

In Abb. 2 ist für eine Probe mit  $N=8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  das Quadrat der Absorptionskonstante über der Photonenergie  $\hbar\omega$  aufgetragen, der Übersicht halber nur für die höchste und tiefste Meßtemperatur. Da hier die Besetzung des Leitungsbandes vernachlässigbar ist

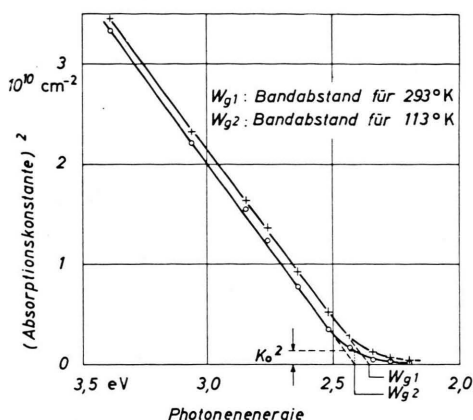


Abb. 2. Eigenabsorption einer CdO-Schicht mit vernachlässigbarer Besetzung des Leitungsbandes. Dargestellt ist das Quadrat der Absorptionskonstante über der Photonenergie. Meßtemperaturen: 293 °K (+) und 113 °K (o).  $K_0$  ist die Kantenabsorption für  $\hbar\omega = W_g$ .

(Besetzungswahrscheinlichkeit an der Bandkante ca. 6%), ergibt die Lage der Absorptionskante die Breite der verbotenen Zone. Nach <sup>7</sup> ist für erlaubte direkte Übergänge in das unbesetzte Leitungsband

$$n K = A \cdot \sqrt{\hbar\omega - W_g}. \quad (2)$$

<sup>7</sup> R. A. SMITH, Wave Mechanics of Crystalline Solids, Chapman & Hall, London 1961, p. 409.

<sup>8</sup> H. Y. FAN, Phys. Rev. **82**, 900 [1951].

## Vergleichende Kristallstrukturuntersuchungen an Kalium- und Rubidium-hexahalogenotchnetaten(IV) und -rhenaten(IV)

Von K. SCHWOCHAU

Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich \*

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1237–1238 [1964]; eingegangen am 17. Juli 1964)

Das chemische Verhalten des Technetiums <sup>1</sup> ist dem des homologen Elements Rhenium so weitgehend analog, daß unterschiedliche Eigenschaften der beiden Elemente und ihrer Verbindungen besonderes Interesse beanspruchen. Im Zusammenhang mit magnetochemi-

\* Zur Zeit im Institut für Kernchemie der Universität Köln.

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

<sup>2</sup> K. SCHWOCHAU, A. KNAPPWOST, E. BURKARD u. T. S. B. NARASA RAJU, Z. Naturforschg. **19 a**, 1128 [1964].

Gl. (2) gilt für den Bereich  $\hbar\omega - W_g \gg \hbar/\tau$ , während an der Absorptionskante  $\hbar\omega = W_g$

$$n_0 K_0 = \frac{1}{2} A \sqrt{\hbar/\tau} \quad (3)$$

ist <sup>6</sup>. (In  $A$  sind alle frequenzunabhängigen Größen zusammengefaßt.) Bei Vernachlässigung der Frequenzabhängigkeit der Brechzahl erhält man demnach den Bandabstand aus der Darstellung  $K^2 = f(\hbar\omega)$  durch Extrapolation des linearen Kurvenabschnitts auf  $K^2 = 0$ .

Die für fünf verschiedene Temperaturen innerhalb des Intervalls 113 bis 293 °K vorgenommene Auswertung ergibt eine lineare Zunahme des Bandabstandes mit abnehmender Temperatur:  $dW_g/dT = -3,3 \cdot 10^{-4} \text{ eV/Grad}$ . Diese Abhängigkeit gibt nur den reinen Dilatationsanteil der Kantenverschiebung, bedingt durch die Änderung der Gitterkonstante mit der Temperatur, wieder. Der – bei reiner Gitterstreuung ebenfalls temperaturabhängige – Einfluß der Elektron-Gitter-Wechselwirkung auf die Kantenabsorption, der vielfach als zusätzlicher Beitrag zur Kantenverschiebung gedeutet wird <sup>8</sup>, sollte sich nach früheren Überlegungen <sup>6</sup> nur in der Stärke der langwelligen Ausläufer bemerkbar machen. Diese Schlußfolgerung wird bestätigt durch die Berechnung der Stoßzeit, die die Kantenabsorption  $K_0$  nach Gl. (3) bestimmt. Durch Elimination des Faktors  $A$  aus Gl. (2) und (3) läßt sich  $\tau$  bei Vernachlässigung der Frequenzabhängigkeit von  $n$  aus den Abb. 2 entnommenen Werten für die Geradensteigung und für  $K_0$  bestimmen:

$$K^2 = 4 K_0^2 (\tau/\hbar) (\hbar\omega - W_g).$$

Der sich hier ergebende Wert von  $4,5 \cdot 10^{-15} \text{ sec}$  zeigt brauchbare Übereinstimmung mit den früher aus Beweglichkeits- und Ultrarotmessungen berechneten Werten <sup>1, 9</sup> von  $1,5$  bis  $4 \cdot 10^{-15} \text{ sec}$ .

<sup>9</sup> H. FINKENRATH u. M. VOLKMANN, phys. stat. solidi **2**, 850 [1962].

schen <sup>2</sup> und spektralphotometrischen <sup>3</sup> Untersuchungen an Hexahalogenotchnetaten(IV) und -rhenaten(IV) haben wir auch die Kristallstrukturen der Kalium- und Rubidium-Salze dieser Komplexe röntgenometrisch bestimmt und miteinander verglichen.

Die Halogeno-Komplexe des Technetium-99 wurden nach bekannten Verfahren <sup>1, 4</sup> dargestellt, die Kaliumsalze und die schwerer löslichen Rubidiumsals ausgefällt und durch Umkristallisieren gereinigt. Die Präparation der entsprechenden Rhenium-Komplexsalze ist in der einschlägigen Literatur mehrfach beschrieben.

Die pulverisierten Proben wurden in einer Zylinderkammer von 114,6 mm Durchmesser mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung belichtet und die Diagramme nach der asymmetri-

<sup>3</sup> C. K. JØRGENSEN u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforschg., in Vorbereitung.

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



schen Methode von STRAUMANIS ausgewertet. Die Gitterkonstanten ergaben sich durch graphische Extrapolation nach  $\theta = 90^\circ$ . Die Dichten der Technetium-Komplexsalze konnten mit einem Fehler von  $\pm 0,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  durch Auswägen und Ausmessen von Mikropräparaten<sup>5</sup> ermittelt werden, die der Rhenium-Komplexsalze wurden bei  $20^\circ \text{C}$  pyknometrisch unter Verwendung von

Dekalin als Pyknometer-Flüssigkeit bestimmt; ihr Fehler beträgt  $\pm 0,01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Nach Tab. 1 sind die Kristallgitter analoger Komplexsalze der beiden Elemente isotyp. Die Fluorotechnetate und -rhenate kristallisieren hexagonal im  $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$ -Typ, die Chloro- und Bromosalze kubisch flächenzentriert im  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Gitter. Die Kaliumsalze der Jodo-Komplexe sind niedriger symmetrisch, wahrscheinlich rhombisch<sup>6</sup> oder monoklin<sup>7</sup>, während die Rubidiumsalze wieder kubisch flächenzentriert kristallisieren.

Die Gitterkonstanten sind mit  $\pm 0,002 \text{ \AA}$  reproduzierbar, wenn bei der Gewinnung der Chloro-, Bromo- und Jodo-Komplexsalze die Bildung von Hydrolyseprodukten durch Anwendung konzentrierter Halogenwasserstoffsäuren vermieden wird. Ihre Übereinstimmung mit einigen bekannten, weniger genauen Werten<sup>7, 8, 9</sup> ist befriedigend. Die Halogenotechnetate haben um wenige Einheiten der zweiten Dezimale kleinere Gitterkonstanten als die Halogenorhenate. Eigentümlicherweise ist jedoch die *c*-Achse der Elementarzellen der Fluorotechnetate länger als die der Fluororhenate, sowohl bei den Kalium- als auch bei den Rubidiumsalzen. Diese Streckung der Elementarzelle wurde auch bei den Alkalipertechnetaten des  $\text{CaWO}_4$ -Gitters im Vergleich mit den analogen, isotypen Perrhenaten festgestellt<sup>5, 10</sup>.

Aus den gefundenen Dichtewerten folgt, daß in Übereinstimmung mit den angegebenen Kristallstrukturen in den Elementarzellen der Fluoro-Verbindungen eine Formeleinheit, in denen der übrigen Komplexsalze vier Formeleinheiten enthalten sind.

Die Molvolumina der Technetium-Komplexsalze sind ausnahmslos um 0,4 bis 1,2% kleiner als die der Rhenium-Komplexsalze. Eine Kompensation des wahrscheinlich kleineren Ionenradius des  $\text{Tc}^{+4}$  durch eine schwächere Polarisationswirkung des Technetium-Ions ist im Unterschied zu den Hexacyano-Komplexen des Technetiums<sup>11</sup> und Rheniums der Oxydationsstufe +1 hier nicht so offensichtlich.

Herrn Prof. W. HERR möchte ich für die freundliche Förderung dieser Arbeit verbindlich danken; Fr. A. SIEBURG danke ich für ihre experimentelle Hilfe.

Komplexsalz	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å	Dichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Molvolumen in $\text{cm}^3$
$\text{K}_2[\text{Tc F}_6]$	$\text{C}\bar{3}\text{m}$	$a = 5,807$ $c = 4,645$	3,6	81,70
$\text{Rb}_2[\text{Tc F}_6]$	$\text{C}\bar{3}\text{m}$	$a = 5,986$ $c = 4,798$	4,2	89,68
$\text{K}_2[\text{Tc Cl}_6]$	$\text{Fm}3\text{m}$	$a = 9,825$	2,7	142,81
$\text{Rb}_2[\text{Tc Cl}_6]$	$\text{Fm}3\text{m}$	$a = 9,965$	3,1	149,00
$\text{K}_2[\text{Tc Br}_6]$	$\text{Fm}3\text{m}$	$a = 10,371$	3,9	167,96
$\text{Rb}_2[\text{Tc Br}_6]$	$\text{Fm}3\text{m}$	$a = 10,460$	4,2	172,32
$\text{K}_2[\text{Tc J}_6]$	niedrigsymmetr.	—	—	—
$\text{Rb}_2[\text{Tc J}_6]$	$\text{Fm}3\text{m}$	$a = 11,301$	4,7	217,32
$\text{K}_2[\text{Re F}_6]$	$\text{C}\bar{3}\text{m}$	$a = 5,865$ $c = 4,607$	4,56	82,66
$\text{Rb}_2[\text{Re F}_6]$	$\text{C}\bar{3}\text{m}$	$a = 6,020$ $c = 4,766$	5,16	90,09
$\text{K}_2[\text{Re Cl}_6]$	$\text{Fm}3\text{m}$	$a = 9,843$	3,25	143,59
$\text{Rb}_2[\text{Re Cl}_6]$	$\text{Fm}3\text{m}$	$a = 9,977$	3,72	149,54
$\text{K}_2[\text{Re Br}_6]$	$\text{Fm}3\text{m}$	$a = 10,387$	4,40	168,74
$\text{Rb}_2[\text{Re Br}_6]$	$\text{Fm}3\text{m}$	$a = 10,490$	4,78	173,81
$\text{K}_2[\text{Re J}_6]$	niedrigsymmetr.	—	—	—
$\text{Rb}_2[\text{Re J}_6]$	$\text{Fm}3\text{m}$	$a = 11,320$	5,06	218,42

Tab. 1. Kristallstrukturen und Dichten der Kalium- und Rubidium-Hexahalogenotechnetate (IV) und -rhenate (IV).

<sup>5</sup> K. SCHWOCHAU, Z. Naturforschg. **17 a**, 630 [1962].

<sup>6</sup> J. C. MORROW, J. Phys. Chem. **60**, 19 [1956].

<sup>7</sup> J. DALZIEL, N. S. GILL, R. S. NYHOLM u. R. D. PEACOCK, J. Chem. Soc., Lond. **1958**, 4012.

<sup>8</sup> C. M. NELSON, G. E. BOYD u. W. T. SMITH, Amer. Chem. Soc. **76**, 348 [1954].

<sup>9</sup> H. J. BERTHOLD u. G. JAKOBSON, Angew. Chem. **76**, 497 [1964].

<sup>10</sup> C. KELLER u. B. KANELAKOPOLOS, Radiochim. Acta **1**, 107 [1963].

<sup>11</sup> K. SCHWOCHAU u. W. HERR, Z. Anorg. Allg. Chem. **319**, 148 [1962].