

TcO_x - омнородный Tc
(TcO, TcO₂, TcO₃, Tc₂O₇)

Tc₂O₇(α)

[52C013]

1952

Gibble, F.W., Thermodynamics
of technetium and its compounds,
Ph.D. Thesis, University of Tennessee,
1952, 126 p.

VI 383.

1959
1952

Tc₂O₇ (Tm)

Boyd G. E., Cobble J. W., Nelson C. H.
Smith W. T.

J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 556-57.

C.A., 1953, 2076g. 8 cms opal. 5.

Kodis, Gruener, Boag.

1953

Tc₂O₇

Cobbie J. W. Smich Wm. T.

Jr., Beyd J. C.

J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 123

5777-82.

I/II

B97-27287-111

CB

11. Пленка с однородным
и всплескующимся изображением и
меньшими всплесками, но не
сущающих ярких (4+).

X-1955-18-
-39/21

Фотография (4), и на фотографии
изображение стеклянное.

Est/F., RX, 1955, N18, 39700.

1953

VI-384

Tc_2O_7 (P, Tm, ΔH_m , ΔF_m , ΔS_m ,
 ΔH_v , ΔF_v , ΔH_{aq} , ΔS_v , ΔF_{aq} ,
 ΔH_s , ΔS_{aq} , ΔF_s , ΔS_s),

$HTcO_4$ (P, ΔH_m , ΔF_m , ΔS_m , ΔH_v , ΔF_v , ΔH_{aq} , ΔS_v , ΔF_{aq} ,
 ΔH_s , ΔS_{aq} , ΔF_s , ΔS_s)

Smith Wm T., Cobble J.W., Boyd G.E.

J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, N23, 5773-76,
Thermodynamic properties of technetium and
rhenium compounds. I. Vapor pressures of
technetium heptoxide, pertechnic acid and
aqueous solutions of pertechnic acid.

W, M, Be.

$Tc_2O_7(\alpha, \ell)$ [53SMI /COB]

1953

Smith, Jr. W.T., Cobble F.W., Boyd G.E.

"Thermodynamic properties of
technetium and rhenium compounds

I. Vapor pressure of technetium
heptoxide, pertechnic acid and
aqueous solutions of pertechnic
acid"

J Am. Chem. Soc. 75 (1953) 5773-5776.

Абсорб, умножь з коечим D_G
где сублимация и испарение,

$$\text{включими } \Delta_{\text{fus}} H^{\circ m}(\text{Ti}_2\text{O}_7) = 17,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}} H^{\circ m}(\text{Ti}_2\text{O}_7, 298,18) = (118,4 \pm 6,0) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Испарение за счет испарения в изотермических
измерениях. Всегда величина з коечим

$$\Delta_{\text{sol}} H^{\circ}(\text{Ti}_2\text{O}_7) = -48 \quad -(46,37 \pm 3,15) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

TcO₂

Bsp - 4618-VII

1955

TcO₄⁻

Cartledge G, H

Tc₂O₇

Smith W.T.

HTcO₄

J. Phys. Chem

1955 59 Oct. 1911-12

ΔHf; S

T_{CD}₂

Lammeek 9930

1961

Brewer L., Rosenblat G.M.

(4Hf)

Chem. Rev., 1961, 61 (3-4),
257-63.

TcO₂-TcO₄⁻ [63 ZEF] (1963)

Zebort M.

"Oxydo-réduction du couple
TcO₂-TcO₄⁻ en solutions diluées
sous l'effet du rayonnement γ ".

Bull. Soc. Chim. Fr. (1963) 882-84.

Pc

1964

Окиссы

17 Б240. Кристаллохимия некоторых окислов, содержащих технеций. Muller O., White W. B., Roy R. Crystal chemistry of some technetium-containing oxides. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1964, 26, № 12, 2075—2086 (англ.)

Синтезированы и рентгенографически (метод порошка на дифрактометре Норелко с внутренним стандартом NaCl) идентифицирован ряд соединений:
1) $TcO_2 \cdot wN \cdot xO \cdot yH_2O \cdot zNH_3$ (тетрагон. решетка, структурный тип шеелита; a 5,35, c 11,91 Å), в-во получено нагреванием NH_4TcO_4 при 330—700° в токе N_2 , содержащего небольшую примесь O_2 . Оксид состава, промежуточного между Tc и TcO_2 (псевдокубич. решетка, a 9,45 Å); оксид получен нагреванием смеси Tc и TcO_2 в запаянной трубке при 970°; TcO_2 (монокл. решетка, структурный тип MoO_2); оксид получен нагреванием NH_4TcO_4 при 950° в токе N_2 ; рентгенограмма близка, но не идентична рентгенограмме, опубликованной в лите-

Х. 1965. 17

ратуре. Шпинели Mg_2TcO_4 (a 8,498 Å), Co_2TcO_4 (a 8,450 Å), Mn_2TcO_4 (a 8,682 Å), $CoMnTcO_4$ (a 8,563 Å), $CoNiTcO_4$ (a 8,449 Å), $NiMnTcO_4$ (a 8,551 Å), $NiZnTcO_4$ (a 8,462 Å), $NiCdTcO_4$ (a 8,786 Å); шпинели, как и соединения, перечисляемые ниже, получены прокаливанием смеси окислов; две шпинели — Mn_2TcO_4 и $NiMnTcO_4$ — ферромагнитны. Твердый р-р состава $Ti_{0,6}Tc_{0,4}O_2$ (тетрагон. решетка, структурный тип рутила; a 4,636; c 2,974 Å). $SrTcO_3$ (слегка деформированная структура типа перовскита, a 3,95 Å). $BaTcO_3$ (гексагон. решетка, структурный тип $BaTiO_3$; a 5,758; c 14,046 Å) $PbTcO_3$ (структура типа пирохлора, a 10,361 Å); Пирохлоры $Sm_2Tc_2O_7$ (a 10,352 Å), $Dy_2Tc_2O_7$ (a 10,246 Å), $Eg_2Tc_2O_7$ (a 10,194 Å).

В. Акимов

Bp-3166-VII

1964.

TcO₂

Schwochau K.

TcO₃

"Angew. Chemie"
1964, 76, VI, 979.

TcO₄

m.g. cb. Ba

Tc O_x

Keller C.

1965

Fanellakopulos B.

"J. Phys. and Nucl. Chem."

1965, 27, N4, 787-795

(Cu-D-Tc) I

Tc₂O₇(cr)

[67RUL/PAC2]

1967

Rulfs, C. L., Pacer R. A., Hirsch R.F.
"Technetium chemistry, oxidation
states and species"
Z. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 681-691

1969

TcO₂ (c)

TcO₃

Tc₂O₇

ΔHf°
298

out of cycle 1962

Loo Bruggen, Good Desorbability,
"Adv. in High Temp. Chem"
1969, 2, p-85.

1969

20 Б424. Оксид семивалентного технеция: окисел переходного металла с молекулярной структурой в твердом состоянии. Grebs B. Technetium (VII)-oxid: Ein Übergangsmetallocid mit Molekülstruktur im festen Zustand. «Angew. Chem.», 1969, 81, № 9, 328—329 (нем.)

Приведены краткие результаты рентгенографич. исследования (метод монокристального дифрактометра) кристаллов Tc_2O_7 , полученных путем медленной сублимации из нагретого до 400° металлич. Tc в потоке O_2 . Параметры ромбич. решетки: a 13,756, b 7,439, c 5,617 Å, ρ (эксп.) 3,5, ρ (выч.) 3,582, $Z=4$, ф. гр.: $Pbca$. Позиции атомов, установленные из трехмерного распределения межатомной ф-ции, уточнены методом наименьших квадратов с учетом анизотропных тепловых параметров (625 отражений, $R=0,049$). Tc_2O_7 представляет собой пример окисла с молекулярной структурой построенной из изолированных молекул Tc_2O_7 , с атомами Tc в тетраэдрич. координации. Конфигурация диортогрупп строго линейная. Длина концевых связей $Tc—O$ 1,673 и мостиковых 1,840 Å. Валентные углы $O—Tc—O$ 107,8—110,9°.

А. А. Воронков

 Tc_2O_7 Кристалл
суп-ра

x. 1969. 20

1969

Tc₂O₇Krebs.
Crysalysph

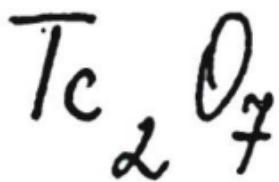
25425w Techneium(VII) oxide: a transition metal oxide with a molecular structure in the solid state. Krebs, Bernt (Univ. Goettingen, Goettingen, Ger.). *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1969, 8(5), 381-2 (Eng). X-ray diffraction anal. showed that Tc₂O₇ crystallizes in the orthorhombic space group D_{2h}^{18} -Pbca with lattice parameters a 13.756, b 7.439, and c 5.617 A.; d . (exptl.) = 3.5 and Z = 4. The least sqs. refinement with anisotropic temp. factors converged to an R_1 factor of 4.9%. The structure consists of an arrangement of isolated Tc₂O₇ mols. with tetrahedral coordination of Tc. Therefore, in addn. to OsO₄ and RuO₄ (and very probably Mn₂O₇), Tc₂O₇ is one of the few known transition metal oxides having a mol. structure in the solid state.

BGJN

C. A. 1969.

H.6

1971



крист.
стп-ра

16 Б454. Окись семивалентного технеция: окисел переходного металла, имеющий молекулярную структуру в твердом состоянии. Krebs Bernt. Technetium (VII)-oxid: Ein Übergangsmetalloxid mit Molekülstruktur im festen Zustand. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1971, 380, № 2, 146—159 (нем.; рез. англ.)

Синтезированы (нагреванием Tc^{99} в атмосфере O_2 при $t=400^\circ$) и рентгенографически изучены (методы прерывистой пропрессии и Вейсенберга, λMo и Cu , 628 отражений, МНК, анизотропное приближение; $R=0,048$) кристаллы Tc_2O_7 (I). Параметры ромбич. решетки: $a = 13,756$, $b = 7,439$, $c = 5,617 \text{ \AA}$, ρ (эксп.) 3,5 ρ (выч.) 3,582, $Z=4$, ф. гр. $Pbac$. Структура I построена из изолированных молекул Tc_2O_7 .

X. 1971.16.

каждая из к-рых представляет собой 2 соединенных вершинами тетраэдра TcO_4 . Соединение тетраэдров происходит таким образом, что связь $Tc-O-Tc$ является линейной; при этом общая симметрия молекулы отвечает I. Межатомные расстояния $Tc-O$ (1,840 мостиковая и 1,649—1,695 Å) при сравнении с аналогичными расстояниями в структурах Re_2O_7 , ReO_3Cl и др. показывают, что связь $Tc-O$ в I носит существенно π -характер. Структура I обнаруживает большее сходство со структурами CrO_3 (цепочечная), RuO_4 и OsO_4 (молек.), чем со структурой Re_2O_7 (полимерная слоистая). С. В. Рыкова



$Tc_2O_7(\alpha)$ [69KRE]

1969

Krebs, B., Müller, A., Beyer H.H.

"The crystal structure of
rhenium VII oxide"

Inorg. Chem. 8 (1969) 436-43

Tc₂O₇ (европейская, Vi) + 1971

Selig H., Fried Sh., VII 5824

Thorg. Nucl. Chem. Zett. 1971,

4, № 4, 315-23 (акт.)

Raman spectra of technetium heptoxide.

10 +



CA, 1971, 24, N26, 1488052

1973

Tc₂Q₇ (78)

82996p Enthalpies of formation of ditechnetium heptaoxide
(c) and pertechnetate (aq) by solution calorimetry. Herrell,
Astor Y. (Wayne State Univ., Detroit, Mich.). 1973. 86 pp.
(Eng). Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No.
74-11,106. From Diss. Abstr. Int. B 1974, 34(11), 5370.

ΔHf

C.A. 1974 81. N14

Tc₂O₇

(Tc)

* 48-15642

1976

TcO₄⁻

ΔHf°
298

85: 199063f The enthalpies of formation of technetium heptaoxide and pertechnetate ion. Gayer, Karl H.; Herrell, Astor Y.; Busey, Richard H. (Dep. Chem., Wayne State Univ., Detroit, Mich.). *J. Chem. Thermodyn.* 1976, 8(10), 959-64 (Eng). The enthalpy of soln. Tc₂O₇(c) [12165-21-8] in distilled water was measured using an LKB 8700-1 soln. reaction calorimeter. The value obtained is $\Delta H_f^\circ(\text{Tc}_2\text{O}_7, c, 298.15^\circ\text{K}) = -(45.80 \pm 1.21) \text{ kJ mole}^{-1}$. The enthalpies of soln. of Tc₂O₇(c), Hg(1), Tc(c), and HgO(c), in an aq. HClO₄ + Ce(ClO₄)₄ solvent were also measured. These results were combined with the std. enthalpy of formation of HgO(c) from the literature to obtain the std. enthalpy of formation of Tc₂O₇(c). The key result of these measurements is $\Delta H_f^\circ(\text{Tc}_2\text{O}_7, c, 298.15^\circ\text{K}) = (1127.6 \pm 7.7) \text{ kJ mole}^{-1}$.

C.A. 1976. 35 V/26

Tc₂O₇(cr) [76 GAY/HER] 1976

$\Delta_f H_m^\circ$ Gayer K.H., Herrell, A.Y., Bussey R.H.
, "The enthalpies of formation of
technetium heptaoxide and pertechnetate ion". Z. Chem. Thermodyn.
8, (1976) 959-64

all octopart

Рекомендованное значение стандартной

$$\Delta_f H_m^{\circ} = -1126,500 \pm 14,300$$

считается определено и в

$$\Delta_f H_m^{\circ} (T_2 O_7, O_2, 298,15K) = (1114 \pm 52) kJ/mol,$$

полученное в работе [53 COB/SMI]

и заключение, что найдено

$$\Delta_f H_m^{\circ} (T_2 O_7, O_2, 298,15K) = -(1127,6 \pm 15,5) kJ/mol$$

TcO₂(C₂)

[76 GHY/HER]

1976

$\Delta_f H^\circ$ Gayer, K. H., Herzell, A.Y., Bussey, R.H.,
"The enthalpies of formation of
technetium heptaoxide and pertechno-
tate ion". J. Chem. Thermodynamics. 8 (1976)
959-964.

$$\Delta_f H^\circ(TcO_2, C_2, 298, 15K) = -(457,8 \pm 11,7) \text{ kJ/mol}$$

TcO₂(cr) [76 GAY/HER] 1976

$\Delta_f H^\circ$ Gaynor, K.H., Herzell, A.Y., Bussey, R.H.,
"The enthalpies of formation of
technetium heptaoxide and
pertechnetate ion"

J.-Chem. Thermodyn. 8 (1976) 959-964.

$$\Delta_f H^\circ(TcO_2, \text{cr}, 298, 15k) = -(457,8 \pm 11,7) \text{ kJ mol}^{-1}$$



unpublished

$Tc_2O_7(C_2)$ [76 STU/FER] 1976

$\Delta_f G^\circ$ Sture, J.-M., Ferrante, M.J.,
"Thermodynamic properties of
chromium oxide." U.S. Bureau of
Mines, Rep. Invest R-8199, Albany Metall.
Res. Cent. Battelle Mines Albany Oregon U.S.
1976, 15 p. chem. Abst 87, (1977) 12477V

act. cit. sp.

Биодсп

$$\Delta_f G^\circ(T_{\text{C}_2\text{O}_4}, 0^\circ, 298, 15k) = (950,3 \pm 15,5) \text{ kJ/mol}$$

сделан на основе блока Re_2O_7 .

1977

TcO₂; TcO₃; TcO₂

Baerck T, et al.

v. II; p. 403-404

v

298 - 1200 mb

298 - 480 mb

298 - 392 mb

392 - 585 (cc)

(cc. Ag- $\bar{1}$)

Tc₂O₇(cr)

[FILER/BUS]

1977

Herrzel, A.Y., Bussey, R.H., Gayer K.H.
"Inorganic syntheses" vol. XVII, chap
"Technetium (VII) oxide"
New York: McGraw-Hill, 1977, 155-
158.

1978

 TcO_2 TcO_3 $HTcO_4$ $NbCl_5$ $NbOCl_3$

91: 150358r Model experiments with short-lived nuclides for the investigation of the quantitative chemical behavior of new elements. Heinlein, G.; Baechmann, K.; Rudolph, J. (Fachber. Anorg. Chem., Kernchem. Tech. Hochsch., D-6100 Darmstadt, Fed. Rep. Ger.). *Superheavy Elem., Proc. Int. Symp.* 1978, 407-14 (Eng). Pergamon: Elmsford, N. Y.

To obtain quant. data on the chem. behavior of new superheavy elements a method was developed using short-lived nuclides of Tc and Nb, which are homologs of elements 107 and 105. This method can be applied for the study of all new elements. It is based on the use of the decay of short-lived nuclides with known half-lives as an internal clock for the measurement of retention vols. in gas chromatog. Enthalpies and entropies of adsorption of TcO_2 , TcO_3 , $HTcO_4$, $NbCl_5$, and $NbOCl_3$ were detd. by this method.

(4 Hgcopt.)

(4 S agcopt.)

C.H. 1979, 9/N/18



TcO

1983

Pedley J. B., Marshall
E. M.

$\Delta_f H$, J. Phys. Chem. Ref.
Data 1983, 12 (4),
967-1031.

TcO₂(cr) [87 ZIE/BAU2] 1987

Lieser, K-H., Baumer, C., Nakashima,
T., "Dissolution of ThO₂ in aqueous
solution under various conditions"

Radiochim Acta. 42 (1987) 197-200

Okeugy Tc

1987

Mehandjiev D. R.,
Varakieva N. I.

Dokl. Biol. Nauk., 1987,

40, № 2, 64-70.

(see. Okeugy NB; I)

Tc₂O₇(or) [88SP1] /BUK] 1988

Spitsyn, V.J., Bukov, R.G., Emel'yanenko,
A.M., Fedotov L.N., Titova, T.K.
"The high-temperature oxidation
of metallic technetium."
Russ. J. Inorg. Chem. 33 (1988) 1403-1405

Tc-O

1989

Migg H.,

Mater Res Soc Symp Proc.

mesmo - 1989, 127, 205-213.
Xerillia

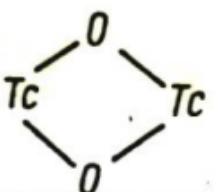
C.A. 1989, 111, N6, 46928x

Tc₂O₇

1992

22 Б3062. - Технеций (7+): анализ возможной структуры высшего оксида в различных состояниях. Technetium (VII): analysis of the possible structure of the higher oxide in various states /Sinyakova G. S. //J. Radioanal. and Nucl. Chem. Art .—1992 .—158 ,№ 2 .—С. 261—271 .—Англ.

С использованием имеющихся лит. данных проведено сравнение физ.-хим. св-в и структур высших оксидов Re и Tc в различных агрегатных состояниях. На основе анализа лит. эксперим. данных, полученных методами ИК-спектроскопии и РСТА, исследованы механизмы образования тв., жидк. и газ. фаз Tc₂O₇ и структуры высшего оксида Tc в разных состояниях. Различия в структуре



X. 1992, N 22-24

этих состояний объяснены тем, что крист. структура высшего оксида Tc обусловлена одновременным присутствием тетраэдров TcO_4 и октаэдров TcO_3 , связанных мостиками $Tc—O—Tc$, в то время как жидк. и особенно газ. состояния в основном содержат тетраэдры TcO_4 и димерные формы Tc_2O_8 , обладающие двойными мостико-выми связями. Отсюда следует, что в водн. р-ре соед. Tc (7+), по-видимому, имеют КЧ, равные 4 и 6, и следовательно тетраэдрич. и октаэдрич. структуры. Библ. 27.

В. Ф. Байбуз

$Tc_2O_7(\alpha, \ell)$ [93GTB] 1993

T_m

Gibson $\frac{1}{2}$ -K.

"High temperature oxide and
hydroxide vapor species of technetium"
Radiochim Acta 60(1993) 121-126

Tokazaki, no Tc_2O_7 unapsekku
koriputemiko go Tokai minami $Tc_2O_7(\ell)$

$T_m = (392,7 \pm 0,1) K$

TcO₂ (L, amorph.)

1995

124: 248574h Synthesis, characterization and heat of formation of the amorphous and crystalline forms of TcO₂. Burnett, K. Barrie; Campbell, Allan B.; Jobe, David J.; Lemire, Robert J.; Taylor, Peter (Res. Chem. Branch, AECL, Whiteshell Lab., Pinawa, MB Can. R0E 1L0). *Radiochim. Acta* 1995, 69(4), 241-9 (Eng.). Samples of cryst. and amorphous Tc(IV) oxide were synthesized and their structures characterized using x-ray powder diffraction and various chem. methods. Synthesis and characterization of the cryst. product was straightforward; however, the stoichiometry of the amorphous solid could not be detd. unambiguously. Enthalpy of soln. measurements for the dissoln. of these solids in acidic Ce(IV) solns. were also detd. The value for the cryst. product was used to calc. $\Delta_f H^\circ(TcO_2(cr), 298.15\text{ K}) = -(453 \pm 6)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. This value, along with an est. of the $S^\circ(TcO_{2cr}, 298.15\text{ K})$ yielded an est. of the $\Delta_f G^\circ(TcO_{2cr}, 298.15\text{ K}) = -(404 \pm 8)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. This value indicates cryst. Tc(IV) oxide is more stable than previously estd.

($\Delta_f H^\circ \dots$)

C. A. 1996, 124, N 18

TcO₂(cr) [95 BUR/CAM]

1995

S₂₉₈, Burnett, K.B., Campbell, D.B.,
DfG₂₉₈ Fobe, D.J., Lemire, R.J., Taylor P.,
"Synthesis, characterization,
and heat of formation of the
amorphous and crystalline
forms of TcO₂" Radichini. Acta.
69 (1995) 241-249

me. ed.

Несмотря на то что окись титана имеет высокую температуру плавления 1600°C , она обладает высокой способностью к окислению и может быть окислена в $\text{TiO}_2(\text{cr})$ при температуре 400°C . При этом образуется оксид титана(IV) с концентрацией 10^{-1} моль/л .

$$S_m^{\circ}(\text{TiO}_2, \text{cr}, 298,15\text{K}) = (50 \pm 4)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Комбинируя это значение с $\Delta_f H^{\circ}$ образования

$$\Delta_f G^{\circ}(\text{TiO}_2, \text{cr}, 298,15\text{K}) = (401,852 \pm 11,762)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

TcO₂(cr)

[99 RAR/RAN]

1999

Chemical Thermodynamics of
Technetium.

$$\Delta_f G^\circ_{298} = -401,852 \pm 11,762 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298} = -457,800 \pm 11,700 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298} = 50,000 \pm 4,000 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$



Tafel. III, 1

Tc₂O₇(cr) [99 RAR/RAN] 1999

Chemical Thermodynamics of
Technetium.

$$\Delta_f G^\circ_{298} = -950,284 \pm 15,562 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298} = -1126,500 \pm 14,900 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298} = 192,000 \pm 15,000 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

tab III.1

$$C_p^\circ_{298} = 160,400 \pm 15,000 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tc₂O₇(cr) = Tc₂O₇(g)

tab III.2. $\Delta_r H^\circ_{298} = 118,400 \pm 6,000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$