

## 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 Te(IV)<sup>1-3</sup> haben wir nun — nach der erst kürzlich beschriebenen Darstellung des Fluorotechnetat(IV)<sup>4</sup> — 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-Komplexe<sup>5</sup> 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  $\chi_M$  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 WEISSSCHE Konstante  $\Theta$  an. Die Momente der Technetium-Komplexe sind bemerkenswerterweise sämtlich größer als die der entsprechenden Komplexe des Rheniums. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa ± 2%.

Unter der Annahme vollkommener oktaedrischer Symmetrie des Ligandenfeldes ist für die  $d_{\ell}^3$ -Konfiguration der Technetium- und Rhenium-Zentralionen kein Bahnmoment-Beitrag zu erwarten, so daß sich mit drei unpaarerten Elektronen nach der für reinen Spinnmagnetismus 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 WEISE<sup>6</sup>, SCHÜTH und KLEMM<sup>7</sup> und JENSEN<sup>8</sup>). Die ausnahmslos größeren magnetischen Momente der Technetium-Komplexe lassen sich evtl. durch Bahnmomentanteile auf Grund einer Verzerrung der Oktaeder-Symmetrie erklären.

Formel	Molsuszept. korrigiert $\chi_M [10^{-6} \text{ cm}^3]$ $T=293 \text{ }^\circ\text{K}$	WEISSSCHE Konstante $\Theta [{}^\circ\text{K}]$	Magnet. Moment $\mu [\text{B. M.}]$
K <sub>2</sub> [TcF <sub>6</sub> ]	6020	-28	3,95
K <sub>2</sub> [TcCl <sub>6</sub> ]	5640	-68	4,05
K <sub>2</sub> [TcBr <sub>6</sub> ]	5551	-75	4,06
K <sub>2</sub> [TcJ <sub>6</sub> ]	5841	-81	4,20
Rb <sub>2</sub> [TcJ <sub>6</sub> ]	5326	-126	4,24
<hr/>			
K <sub>2</sub> [ReF <sub>6</sub> ]	5420	-12	3,65
K <sub>2</sub> [ReCl <sub>6</sub> ]	4699	-100	3,86
K <sub>2</sub> [ReBr <sub>6</sub> ]	4616	-112	3,88
K <sub>2</sub> [ReJ <sub>6</sub> ]	4962	-121	4,07
Rb <sub>2</sub> [ReJ <sub>6</sub> ]	3957	-161	3,81

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

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

<sup>1</sup> K. SCHWOCHAU, Angew. Chem. **76**, 9 [1964].

<sup>2</sup> J. DALZIEL, N. S. GILL, R. S. NYHOLM u. R. D. PEACOCK, J. Chem. Soc., Lond. **1958**, 4012.

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

<sup>4</sup> K. SCHWOCHAU u. W. HERR, Angew. Chem. **75**, 95 [1963].

<sup>5</sup> K. SCHWOCHAU, Z. Naturforschg. **19 a** [1964], im Druck.

\* Abb. 1 auf Tafel S. 1130 a.

<sup>6</sup> E. WEISE, Z. anorg. allg. Chem. **283**, 377 [1956].

<sup>7</sup> W. SCHÜTH u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 193 [1934].

<sup>8</sup> K. A. JENSEN, Z. anorg. Chem. **252**, 317 [1944].

