

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

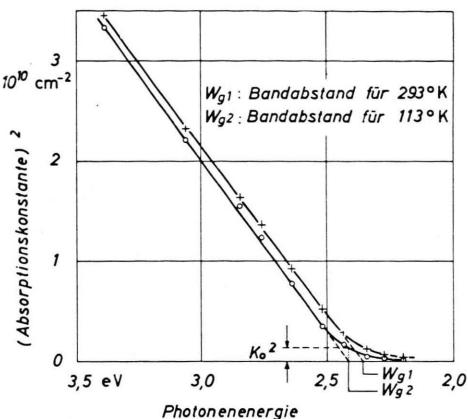


Abb. 2. Eigenabsorption einer CdO-Schicht mit vernachlässigbarer Besetzung des Leitungsbandes. Dargestellt ist das Quadrat der Absorptionskonstante über der Photonenenergie. Meßtemperaturen: 293 °K (+) und 113 °K (o). K_0 ist die Kantenabsorption für $\hbar\omega = W_g$.

(Besetzungswahrscheinlichkeit an der Bandkante ca. 6%), ergibt die Lage der Absorptionskante die Breite der verbotenen Zone. Nach⁷ ist für erlaubte direkte Übergänge in das unbesetzte Leitungsband

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

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

⁸ H. Y. FAN, Phys. Rev. **82**, 900 [1951].

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

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

ist⁶. (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: $dW_g/dT = -3,3 \cdot 10^{-4}$ 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 wird⁸, sollte sich nach früheren Überlegungen⁶ 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 τ 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 $4,5 \cdot 10^{-15}$ sec zeigt brauchbare Übereinstimmung mit den früher aus Beweglichkeits- und Ultrarotmessungen berechneten Werten^{1, 9} von 1,5 bis $4 \cdot 10^{-15}$ sec.

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

Vergleichende Kristallstrukturuntersuchungen an Kalium- und Rubidium-hexahalogenotechnetaten(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 Technetiums¹ 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-

schen² und spektralphotometrischen³ Untersuchungen an Hexahalogenotechnetaten(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^{1, 4} dargestellt, die Kaliumsalze und die schwerer löslichen Rubidiumsalze 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 CuK α -Strahlung belichtet und die Diagramme nach der asymmetri-

* Zur Zeit im Institut für Kernchemie der Universität Köln.
1 K. SCHWOCHAU, Angew. Chem. **76**, 9 [1964].

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

³ C. K. JØRGENSEN u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforschg., in Vorbereitung.

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



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 digitized 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.

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 Mikropreßlingen⁵ ermittelt werden, die der Rhenium-Komplexsalze wurden bei 20°C pyknometrisch unter Verwendung von

Komplexsalz	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å	Dichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Molvolumen in 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
$\text{K}_2[\text{Tc Cl}_6]$	Fm3m	$a = 9,825$	2,7	142,81
$\text{Rb}_2[\text{Tc Cl}_6]$	Fm3m	$a = 9,965$	3,1	149,00
$\text{K}_2[\text{Tc Br}_6]$	Fm3m	$a = 10,371$	3,9	167,96
$\text{Rb}_2[\text{Tc Br}_6]$	Fm3m	$a = 10,460$	4,2	172,32
$\text{K}_2[\text{Tc J}_6]$	niedrig-symmetr.	—	—	—
$\text{Rb}_2[\text{Tc J}_6]$	Fm3m	$a = 11,301$	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
$\text{K}_2[\text{Re Cl}_6]$	Fm3m	$a = 9,843$	3,25	143,59
$\text{Rb}_2[\text{Re Cl}_6]$	Fm3m	$a = 9,977$	3,72	149,54
$\text{K}_2[\text{Re Br}_6]$	Fm3m	$a = 10,387$	4,40	168,74
$\text{Rb}_2[\text{Re Br}_6]$	Fm3m	$a = 10,490$	4,78	173,81
$\text{K}_2[\text{Re J}_6]$	niedrig-symmetr.	—	—	—
$\text{Rb}_2[\text{Re J}_6]$	Fm3m	$a = 11,320$	5,06	218,42

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

⁵ K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **17a**, 630 [1962].

⁶ J. C. MORROW, J. Phys. Chem. **60**, 19 [1956].

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

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

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 rhombisch⁶ oder monoklin⁷, 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^{7, 8, 9} 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 CaWO_4 -Gitters im Vergleich mit den analogen, isotypen Perrhenaten festgestellt^{5, 10}.

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 Tc^{+4} durch eine schwächere Polarisationswirkung des Technetium-Ions ist im Unterschied zu den Hexacyano-Komplexen des Technetiums¹¹ 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.

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

¹⁰ C. KELLER u. B. KANELAKOPULOS, Radiochim. Acta **1**, 107 [1963].

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