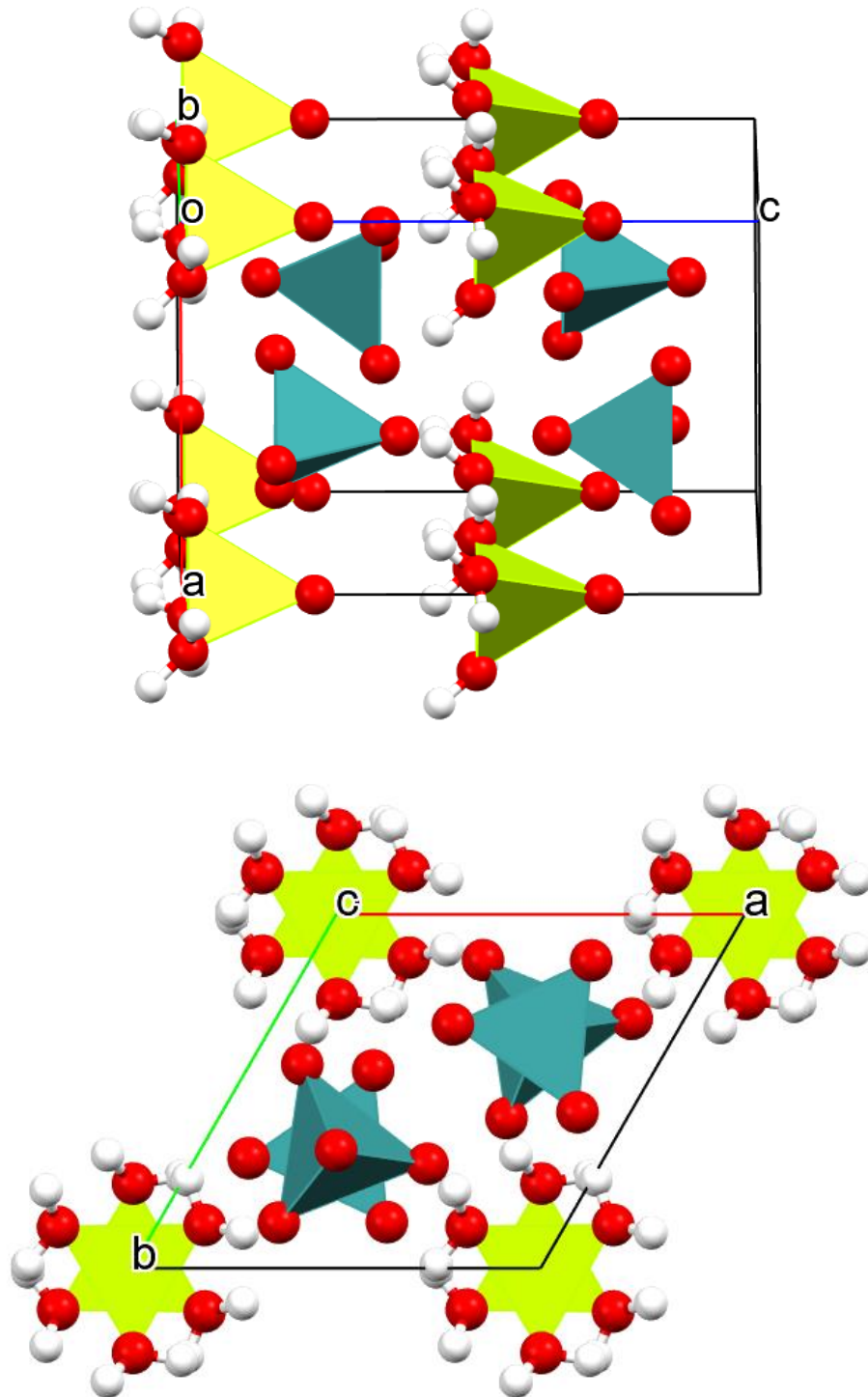
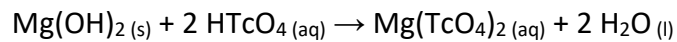


Abbildung 4: Oben: Darstellung der Elementarzelle von **1** mit Koordinationspolyeder der Metallzentren. Unten: Projektion der Struktur von **1** in der *ac*-Ebene.

### 2.3. Synthese von Magnesiumpertechnetat-Tetrahydrat (2)



Gleichung 2: Reaktionsgleichung für die Synthese von  $[\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (2).

Die stöchiometrische Versetzung von Magnesiumhydroxid mit Pertechnetiumsäure in wässriger Lösung (Gleichung 2) und anschließender Verdampfung des Wassers im Exsikkator bei RT führte zur Bildung von farblosem Magnesiumpertechnetat-Tetrahydrat (2). Die Kristalle zeigten einen starken hygroskopischen Charakter und lösten sich außerhalb des Exsikkators bei RT nach einigen Sekunden wieder auf.

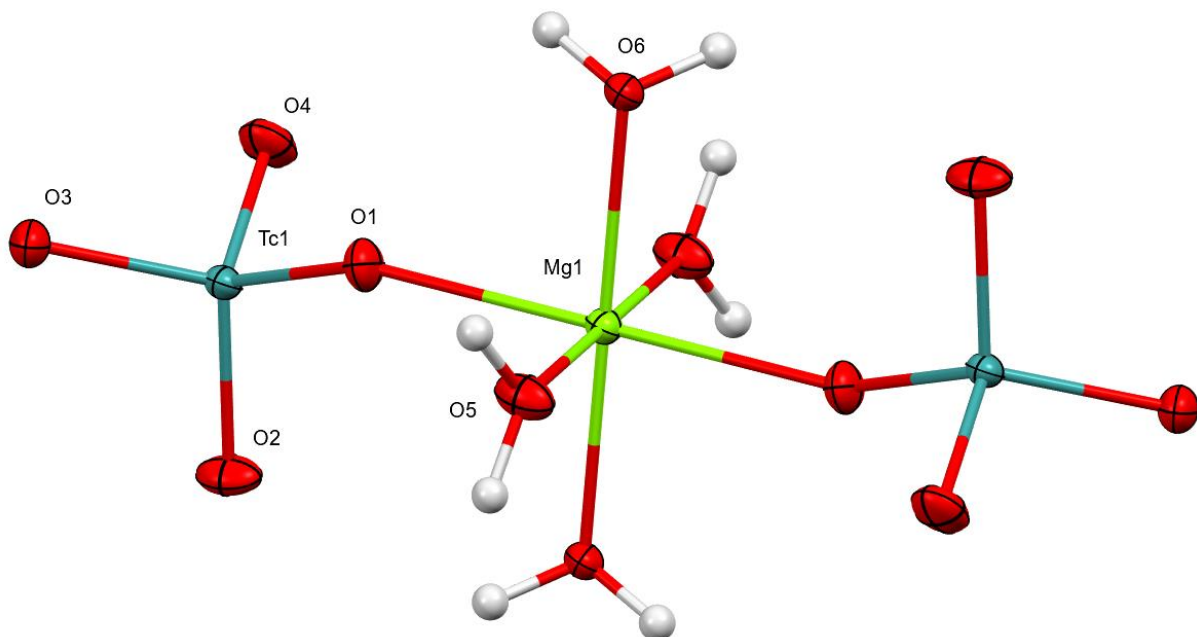


Abbildung 5: Auszug der Kristallstruktur von 2. Darstellung durch Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Mg1–O1: 2.097(2), Mg1–O5: 2.036(3), Mg1–O6: 2.036(2), Tc1–O1: 1.722(3), Tc1–O2: 1.697(2), Tc1–O3: 1.726(3), Tc1–O4: 1.704(4).

$[\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (2) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  und ist zu  $[\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ <sup>[47]</sup> und  $[\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (8) isostrukturell. Das Technetium ist tetraedrisch koordiniert und alle Tc–O-Winkel sind sich sehr ähnlich ( $109^\circ \pm 1^\circ$ ). Die Tc–O-Abstände liegen im Bereich von 1.697(2) Å (Tc1–O2) und 1.726(2) Å (Tc1–O3); der gemittelte Abstand beträgt 1.712(2) Å und stimmt somit mit den Literaturwerten anderer Pertechnetate überein.<sup>[36,46]</sup> Die Tc–O-Abstände sind etwas kürzer als die Re–O-Abstände.<sup>[47]</sup> Das Magnesium bildet mit vier Sauerstoffatomen der Wassermoleküle und zwei Sauerstoffatomen der Pertechnetate ein verzerrt oktaedrisches Koordinationspolyeder (Abb. 5). Die Wassermoleküle liegen auf der

gleichen Ebene und sind alle vom Magnesium gleich entfernt (Mg1–O5 2.036(3) Å, Mg1–O6 2.036(2) Å). Die Bindung zwischen dem Magnesium und dem Sauerstoffatom des Pertechnetats ist etwas länger als die zwischen dem Magnesium und dem Sauerstoffatom des Wassers (Mg1–O1 2.097(2) Å). In der erweiterten Festkörperstruktur (Abb. 6) ist zu erkennen, dass die  $[\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Einheiten molekular vorliegen und nicht untereinander durch Pertechnetate verknüpft sind. Lediglich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den koordinierten Wassermolekülen und den Pertechnetaten halten das Kristallgitter zusammen.

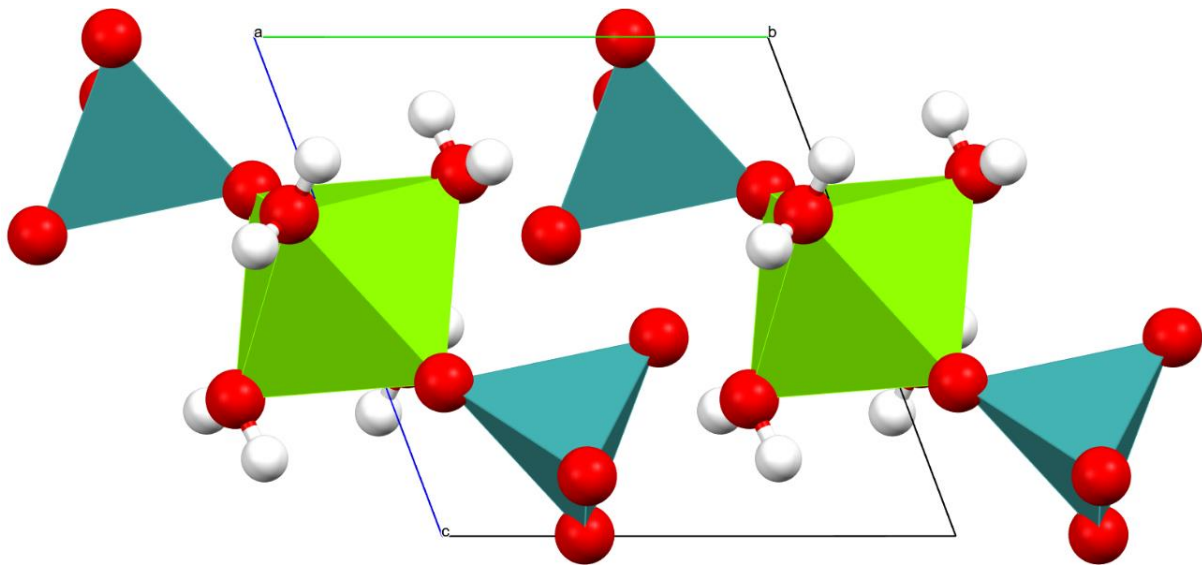
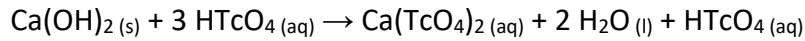


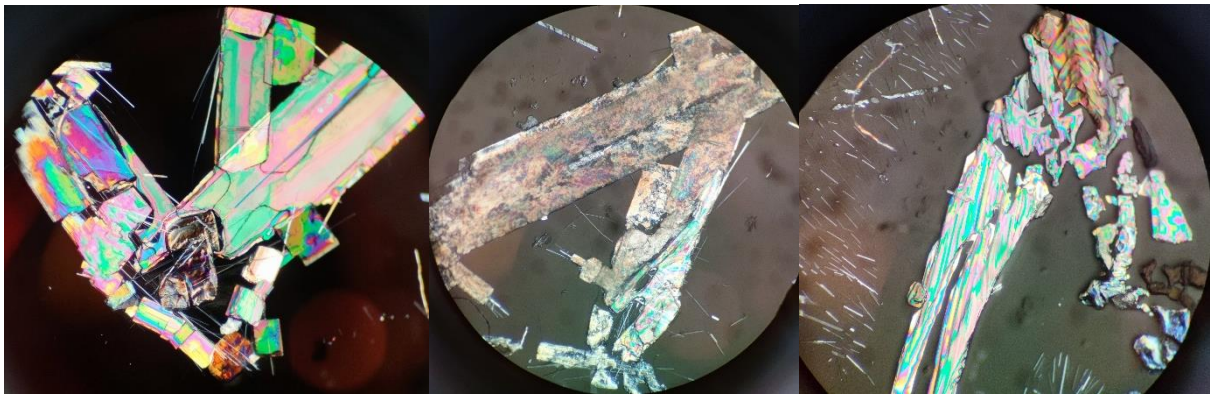
Abbildung 6: Projektion von **2** in die bc-Ebene.

## 2.4. Synthese von Calciumpertechnetat



*Gleichung 3: Reaktionsgleichung für die Synthese von  $\text{Ca(TcO}_4)_2$ .*

Die Versetzung von Calciumhydroxid mit einem Überschuss an Pertechnetiumsäure in wässriger Lösung (Gleichung 3) und anschließender Verdampfung des Wassers unter Atmosphäre führte zur Bildung von farblosem  $[\text{Ca(TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (**4**). Die stöchiometrische Versetzung war ebenfalls erfolgreich. Die Dimensionen der Kristalle des Ansatzes mit dem Pertechnetiumsäure-Überschuss eigneten sich jedoch besser für die Röntgenstrukturanalyse, weswegen Letztere gemessen und beschrieben wurden. Die Kristalle waren farblos, wasserlöslich und im Gegensatz zu den leichteren Pertechnetaten der Gruppe 2 bei RT beständig. Als jedoch der Kristallograph den Kristall mit einer vermutlich verunreinigten Nadel berührte, zersetzte sich der Kristall in wenigen Sekunden und war nicht mehr kristallin. Nach ca. zwei Stunden entstand erneut ein kristalliner Feststoff unter dem Fomblin-Y-Öl, welcher sich als  $[\text{Ca(TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**3**) erwies (Abb. 7). Der  $[\text{Ca(TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Kristall war unter dem Inertöl zunächst für einige Tage stabil.



*Abbildung 7: Foto der Ca-Probe unter dem Mikroskop mit polarisiertem Licht. Links sind die Kristalle von **4** zu sehen. In der Mitte sind die zerbrochenen Kristalle zu sehen. Rechts sind die Kristalle von **3** zu sehen.*

## 2.5. Calciumpertechnetat-Dihydrat (3)

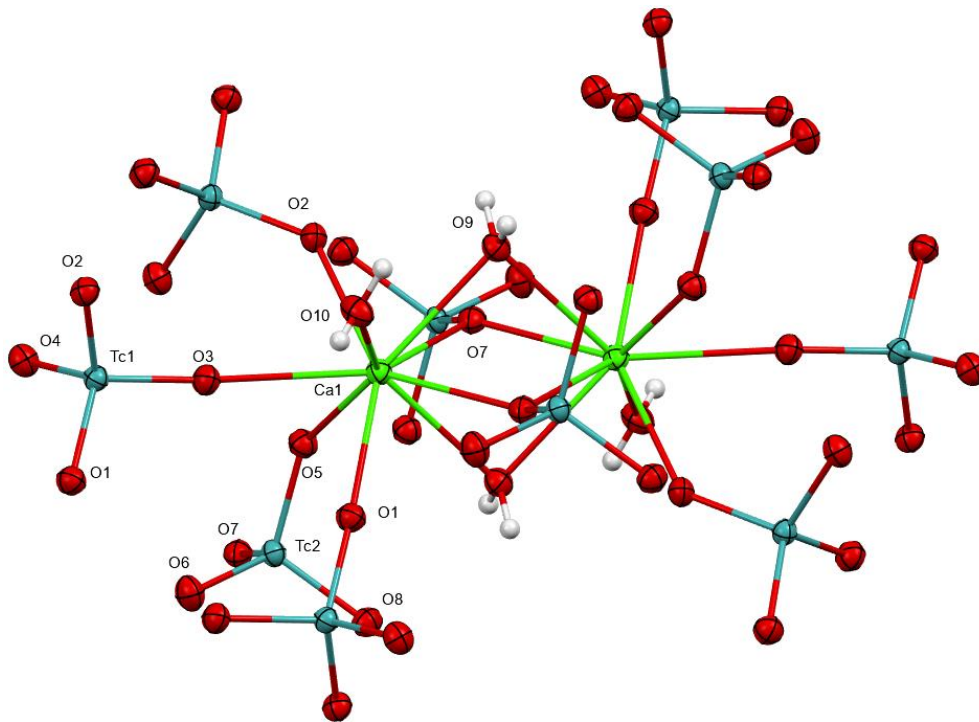


Abbildung 8: Auszug der Kristallstruktur von **3**. Darstellung durch Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ca1–O1: 2.386(3), Ca1–O2: 2.395(3), Ca1–O3: 2.554(3), Ca1–O5: 2.404(3), Ca1–O7: 2.552(3), Ca1–O9: 2.513(4) Ca1–O10: 2.358(3), Tc1–O1: 1.720(3), Tc1–O2: 1.715(3), Tc1–O3: 1.708(3), Tc1–O4: 1.715(3), Tc2–O5: 1.727(3), Tc2–O6: 1.703(3), Tc2–O7: 1.724(3), Tc2–O8: 1.713(3).

[Ca(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**3**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/m* und ist zu [Ca(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] isostrukturell.<sup>[48]</sup> Die Kristalle sind farblos und gut in Wasser löslich. Das Technetium ist tetraedrisch koordiniert; Alle Tc–O–Winkel sind sich sehr ähnlich (109°±1°). Die Tc–O–Abstände liegen im Bereich von 1.703(3) Å (Tc2–O6) und 1.727(3) Å (Tc2–O5); der gemittelte Abstand beträgt 1.716(3) Å und stimmt somit mit den Literaturwerten der Pertechnetate überein.<sup>[36,46]</sup> Die Tc–O–Abstände sind durchschnittlich etwas kürzer als die Re–O–Abstände.<sup>[48]</sup> Es gibt zwei verschiedene Technetium-Tetraeder-Spezies, die unterschiedlich koordiniert sind. Drei Sauerstoffatome (O1, O2, O3) des Tc1-Tetraeders sind jeweils mit dem Ca1 Atom verbunden. Das Tc2-Tetraeder koordiniert auch zu drei Calciumatomen, jedoch bindet O7 zu zwei Calciumatomen (μ<sub>2</sub>). Das Calcium bildet mit sechs Sauerstoffatomen der Pertechnetate (3 OTc1 und 3 OTc2) und drei Wassermolekülen (O9, O10) ein verzerrtes dreifachüberkappedes trigonales Prisma (Abb. 8). Zwei der Wassermoleküle (μ<sub>2</sub>-O9) verbrücken zwei Calciumatome miteinander. Die zwei [CaO<sub>9</sub>]<sup>16-</sup>-Prismen teilen sich eine rechteckige Fläche (O7–O9–O7–O9) (*face-sharing*, flächenteilend). Die Bindung zwischen

dem Calcium und dem Sauerstoff des Pertechnetats ( $\mu_2$ -O7), der zwei Calciumatome verbindet (Ca1–O7 2.522(3) Å), ist kürzer als die zwischen dem Calcium und dem Sauerstoff des Wassers ( $\mu_2$ -O9), welches dieselben Calciumatome verbrückt (Ca1–O9 2.626(2) Å). Hingegen ist die Bindung zwischen dem Ca1 Atom und dem Sauerstoff des Wassers (O10) die kürzeste (Ca1–O10 2.358(3) Å). Die Koordinationspolyeder im Festkörper sind in Abbildung 9 dargestellt. Die wesentliche Baueinheit der Struktur ist die Gruppierung  $\text{Ca}_2(\text{OH}_2)_4(\text{TcO}_4)_{10}$ , welche ein Inversionszentrum in der Mitte zwischen den Ca1 Atomen enthält.

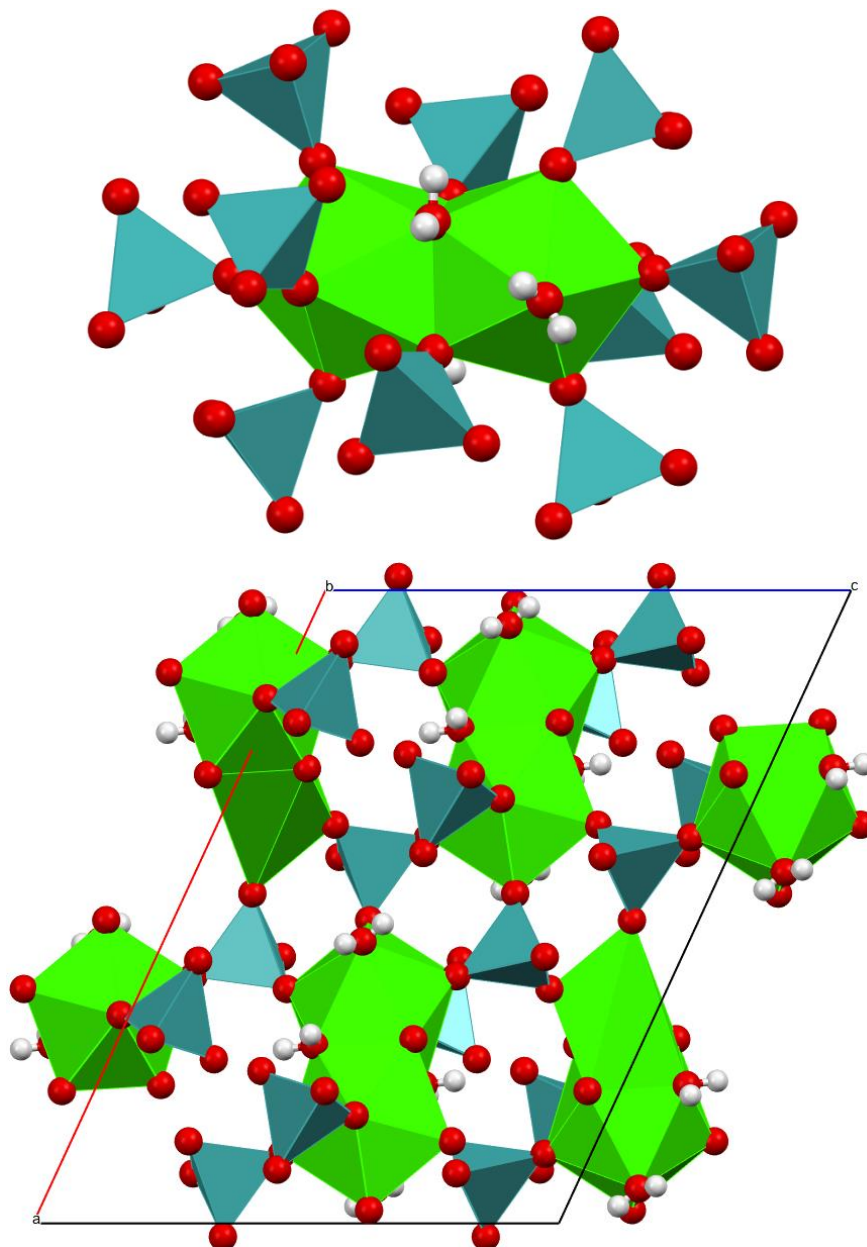


Abbildung 9: Oben: Darstellung der  $[\text{Ca}_2(\text{OH}_2)_4(\text{TcO}_4)_{10}]$ -Polyeder. Unten: Projektion von **3** in die ac-Ebene.

### 2.5.1. Calcumpertechneat-Tetrahydrat (**4**)

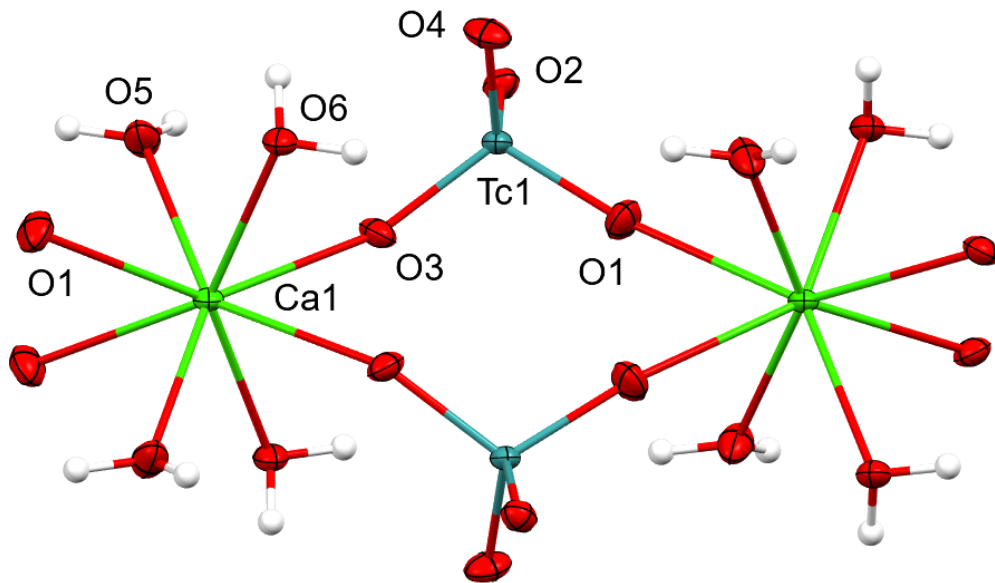


Abbildung 10: Auszug der Kristallstruktur von **4**. Darstellung durch Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ca1–O1: 2.478(3), Ca1–O3: 2.492(3), Ca1–O5: 2.378(3), Ca1–O6: 2.407(4), Tc1–O1: 1.712(3), Tc1–O2: 1.728(3), Tc1–O3: 1.722(3), Tc1–O4: 1.697(3).

[Ca(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (**4**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn*. Das Technetium ist tetraedrisch koordiniert; Alle Tc–O-Winkel sind sich sehr ähnlich (109±1 Å). Die Tc–O-Abstände liegen im Bereich von 1.697(3) Å (Tc1–O4) und 1.728(3) Å (Tc1–O2); der gemittelte Abstand beträgt 1.715(3) Å und stimmt somit mit den Literaturwerten anderer Pertechneate überein.<sup>[36,46]</sup> Das Calcium bildet mit vier Sauerstoffatomen der Pertechneate und vier Sauerstoffatomen der Wassermoleküle ein verzerrtes zweifachüberkapptes trigonales Prisma (Abb. 10). Die Bindung zwischen dem Calcium und dem Sauerstoff der Pertechneate (Ca1–O1: 2.478(3) Å, Ca1–O3: 2.492(3) Å) ist länger als die zwischen dem Calcium und den Sauerstoffatomen des Wassers (Ca1–O5: 2.378(3) Å, Ca1–O6: 2.407(4) Å). Die Ca1 Atome werden von zwei Pertechneaten (μ<sub>2</sub>-[TcO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) verbrückt und bilden einen achtgliedrigen Ring. Diese Ringbildung kommt auch beim [Cd(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**9**) und HgTcO<sub>4</sub> (**11**) vor. Die orthorhombische Struktur setzt sich aus parallelen, unendlichen Ketten von [CaO<sub>8</sub>]<sup>14-</sup>-Prismen, die durch zwei Pertechneate verbunden sind, zusammen (Abb. 11). Die Ketten sind untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen gebunden.



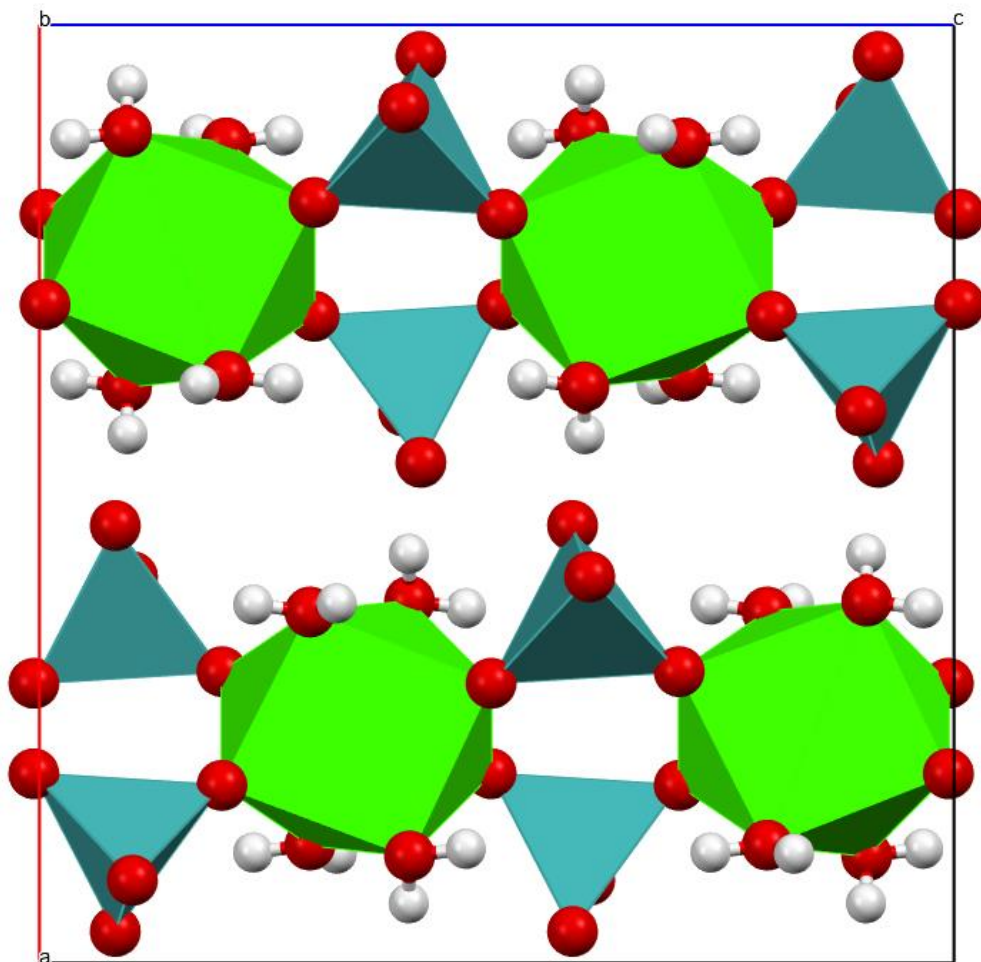
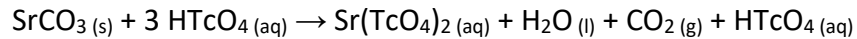


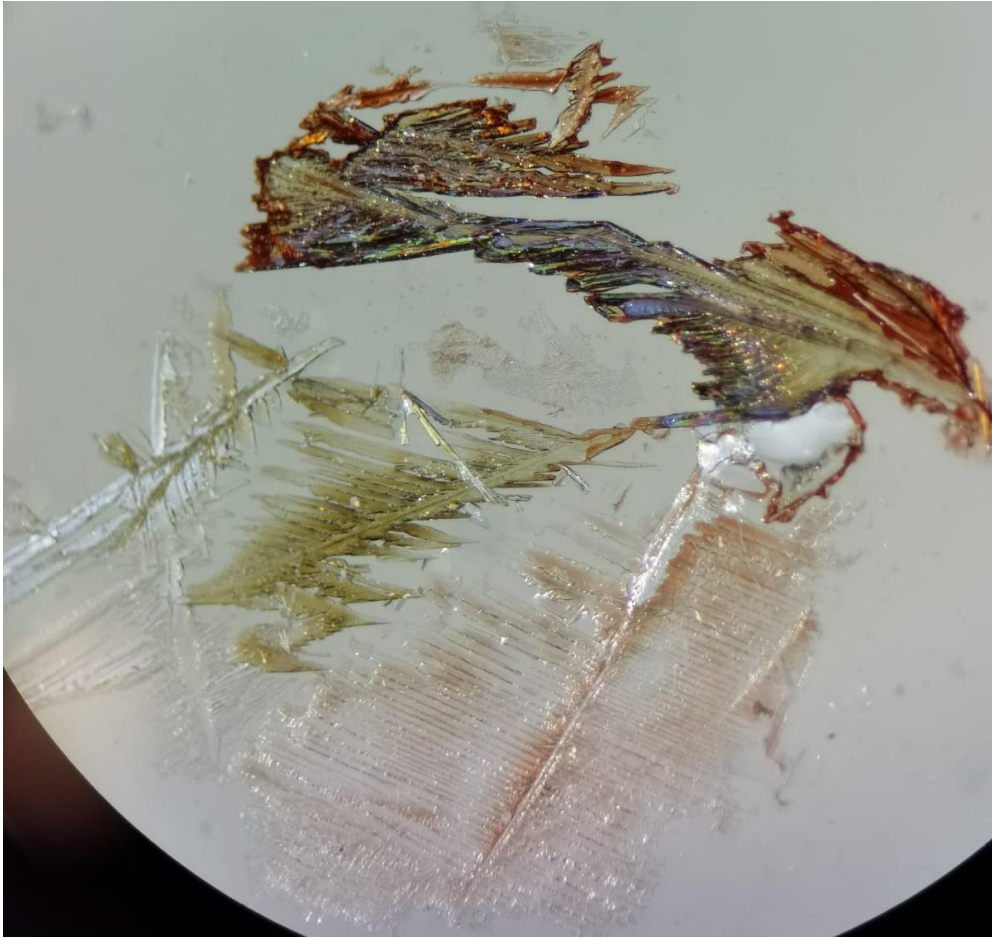
Abbildung 11: Projektion der Struktur von **4** in die  $ac$ -Ebene.

## 2.6. Synthese von Strontiumpertechnetat



Gleichung 4: Reaktionsgleichung für die Synthese von  $\text{Sr(TcO}_4\text{)}_2$ .

Die Versetzung von Strontiumcarbonat mit einem Überschuss an Pertechnetiumsäure in wässriger Lösung (Gleichung 4) und anschließender Verdampfung des Wassers bei RT führte zur Bildung von farblosem  $[\text{Sr(TcO}_4\text{)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**5**). Die stöchiometrische Versetzung war ebenfalls erfolgreich. Die Dimensionen der Kristalle des Ansatzes mit dem Pertechnetiumsäure-Überschuss eigneten sich jedoch besser für die Röntgenstrukturanalyse, weswegen Letztere gemessen und beschrieben wurden. Die Kristalle waren nadelförmig, farblos, wasserlöslich und im Gegensatz zu den leichteren Pertechnetaten der Gruppe 2 bei RT beständig (Abb. 12). Neben den nadelförmigen Kristallen waren auch verwachsene Kristalle vorhanden, die in Abbildung 12 orange-rot verfärbt sind. Die Verfärbung ist vermutlich auf die überschüssige Pertechnetiumsäure zurückzuführen, die nach der Verdampfung reduziert wird (Abschnitt 1.4). Diese farblosen irregulär gewachsenen Kristalle erwiesen sich als  $\text{SrNa(TcO}_4\text{)}_3$ . Die Herkunft des Natriums ist unklar. Geringe Mengen von Natrium könnten eventuell aus dem Glas des Reaktionsgefäßes gelöst worden sein, jedoch wurden keine Natrium-Verunreinigungen in anderen Ansätzen mit gleichem Reaktionsgefäß (Abschnitt 4.2) beobachtet. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Verunreinigung des Strontiumcarbonats. *M. Conrad* und *T. Schleid* berichteten von einem ähnlichen Ereignis. Bei der Synthese von  $\text{Ba(ReO}_4\text{)}_2$  erhielten sie durch eine Verunreinigung des entmineralisierten Wasser  $\text{CaNa(ReO}_4\text{)}_3$ -Kristalle und konnten deren Synthese gezielt reproduzieren.<sup>[49]</sup> Basierend auf dem von ihnen beschriebenen Vorschrift wurden zwei Versuche unternommen, um  $\text{CaNa(ReO}_4\text{)}_3$ -Kristalle und  $\text{SrNa(ReO}_4\text{)}_3$ -Kristalle herzustellen (Abschnitt 8.1.3). Diese waren jedoch erfolglos. Vermutlich schmolzen und vermischten sich die Natrium- und Calcium-/Strontiumpertechnetate nicht genug, da die eingesetzte Stoffmengen zu klein waren.



*Abbildung 12: Foto der Sr-Probe unter dem Mikroskop mit polarisiertem Licht. In der Mitte und unteren Teil des Fotos sind die farblosen Kristalle von 5 zu sehen. Im oberen und rechten Teil des Fotos sind die orange verfärbten  $\text{SrNa}(\text{TcO}_4)_3$ -Kristalle zu sehen.*

### 2.6.1. Strontiumpertechnetat-Dihydrat (5)

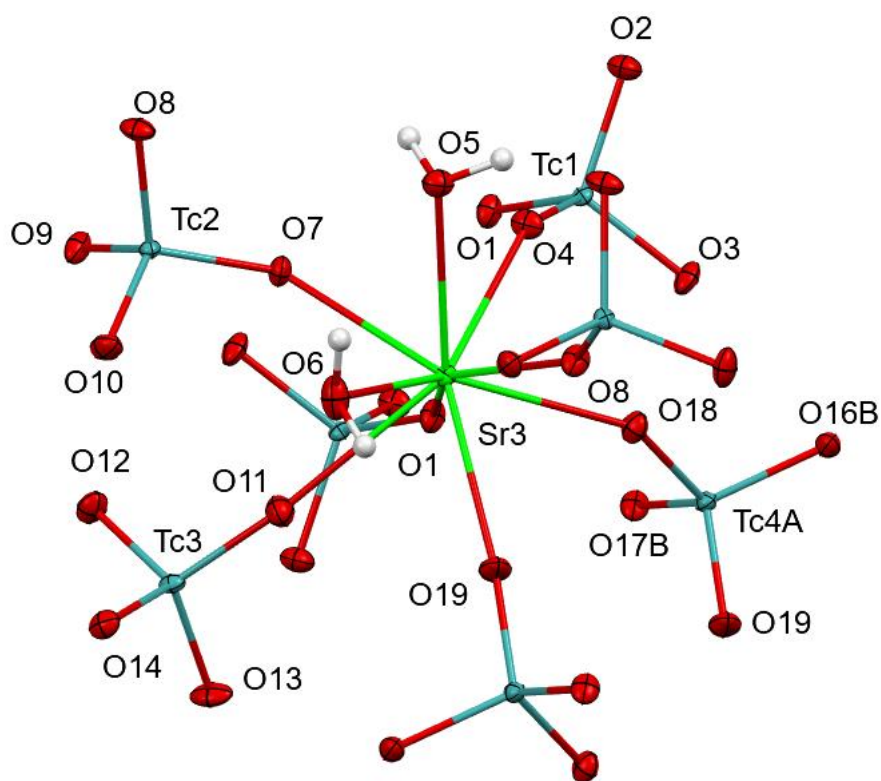


Abbildung 13: Auszug der Kristallstruktur von 5. Darstellung durch Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Sr3–O1: 2.591(2), Sr3–O4: 2.633(2), Sr3–O5: 2.699(2), Sr3–O6: 2.646(2), Sr3–O7: 2.552(1), Sr3–O8: 2.537(1), Sr3–O11: 2.743(2), Sr3–O18: 2.640(2), Sr3–O19: 2.576(2), Tc1–O1: 1.717(2), Tc1–O2: 1.714(2), Tc1–O3: 1.715(2), Tc1–O4: 1.713(2), Tc2–O7: 1.715(2), Tc2–O8: 1.713(1), Tc2–O9: 1.714(2), Tc2–O10: 1.713(2), Tc3–O11: 1.709(2), Tc3–O12: 1.716(2), Tc3–O13: 1.710(2), Tc3–O14: 1.728(2), Tc4A–O16B: 1.721(3), Tc4A–O17B: 1.702(2), Tc4A–O18: 1.770(2), Tc4A–O19: 1.714(2).

[Sr(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (5) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und ist zu [Sr(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] isostrukturell.<sup>[50]</sup> Das Technetium ist tetraedrisch koordiniert; Alle Tc–O–Winkel sind sich sehr ähnlich ( $109^\circ \pm 1^\circ$ ). Die Tc–O–Abstände liegen im Bereich von 1.702(2) Å (Tc4A–O17B) und 1.770(2) Å (Tc4A–O18); der gemittelte Abstand beträgt 1.7176(16) Å und stimmt somit mit den Literaturwerten anderer Pertechnetate überein.<sup>[36,46]</sup> Das Strontium bildet mit sieben Sauerstoffatomen der Pertechnetate und zwei Wassermolekülen ein verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma (Abb. 13-14). Die Bindung zwischen dem Strontium und den Sauerstoffatomen der Pertechnetate (Sr3–O1: 2.591(2) Å, Sr3–O4: 2.633(2) Å, Sr3–O7: 2.552(1) Å, Sr3–O8: 2.537(1) Å, Sr3–O11: 2.743(2) Å, Sr3–O18: 2.640(2) Å, Sr3–O19: 2.576(2) Å) ist länger als die zwischen dem Strontium und dem Wasser (Sr3–O5: 2.699(2) Å, Sr3–O6: 2.646(2) Å). Aus dem

aufgenommen Datensatz ergab sich eine Fehlordnung eines Tc-Tetraeders und eines Wassermoleküls. Sie befinden sich nebeneinander und sind beide halbbesetzt (Abb. 14). Sie wechseln sich somit periodisch in der Kristallstruktur ab. *Todorov et al.* berichteten von einem ähnlichen Phänomen bei  $[\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .<sup>[50]</sup>

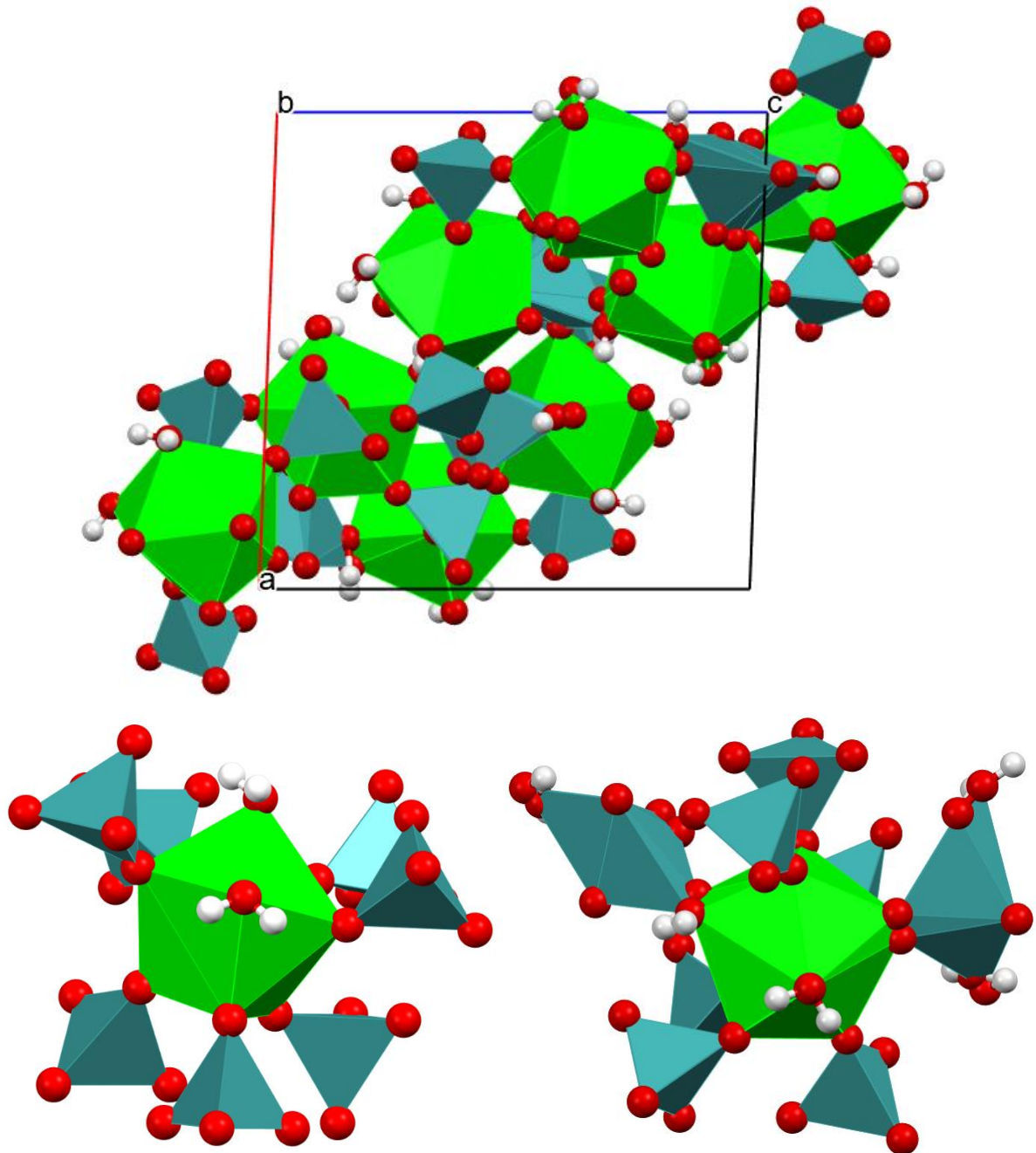


Abbildung 14: Oben: Projektion der Struktur von **5** in die bc-Ebene. Unten links: Darstellung des Sr-Polyeders von (**5**). Unten rechts: Darstellung des Sr-Polyeders von **5** mit Fehlordnung der halbbesetzten Pertechnetate und der Wassermolekülen.

### 2.6.2. $\text{SrNa}(\text{TcO}_4)_3$ (**6**)

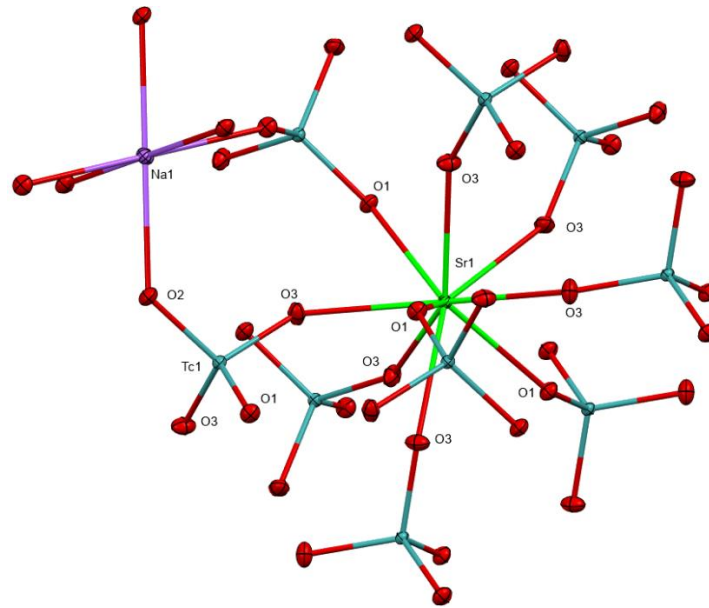


Abbildung 15: Auszug der Kristallstruktur von **6**. Darstellung durch Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Sr1–O1: 2.596(2), Sr1–O3: 2.586(2), Na1–O2: 2.419(2), Tc1–O1: 1.708(2), Tc1–O2: 1.723(2), Tc1–O3: 1.712(2).

$\text{SrNa}(\text{TcO}_4)_3$  (**6**) kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/m$  und ist zu  $\text{CaNa}(\text{ReO}_4)_3$  isostrukturell.<sup>[49]</sup> Die Kristalle sind farblos und gut in Wasser löslich. Das Technetium ist tetraedrisch koordiniert; Alle Tc–O–Winkel sind sich sehr ähnlich ( $109^\circ \pm 1^\circ$ ). Die Tc–O–Abstände liegen im Bereich von 1.708 Å (Tc1–O1) und 1.723 Å (Tc1–O2); der gemittelte Abstand beträgt 1.715 Å und stimmt somit mit den Literaturwerten anderer Pertechnetate überein.<sup>[36,46]</sup> Alle Sauerstoffatome der Pertechnetate sind mit einem Strontium gebunden, außer einem (O2), das zwei Natriumatome verbindet. Das Strontium bildet mit neun Sauerstoffatomen der Pertechnetate (Sr1–O1 2.596(2) Å, Sr1–O3 2.586(2) Å) ein verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma (Abb. 15). Das Natrium ist von sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch umgeben (Na1–O2 2.419(2) Å). Die Sr-Prismen sind jeweils durch drei Tc-Tetraedern mit dem nächsten Sr-Prisma verbunden (Sr1–O3–Tc1–O3–Sr1) und bilden dadurch eine unendlich lange Kette entlang die c-Achse. Die drei verbleibenden Tc-Tetraeder verbinden jeweils zwei Sr-Ketten und ein Na-Oktaeder (Sr1–O3–Tc1–O2–Na1). Jedes Na-Oktaeder teilt drei Sauerstoffatome mit den vorherigen und nächsten Na-Oktaeder und bildet eine unendliche Kette von trans-facial-Oktaeder entlang die c-Achse zwischen den Sr-Ketten (Abb. 16).

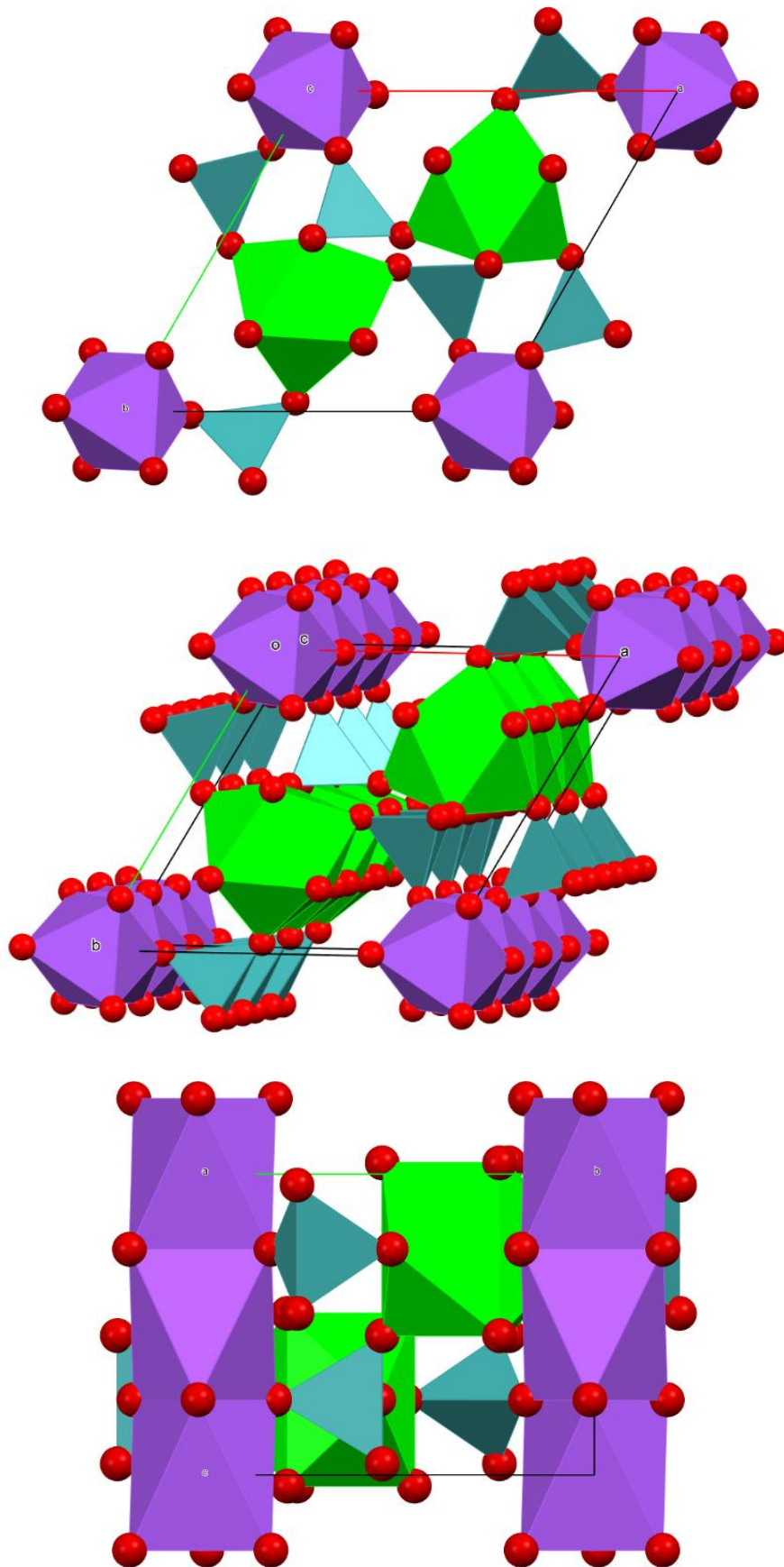
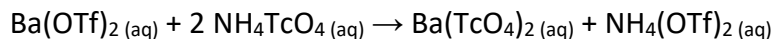


Abbildung 16: Oben: Projektion der Struktur von **6** in die  $ab$ -Ebene. Mitte: Projektion der Struktur von **6** zur Hervorhebung der Prismen-Ketten entlang der  $c$ -Achse. Unten: Projektion der Struktur von **6** in die  $bc$ -Ebene.

## 2.7. Synthese von Bariumpertechnetat-Tetrahydrat (7)



Gleichung 4: Reaktionsgleichung für die Synthese von  $[\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$ .

Die Synthese von Bariumpertechnetat-Tetrahydrat (Gleichung 4) wurde von *D. Grödler* durchgeführt und für die Ergänzung dieser Arbeit zur Verfügung gestellt.<sup>[51]</sup>

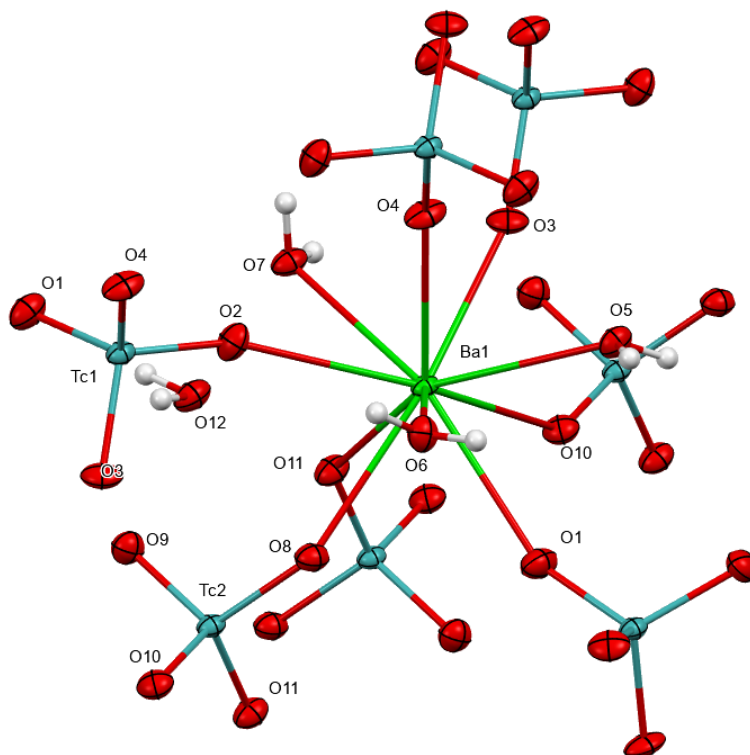


Abbildung 17: Auszug der Kristallstruktur von **7**. Darstellung durch Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ba1–O1 2.864(5), Ba1–O2 2.829(5), Ba1–O3 2.821(5), Ba1–O4 2.831(5), Ba1–O5 2.805(5), Ba1–O6 2.846(5), Ba1–O7 2.922(5), Ba1–O8 2.813(5), Ba1–O10 2.865(5), Ba1–O11 2.828(5), Tc1–O1: 1.701(5), Tc1–O2: 1.703(5), Tc1–O3: 1.712(5), Tc1–O4: 1.729(5), Tc2–O8 1.720(5), Tc2–O9 1.715(5), Tc2–O10 1.717(5), Tc2–O11 1.718(4).

$[\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$  (**7**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und ist zu  $[\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$  isostrukturell.<sup>[52]</sup> Das Barium bildet mit sieben Sauerstoffatomen der Pertechnetate und drei Sauerstoffatomen der Wassermoleküle ein verzerrtes zweifach überkapptes quadratisches Antiprisma (Abb. 17). Alle Tc–O-Winkel sind sich sehr ähnlich ( $109^\circ \pm 1^\circ$ ). Die Tc–O-Abstände liegen im Bereich von 1.701(5) Å (Tc1–O1) und 1.729(5) Å (Tc1–O4); der gemittelte Abstand beträgt 1.714(5) Å und stimmt somit mit den Literaturwerten anderer Pertechnetate überein.<sup>[36,46]</sup> Alle Pertechnetate haben einen



ähnlichen Bindungsabstand (2.81–2.86 Å) zum Bariumzentrum, da alle Sauerstoffatome der Technetium-Tetraeder im *Corner-Sharing*-Modus an ein Barium gebunden sind, um dessen Koordinationsbereich zu sättigen. Das Tc<sub>2</sub>-Tetraeder bindet nur über drei Sauerstoffatome an Barium, wobei eines unkoordiniert bleibt. Die Bindungsabstände der Wassermoleküle im Bereich von 2.80–2.92 Å stimmen gut mit in der Literatur bekannten hydratisierten Bariumatomen überein.<sup>[52]</sup> Die Struktur kann alternativ als Schichten mit der Niggli-Formel  $\infty^2[\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2]$  beschrieben werden.

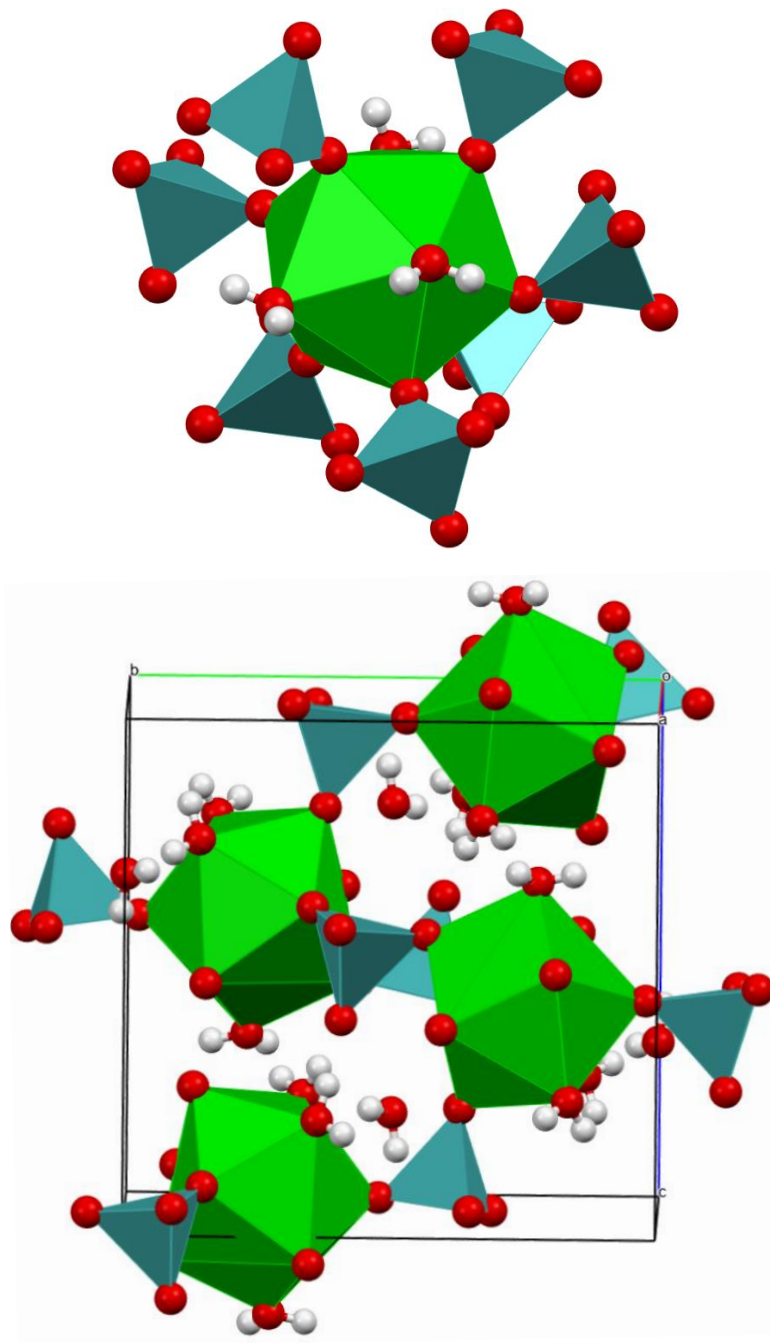


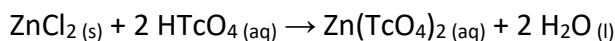
Abbildung 18: Oben: Darstellung des Sr-Polyeders von **7**. Unten: Projektion der Struktur von **7**.

Alle hergestellte Pertechnetatsalze der Erdalkalimetalle lagen als Hydrate vor. Das Beryllium- (**1**), das Magnesium- (**2**) und das Bariumpertechnetat (**7**) als Tetrahydrate und das Strontiumpertechnetat (**5**) als Dihydrat. Calciumpertechnetat ist das einzige, das sowohl als Dihydrat (**3**) als auch als Tetrahydrat (**4**) isoliert werden konnte. Alle Erdalkalipertechnetate sind zu ihren Rheniumanaloga isostrukturell (Tabelle 3). Nur für **4** konnte dies nicht bestätigt werden, da  $[\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  nicht bekannt ist. Die Erdalkalipertechnetate sind nicht miteinander isostrukturell. Nur die Koordinationsgeometrie von **5** und **7** ist gleich. Die Koordinationszahl der Zentralionen sowie die Bindungslängen zwischen den Zentralionen und den Liganden steigen mit Ionenradius (Tabelle 5, Abb. 28, 30). Die Kristallstrukturen von **1** und **2** besitzen einen molekularen Charakter, während die Strukturen von **3**, **4**, **5** und **7** vernetzt sind (Tabelle 4). Die Geometrie der Pertechnetatanionen ist durchgehend tetraedrisch und die TcO-Bindungslängen variieren minimal (Tabelle 4).

## Pertechnetatsalze der 12. Gruppe

Im Folgenden werden die Synthesen der Pertechnetatsalze der 12. Gruppe beschrieben.

### 2.8. Synthese von Zinkpertechnetat-Tetrahydrat (**8**)



Gleichung 5: Reaktionsgleichung für die Synthese von  $[\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (**8**).

Die stöchiometrische Versetzung von Zinkchlorid mit Pertechnetiumsäure in wässriger Lösung (Gleichung 5) und anschließender Verdampfung des Wassers im Exsikkator bei RT führte zur Bildung von farblosem  $[\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (**8**). Die Kristalle zeigten einen hygroskopischen Charakter und lösten sich außerhalb des Exsikkators bei RT nach einigen Sekunden wieder auf.

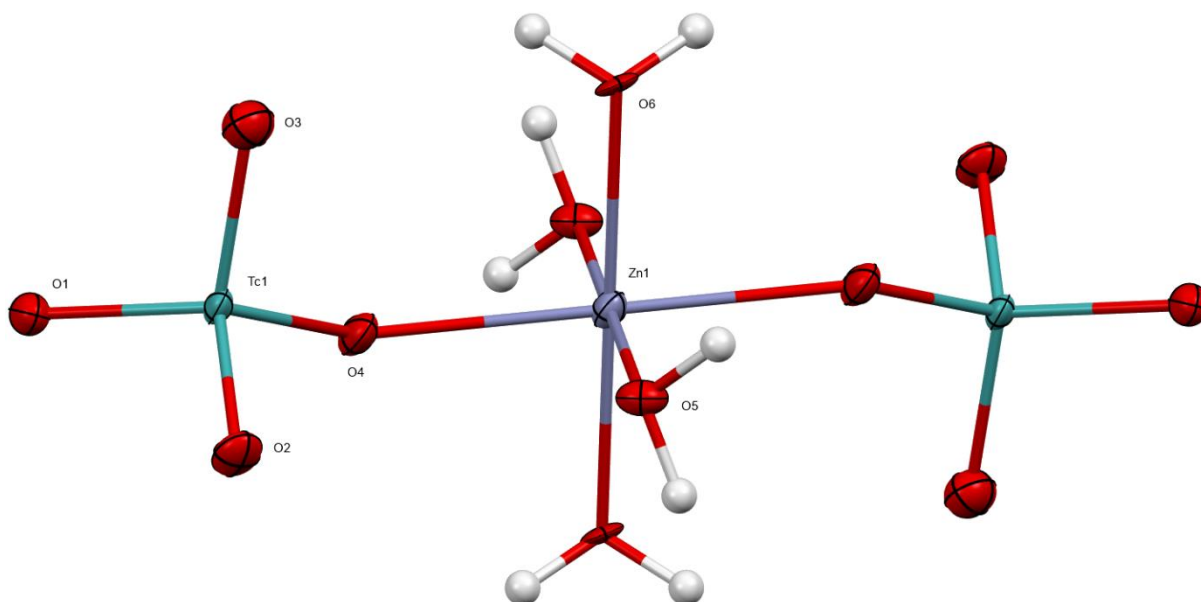


Abbildung 19: Auszug der Kristallstruktur von **8**. Darstellung durch Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Zn1–O4: 2.135(6), Zn1–O5: 2.057(6), Zn1–O6: 2.064(6), Tc1–O1: 1.735(6), Tc1–O2: 1.712(6), Tc1–O3: 1.708(7), Tc1–O4: 1.731(6).

$[\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (**8**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  und ist zu  $[\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (**2**),  $[\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ <sup>[47]</sup> und  $[\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ <sup>[53]</sup> isostrukturell. Das Technetium ist tetraedrisch koordiniert; Alle Tc–O-Winkel sind sich sehr ähnlich ( $109^\circ \pm 1^\circ$ ). Die Tc–O-Abstände liegen im Bereich von 1.708(7) Å (Tc1–O3) und 1.735(6) Å (Tc1–O1); der gemittelte Abstand beträgt 1.722(7) Å und stimmt somit mit den Literaturwerten anderer Pertechnetate überein.<sup>[36,46]</sup> Die Tc–O-Abstände sind leicht kürzer als die Re–O-Abstände.<sup>[53]</sup> Das Zink bildet mit vier Sauerstoffatomen der Wassermoleküle und zwei Sauerstoffatome der Pertechnetate

ein verzerrt oktaedrisches Koordinationspolyeder (Abb. 19). Die Bindung zwischen dem Zink und den Sauerstoffatomen der Pertechnetate ( $\text{Zn1-O4}$ : 2.135(6) Å) ist etwas länger als die zwischen dem Zink und den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle ( $\text{Zn1-O5}$ : 2.057(6) Å,  $\text{Zn1-O6}$ : 2.064(6) Å). Die Wassermoleküle, die auf derselben Eben der Pertechnetate liegen, sind leicht näher am Zinkatom als die, die senkrecht dazu stehen. In der erweiterten Festkörperstruktur (Abb. 20) ist zu erkennen, dass die  $[\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Einheiten molekular vorliegen und nicht untereinander durch Pertechnetate verknüpft sind. Lediglich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den koordinierten Wassermolekülen und den Sauerstoffatomen der Pertechnetate halten das Kristallgitter zusammen.

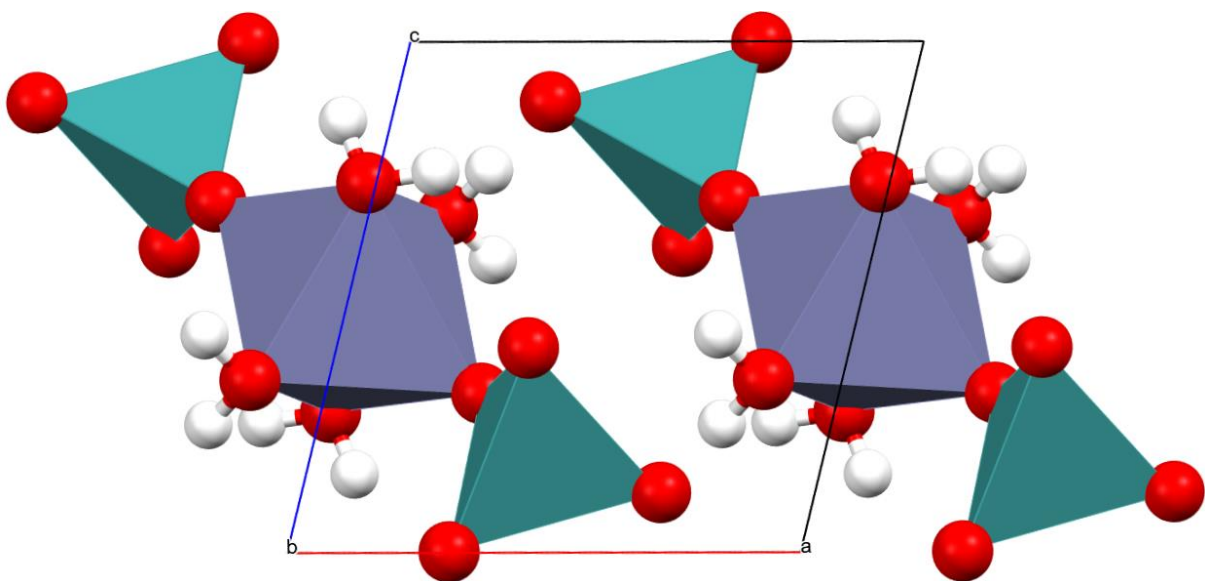
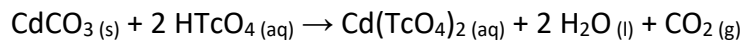


Abbildung 20: Projektion der Struktur von **8** in die  $ac$ -Ebene.

## 2.9. Synthese von Cadmiumpertechnetat-Dihydrat (9)



Gleichung 6: Reaktionsgleichung für die Synthese von  $[\text{Cd}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Die stöchiometrische Versetzung von Cadmiumcarbonat mit Pertechnetiumsäure in wässriger Lösung (Gleichung 6) und anschließender Verdampfung des Wassers im Exsikkator bei RT führte zur Bildung von farblosem  $[\text{Cd}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (9). Die Kristalle zeigten einen schwachen hygroskopischen Charakter und lösten sich außerhalb des Exsikkator bei RT nach einigen Stunden wieder auf.

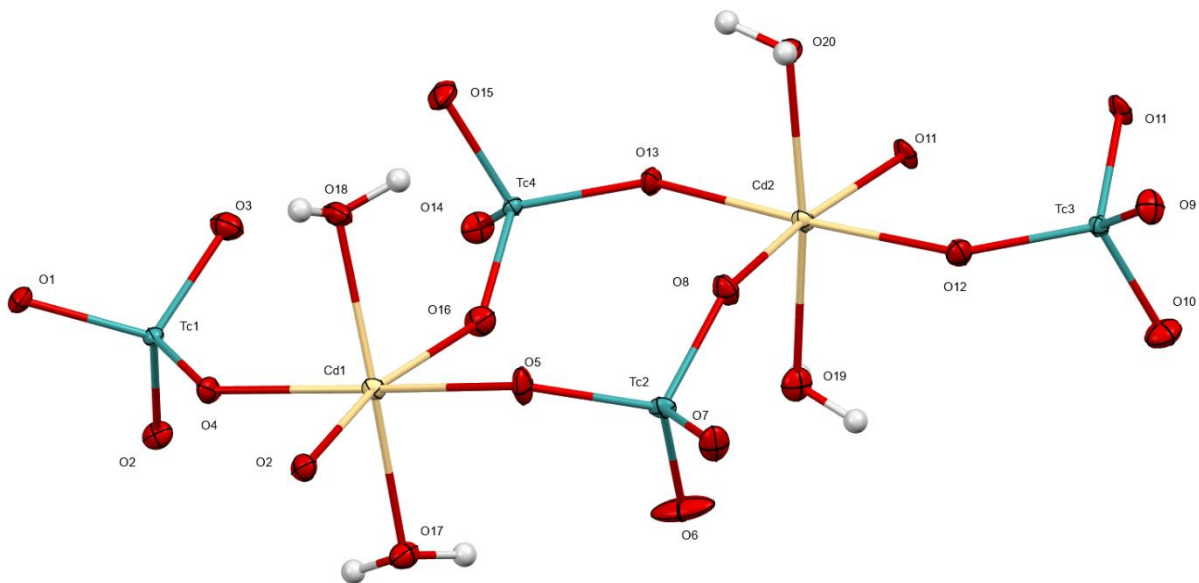


Abbildung 21: Auszug der Kristallstruktur von **8**. Darstellung durch Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Cd1–O2: 2.278(6), Cd1–O4: 2.266(6), Cd1–O5: 2.246(6), Cd1–O16: 2.280(6), Cd1–O17: 2.232(6), Cd1–O18: 2.228(6), Tc1–O1: 1.715(6), Tc1–O2: 1.736(6), Tc1–O3: 1.692(6), Tc1–O4: 1.730(6), Tc2–O5: 1.740(6), Tc2–O6: 1.673(7), Tc2–O7: 1.699(6), Tc2–O8: 1.732(6), Tc3–O9: 1.703(6), Tc3–O10: 1.691(6), Tc3–O11: 1.723(6), Tc3–O12: 1.742(6), Tc4–O13: 1.725(6), Tc4–O14: 1.703(6), Tc4–O15: 1.708(6), Tc4–O16: 1.743(6).

$[\text{Cd}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (9) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und ist nicht zu  $[\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  isostrukturell, jedoch ist seine Koordinationsgeometrie gleich zu der des  $[\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ .<sup>[54]</sup> Das Technetium ist tetraedrisch koordiniert; Alle Tc–O-Winkel sind sich sehr ähnlich ( $109^\circ \pm 1^\circ$ ). Die Tc–O-Abstände liegen im Bereich von 1.674(7) Å und 1.742(6) Å; der gemittelte Abstand beträgt 1.716(7) Å und stimmt somit mit den Literaturwerten der Pertechnetate überein.<sup>[36,46]</sup> Die Tc–O-Abstände sind im Vergleich zu den Re–O-Abständen des  $[\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$  sehr ähnlich, jedoch etwas kürzer als die

Re–O-Abstände des  $[\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .<sup>[54]</sup> Das Cadmium bildet mit vier Sauerstoffatomen der Pertechnetate und zwei Sauerstoffatomen der Wassermolekülen ein verzerrt oktaedrisches Koordinationspolyeder (Abb. 21). Die Bindung zwischen dem Cadmium und den Sauerstoffen der Pertechnetate ist etwas länger als die zwischen dem Cadmium und dem Sauerstoff des Wassers (Cd1–O4 2.266(5) Å, Cd1–O18 2.227(6) Å). Die Winkel zwischen den *trans*-stehenden Liganden betragen nicht genau 180°, sondern weichen um bis zu ±15° ab (O4–Cd1–O5: 171.0(2)°, O2–Cd1–O16: 167.2(2)°, O17–Cd1–O18: 169.8(2)°). Die zwischen den *cis*-stehenden (O2–Cd1–O4) Liganden betragen circa 90°±5°. Die Koordinationsgeometrie der einzelnen Cadmiumzentren ist verzerrt oktaedrisch, wie die des  $[\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  und  $[\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Jedoch koordinieren bei **9** nun vier  $[\text{TcO}_4]^-$  in der quadratisch planaren Ebene und die zwei Wassermoleküle (O17, O18) liegen *trans* zueinander. Dadurch werden zwei Cadmiumatome von zwei Pertechnetaten ( $\mu_2$ - $[\text{TcO}_4]^-$ ) verbrückt und bilden einen achteckigen Ring. Diese Ringbildung kommt auch beim  $[\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (**4**) und  $\text{HgTcO}_4$  (**11**) vor. Die monokline Struktur setzt sich aus parallelen, unendlichen Ebenen von  $[\text{CdO}_6]^{10-}$ -Oktaeder zusammen, die durch vier Pertechnetate verbunden sind (Abb. 22). Die Ebenen werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten.

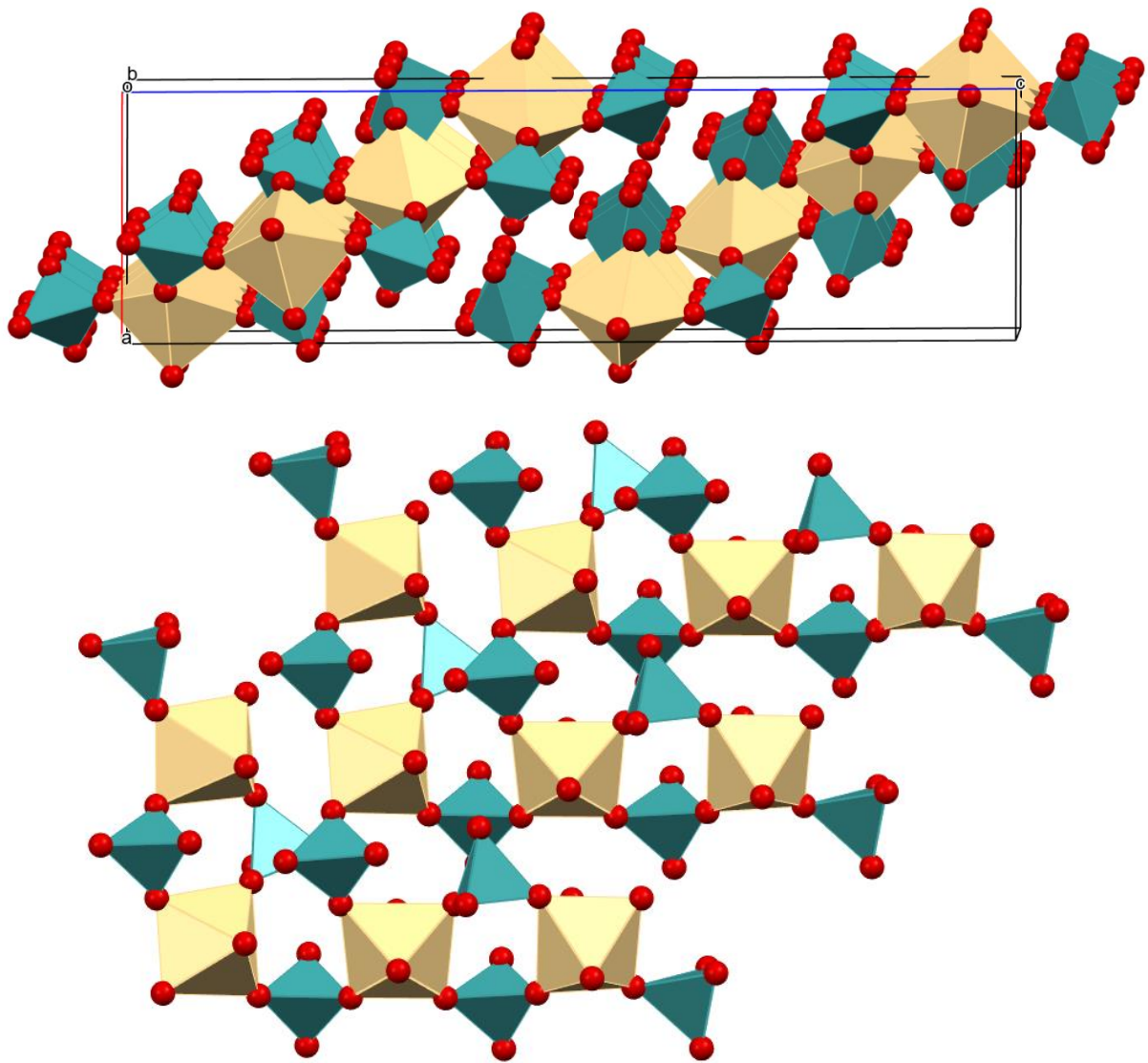
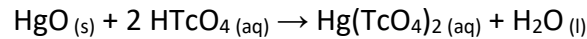


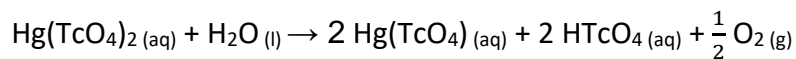
Abbildung 22: Projektion der Struktur von **9** zur Hervorhebung der Prismen-Ebenen entlang der c-Achse.

## 2.10. Synthese von Quecksilberpertechnetat



Gleichung 7: Reaktionsgleichung für die Synthese von  $[\text{Hg}(\text{TcO}_4)_2]$ .

Die Versetzung von einem leichten Überschuss an Quecksilberoxid mit Pertechnetiumsäure in wässriger Lösung (Gleichung 7) und anschließender Verdampfung des Wassers bei RT führte zur Bildung von farblosem, nadelförmigen Quecksilber(II)pertechnetat (**10**). Die Kristalle ließen sich ohne Trocknungsmittel kristallisieren. Neben der nadelförmigen waren auch irreguläre Kristalle vorhanden (Abb. 23 links), welche als eine reduzierte Hg(I)-Spezies (**11**) identifiziert werden konnten. Die Kristalle von **10** ließen sich im Exsikkator wochenlang lagern, lösten sich jedoch wieder auf, als sie in einer Plastikkiste im Aktivlager gelagert wurden. Wahrscheinlich war eine hohe Luftfeuchtigkeit in der Plastikkiste vorhanden. Beim Versuch das  $\text{Hg}(\text{TcO}_4)_2$  wieder auszukristallisieren, bildeten sich ausschließlich Kristalle von  $\text{HgTcO}_4$  (Abb. 23 rechts). Dabei findet die Reduktion des Quecksilbers ohne die Zugabe eines Reduktionsmittels statt. Im Einklang mit den von *Zegke et al.* und *German et al.* vorgeschlagen (Abschnitt 1.4) Reaktionsmechanismen, wird Wasser als Reduktionsmittel vermutet (Gleichung 8).



Gleichung 8: mögliche Reaktionsgleichung für die Reduktion von **10** zu **11**.

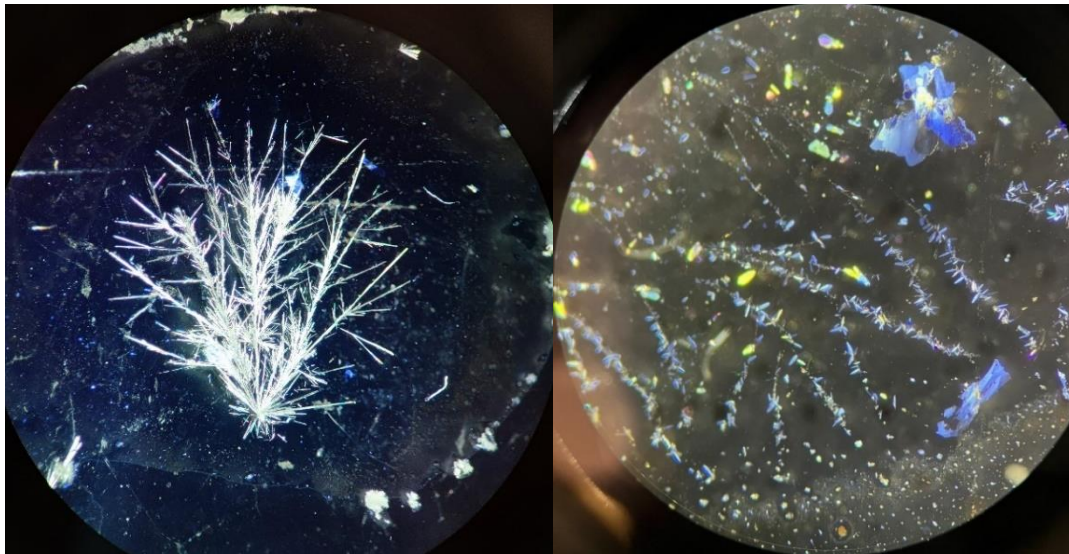


Abbildung 23: Links: Foto der Hg-Probe unter dem Mikroskop mit polarisiertem Licht. In der Mitte befinden sich die nadelförmigen  $\text{Hg}(\text{TcO}_4)_2$  Kristalle. Am Rand sind die irregulären  $\text{HgTcO}_4$  Kristalle zu sehen. Rechts: Foto der Hg-Probe nach der Umkristallisation unter dem Mikroskop mit polarisiertem Licht, aufgenommen von Dennis Grödler.



### 2.10.1. Quecksilber(II)pertechnetat (**10**)

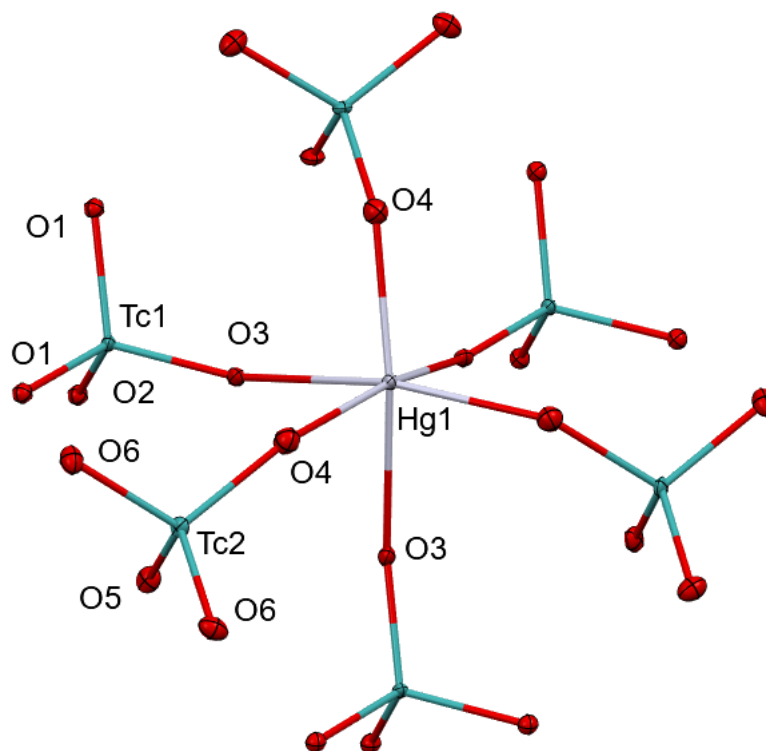


Abbildung 24: Auszug der Kristallstruktur von **10**. Darstellung durch Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Hg1–O3: 2.370(14), Hg1–O4: 2.207(16), Tc1–O1: 1.754(11), Tc1–O2: 1.697(16), Tc1–O3: 1.743(13), Tc2–O4: 1.782(16), Tc2–O5: 1.677(19), Tc2–O6: 1.734(11).

[Hg(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**10**) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe *P31m*. Die Kristalle sind nadelförmig, farblos und gut in Wasser löslich. Das Technetium ist tetraedrisch koordiniert; alle Tc–O Winkel sind sich sehr ähnlich (109±1 Å). Die Tc–O-Abstände liegen im Bereich von 1.677(19) Å und 1.782(16) Å; der gemittelte Abstand beträgt 1.734(19) Å und stimmt somit mit den Literaturwerten anderer Pertechnetate überein.<sup>[36,46]</sup> Alle Sauerstoffatome der Pertechnetate sind jeweils an einem Quecksilberatom koordiniert. Das Quecksilber bildet mit sechs Sauerstoffen der Pertechnetate ein leicht verzerrtes Oktaeder (Abb. 24). Es sind zwei Pertechnetat-Spezies vorhanden (Tc1, Tc2), die facial zueinander angeordnet sind (Hg1–O3 2.369 Å, Hg1–O4 2.207 Å). Die Winkel zwischen den *trans*-stehenden (O3–Hg1–O4) Liganden betragen nicht genau 180°, sondern weichen um bis zu ±15° ab. Die Winkel zwischen den *cis*-stehenden Liganden (O3–Hg1–O3, O4–Hg1–O4) betragen circa 90°±5°. Die Koordinationsgeometrie der einzelnen [HgO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup>-Zentren ist verzerrt oktaedrisch, wie die des [Mg(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (**2**), [Zn(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (**8**) und [Cd(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**9**). Jedoch wurde im

Gegensatz zu **2**, **8** und **9** bei **10** kein Kristallwasser im Festkörper festgestellt. Drei Pertechnetate und drei Quecksilberatome bilden zwölfgliedrige Ringe, die sich über das gesamte Kristallgitter erstrecken (Abb. 25).

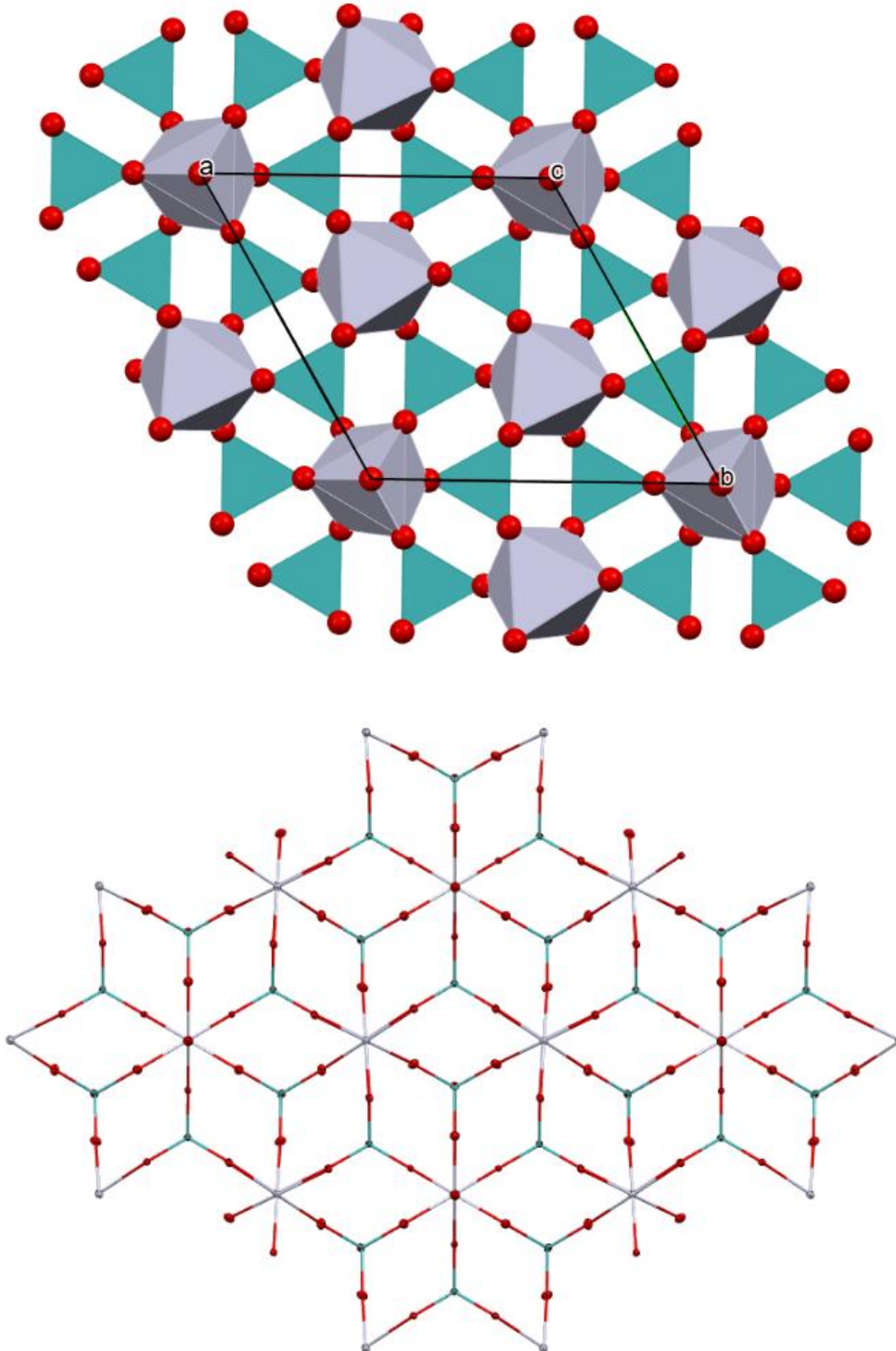


Abbildung 25: Projektion der Struktur von **10** in der *ab*-Ebene. Oben: Polyedrische Darstellung. Unten: Elliptische Darstellung.

### 2.10.2. Quecksilber(I)pertechnetat (**11**)

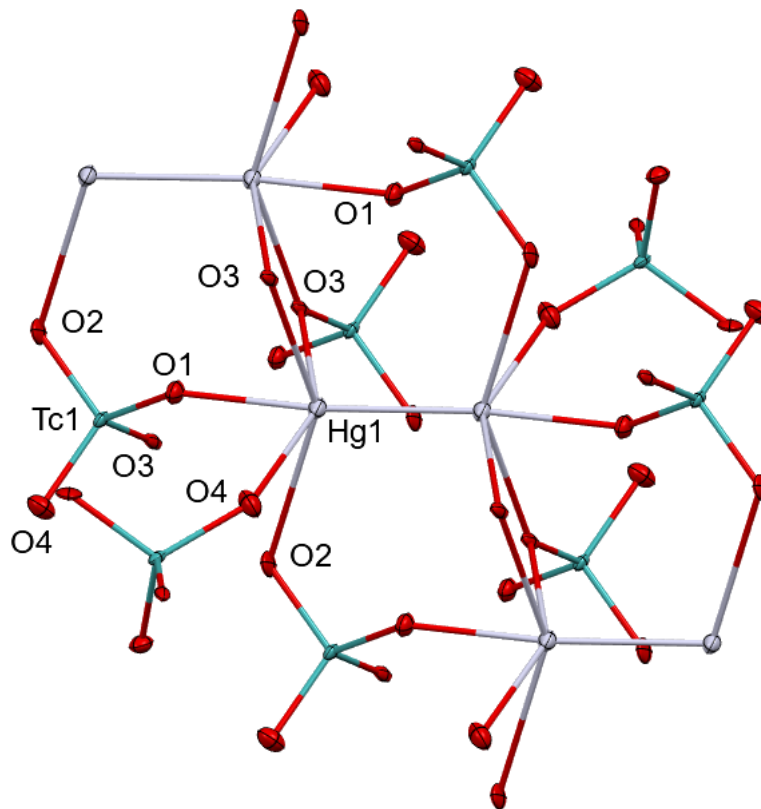


Abbildung 26: Auszug der Kristallstruktur von **11**. Darstellung durch Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Hg1–Hg1: 2.531(2), Hg1–O1: 2.220(18), Hg1–O2: 2.816(20) Hg1–O3: 2.640(18), Hg1–O4: 2.517(19), Tc1–O1: 1.755(17), Tc1–O2 1.680(20), Tc1–O3 1.693(18) Tc1–O4 1.707(18).

HgTcO<sub>4</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und ist nicht mit HgReO<sub>4</sub> isostrukturell.<sup>[55]</sup> Die Kristalle sind farblos und in Wasser löslich. Die Struktur des HgTcO<sub>4</sub> ist sehr unterschiedlich von der für die Alkalipertechnetate typischen Struktur (ABO<sub>4</sub>).<sup>[1,56]</sup> Wie beim HgReO<sub>4</sub> ist die TcO–Hg–Hg–OTc-Kette nicht linear. Jedoch weist das HgReO<sub>4</sub> eine molekulare Struktur und das HgTcO<sub>4</sub> eine polymere Struktur auf. Die Hg–Hg-Bindung des Pertechnetats (Hg1–Hg1 2.531(2) Å) ist etwas länger als die Hg–Hg-Bindung des Perrhenats.<sup>[55]</sup> Das Technetium ist tetraedrisch koordiniert; Alle Tc–O-Winkel sind sich sehr ähnlich ( $109^\circ \pm 2^\circ$ ). Die Tc–O-Abstände liegen im Bereich von 1.680(20) Å (Tc1–O2) und 1.755(17) (Tc1–O1) Å, der gemittelte Abstand beträgt 1.709(20) Å und stimmt somit mit den Literaturwerten der Pertechnetate überein.<sup>[36,46]</sup> Alle Sauerstoffatome der Pertechnetate sind jeweils an einem Quecksilberatom koordiniert (Hg1–O1, Hg1–O2, Hg1–O3, Hg1–O4) außer einem ( $\mu_2$ -O3), welcher zwei Quecksilberatome, die auf derselben ab-Ebene liegen, verbrückt (Abb. 26). Das Quecksilber ist verzerrt quadratisch pyramidal von Sauerstoffatomen umgeben und besitzt

eine weitere Metall-Metallbindung zu einem anderen Quecksilberatom (Abb. 27). Die Hg–O-Abstände liegen im Bereich von 2.220(18) Å (Hg1–O1) und 2.816(20) Å (Hg1–O2), der gemittelte Abstand beträgt 2.600(20) Å. Die Hg-Paare, die auf derselben ac-Ebene liegen werden von zwei Pertechnetate verbunden und bilden einen achthgliedrigen Ring, wie beim  $[\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  und  $[\text{Cd}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  der Fall ist.

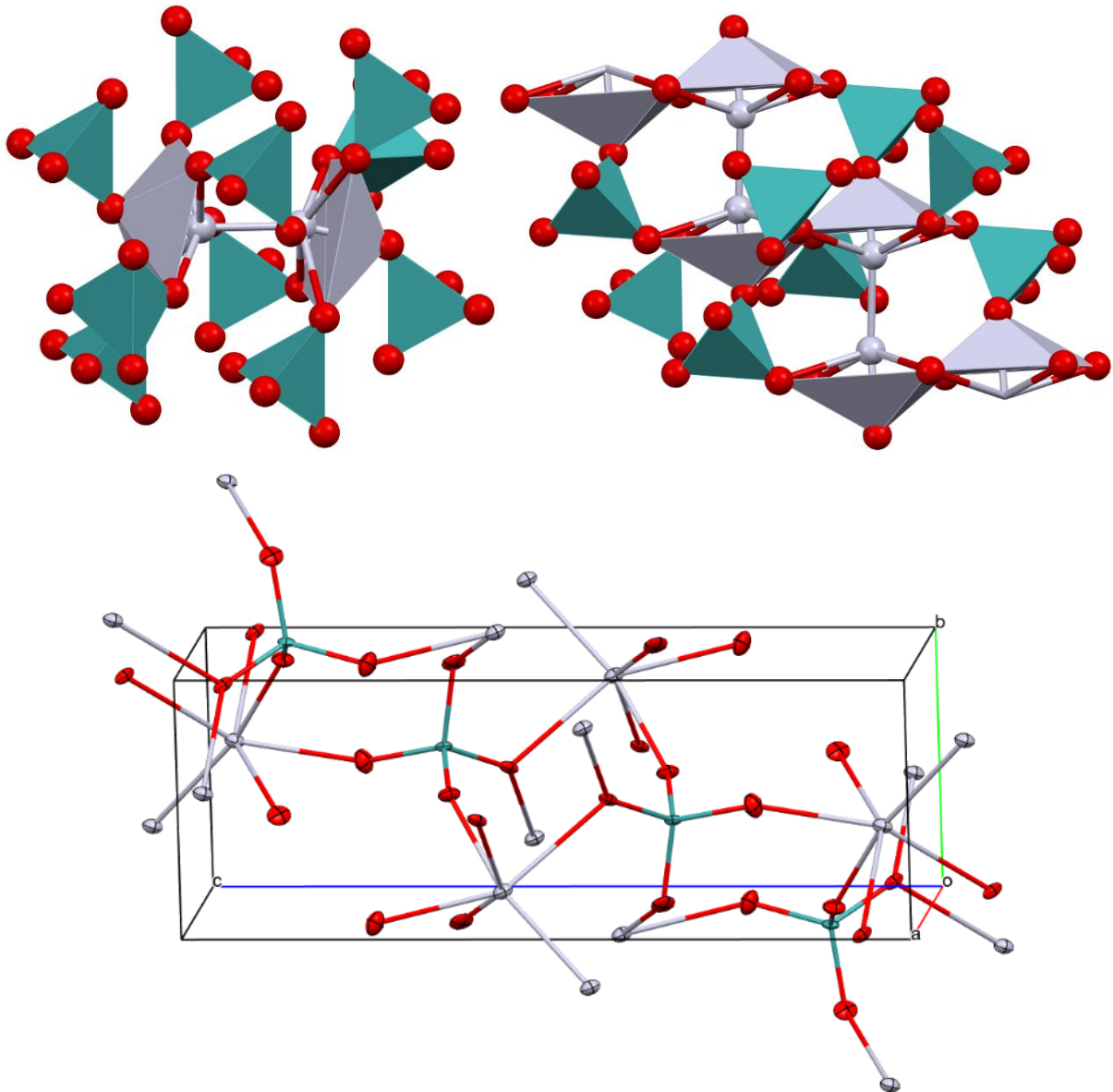


Abbildung 27: Oben links: Darstellung des Hg-Polyeders von **11**. Rechts: Darstellung des Hg-Polyeders von **11** zur Hervorhebung der vernetzten Struktur. Unten: Projektion der Struktur von **11**.

Das Zinkpertechnetat (**8**) lag als Tetrahydrat vor und das Cadmiumpertechnetat (**9**) als Dihydrat. Die Kristallstrukturen der Quecksilberverbindungen (**10**, **11**) sind dagegen wasserfrei. Die Pertechnetatsalze der 12. Gruppe kristallisieren alle in verschiedenen Raumgruppen und sind damit miteinander nicht isostrukturell (Tabelle 3). **8** und **10** sind zu ihren Rheniumanaloga isostrukturell (Tabelle 3). **9** ist nicht zu  $[\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  isostrukturell, sondern zu  $[\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ . Für **10** konnte keinen Vergleich gemacht werden, da  $\text{Hg}(\text{ReO}_4)_2$  nicht bekannt ist. **2** und **8** sind isostrukturell, sowie **5**, **7** und **11**. Die Koordinationszahl des Zentralatoms ist im Gegensatz zu den Salzen der zweiten Gruppe durchgehend sechs und die Zentralionen der bivalenten Pertechnetatsalze (**8**, **9**, **10**) besitzen alle eine oktaedrische Koordinationsgeometrie. Die Geometrie der Pertechnetatanionen ist, wie bei den Erdalkalipertechnetatesalzen durchgehend tetraedrisch und die TcO-Bindungslängen variieren minimal (Tabelle 4). Die Kristallstruktur von **8** besitzt einen molekularen Charakter. Die Struktur von **9** bildet parallelen Schichten und die Strukturen von **10** und **11** sind vernetzt (Tabelle 4). Die Bindungslängen zwischen dem Zentralion und den Liganden steigen mit Ionenradius (Tabelle 5, Abb. 29, 31).

### 3. Diskussion

Durch die Miniaturisierung eines Kationenaustauscher konnte eine effektive Methode zur Umsetzung von micromolaren Mengen Ammoniumpertechnetat zur Pertechnetiumsäure entwickelt werden. Mit Hilfe dessen ließen sich ohne große Abfallerzeugung viele Salze herstellen. Als Ausgangsprodukt wurde das gewünschte Kation in Form eines Carbonates, Hydroxides oder Oxides gewählt (Abschnitt 4.1, 4.5, 4.6). Die Erdalkalisalze sowie die Salze der 12. Gruppe konnten kristallographisch charakterisiert werden. Die Kristallstrukturen aller hergestellten Pertechnetate sind, mit Ausnahme von  $[\text{Cd}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , mit den Kristallstrukturen ihrer Rheniumanaloge isostrukturell (Tabelle 3). Für  $\text{SrNa}(\text{TcO}_4)_3$  und  $\text{Hg}(\text{TcO}_4)_2$  lässt sich jedoch keine Aussage treffen, da die Kristallstrukturen ihrer Rheniumanaloge nicht bekannt sind. Interessanterweise ist  $\text{SrNa}(\text{TcO}_4)_3$  zu  $\text{CaNa}(\text{ReO}_4)_3$  isostrukturell. Die Kristallstruktur von  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ReO}_4)_2]$  ist nicht in der Literatur bekannt. Deswegen wurde sie in Rahmen dieser Arbeit zum Vergleichzwecke bestimmt, jedoch nicht ausführlich beschrieben.  $[\text{Cd}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ist nicht zu  $[\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  isostrukturell, jedoch ist seine Koordinationsgeometrie gleich zu der des  $[\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ .<sup>[54]</sup> Die Kristallstrukturen von  $[\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  und  $[\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  sind miteinander isostrukturell.

Tabelle 3: Krystallsysteme und Raumgruppen der Pertechnetatsalze der 2. und 12. Gruppe und ihrer isostrukturellen Rheniumanaloge.

Tc-Verbindungen	Kristallsystem und Raumgruppe	Re-Verbindungen
$\text{Be}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	trigonal <i>P31c</i>	$\text{Be}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	triklin <i>P-1</i>	$\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>[47]</sup>
$\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoklin <i>C2/c</i>	$\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[48]</sup>
$\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch <i>Pccn</i>	nicht bekannt
$\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoklin <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	$\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[50]</sup>
$\text{SrNa}(\text{TcO}_4)_3$	hexagonal <i>P6<sub>3</sub>/m</i>	$\text{CaNa}(\text{ReO}_4)_3$ <sup>[49]</sup>
$\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>[51]</sup>	monoklin <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	$\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>[52]</sup>
$\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	triklin <i>P-1</i>	$\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>[53]</sup>
$\text{Cd}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoklin <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	$\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ <sup>[54]</sup>
$\text{Hg}(\text{TcO}_4)_2$	trigonal <i>P31m</i>	nicht bekannt
$\text{Hg}(\text{TcO}_4)$	monoklin <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	$\text{Hg}(\text{ReO}_4)$ <sup>[55]</sup>

Die Kristalle von  $[\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $\text{SrNa}(\text{TcO}_4)_3$  und  $\text{Hg}(\text{TcO}_4)_2$  waren bei RT beständig, wohingegen die Kristalle von  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{TcO}_4)_2]$ ,  $[\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{Zn}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  und  $[\text{Cd}(\text{TcO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  Wasser aus der Umgebung absorbierten. Durch Hitze, Vakuum oder Trocknungsmittel ließen sich jedoch alle Pertechnetate kristallisieren. Bei der Kristallisation der Salze zeigte sich ein eindeutiger Trend. Mit sinkendem Ionenradius nahm der hygroskopische Charakter der Salze zu. Das Ionenradius ist nämlich für die Kristallstruktur entscheidend. Je größer das Ion ist, desto größer ist die Neigung vernetzten Strukturen zu bilden, da der Raum, der dem Liganden zur Verfügung steht, größer ist.

*Tabelle 4: Übersicht des hygroskopischen Charakters und Krystallstrukturtyp der hergestellten Pertechnetatsalze und Ionenradien der Kationen. Die gewählte Koordinationszahl beträgt 6 für alle Kationen, außer für Be (4), Ca und Sr (8). Die Hygroskopie wird als sehr stark (sofortige Wasseraufnahme nach der Kristallisation), stark (Wasseraufnahme nach ein paar Sekunden nach der Kristallisation), schwach (Wasseraufnahme nach ein paar Stunden nach der Kristallisation), nicht hygroskopisch (Keine Wasseraufnahme).*

	<b>Hygroskopischer Charakter</b>	<b>Ionenradius<sup>[24]</sup> [Å]</b>	<b>Strukturtyp</b>
<b>Be</b>	Sehr stark	0.41	Molekular
<b>Mg</b>	Stark	0.86	Molekular
<b>Zn</b>	Stark	0.88	Molekular
<b>Hg</b>	Nicht hygroskopisch	1.16	Vernetzt
<b>Cd</b>	Schwach	1.17	Geschichtet
<b>Ca</b>	Nicht hygroskopisch	1.26	Vernetzt
<b>Sr</b>	Nicht hygroskopisch	1.40	Vernetzt
<b>Ba<sup>[51]</sup></b>	Nicht hygroskopisch	1.66	Vernetzt

Die Hygroskopie der Kristalle hängt mit ihrer Kristallstruktur zusammen. Die Beryllium-, Magnesium- und Zinkpertechnetat-Tetrahydrate (**1**, **2**, **8**) sind am stärksten hygroskopisch. Sie weisen eine molekulare Kristallstruktur auf, die nur durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird. Dadurch ist das Kristallgitter leichter aufzubrechen und die Ionen bevorzugen den gelösten Zustand. Das Cadmiumpertechnetat-Dihydrat (**9**) bildet parallele unendliche Ebenen (Vernetzung in zwei Raumrichtungen), die auch nur durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Dementsprechend sind die Kristalle hygroskopisch, jedoch im geringeren Ausmaß als **1**, **2** und **8**. Die Calcium-, Strontium- und

Quecksilberpertechnetate besitzen in alle drei Raumrichtungen vernetzte Kristallstrukturen und sind deswegen erwartungsgemäß schwerer zu lösen.

Tabelle 5: Ionenradien und Koordinationszahlen (Kz) der zweifachgeladenen Kationen (M) und gemittelte Bindungslängen der hergestellten Pertechnetatsalze.

	Ionenradius <sup>[24]</sup> [Å]	Kz	Tc-O [Å]	M-OH <sub>2</sub> [Å]	M-OTc [Å]	M(I)-OTc [Å]	
<b>Be(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	0.41	4	1.702(60)	1.676(50)			
<b>Mg(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	0.86	6	1.712(2)	2.036(3)	2.097(2)		
<b>Ca(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	1.32	9	1.716(3)	2.436(3)	2.519(3)		
<b>Ca(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	1.26	8	1.715(3)	2.393(4)	2.485(3)		
<b>Sr(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	1.40	8	1.714(2)	2.673(2)	2.610(2)		
<b>SrNa(TcO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	1.45	9	1.714(2)		2.589(2)	2.418(2)	
<b>Ba(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O<sup>[51]</sup></b>	1.66	10	1.714(5)	2.856(5)	2.836(5)		
<b>Zn(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	0.88	6	1.722(2)	2.061(6)	2.135(6)		
<b>Cd(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	1.17	6	1.716(7)	2.231(6)	2.271(6)		
<b>Hg(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	1.16	6	1.733(1)		2.288(16)		<b>M-M [Å]</b>
<b>Hg(TcO<sub>4</sub>)</b>	1.33	6	1.708(2)			2.600(2)	2.530(1)

Die gemittelten Bindungslängen zwischen den Metallatomen und den Liganden wurden gegen den Ionenradius der Metallatomen aufgetragen. Dann wurde eine Geradeanpassung mit dem Programm Excel durchgeführt. Als Schnittpunkt der Gerade mit der Ordinatenachse wurde den Wert des Ionenradius von O<sup>2-</sup>-Anion mit der Koordinationszahl 2 (1.21 Å).<sup>[24]</sup>



In Abbildung 28 wurde der Ionenradius der Metallatome der zweiten Gruppe gegen die gemittelten Bindungslängen zwischen den Kationen und den Sauerstoffen der Wassermoleküle aufgetragen. Für das  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**4**) konnte kein Vergleich gemacht werden, da das  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nicht bekannt ist. Das  $\text{SrNa}(\text{TcO}_4)_3$  (**6**) wurde nicht aufgetragen, da es kein Wasser enthält. Wie erwartet sind die Bindungslänge bei den Pertechnetaten (blau) und den Perrhenaten (grün) sehr ähnlich und liegen im Diagramm nah beieinander. Aus dem Diagramm lässt sich entnehmen, dass die Bindungslänge zu dem Sauerstoff der Wassermoleküle, nahezu linear mit dem Ionenradius ansteigt.

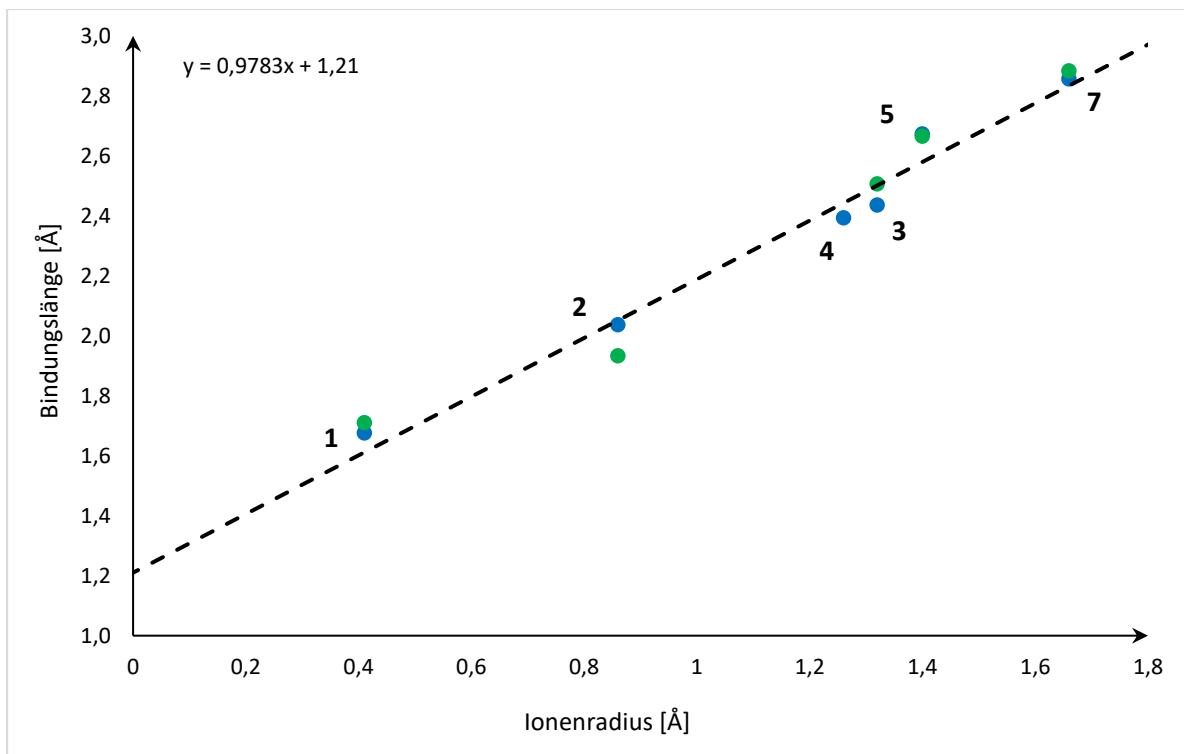


Abbildung 28: Auftragung der  $\text{M}-\text{OH}_2$ -Bindungslänge gegen den Ionenradius der Pertechnetate (blau) und Perrhenate (grün) der 2. Gruppe mit Geradeanpassung zur Hervorhebung des linearen Charakters.

In Abbildung 29 wurde der Ionenradius der Metallatome der 12. Gruppe gegen die gemittelten Bindungslängen zwischen den Kationen und den Sauerstoffen der Wassermolekülen aufgetragen. Das  $\text{Hg}(\text{TcO}_4)_2$  (**10**) und das  $\text{Hg}(\text{TcO}_4)$  (**11**) wurden nicht aufgetragen, da sie kein Wasser enthalten. Die gemittelten Bindungslängen zwischen den Cadmium-Kationen und den Sauerstoffen der Wassermoleküle sind bei  $\text{Cd}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**9**) und  $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sehr unterschiedlich. Das liegt daran, dass diese nicht isostrukturell sind. **9** ist zu  $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  isostrukturell, deswegen wurde die gemittelte Bindungslänge zwischen den Cadmium-Kationen und dem Sauerstoff der Urea-Molekülen in Abbildung 29 aufgetragen. Die  $\text{Cd}-\text{OH}_2$ -Bindungslänge und  $\text{Cd}-\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ -Bindungslänge sind sich sehr ähnlich. Wie bei Abbildung 28 lässt sich aus dem Diagramm entnehmen, dass die Bindungslänge zu den Sauerstoffen der Wassermoleküle, nahezu linear mit dem Ionenradius ansteigt.

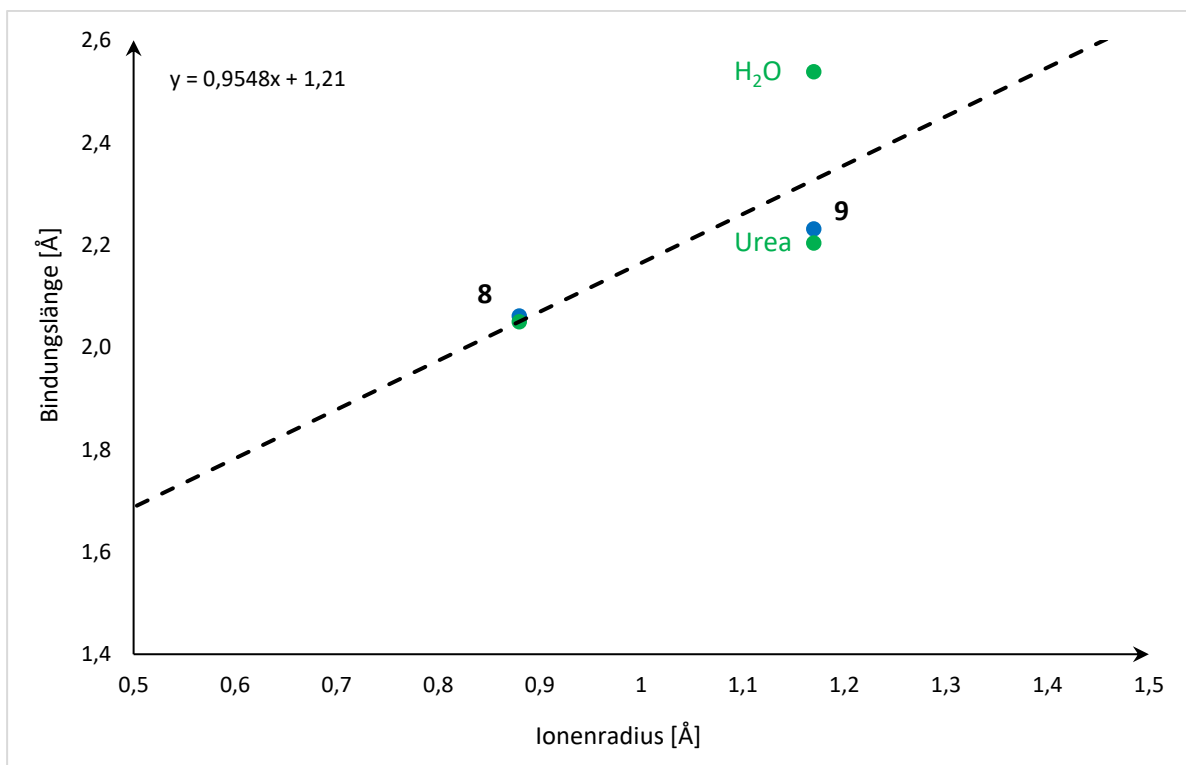


Abbildung 29: Auftragung der  $M-\text{OH}_2$ -Bindungslänge gegen den Ionenradius der Pertechnetate (blau) und Perrhenate (grün) der 12. Gruppe mit Geradeanpassung zur Hervorhebung des linearen Charakters.

In Abbildung 30 wurde der Ionenradius der Metallatome der zweiten Gruppe gegen die gemittelten Bindungslängen zwischen den Kationen und den Sauerstoffen der Pertechnetate aufgetragen. Für das  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**4**) konnte kein Vergleich gemacht werden, da das  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nicht bekannt ist. Das  $\text{Be}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) wurde nicht aufgetragen, da es keine Koordination zwischen dem Beryllium-Kation und den Sauerstoffen der Pertechnetate gemessen werden konnte. Wie erwartet sind die Bindungslänge bei den Pertechnetaten (blau) und bei den Perrhenaten (grün) sehr ähnlich und liegen im Diagramm nah einander. Wie bei den Abbildungen 28-29 lässt sich aus dem Diagramm entnehmen, dass die Bindungslänge zu den Sauerstoffen der Pertechnetate, nahezu linear mit dem Ionenradius ansteigt.

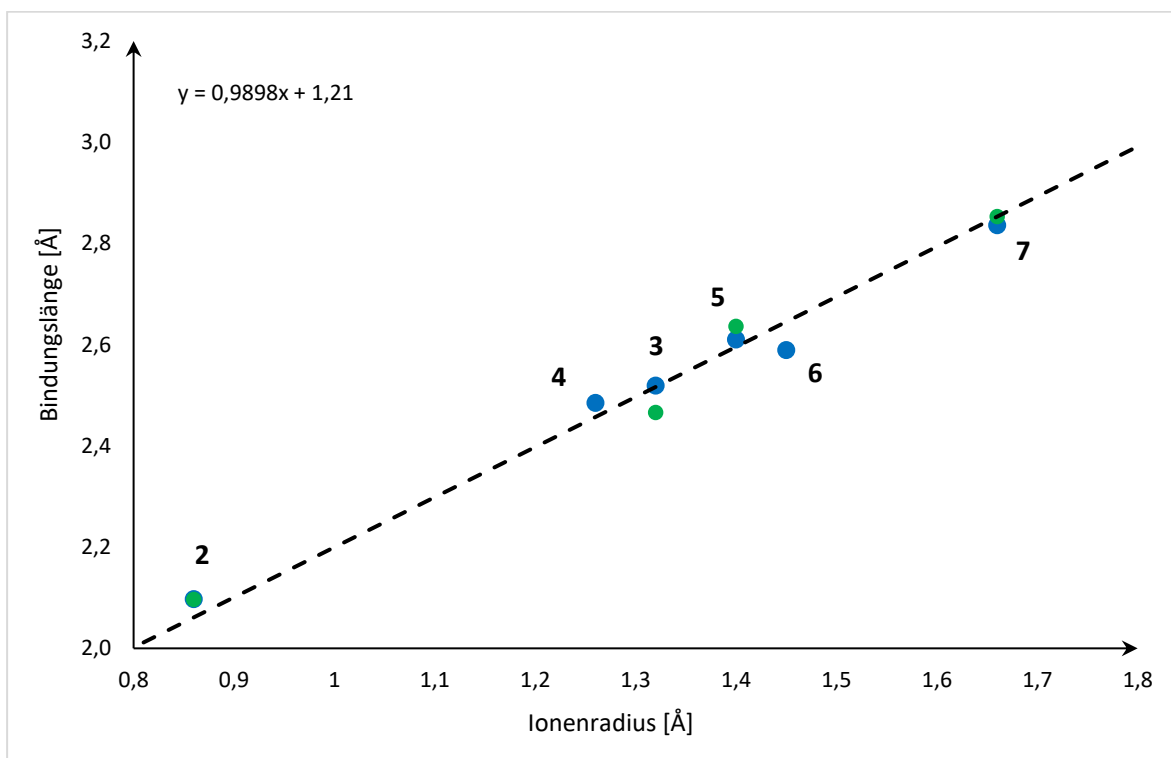


Abbildung 30: Auftragung der M–OTc-Bindungslänge gegen den Ionenradius der Pertechnetate (blau) und Perrhenate (grün) der 2. Gruppe mit Geradeanpassung zur Hervorhebung des linearen Charakters.

In Abbildung 31 wurde der Ionenradius der Metallatome der 12. Gruppe gegen die gemittelten Bindungslängen zwischen den Kationen und den Sauerstoffen der Pertechnetate aufgetragen. Für das  $\text{Hg}(\text{TcO}_4)_2$  (**10**) konnte kein Vergleich gemacht werden, da das  $\text{Hg}(\text{ReO}_4)_2$  nicht bekannt ist. Wie erwartet sind die Bindungslänge bei den Pertechnetaten (blau) und bei den Perrhenaten (grün) sehr ähnlich und liegen im Diagramm nah einander. Wie bei den Abbildungen 28-29-30 lässt sich aus dem Diagramm entnehmen, dass die Bindungslänge zu den Sauerstoffen der Pertechnetate, nahezu linear mit dem Ionenradius ansteigt.

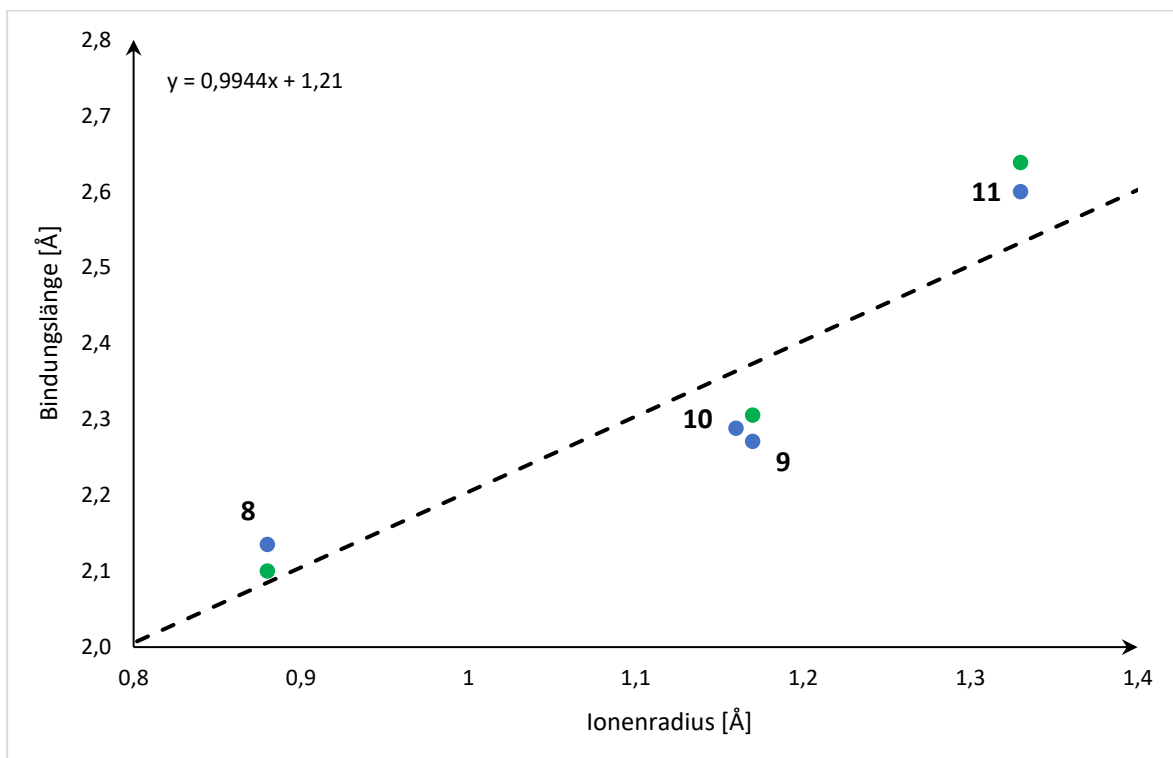


Abbildung 31: Auftragung der M–OTc-Bindungslänge gegen den Ionenradius der Pertechnetate (blau) und Perrhenate (grün) der 12. Gruppe mit Geradeanpassung zur Hervorhebung des linearen Charakters.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Chemikalien

Das Ammoniumperhenat (Alfa Aesar, 99 %), Magnesiumhydroxid (Acros Organic, 95 %), Calciumhydroxid (Alfa Aesar, 95 %), Strontiumcarbonat (nicht spezifiziert), Cadmiumcarbonat (nicht spezifiziert), Zinkchlorid (Riedel-de Haën, 98 %) und das Quecksilberoxid (nicht spezifiziert) wurden in Pulverform ohne weitere Aufreinigung verwendet.

#### 4.1.1. Ammoniumpertechnetat ( $NH_4TcO_4$ )

Das  $^{99}Tc$  stammt aus Kernbrennstoff und wurde als Ammoniumpertechnetat extrahiert. In dieser Arbeit wurde das Ammoniumpertechnetat in Form einer wässrigen Lösung verwendet (Abb. 32). Die Lösung stammte aus den Oak Ridge National Laboratories, USA (1965).

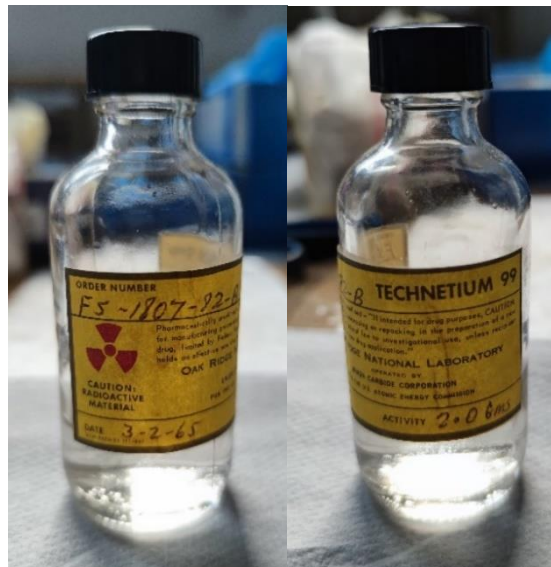


Abbildung 32: Stammlösung von  $NH_4TcO_4$  aus den Oak Ridge National Laboratories, USA (1965).

Die Konzentration der Lösung wurde mit Hilfe eines Flüssigszintillationszähler neu berechnet ( $c = 0,52 \frac{mol}{L}$ ; 3,74 mg in 40  $\mu L$ ).

#### 4.1.2. Beryllium-Lösung

Das Beryllium wurde in Form einer wässrigen Lösung aus Berylliumoxid  $\text{Be}_2\text{O}$  und 2%iger Salzsäure verwendet (Abb. 33). Die Lösung stammte von Scharlau S.L., Spanien (2012). Die Konzentration an Beryllium betrug  $1 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ .

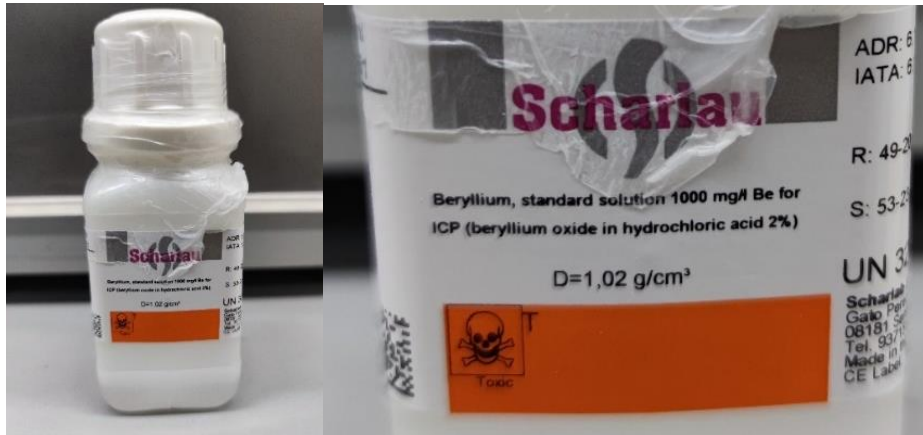


Abbildung 33: Stammlösung von  $\text{Be}_2\text{O}$  in  $\text{HCl}$  aus den Scharlab S.L., Spanien.

#### 4.2. Allgemeines Vorgehen

Alle Experimente wurden vorerst mit Rhenium durchgeführt, da dieses ein nicht radioaktives Homolog des Technetiums ist und dessen chemisches Verhalten sehr ähnlich ist. Alle Flüssigkeiten wurden mit Eppendorf-Pipetten abgemessen und überführt. Als erstes wurde die Pertechnetium- oder die Perrheniumsäure durch einen Kationenaustauscher gewonnen. Falls diese eingengt werden musste, wurde Argon sanft über die Oberfläche der sauren Lösung fließen gelassen, um diese ohne Kontamination einzuengen. Die Salzedukte wurden in einem DWK Life Sciences DURAN<sup>®</sup> Kulturröhrchen mit DIN-Gewinde und Schraubverschluss aus PBT abgewogen und direkt mit der Säure versetzt. Da die Kristallbildung erst bei sehr kleinen Volumen anfang, wurde die Verdampfung des größten Teils des Solvens mit Hilfe einer Wärmelampe beschleunigt bis nur ca. 50  $\mu\text{L}$  vorhanden waren. Der weitere Kristallisationsprozess wurde in Abhängigkeit des Ionenradius der Kationen angepasst (wie in Abschnitt 5.5 und 5.6 beschrieben).

#### 4.3. Analytische Methoden

##### Röntgenstrukturanalyse

Die SXR-Daten wurden gesammelt, indem ein geeigneter Einkristall auf einer Glaskapillare oder einem MiTiGen Microloop<sup>™</sup> befestigt und an den Goniometerkopf eines SC-XRD Bruker

D8 Venture angeschlossen wurde. Der Kristall wurde mit einem Oxford Cryostream-Niedrigtemperaturgerät auf 100 K gekühlt. Der gesamte Datensatz wurde aufgezeichnet und die Bilder mit APEX4 verarbeitet. Die Strukturlösung durch direkte Methoden wurde durch die Verwendung von SHELXS-Programmen erreicht und das Strukturmodell wurde durch full matrix least squares auf F2 mit SHELX97 verfeinert. Die Molekülgrafiken wurden mit Mercury 2.0 geplottet. Die Bearbeitung von CIFs und die Konstruktion von Tabellen sowie von Bindungslängen und -winkeln erfolgte mit PLATON9 und Olex2 1.5

#### 4.4. Kationenaustauscher

##### *Perrheniumsäure*

Die Umsetzung vom Ammoniumperrhenat ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) zur Perrheniumsäure ( $\text{HReO}_4$ ) erfolgte mit Hilfe eines Kationenaustauschers. Da die umzusetzenden Mengen sehr klein waren, wurde eine kleine Kationenaustauschersäule eigenhändig zusammengebaut (Abb. 34). Dafür wurde eine Pasteurpipette 1 mL verwendet, deren Saugball aufgeschnitten wurde. Als Harz wurde Amberchrom 50W X8–hydrogen Form, strongly acidic, 100–200 mesh verwendet. Um den Auslauf des Harzes zu vermeiden, wurde Teflon Wolle in die Pipettenspitze gestopft.



Abbildung 34: Eigenzusammengestellter Kationenaustauscher.

Die Austauschersäule wurde mit dem Harz (200  $\mu\text{L}$ ) beladen und zweimal mit Wasser (je 200  $\mu\text{L}$ ) gewaschen, bis die eluierte Lösung neutral war. Dann wurde das Ammoniumperrhenat (5.70 mg,  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mmol) in 100  $\mu\text{L}$  Wasser gelöst und auf die Säule

aufgegeben. Diese wurde mit Wasser (2 x 200 µL) eluiert, bis die Lösung nicht mehr sauer reagierte. Als zusätzliche Kontrolle wurde die Austauschsäule mit Wasser (50 µL) gewaschen, und der pH-Wert eines eluierten Tröpfchens (1 µL) mit Hilfe von pH-Papier gemessen. Wenn das Tröpfchen neutral resultierte, galt dies als Ende der Elution. Der Vorgang wurde mehrmals wiederholt, um die optimalen Bedingungen zu finden. Dabei wurde die minimale benötigte Menge an Wasser bestimmt, die in der Lage ist, das gesamte Ammoniumpertechnetat zu eluieren. Die Stoffmenge des verwendeten Ammoniumperrhenat betrug immer ca.  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, wodurch die Konzentration der erhaltenen Perrheniumsäure der Konzentration der Pertechnetiumsäure entsprach. Der gleiche Kationenaustauscher kann mehrmals ohne Vorkonditionierung verwendet werden, wenn das Harz feucht gehalten wird. Die Säule wurde nur maximal bis zur Hälfte ihrer Kapazität geladen, damit die Anwesenheit von Ammonium-Ionen in der Lösung ausgeschlossen werden kann. 200 µL an Austauscherharz hat bei 50 % Beladung eine Austauschkapazität von circa 45.6 mg  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Die gleiche Säule kann also ohne Vorkonditionierung etwa acht Mal genutzt werden.

#### *Pertechnetiumsäure*

Die Umsetzung vom Ammoniumpertechnetat ( $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ ) zur Pertechnetiumsäure ( $\text{HTcO}_4$ ) erfolgte analog dem Ammoniumperrhenat mit Hilfe eines Kationenaustauschers. Die Austauschsäule wurde mit dem Harz (200 µL) geladen und zweimal mit Wasser (je 200 µL) gewaschen, bis die eluierte Lösung neutral war. Dann wurde die Ammoniumpertechnetat-Lösung (40 µL, 3.74 mg,  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mmol) auf 100 µL verdünnt und auf die Säule aufgegeben. Diese wurde mit Wasser (2 x 200 µL) eluiert, bis das Eluat neutral war. Als zusätzliche Kontrolle wurde die Säule mit Wasser (50 µL) gewaschen, und die Aktivität eines Tröpfchens der eluierten Lösung (1 µL) mit einem Geiger-Müller-Zähler gemessen. Wenn keine Aktivität vorhanden war, galt dies als Ende der Elution. Der gleiche Kationenaustauscher kann wie bei den Perrhenaten mehrmals ohne Vorkonditionierung verwendet werden, wenn das Harz feucht gehalten wird. Die Säule wurde nur maximal bis zur Hälfte der Kapazität beladen, damit die Anwesenheit von Ammonium-Ionen in der Lösung ausgeschlossen werden konnte. 200 µL an Austauschharz hat bei 50% Beladung eine Austauschkapazität von circa 30.6 mg  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ . Die gleiche Säule kann also ohne Vorkonditionierung etwa neun Mal genutzt werden.



## 4.5. Perrhenate

### 4.5.1. Berylliumperrhenat

500  $\mu\text{L}$  der Perrheniumsäure (5.7 mg,  $2.3 \cdot 10^{-2}$  mmol, 2 Äq) wurden zur Beryllium-Lösung (0.1 mg, 102  $\mu\text{L}$ ,  $1.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) gegeben. Das Salz-Hydrat wurde durch Verdampfung im Exsikkator als farbloser Kristall erhalten. Dieser konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

### 4.5.2. Magnesiumperrhenat

500  $\mu\text{L}$  der Perrheniumsäure (8.3 mg,  $3.3 \cdot 10^{-2}$  mmol, 2 Äq) wurden zum Magnesiumhydroxid (0.9 mg,  $1.6 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) gegeben und im Wasserbad erhitzt (1 h, 100 °C), bis sich alles löste. Das Salz-Hydrat wurde durch Verdampfung an der Luft als farbloser Kristall erhalten. Dieser konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

### 4.5.3. Calciumperrhenat

500  $\mu\text{L}$  der Perrheniumsäure (6.2 mg,  $2.5 \cdot 10^{-2}$  mmol, 2.5 Äq) wurden zum Calciumhydroxid (0.74 mg,  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) gegeben und im Wasserbad erhitzt (1 h, 100 °C), bis sich alles löste. Das Salz-Hydrat wurde durch Verdampfung an der Luft als farbloser Kristall erhalten. Dieser konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

### 4.5.4. Strontiumperrhenat

500  $\mu\text{L}$  der Perrheniumsäure (5.6 mg,  $2.2 \cdot 10^{-2}$  mmol, 3 Äq) wurden zum Strontiumcarbonat (1.1 mg,  $7.5 \cdot 10^{-3}$  mmol, 1 Äq) gegeben, im Wasserbad erhitzt (1 h, 100 °C) und die klare Lösung wurde abpipettiert. Das Salz-Hydrat wurde durch Verdampfung an der Luft als farbloser Kristall erhalten. Dieser konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

### 4.5.5. Zinkperrhenat

500  $\mu\text{L}$  der Perrheniumsäure (5.2 mg,  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) wurden zu Zinkchlorid (1.6 mg,  $1.2 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) gegeben und die klare Lösung wurde abpipettiert. Das Salz-Hydrat wurde durch Verdampfung an der Luft als farbloser Kristall erhalten. Dieser konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

#### 4.5.6. Cadmiumperrhenat

500  $\mu\text{L}$  der Perrheniumsäure (5.2 mg,  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 2 Äq) wurden zu Cadmiumcarbonat (1.9 mg,  $1.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) gegeben und im Wasserbad erhitzt (1 h, 100 °C). Das Gemisch wurde zentrifugiert und die klare Lösung wurde abpipettiert. Das Salz-Hydrat wurde durch Verdampfung an der Luft als farbloser Kristall erhalten. Dieser konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

#### 4.5.7. Quecksilberperrhenat

210  $\mu\text{L}$  der Perrheniumsäure (0.1 M, 5.8 mg,  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 2 Äq) wurden zum Quecksilber(II)oxid (2.3 mg,  $1.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) gegeben, wobei Größenteil des Quecksilber(II)oxids sich löste. Das Gemisch wurde zentrifugiert und die klare Lösung wurde abpipettiert. Das Salz-Hydrat wurde durch Verdampfung an der Luft als farbloser Kristall erhalten. Dieser konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

## 4.6. Pertechnetate

### 4.6.1. *Berylliumpertechnetat*

500  $\mu\text{L}$  der Pertechnetiumsäure (0.04 M, 3.4 mg,  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 2 Äq) wurde zu einer Berylliumchlorid-Lösung (0.1 mg, 93  $\mu\text{L}$ ,  $1.0 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) gegeben und im Wasserbad erhitzt (1 h, 100 °C). Das Produkt wurde durch Verdampfung im Exsikkator als farblose Kristalle erhalten. Dieses konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

### 4.6.2. *Magnesiumpertechnetat*

210  $\mu\text{L}$  der Pertechnetiumsäure (0.1 M, 3.4 mg,  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 2 Äq) wurde zum Magnesiumhydroxid (0.61 mg,  $1.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) gegeben und im Wasserbad erhitzt (1 h, 100 °C), bis der Feststoff sich löste. Das Produkt wurde durch Verdampfung an der Luft mit Hilfe einer IR-Lampe als farblose Kristalle erhalten. Dieses konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

### 4.6.3. *Calciumpertechnetat*

210  $\mu\text{L}$  der Pertechnetiumsäure (0.1 M, 3.4 mg,  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 3 Äq) wurden zum Calciumhydroxid (0.55 mg,  $7,4 \cdot 10^{-3}$  mmol, 1 Äq) gegeben und im Wasserbad erhitzt (1 h, 100 °C), bis der Feststoff sich löste. Das Produkt wurde durch Verdampfung an der Luft als farblose Kristalle erhalten. Dieses konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

### 4.6.4. *Strontiumpertechnetat*

210  $\mu\text{L}$  der Pertechnetiumsäure (0.1 M, 3.4 mg,  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 3 Äq) wurde zum Strontiumcarbonat (1.1 mg,  $7.4 \cdot 10^{-3}$  mmol, 1 Äq) gegeben, im Wasserbad erhitzt (1 h, 100 °C) und die klare Lösung wurde abpipettiert. Das Produkt wurde durch Verdampfung an der Luft als farblose Kristalle erhalten. Dieses konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

#### 4.6.5. Zinkpertechnetat

500  $\mu\text{L}$  der Pertechnetiumsäure (0.04 M, 3.4 mg,  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) wurden zu Zinkchlorid in Überschuss (3.2 mg,  $2.3 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) gegeben, im Wasserbad erhitzt (1 h, 100 °C) und die klare Lösung wurde abpipettiert. Das Produkt wurde durch Verdampfung im Exsikkator als farblose Kristalle erhalten. Dieses konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

#### 4.6.6. Cadmiumpertechnetat

500  $\mu\text{L}$  der Pertechnetiumsäure (0.04 M, 3.4 mg,  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 2 Äq) wurden zu Cadmiumcarbonat (1.8 mg,  $1.0 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) gegeben, im Wasserbad erhitzt (1 h, 100 °C) und die klare Lösung wurde abpipettiert. Das Produkt wurde durch Verdampfung an der Luft als farblose Kristalle erhalten. Dieses konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

#### 4.6.7. Quecksilberpertechnetat

210  $\mu\text{L}$  der Pertechnetiumsäure (0.1 M, 3.4 mg,  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 2 Äq) wurden zu einem leichten Überschuss an Quecksilberoxid (2.4 mg,  $1.1 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) gegeben, im Wasserbad erhitzt (1 h, 100 °C). An dem darauffolgenden Tag wurde die Lösung zentrifugiert und die klare Lösung abpipettiert. Das Produkt wurde durch Verdampfung an der Luft als farblose Kristalle erhalten. Dieses konnte durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

## 5. Ausblick:

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren zur Erzeugung micromolarer Mengen von Perrhenium- bzw. Pertechnetiumsäure entwickelt (Abschnitte 2.1, 4.4). Dieses Verfahren wurde angewandt, um die Perrhenat- und Pertechnetatsalze der gesamten zweiten Gruppe (außer Radium) und der 12. Gruppe darzustellen (Abschnitte 4.5, 4.6). Außerdem wurden verschiedene Nebenprodukte (**6**, **11**) beobachtet. **11** Pertechnetate wurden dabei erstmals kristallographisch beschrieben (Abschnitt 2). Durch die kristallographischen Ergebnisse ließen sich die Pertechnetate und Perrhenate der 2. und 12. Gruppe systematisch vergleichen, wobei beobachtet wurde, dass die Bindungslängen der Pertechnetate einer Systematik folgen, die mit den Perrhenate vergleichbar ist und dass die Stabilität der Verbindungen (Hygroskopie) mit ihrer Struktur korreliert (Abschnitt 3). Es lässt sich vermuten, dass mit Hilfe dieser Verfahren viele weitere Pertechnetatsalze hergestellt werden könnten. Vorversuche für die Synthese von Cobalt-, Nickel-, Kupfer-, Blei- und Neodympertechnetat wurden schon unternommen. Als zweiwertige Kationen würden sich noch das Radium, das Chrom, das Mangan, das Eisen, das Palladium, das Platin, das Zinn und das Europium anbieten. Das Radium sollte erfolgreich umgesetzt werden können, dabei müsste man jedoch seine hohe spezifische Aktivität und die seiner Tochternuklide beachten. Mit Chrom(II) und Europium(II) müsste man unter Inertgasbedingungen arbeiten, da diese ansonsten zu Chrom(III) und Europium(III) oxidiert werden. In der Literatur werden auch dreiwertige Pertechnetatsalze erwähnt, wie Aluminium-, Scandium-, Yttrium-, Eisen-, Gallium- und Indiumpertechnetate, sowie die meisten der Lanthanoide.<sup>[19]</sup>  $\text{Nd}(\text{TcO}_4)_3$  konnte schon hergestellt werden, wodurch auch die Umsetzung der anderen Lanthanoide erfolgreich sein sollte. Besonders interessant wäre die Umsetzung der Pertechnetiumsäure mit Atomen die sowohl als zweiwertige als auch als dreiwertige Kationen vorliegen können (Cr, Fe, Eu) und die Untersuchung ihrer Redox-Chemie. So wie die Redox-Chemie von **10** und **11** genauer untersucht werden sollte. Darüber hinaus könnte die Bildung von  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bedeuten, dass auch andere Erdalkalisalze verschiedene Hydrat-Formen besitzen könnten. Eine weitere Studie könnte dies und die Bildung der Dehydrat-Formen untersuchen. Schließlich wurde  $\text{SrNa}(\text{TcO}_4)_3$  als Nebenprodukt hergestellt, konnte jedoch nicht reproduziert werden. In der Zukunft könnte ein Verfahren entwickelt werden, welches die Reproduzierung dieser Synthese ermöglicht, und damit

könnte untersucht werden, ob alle Alkalimetalle mit den Erdalkalipertechnetate und -Perrhenate Kristalle bilden können.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] J. Weaver, C. Z. Soderquist, N. M. Washton, A. S. Lipton, P. L. Gassman, W. W. Lukens, A. A. Kruger, N. A. Wall, J. S. McCloy, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 2533–2544.
- [2] B. Voland, *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies* **1988**, *24*, 445–448.
- [3] S. Kern, *The Chemical News* **1859**, *36*, 4.
- [4] O. Swjaginzew, M. Korsunski, N. Seljakow, *Zeitschrift für Angewandte Chemie*, **1927**, *40*, 256–259.
- [5] W. Noddak, I. Tacke, O. Berg, *Die Naturwissenschaften* **1925**, *13*, 567–574.
- [6] I. Tacke, *Zeitschrift für Angewandte Chemie*, **1925**, *38*, 1157–1160.
- [7] I. Noddack, *Angewandte Chemie*, **1936**, *49*, 835–841.
- [8] C. Perrier, E. Segrè, *The Journal of Chemical Physics* **1937**, *5*, 712–716.
- [9] E. Segrè, C. S. Wu, *Physical Review*, **1940**, *57*, 552–552.
- [10] K. H. Lieser, *Radiochimica Acta* **1993**, *63*, 5–8.
- [11] C. Perrier, E. Segrè, *Nature* **1937**, *140*, 193–194.
- [12] J. Mattauich, *Zeitschrift für Physik* **1934**, *91*, 361–371.
- [13] S. B. Jacobsen, *Science* **2003**, *300*, 1513–1514.
- [14] N. Nica, *Nuclear Data Sheets* **2010**, *111*, 525–716.
- [15] B. T. Kenna, P. K. Kuroda, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1964**, *26*, 493–499.
- [16] E. H. Schulte, P. Scoppa, *Science of The Total Environment* **1987**, *64*, 163–179.
- [17] J. Chen, B. Singh, *Nuclear Data Sheets* **2020**, *164*, 1–477.
- [18] E. Browne, J. K. Tuli, *Nuclear Data Sheets* **2017**, *145*, 25–340.
- [19] K. Schwochau, *Technetium - Nuclear and Radiochemistry: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim ; New York, **2000**.
- [20] C. Soderquist, J. Weaver, H. Cho, B. McNamara, S. Sinkov, J. McCloy, *Inorganic Chemistry*, **2019**, *58*, 14015–14023.
- [21] B. C. Childs, K. V. Lawler, H. Braband, D. S. Mast, L. Bigler, U. Stalder, D. R. Peterson, A. Jansen, P. M. Forster, K. R. Czerwinski, R. Alberto, A. P. Sattelberger, F. Poineau, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018*, 1137–1144.
- [22] K. V. Lawler, B. C. Childs, K. R. Czerwinski, A. P. Sattelberger, F. Poineau, P. M. Forster, *Chemical Communications*, **2018**, *54*, 1261–1264.
- [23] J. G. Darab, P. A. Smith, *Chemistry of Materials*, **1996**, *8*, 1004–1021.
- [24] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, **1976**, *32*, 751–767.
- [25] H. H. Loeffler, J. I. Yagüe, B. M. Rode, *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 9529–9532.
- [26] S. Liu, *Dalton Translation* **2007**, 1183.
- [27] R. Garcia, A. Paulo, Â. Domingos, I. Santos, K. Ortner, R. Alberto, *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, *122*, 11240–11241.
- [28] L. Quental, P. Raposinho, F. Mendes, I. Santos, C. Navarro-Ranninger, A. Alvarez-Valdes, H. Huang, H. Chao, R. Rubbiani, G. Gasser, A. G. Quiroga, A. Paulo, *Dalton Translation*, **2017**, *46*, 14523–14536.
- [29] B. Johannsen, R. Syhre, H. Spies, R. Münze, *Journal of Nuclear Medicine* **1978**, 816–824.
- [30] H. Kubicka, *Journal of Catalysis* **1968**, *12*, 223–237.
- [31] N. De Vries, A. G. Jones, A. Davison, *Inorganic Chemistry*, **1989**, *28*, 3728–3734.
- [32] 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.
- [33] F. Poineau, P. F. Weck, K. German, A. Maruk, G. Kirakosyan, W. Lukens, D. B. Rego, A. P. Sattelberger, K. R. Czerwinski, *Dalton Translation*, **2010**, *39*, 8616.
- [34] B. C. Childs, *Volatile Technetium Oxides: Implications for Nuclear Waste Vitrification*, University of Nevada, Las Vegas, **2017**.

- [35] C. L. Rulfs, R. A. Pacer, R. F. Hirsch, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1967**, *29*, 681–691.
- [36] 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*.
- [37] A. Ya. Maruk, M. S. Grigor'ev, K. E. German, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **2011**, *37*, 444–446.
- [38] K. E. German, M. S. Grigoriev, B. L. Garashchenko, A. V. Kopytin, E. A. Tyupina, *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications*, **2017**, *73*, 1037–1040.
- [39] C. Chay, M. Avdeev, H. E. A. Brand, S. Injac, T. A. Whittle, B. J. Kennedy, *Dalton Translation*, **2019**, *48*, 17524–17532.
- [40] C. Keller, M. Wassilopoulos, *Radiochimica Acta* **1966**, *5*, 87–91.
- [41] Wm. T. Smith, S. H. Long, *Journal of the American Chemical Society*, **1948**, *70*, 354–356.
- [42] K. E. German, L. N. Grushevschkaya, S. V. Kryutchkov, V. A. Pustovalov, V. V. Obruchikov, *Radiochimica Acta* **1993**, *63*, 221–224.
- [43] M. J. Sarsfield, A. D. Sutton, F. R. Livens, I. May, R. J. Taylor, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, **2003**, *59*, i45–i46.
- [44] B. J. Kennedy, S. Injac, G. J. Thorogood, H. E. A. Brand, F. Poineau, *Inorganic Chemistry*, **2019**, *58*, 10119–10128.
- [45] E. M. Reynolds, M. Yu, G. J. Thorogood, H. E. A. Brand, F. Poineau, B. J. Kennedy, *Journal of Solid State Chemistry* **2019**, *274*, 64–68.
- [46] R. Faggiani, R. J. Gillespie, C. J. L. Lock, J. Pocé, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **1980**, *36*, 231–233.
- [47] R. G. Matveeva, M. B. Varfolomeev, N. B. Samraj, H.-J. Lunk, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1986**, *532*, 193–196.
- [48] W. H. Baur, D. Kassner, *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, *100*, 166–169.
- [49] M. Conrad, T. Schleid, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2019**, *645*, 1255–1261.
- [50] T. Todorov, O. Angelova, J. Macíček, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, **1996**, *52*, 1319–1323.
- [51] D. Grödler, *Pertechnetates in Superacids*, **2021**.
- [52] J. Macíček, T. Todorov, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, **1992**, *48*, 599–603.
- [53] A. Butz, I. Svoboda, H. Paulus, H. Fuess, *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *115*, 255–259.
- [54] J. Macíček, R. Petrova, T. Todorov, B. Mihailova, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1996**, *7*.
- [55] M. S. Schriewer-Pöttgen, W. Jeitschko, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1994**, *620*, 1855–1860.
- [56] M. Kowalkińska, P. Głuchowski, T. Sweboccki, T. Ossowski, A. Ostrowski, W. Bednarski, J. Karczewski, A. Zielińska-Jurek, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2021**, *125*, 25497–25513.



## 7. Abkürzungsverzeichnis

### Elemente

Ag	Silber
As	Arsen
Be	Beryllium
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Fe	Eisen
Hg	Quecksilber
Ir	Iridium
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
N	Stickstoff
Nb	Niob
O	Sauerstoff
Os	Osmium
Pd	Palladium
Pt	Platin
Re	Rhenium
Rh	Rhodium
Ru	Ruthenium
Sb	Antimon
S	Schwefel
Si	Silizium
Sn	Zinn
Sr	Strontium
Ta	Thallium
Tc	Technetium
U	Uran

Y	Yttrium
Zn	Zink
Zr	Zirkonium

### Präfixe

k	Kilo-
m	Milli-
M	Mega-
μ	Mikro-

### Einheiten

Äq	Äquivalent
Å	Armstrong
Bq	Becquerel
g	Gramm
K	Kelvin
L	Liter
M	Molar = $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
s	Sekunde
t	Tonne
y	Jahr

### Weiteres

Abb.	Abbildung
c	Konzentration
DKW	Duran Weaton Kimble
HOTf	Trifluormethansulfonsäure
i.d.R.	In der Regel
Kz	Koordinationszahl
PBT	Polybutylenterephthalat
RT	Raumtemperatur
Tf <sub>2</sub> O	Trifluormethansulfonsäureanhydrid
u.a.	Unter anderen
Z	Ordnungszahl

## 8. Anhang:

### 8.1. Fehlgeschlagene Experimente

#### 8.1.1. Versuch mit Calciumtriflat

20  $\mu\text{L}$   $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  (1.9 mg,  $1.0 \cdot 10^{-2}$  mmol, 2 Äq.) wurden zu Calciumtriflat (1.9 mg,  $5.5 \cdot 10^{-3}$  mmol, 1 Äq.) zugegeben. Durch Verdampfung an der Luft wurde ein farbloser Kristall erhalten. Dabei fand jedoch keine Reaktion statt. Der kristallisierte Feststoff erwies sich als  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ .

#### 8.1.2. Versuch mit Zinn(II)oxid

210  $\mu\text{L}$  der Perrheniumsäure (0.1 M, 5.4 mg,  $2.2 \cdot 10^{-2}$  mmol, 2 Äq) wurden zu einem leicht Überschuss an Zinn(II)oxid (1.8 mg,  $1.3 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 Äq) gegeben und im Wasserbad erhitzt (4 h, 100 °C). Dabei löste sich das Zinn(II)oxid nicht.

#### 8.1.3. Versuche zur Reproduzierung

500  $\mu\text{L}$  der Perrheniumsäure (4.0 mg,  $2.2 \cdot 10^{-2}$  mmol, 5.8 Äq) wurden zu einer Mischung aus  $\text{CaCO}_3$  (0.8 mg,  $8.0 \cdot 10^{-3}$  mmol, 2.1 Äq) und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.4 g,  $3.8 \cdot 10^{-3}$  mmol, 1 Äq) gegeben, im Wasserbad erhitzt (1 h, 100 °C) bis sich alles löste. Das Salz-Hydrat wurde durch Verdampfung an der Luft als farbloser Kristall erhalten. Der Feststoff wurde in einem Porzellantiegel überführt und zwei Stunden lang bei 200 °C in einem Muffelofen erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur 10 Minuten lang auf 500 °C gestellt. Diese Kristalle konnten durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden, erwiesen sich jedoch als  $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

500  $\mu\text{L}$  der Perrheniumsäure (5.2 mg,  $2.9 \cdot 10^{-2}$  mmol, 6.2 Äq) wurden zu einer Mischung aus  $\text{SrCO}_3$  (1.4 mg,  $9.5 \cdot 10^{-3}$  mmol, 2.0 Äq) und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5 g,  $4.7 \cdot 10^{-3}$  mmol, 1.0 Äq) gegeben, im Wasserbad erhitzt (1 h, 100 °C) bis sich alles löste. Das Salz-Hydrat wurde durch Verdampfung an der Luft als farbloser Kristall erhalten. Der Feststoff wurde in einem Porzellantiegel überführt und zwei Stunden lang bei 200 °C in einem Muffelofen erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur 10 Minuten lang auf 500 °C gestellt. Diese Kristalle konnten durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden, erwiesen sich jedoch als  $\text{Sr}(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 8.2. Kristallographische Daten

Tabelle 6: Kristallographische Daten der Erdalkalipertechtetatesalze.

Molekül	Be(TcO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mg(TcO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Ca(TcO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Ca(TcO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Sr(TcO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	SrNa(TcO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Ba(TcO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O <sup>[51]</sup>
Summenformel	BeH <sub>6</sub> O <sub>12</sub> Tc <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>5</sub> MgTc	CaH <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Tc <sub>2</sub>	CaH <sub>8</sub> O <sub>12</sub> Tc <sub>2</sub>	H <sub>8</sub> O <sub>20</sub> Sr <sub>2</sub> Tc <sub>4</sub>	NaO <sub>12</sub> SrTc <sub>3</sub>	BaH <sub>8</sub> O <sub>12</sub> Tc <sub>2</sub>
Molmasse	403.06	204.33	400.11	436.14	898.20	599.34	533.40
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	101.0	100.0
Kristallsystem	trigonal	triklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin	hexagonal	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 3 <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> cc <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>m</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
a [Å]	7.2576(4)	6.5095(6)	18.657(3)	13.985(2)	13.1402(7)	9.8514(5)	7.3275(2)
b [Å]	7.2576(4)	6.8716(7)	7.0001(11)	5.6762(8)	9.9899(5)	9.8514(5)	12.3224(4)
c [Å]	10.8875(11)	7.2192(7)	14.064(2)	13.6234(19)	13.5069(8)	6.5440(5)	12.0682(4)
α [°]	90	65.174(4)	90	90	90	90	90
β [°]	90	70.191(4)	114.785(4)	90	92.149(2)	90	90.0670(10)
γ [°]	120	72.072(4)	90	90	90	120	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	496.64(7)	270.50(5)	1667.5(5)	1081.4(3)	1771.79(17)	550.01(7)	1089.67(6)
Z	2	1	8	4	4	2	4
ρ <sub>calc</sub> [cm <sup>3</sup> ]	2.695	1.254	3.187	2.679	3.367	3.619	3.251
μ [mm <sup>-1</sup> ]	2.834	1.349	32.787	25.504	9.106	8.606	48.695
F(000)	384.0	97.0	1520	840	1662	548.0	984.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.19 × 0.12 × 0.03	0.35 × 0.16 × 0.05	0.07 × 0.05 × 0.02	0.2 × 0.2 × 0.05	0.50 × 0.37 × 0.15	0.33 × 0.07 × 0.05	0.1 × 0.07 × 0.03
Strahlungsart	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54178)	CuKα (λ = 1.54178)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54178)
2θ-Reichweite für die Datensammlung [°]	6.482 bis 54.836	6.41 bis 64.06	5.222 bis 71.979	3.24 bis 72.06	4.246 bis 65.192	4.774 bis 54.954	10.26 bis 144.058
Indexreichweite	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 14	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -10 ≤ l ≤ 10	-22 ≤ h ≤ 22, -8 ≤ k ≤ 8, -15 ≤ l ≤ 17	-16 ≤ h ≤ 17, -6 ≤ k ≤ 7, -16 ≤ l ≤ 16	-19 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -8 ≤ l ≤ 8	-9 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, - 14 ≤ l ≤ 14
Aufgenommene Reflexe	11317	11690	26817	22275	97375	9418	27926
Unabhängigen Reflexe	768 [R <sub>int</sub> = 0.0630, R <sub>sigma</sub> = 0.0288]	1886 [R <sub>int</sub> = 0.0622, R <sub>sigma</sub> = 0.0388]	1641 [R <sub>int</sub> = 0.0386, R <sub>sigma</sub> = 0.0167]	1063 [R <sub>int</sub> = 0.0744, R <sub>sigma</sub> = 0.0251]	6428 [R <sub>int</sub> = 0.0620, R <sub>sigma</sub> = 0.0298]	457 [R <sub>int</sub> = 0.0428, R <sub>sigma</sub> = 0.0166]	2135 [R <sub>int</sub> = 0.0551, R <sub>sigma</sub> = 0.0270]
Daten/restraints/Parameter	768/8/55	1886/1/74	1641/0/134	1063/1/74	6428/0/281	457/0/32	2135/15/161
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.235	0.939	1.247	1.218	1.142	1.126	1.272
Final R Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0605, wR <sub>2</sub> = 0.1252	R <sub>1</sub> = 0.0357, wR <sub>2</sub> = 0.1082	R <sub>1</sub> = 0.0260, wR <sub>2</sub> = 0.0653	R <sub>1</sub> = 0.0462, wR <sub>2</sub> = 0.1082	R <sub>1</sub> = 0.0219, wR <sub>2</sub> = 0.0556	R <sub>1</sub> = 0.0149, wR <sub>2</sub> = 0.0337	R <sub>1</sub> = 0.0371, wR <sub>2</sub> = 0.0980
Final R Indexe [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0632, wR <sub>2</sub> = 0.1277	R <sub>1</sub> = 0.0379, wR <sub>2</sub> = 0.1112	R <sub>1</sub> = 0.0386, wR <sub>2</sub> = 0.0167	R <sub>1</sub> = 0.0466, wR <sub>2</sub> = 0.1154	R <sub>1</sub> = 0.0225, wR <sub>2</sub> = 0.0562	R <sub>1</sub> = 0.0150, wR <sub>2</sub> = 0.0338	R <sub>1</sub> = 0.0371, wR <sub>2</sub> = 0.0980
Größter diff. peak/hole/ [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.19/-0.98	1.30/-2.20	0.453/-1.866	-2.246/2.877	-1.291/ 1.312	0.33/-0.61	3.08/-1.25

Tabelle 7: Kristallographische Daten der Pertechnetatsalze der 12. Gruppe.

Molekül	Zn(TcO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Cd(TcO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	HgTcO <sub>4</sub>	Hg(TcO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Summenformel	H <sub>8</sub> O <sub>12</sub> ZnTc <sub>2</sub>	Cd <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>20</sub> Tc <sub>4</sub>	Hg <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Tc <sub>2</sub>	HgO <sub>9</sub> Tc <sub>2</sub>
Molmasse	461.43	944.86	725.18	542.41
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0	100.15
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 31 <i>m</i>
a [Å]	6.6718(8)	8.0430(3)	5.5653(6)	10.7591(4)
b [Å]	6.7144(9)	7.6093(3)	5.0430(5)	10.7591(4)
c [Å]	7.1281(8)	28.5235(10)	14.1317(15)	4.7877(3)
α [°]	65.565(6)	90	90	90
β [°]	70.646(6)	90.3780(10)	92.492(5)	90
γ [°]	72.244(6)	90	90	120
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	269.00(6)	1745.65(11)	396.24(7)	479.96(5)
Z	1	4	2	3
ρ <sub>calc</sub> [cm <sup>3</sup> ]	2.848	3.595	6.078	5.630
μ [mm <sup>-1</sup> ]	4.794	5.567	42.045	28.210
F(000)	220.0	1744.0	620.0	714.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.178 × 0.112 × 0.022	0.265 × 0.104 × 0.069	0.115 × 0.048 × 0.017	0.323 × 0.056 × 0.039
Strahlungsart	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ-Reichweite für die Datensammlung [°]	6.462 bis 54.944	5.064 bis 69.934	7.76 bis 57.358	4.372 bis 60.75
Indexreichweite	-8 ≤ h ≤ 8, -8 ≤ k ≤ 8, -9 ≤ l ≤ 9	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -46 ≤ l ≤ 46	-7 ≤ h ≤ 7, -6 ≤ k ≤ 6, -19 ≤ l ≤ 19	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -6 ≤ l ≤ 6
Aufgenommene Reflexe	11025	69795	7182	24711
Unabhängigen Reflexe	1238 [R <sub>int</sub> = 0.1101, R <sub>sigma</sub> = 0.0604]	7656 [R <sub>int</sub> = 0.0911, R <sub>sigma</sub> = 0.0445]	1026 [R <sub>int</sub> = 0.0797, R <sub>sigma</sub> = 0.0520]	1007 [R <sub>int</sub> = 0.0420, R <sub>sigma</sub> = 0.0266]
Daten/restraints/Parameter	1238/0/72	7656/0/239	1026/30/55	1007/58/65
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.137	1.365	1.223	1.176
Final R Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0521, wR <sub>2</sub> = 0.1090	R <sub>1</sub> = 0.0782, wR <sub>2</sub> = 0.1376	R <sub>1</sub> = 0.0714, wR <sub>2</sub> = 0.1502	R <sub>1</sub> = 0.0308, wR <sub>2</sub> = 0.0879
Final R Indexe [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0637, wR <sub>2</sub> = 0.1124	R <sub>1</sub> = 0.0823, wR <sub>2</sub> = 0.1390	R <sub>1</sub> = 0.0782, wR <sub>2</sub> = 0.1525	R <sub>1</sub> = 0.0308, wR <sub>2</sub> = 0.0879
Größter diff. peak/hole/ [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.60/-1.98	3.29/-4.82	3.16/-5.15	3.77/-5.20