

Das magnetische Verhalten der Hexahalogeno-Komplexe des vierwertigen Technetiums

Von K. SCHWOCHAU

Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“
der Kernforschungsanlage Jülich *
und

A. KNAPPWOST, E. BURKARD und T. S. B. NARASA RAJU
Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 19 a, 1128 [1964]; eingegangen am 2. Juli 1964)

In Ergänzung zu den bereits veröffentlichten Untersuchungen an den Hexahalogeno-Komplexen des Tc(IV)¹⁻³ haben wir nun – nach der erst kürzlich beschriebenen Darstellung des Fluorotechnetat(IV)⁴ – die vollständige Reihe der Kalium-Salze dieser Komplexe und zum Vergleich auch die entsprechenden Verbindungen des Re(IV) magnetisch vermessen. Da Kalium-jodotechnetat(IV) und -rhenat(IV) niedriger symmetrisch sind, wurden die Messungen auch auf die kubisch flächenzentriert kristallisierenden Rubidium-

Salze der Jodo-Komplexe⁵ ausgedehnt, um den Einfluß der Gittersymmetrie festzustellen.

Die geringen Substanzmengen erforderten die Entwicklung einer hochempfindlichen Meßanordnung. Das Verfahren, das auf der Kraftwirkung zwischen einer kleinen, kugelförmigen Probe und einem inhomogenen Magnetfeld beruht, wird an anderer Stelle beschrieben. Der bei den Suszeptibilitätsbestimmungen erfaßte Temperaturbereich lag zwischen 130 und 290 °K. Die Meßwerte befolgen hier recht genau das CURIE-WEISSsche Gesetz.

Wie Tab. 1 zeigt, nehmen die aus den (bezüglich des Diamagnetismus korrigierten) Molsuszeptibilitäten χ_M nach

$$\mu = 2,84 \sqrt{\chi_M(T - \Theta)} \quad \mu_0$$

berechneten magnetischen Momente von den Fluoro- zu den Jodo-Komplexen zu. In der gleichen Reihenfolge wachsen auch die z. Tl. erheblichen negativen Werte der WEISSschen Konstanten Θ an. Die Momente der Technetium-Komplexe sind bemerkenswerterweise sämtlich größer als die der entsprechenden Komplexe des Rheniums. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa $\pm 2\%$.

Unter der Annahme vollkommener oktaedrischer Symmetrie des Ligandenfeldes ist für die d_5^3 -Konfiguration der Technetium- und Rhenium-Zentralionen kein Bahnmoment-Beitrag zu erwarten, so daß sich mit drei ungepaarten Elektronen nach der für reinen Spinnagnetismus gültigen Gleichung

$$\mu = 2 \sqrt{S(S+1)} \quad \mu_0$$

ein magnetisches Moment von 3,87 BOHRschen Magnetonen ergeben sollte. Für die kubisch flächenzentriert kristallisierenden Rhenium-Komplexe wird dieser Wert nahezu gefunden. (Zu den magnetischen Momenten der Halogenorhenat(IV)-Salze vergleiche auch WEISE⁶, SCHÜTH und KLEMM⁷ und JENSEN⁸). Die ausnahmslos größeren magnetischen Momente der Technetium-Komplexe lassen sich evtl. durch Bahnmomentanteile auf Grund einer Verzerrung der Oktaeder-Symmetrie erklären.

Formel	Molsuszept. korrigiert $\chi_M [10^{-6} \text{ cm}^3]$ $T = 293 \text{ °K}$	WEISSsche Konstante $\Theta [^\circ \text{K}]$	Magnet. Moment $\mu [\text{B. M.}]$
$\text{K}_2[\text{TcF}_6]$	6020	−28	3,95
$\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$	5640	−68	4,05
$\text{K}_2[\text{TcBr}_6]$	5551	−75	4,06
$\text{K}_2[\text{TcJ}_6]$	5841	−81	4,20
$\text{Rb}_2[\text{TcJ}_6]$	5326	−126	4,24
$\text{K}_2[\text{ReF}_6]$	5420	−12	3,65
$\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$	4699	−100	3,86
$\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$	4616	−112	3,88
$\text{K}_2[\text{ReJ}_6]$	4962	−121	4,07
$\text{Rb}_2[\text{ReJ}_6]$	3957	−161	3,81

Tab. 1. Magnetische Eigenschaften der Halogenotechnetate (IV) und -rhenate (IV).

* z. Z. im Institut für Kernchemie der Universität Köln.

¹ K. SCHWOCHAU, Angew. Chem. 76, 9 [1964].

² J. DALZIEL, N. S. GILL, R. S. NYHOLM u. R. D. PEACOCK, J. Chem. Soc., Lond. 1958, 4012.

³ C. M. NELSON, G. E. BOYD u. W. T. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. 76, 348 [1954].

⁴ K. SCHWOCHAU u. W. HERR, Angew. Chem. 75, 95 [1963].

⁵ K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. 19 a [1964], im Druck.

* Abb. 1 auf Tafel S. 1130 a.

⁶ E. WEISE, Z. anorg. allg. Chem. 283, 377 [1956].

⁷ W. SCHÜTH u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 220, 193 [1934].

⁸ K. A. JENSEN, Z. anorg. Chem. 252, 317 [1944].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.