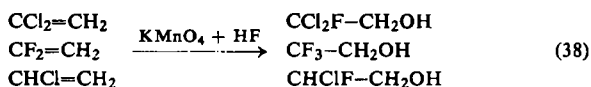


Eine Lösung von Kaliumpermanganat in HF ist ebenfalls ein wirksames Hypofluorierungsreagens<sup>[47]</sup>. In



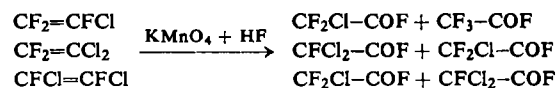
diesem Fall reagiert  $\text{FMnO}_3$ , das aus  $\text{KMnO}_4$  und HF entsteht, mit dem Olefin. Ein Zwischenprodukt soll das Ion (10) sein, das bei der Reaktion mit Perfluorolefinen ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  und  $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$ ) nicht nur

[47] G. G. Belen'ki, L. S. German u. I. L. Knunyantz, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.* 1967, 2780.



durch Spaltung der C–O-, sondern auch der O–Mn-Bindung stabilisiert werden kann. Die Reaktion von  $\text{KMnO}_4$  und HF mit Perfluorpropen führt in 30-proz. Ausbeute zu Hexafluormethyloxiran<sup>[47,48]</sup>.

Die Gegenwart derartig vieler Fluoratome im Olefinmolekül bewirkt eine Abnahme der Elektronendichte am Sauerstoffatom im Komplex (11). Dies erklärt die leichte Spaltung der Sauerstoff-Metall-Bindung.



Aus anderen Perhalogenäthylenen können durch Hypofluorierung nur Säurefluoride der Perhalogenessigsäuren erhalten werden.

Übersetzt von Dr. C. Lafrenz, Wedel/Holst.  
Eingegangen am 29. März 1968 [689]

[48] G. G. Belen'ki, L. S. German u. I. L. Knunyantz, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.* 1968, 554.

## ZUSCHRIFTEN

### Technetium(VII)-oxid: Ein Übergangsmetalloxid mit Molekülstruktur im festen Zustand

Von *B. Krebs*<sup>[\*]</sup>

Wie wir kürzlich zeigen konnten, bildet festes Rhenium(VII)-oxid ein polymeres Schichtengitter mit gemischter Tetraeder- und Oktaederkoordination des Rheniums, in dem die  $\text{O}_3\text{Re}-\text{O}-\text{ReO}_3$ -Molekülstruktur des Oxids in der Gasphase bereits angedeutet ist<sup>[1]</sup>. Struktur, Bindungs- und Koordinationsverhältnisse im entsprechenden (nicht isotypen) Oxid des Technetiums waren bisher noch unbekannt<sup>[2]</sup>. Der Vergleich seiner physikalischen Eigenschaften mit denen der benachbarten d<sup>0</sup>-Metalloxide deutete darauf hin, daß strukturell  $\text{Te}_2\text{O}_7$  den niedermolekularen Oxiden  $\text{RuO}_4$  und  $\text{OsO}_4$  ähnlicher ist als den hochpolymeren  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$ <sup>[3]</sup>.

Einkristalle von  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  konnten durch Verbrennung von  $^{99}\text{Tc}$  im  $\text{O}_2$ -Strom bei  $400^\circ\text{C}$  [2] und anschließende langsame Sublimation des Oxides im geschlossenen System als dünne, hellgelbe, sehr hygroskopische Tafeln (Tafelfläche (100)) erhalten werden.

Ditechnetiumheptoxid kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $D_{2h}^{15}$ -Pbca mit  $a = 13,756 \pm 0,007$ ,  $b = 7,439 \pm 0,004$ ,  $c = 5,617 \pm 0,003$  Å,  $V = 574,8$  Å<sup>3</sup>.  $Z = 4$ ;  $d_{\text{calc}} = 3,582$ ,  $d_{\text{exp}} = 3,5$  g/cm<sup>3</sup>. Die Intensitäten von 625 unabhängigen Reflexen wurden von einem Hilger-Watts-Vierkreisdiffraktometer mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung registriert. Die Atomlagen ergaben sich aus der dreidimensionalen Pattersonsynthese nach Kleinst-Quadratverfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zu einem  $R_1$ -Faktor von 4,9%.

Abbildung 1 zeigt, daß die Struktur aus einer Anordnung isolierter  $\text{Tc}_2\text{O}_7$ -Moleküle mit tetraedrischer Koordination des Technetiums besteht. Damit ist  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  neben  $\text{OsO}_4$  [8],  $\text{RuO}_4$  (und sehr wahrscheinlich  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) eines der wenigen bekannten Übergangsmetalloxide mit Molekülstruktur im festen Zustand.

Durch die der  $C_i$ -Symmetrie des Moleküls entsprechende exakt lineare Konfiguration am zentralen O-Atom unter-

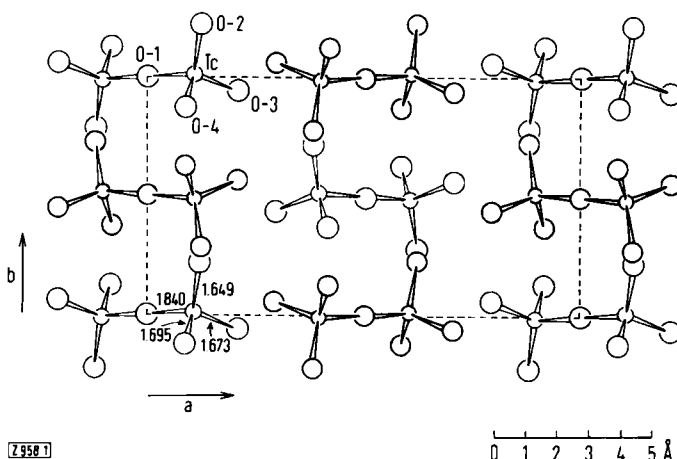


Abb. 1. Kristallines  $\text{Tc}_2\text{O}_7$ : Projektion der Struktur parallel  $c$  (Bindungsabstände in Å; unkorrigiert).

scheidet sich  $\text{Tl}_2\text{O}_7$  von allen bisher untersuchten Oxiden und Oxoanionen mit isolierten  $\text{A}_2\text{O}_7^{(n-)}$ -Baueinheiten, z.B.  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . (Die  $\text{M}_2\text{O}_7$ -Baugruppen im Thortveit-*Typ* sind nicht mehr als isolierte Anionen anzusehen.) Eine statistische Fehlordnung des Brücken-O-Atoms (Potentialmaximum bei 0,0,0 etc.), die eine lineare Konfiguration nur vortäuschen würde, ist unwahrscheinlich. Die experimentellen Hauptschwingungsamplituden von O-1 sind mit 0,25, 0,23 und 0,18 Å nur wenig größer als die von O-2, O-3 und O-4.

Entsprechend der Differenz der kovalenten Radien sind die Bindungsabstände etwa 0,02–0,03 Å kürzer als in ähnlich gebundenen Rheniumverbindungen: Die Tc–O–Brückenbindungen ( $1,840 \pm 0,001$  Å) sind den  $\text{Re}^{\text{IV}}\text{--O--}$  bzw.  $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{--O--}$  Bindungen in den symmetrischen, linearen Brücken von  $[\text{Cl}_5\text{Re--O--ReCl}_5]^{4-}$  ( $1,86$  Å)<sup>[4]</sup> und  $[\text{Cl}_5\text{Ru--O--RuCl}_5]^{4-}$  ( $1,80$  Å)<sup>[5]</sup> vergleichbar. Der Mittelwert der endständigen

