

Tc_{Al_4}
 Tc_{Al_3}, Tc_{Al_6}

TcCl₄

Кнох К.
Турее С.В.

1957

УАС
79, 'N13, 3358

Химия. Ре и Тс.

I. Синтез ReCl₅, TcCl₄ и
родственных соединений.



7 В22. Хлориды технеция. Colton R. Technetium chlorides. «Nature» (Engl.), 1962, 193, № 4818, 872—873 (англ.)

Изучено образование хлоридов Тс при взаимодействии металлич. Тс, полученного восстановлением NH_4TcO_4 в токе H_2 , с Cl_2 . При 200—400° получены темно-зеленый TcCl_6 (I) — неустойчивое легкоплавкое в-во, и красный TcCl_4 (II), сублимирующийся в токе Cl_2 . Состав I и II установлен на основании данных хим. анализа.

А. Каменев

TcCl₄

1965
11 Б330. Кристаллическая структура хлорида Tc(4+).
Elder Michael Penfold Bruce R. The crystal
structure of technetium (IV) chloride. «Chem. Commun»,
1965, № 14, 308—309 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование монокристал-
лов TcCl₄. Параметры ромбич. решетки: a 11,58, b 13,97,
 c 5,93 Å, ф. гр. $Z=8$, $Pbca$. Координаты атомов найдены
из проекций Паттерсона и уточнены трехмерным мето-
дом наименьших квадратов по 390 рефлексам; $R(hkl) =$
 $= 0,15$. Установлено, что структура построена из окта-
эдров TcCl₆, соединенных в бесконечные цепочки, парал-
лельные $\{001\}$. Ср. межатомные расстояния Tc—O 2,36,
Tc—Tc внутри цепочек 3,59 Å, Cl—Cl 3,33 Å. Обсуждаются
электронная конфигурация и магнитный момент Tc.
В. Александров

X. 1966. 11

TcCl₃

TcCl₄

TcCl₅

~~TcCl₆~~

ΔH₅;

ΔH₆

анализ на наличие
окислов

1965

Feber R.C.

Rept LA-3164, UC-4

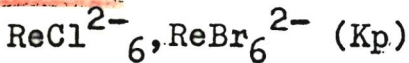
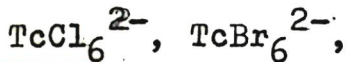
Chemistry. TID-4500

(40th Ed.)

Los Alamos New Mexico, Univ. Cali-
for. 1964; distributed may 1965, p102

VII 2775

1965



Schwochau K.

Z.Naturforsch, 1965, 20a, N10, 1286-89.

Über Stabilität und Liganden-Austauschgeschwindigkeit der Hexachloro- und Hexabromo-Komplexe des Technitium(IV) und Rhenium(IV).

RX., 1966, 11B84

Ja,

ECT

TcCl₄

1966

7 БЗ37. Кристаллическая структура хлорида четырехвалентного технеция. Elder Michael, Penfold Bruce R. The crystal structure of technetium (IV) chloride. A new AB₄ structure. «Inorgan. Chem.», 1966, 5, № 7, 1197—1200 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование TcCl₄ (метод прецессии 790 рефлексов; λ Mo=K α). Параметры ромбич. решетки: a 11,65, b 14,06, c 6,03 Å, ρ (выч.) 3,26, $Z=8$, ф. гр. Pbc_a. Координаты атомов получены из проекций Паттерсона и трехмерных синтезов Фурье и уточнены методом наименьших квадратов с учетом изотропных U -факторов. После 7-го цикла уточнения $R=0,08$. Атом Tc окружен 6 атомами Cl по искаженному октаэдру; октаэдры связаны друг с другом общими ребрами (по два смежных ребра на каждый октаэдр), образуя зигзагообразные цепочки (TcCl₄)_n, параллель-

8256 - 111 - 4508
89-177 - 69

х. 1967. 7

ные оси с. Расстояния Tc—Cl 2,238—2,493 Å, Cl—Cl 3,27—3,46 Å. Структурной единицей цепочки является Tc_2Cl_8 с 4 мостиковыми атомами Cl (по два на каждый октаэдр в *цис*-положении). Цепочки связаны друг с другом так, что в перпендикулярной плоскости центры цепочек расположены по закону плотнейшей упаковки. По расстоянию Tc—Cl выделены три разных связи: кратчайшая (2,24 Å) между мостиковыми атомами $\text{Cl}_{(4)}$, $\text{Cl}_{(5)}$ и Tc, самая длинная, перпендикулярная цепочке связь (2,49 Å) между мостиковыми атомами $\text{Cl}_{(2)}$, $\text{Cl}_{(3)}$ и Tc; средняя по длине связь, параллельная цепочке, между мостиковыми атомами $\text{Cl}_{(2')}$, $\text{Cl}_{(3')}$ и Tc. Предлагается возможное объяснение разных длин связи с точки зрения изменения степени π -связи. См. также предварительное сообщ. (РЖХим, 1966, 11Б330). Л. Д.

1966

Stability and rate of ligand exchange of the hexachloro- and hexabromo complexes of Tc(IV) and Re(IV). Klaus Schwochau (Univ. Cologne, Ger.). *Z. Naturforsch* 20a(10), 1286-9(1965) (Ger). The formation constant k_f for the $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ and $[\text{TcBr}_6]^{2-}$ are by a factor of 50 smaller than those of the resp. Re complexes. The exchange rates were measured after labeling with ^{36}Cl and ^{82}Br , resp. The exchange rates for the chloro- and bromotechnates are 20 and 50 times higher than those of the resp. Re compounds. The activation energies of the exchange reaction were detd. F. Schossberger

CA 1966, 64, 2
1407 e

+3





фрагмент
электронного
строения

(+1) ☒

1977

7 Б16. Изучение электронного строения октахлор-
диметаллатных анионов технеция и вольфрама ССП—
 X_α методом рассеянных волн. Cotton F. Albert,
Kalbacher Barbara J. Self-consistent field X_α
scattered-wave treatment of the electronic structures of
octachlorodimetalate anions of technetium and tungsten.
«Inorg. Chem.», 1977, 16, № 9, 2386—2396 (англ.)

С помощью ССП— X_α метода рассеянных волн вы-
полнены расчеты электронного строения аниона $\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{3-}$
и гипотетич. аниона $\text{W}_2\text{Cl}_8^{4-}$. Вычисления проводились в
приближении перекрывающихся сфер, в атомных сфе-
рах учитывались гармоники, соотв-щие миним. базису.
Для аниона $\text{W}_2\text{Cl}_8^{4-}$ получено, что четвертная связь
 W—W описывается орбиталями (группа симметрии
 $D_{4h}4a_{1g}$ (σ — компонента), $5e_u$ (π) и $2b_{2g}$ (δ) — верх-
ний заполненный уровень). В целом электронное строе-
ние аниона $\text{W}_2\text{Cl}_8^{4-}$ весьма близко к строению его ана-
логов $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ и в несколько меньшей степени,
 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$, к-рые были рассчитаны ранее тем же методом.
Существенным отличием является пониженная стабиль-

23, 24, 1978

ность уровня $2b_{2g}$ в $W_2Cl_8^{4-}$ по сравнению с комплексами Mo и Re. Найденное сходство электронного строения послужило для авторов стимулом к попыткам получения $W_2Cl_8^{4-}$, и в настоящее время уже выделены комплексы $W_2(CH_3)_xCl_{8-x}$, ($x=4-6$) (см. «J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 1259»). Расчеты $Tc_2Cl_8^{3-}$ в ограниченном и неограниченном по спину вариантах показали, что вклад в σ -связывание Tc—Tc дают две орбитали — $4a$ и $2a_{1g}$, а в π -связывание — $5e_u$ и $2e_u$. Уровень $2b_{2g}$ соответствует δ -связи Tc—Tc, а неспаренный электрон находится на разрыхляющем уровне $2b_{1u}(\delta^*)$, что приводит к формальному порядку связи Tc—Tc, равному 3,5. По методу переходного состояния проведены расчеты оптич. спектра $Tc_2Cl_8^{3-}$. Энергия первого перехода ($\delta \rightarrow \delta^*$) равна $\sim 6000 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с

положением экспериментально найденной полосы при $\sim 6800 \text{ см}^{-1}$. Проведено сопоставление и обсуждены общие закономерности в электронном строении октахлоридных биядерных анионов Mo, W, Tc и Re. М. Гофман

TiCl₄(cr) [GIM[R/BOR]

1991

Miroslavov, A. E., Borisova, I. V.,
Sichorenko, G. V., Suglobov, D. N.

"Reaction of tetrameric tricarbonyl-
halides of technetium with free
halides" Sov. Radiochem, 33 (1991) 615-618

$TcCl_6^{2-}$

[2000 VIC/FAT]

2000

Vichot Z., Fattah M., Musikals, C.,
Grambow B.

"Effect of sulfate on Tc(IV) speciation
in aqueous solutions"

NRC5 5th International Conference
of Nuclear and Radiochemistry,
Pontresina, Switzerland, 3-8 September
2000, p. 711-714.