

G-TC



1965

Li-Tc

Tri

9 В37. Тройные окислы технеция (степень окисле-
от трех до семи) и щелочных металлов. Keller
Kanellakopoulos B. Ternare Oxide des drei-bis sie-
benwertigen Technetiums mit Alkalien. «J. Inorg. and
Nucl. Chem.», 1965, 27, № 4, 787—795 (нем.; рез. англ.)

Получены M_5TcO_6 (I), где $M=Li, Na$ и M_3TcO_5 (II),
где $M=Na, K$, — соединения коричневого цвета — вза-
модействием $MTeO_4$ с $M_2O(M_2O_2)$ в токе O_2 при $250—$
 450° в течение 16 час. I и II изотипны с соотв-ми соеди-
нениями $Re(7+)$, но менее термически устойчивы. На-
греванием $LiTcO_4$ (III) и металлич Tc в вакууме
($\leq 10^{-4}$ мм) при 320° в течение 60 час. получали смесь
темно-голубой (β) и голубовато-черной (α) модифика-
ций Li_6TcO_6 (IV), загрязненную III. При повышении
т-ры до 640° , кроме α -IV, образовывался черный β =
 $=Li_4TcO_5$ (V), устойчивый до 740° и при 800° перехо-
дивший в голубовато-черный α -V. IV и V р-римы в во-

X. 1966.9

(+1)



де, при этом происходит диспропорционирование TcO_4^- с образованием TcO_4^- и TcO_2 . Гексагон. решетка I ($M=\text{Li}$) и β -IV имеют параметры: a 5,04 и 5,05, c 14,10 и 14,20 Å, $\rho(\text{рент.})=3,69$ и 3,76. Параметры ромбич. (монокл.) решетки β -V равны соотв. a 5,055, b 8,755, c 28,59 Å (c 9,67 Å, β 99,8°), $\rho(\text{рент.})=3,90$. В системе III— $\text{Tc}(\text{O})$ — Li_2O установлено существование черных α - и β -модификаций Li_3TcO_4 (VI). Низкотемпературная форма β -VI имеет строение Li_2TiO_3 с параметрами ромбич. (монокл.) решетки a 5,038, b 8,726, c 29,02 Å (c 9,82 Å, β 99,8°), $\rho(\text{рент.})=4,31$. Выше 950° β -VI переходил в α -модификацию с строением NaCl (a 4,17 Å). Нагревание выше 1000° приводило к диспропорционированию VI с образованием III, V и Tc. В системе III— Tc — Na_2O при t -рах, $>500^\circ$ наблюдали образование черного NaTcO_3 , устойчивого до t -ры $\sim 800^\circ$, к-рый при избытке Na_2O переходил в Na_4TcO_4 (VII) и NaTcO_4 . Аналогично VI (отношение реагентов 4:3:5) при 450—650° в течение 30 час. или взаимодействием TcO_2 с Li_2O (отношение реагентов 1:1) при 400—500° в течение 10 час. получали черный Li_2TcO_3 (VIII), устойчивый по отношению к воде. Параметры ромбич. (монокл.) решетки VIII: a 4,988, b 8,639, c 29,63 Å (c 10,01 Å, $\beta=99,4^\circ$), $\rho(\text{рент.})=5,02$. В системе Na_2O — TcO_2 получен оливково-зеленый Na_2TcO_3 (IX), устойчивый по отношению к воде, нагревание IX выше 500° приводило к образованию Na_3TcO_5 (X) и Tc. С избытком Na_2O IX образовывал очень гигроскопичный бурый VII, диспропорционировавший на Tc и X. Взаимодействием Tc (4+), Tc, Na_2O или Tc (7+), Tc (4+), Tc и Na_2O в течение 10 час. при 600° получали темно-фиолетовый NaTcO_4 . Большинство полученных соединений изотипно с соответствующими соединениями Re или Sn. Св-ва синтезированных соединений Tc сравнены со св-вами аналогичных соединений Mn и Re.

А. Каменев

$\text{LiTcO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1977

$\text{LiReO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Tm}; \text{Tt}$

(+1) $\otimes$

г. 1977
N 24

24 В13. О пертехнате и перренате лития. Зайцева Л. Л., Конарев М. И., Величко А. В. «Ж. неорганич. химии», 1977, 22, № 9, 2348—2353.

При нейтрализации HMO_4 водн. р-ром LiOH до $\text{pH} = 7$ с последующей кристаллизацией получены р-римые в воде $\text{LiMO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Tc}$ (I) или Re (II). С применением методов ДТА и ТГА установлено, что I и II в интервале t -р $35-55^\circ$ испытывают, по-видимому, обратимые полиморфные превращения, при $65-85^\circ$ плавятся в собственной кристаллиз. H_2O , потеря к-рой наблюдается в интервале $80-160^\circ$, с образованием LiMo_4 , где $\text{M} = \text{Tc}$ (III) или Re (IV). Для IV характерно наличие обратимого полиморфного перехода при $365-70^\circ$. Т. пл. III и IV соотв. $365-85^\circ$ и $400-10^\circ$. Низкот-рные модификации I, II, IV, а также III изучены методом рентгенофазового анализа, приведены значения I и O , установлена изоструктурность I и II. Изучены ИК-спектры I и II, проведено отнесение частот полос поглощения.

М. Б. Варфоломеев.

$\text{LiTcO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{LiReO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1977

87: 176797a Lithium pertechnetate and perrhenate. Zaitseva, L. L.; Konarev, M. I.; Velichko, A. V. (USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1977, 22(9), 2348-53 (Russ). Neutralization of LiOH with HTcO_4 or HReO_4 gave $\text{LiTcO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiReO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, resp. During heating $\text{LiTcO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiReO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ undergo 2 polymorphic transitions after which they melt congruently with the formation of satd. solns. and anhyd. salts. $\text{LiTcO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiReO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are isostructural.

Tt, Tm

C. O. 1977 - 87 n 22