

Polarisierte Kristallspektren einiger Hexaharnstoffkomplexe bei tiefen Temperaturen

Teil I. Absorption

K. H. HANSEN† und H. J. SCHENK*

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Bonn, 5300 Bonn, Wegelerstraße 12, Deutschland

Eingegangen am 5. April/19. Juli 1971

Polarized Crystal Spectra of Some Hexa-Urea Complexes at Low Temperatures

I. Absorption

The present paper deals with the low-temperature polarized absorption spectra of single crystals $Ti^{3+} : Al(ur)_6X_3$ ($X : Cl, Br, I$), $Cr^{3+} : Al(ur)_6(ClO_4)_3$ und $Cr(ur)_6I_3$ in the wavelength range from 7500 Å to 3500 Å. The crystal point group is D_{3d} , the metal ions occupy sites of D_3 symmetry. Experimental values of the cubic parameter Dq and the trigonal parameters v and v' are reported. The hexaureatitanium(III)-complexes are strongly Jahn-Teller-distorted in the 2E excited state. The distortion in the ground state is likely to depend on the anion.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen sind die polarisierten Absorptionsspektren der Einkristalle $Ti^{3+} : Alha_6X_3$ ($X : Cl, Br, J$), $Cr^{3+} : Alha_6(ClO_4)_3$ und $Crha_6J_3$ im Wellenlängenbereich von 7500 Å bis 3500 Å zwischen Zimmertemperatur und der Temperatur des flüssigen Heliums. Makroskopisch gehören die Kristalle zur Klasse D_{3d} , das Metallion sitzt auf einem Platz der Mikrosymmetrie D_3 . Die aus den Spektren entnommenen Werte für den kubischen Parameter Dq und die trigonalen Parameter v und v' werden (soweit möglich) mitgeteilt. Die $Tiha_6^{3+}$ -Komplexe sind im angeregten trigonalen 2E -Zustand stark Jahn-Teller verzerrt; die Verzerrung im Grundzustand scheint von dem an das Komplexion gebundenen Anion abzuhängen.

Article consacré aux spectres d'absorption polarisée à basse température de monocristaux $Ti^{3+} : Al(Ur)_6X_3$ ($X : Cl, Br, I$), $Cr^{3+} : Al(Ur)_6(ClO_4)_3$ et $Cr(Ur)_6I_3$ dans le domaine des longueurs d'onde de 7500 Å à 3500 Å. Le groupe poctuel cristallin est D_{3d} et les ions métalliques occupent les sites de symétrie D_3 . On donne les valeurs expérimentales du paramètre cubique Dq et des paramètres trigonaux v et v' . Les complexes hexauréetitane (III) sont fortement déformés par effet Jahn-Teller dans l'état excité 2E . La déformation à l'état fondamental dépend vraisemblablement de l'anion.

1. Einleitung

Bei allen bekannten oktaedrischen Titan(3)-Komplexen entspricht dem Übergang ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ stets eine Absorptionsbande mit Doppelstruktur, was manchmal auf niedrig symmetrische Kristallfelder, in den meisten Fällen aber auf einen Jahn-Teller-Effekt im angeregten Zustand zurückgeführt wird. Dies gilt insbesondere auch für Hexaharnstoffverbindungen des Titan(3), von denen das reine $Tiha_6J_3$, teils polykristallin [1], teils in Form von Einkristallen [2] schon spektroskopisch untersucht worden ist. Wir haben die Absorptionsmessungen ausgedehnt auf Titan(3)-haltige Einkristalle von $Alha_6X_3$, ($X : Cl, Br, J$), um den Einfluß des an das Komplexion gebundenen Anions auf die Spektren näher zu untersuchen.

* Dem Andenken an Herrn Prof. Dr. K. H. Hansen gewidmet.

Jahn-Teller-Verzerrungen in angeregten Elektronenzuständen von Komplexionen sollten sich auch in der Schwingungsstruktur der entsprechenden Absorptionsbanden bemerkbar machen [3]. Da ein solcher Effekt zum erstenmal beim Chrom(3) beobachtet werden konnte [4], und da Titan(3)-Spektren selbst bei tiefsten Temperaturen keine Schwingungsstruktur zeigen, haben wir auch die polarisierten Absorptionsspektren der Kristalle $\text{Cr}^{3+} : \text{Mha}_6(\text{ClO}_4)_3$, (M: Al, Ga, In), und Crha_6J_3 bei tiefen Temperaturen aufgenommen; diese Absorptionsmessungen sind darüberhinaus gedacht als Ergänzung zu Untersuchungen des Lumineszenzverhaltens von Hexaharnstoffverbindungen des Chrom(3), über die bereits früher berichtet wurde [5, 6].

2. Experimentelle Einzelheiten

Einige Hexaharnstoffverbindungen sind in der Literatur beschrieben: Crha_6J_3 und $\text{Crha}_6(\text{ClO}_4)_3$ von Wilke-Dörfurt [7], $\text{Gaha}_6(\text{ClO}_4)_3$ von Lloyd und Pugh [8], Tiha_6J_3 von Hartmann [9]. Sie wurden von uns nach den dort angegebenen Vorschriften hergestellt. Die Darstellung von $\text{Alha}_6(\text{ClO}_4)_3$ und $\text{Inha}_6(\text{ClO}_4)_3$ entspricht der von $\text{Gaha}_6(\text{ClO}_4)_3$. Die Hexaharnstoffhalogenide von Aluminium schließlich erhält man durch Umsetzen von AlCl_3 und Harnstoff mit HCl bzw. $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bzw. KJ in wäßriger Lösung. Auf die Darstellung von reinem kristallinem Tiha_6Cl_3 und Tiha_6Br_3 haben wir verzichtet, da die Titankomplexe ja doch nur in die entsprechenden Aluminiumverbindungen eingebaut werden sollten.

Die Mischkristalle ließen sich nach der Abkühlungsmethode aus wäßriger Lösung züchten; sie enthielten durchschnittlich 2–3 Mol.-% $\text{Crha}_6(\text{ClO}_4)_3$ bzw. 15–30 Mol.-% Tiha_6X_3 . Den makroskopischen Symmetrieelementen nach gehören die Kristalle zur Klasse D_{3d} , die Tracht ist eine Kombination von hexagonalem Prisma 2. Stellung und Rhomboeder.

Aus den Kristallen wurden kristallographisch genau orientierte Platten (senkrecht bzw. parallel zur dreizähligen Hauptachse) der Dimension $5 \times 5 \times 0,5$ mm geschnitten und in einem kommerziellen Metallkryostaten auf die jeweilige Meßtemperatur abgekühlt. Zur Aufnahme der Spektren stand ein Cary-14-Spektralphotometer zur Verfügung, dessen Licht mit einem Polarisationsfilter vom Typ KS-W 68 (Käsemann-GmbH, Oberaudorf/Inn) linear polarisiert wurde.

3. Ergebnisse

a) Titan

Die polarisierten Spektren von $\text{Ti}^{3+} : \text{Alha}_6\text{Cl}_3$ und $\text{Ti}^{3+} : \text{Alha}_6\text{J}_3$ sind in den Fig. 1 und 2 dargestellt; das Spektrum von $\text{Ti}^{3+} : \text{Alha}_6\text{Br}_3$ entspricht weitgehend dem Chloridspektrum. Lage und Polarisation der Absorptionsmaxima bei Zimmertemperatur und der Temperatur des flüssigen Heliums sind aus Tab. 1 zu ersehen. Beim Abkühlen von Zimmertemperatur auf $4,2^\circ \text{K}$ nimmt in allen drei Fällen die Aufspaltung ab, und die Gesamtintensität der π -Banden zu: Um 15% beim Jodid, um 9% beim Bromid und um 3% beim Chlorid, die Intensität der σ -Banden nimmt geringfügig ab. Während beim Chlorid und Bromid das π - und

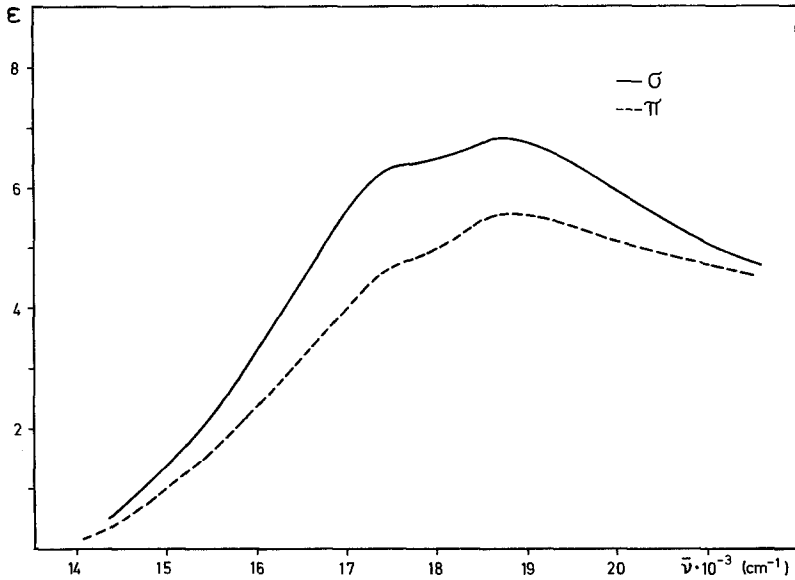


Fig. 1. Polarisierte Spektren von $\text{Ti}^{3+} : \text{Alha}_6\text{Cl}_3$ bei $4,2^\circ \text{K}$. Das $\pi(\sigma)$ -Spektrum wird erhalten mit Licht, dessen elektrischer Vektor parallel (senkrecht) zur dreizähligen Kristallachse schwingt. Beim Erwärmen auf 298°K ändert sich das Spektrum strukturell nicht. ϵ ist der dekadische molare Extinktionskoeffizient in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

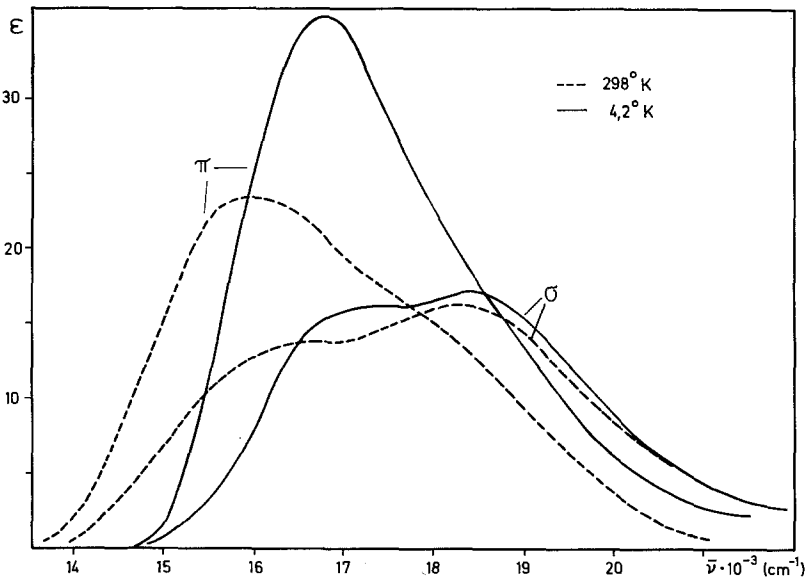


Fig. 2. Polarisierte Spektren von $\text{Ti}^{3+} : \text{Alha}_6\text{J}_3$ bei 298°K und $4,2^\circ \text{K}$

Tabelle 1. $Ti^{3+} : Alha_6X_3$; Übergang ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$; Lage der Absorptionsmaxima (cm^{-1})

Temperatur	Chlorid	Bromid	Jodid
298° K	16950 ($\pi < \sigma$)	16750 ($\pi < \sigma$)	16000 ($\pi > \sigma$)
	18700 ($\pi < \sigma$)	18550 ($\pi < \sigma$)	18300 (π, σ)
4,2° K	17600 ($\pi < \sigma$)	17500 ($\pi < \sigma$)	16800 ($\pi \gg \sigma$)
	18700 ($\pi < \sigma$)	18600 ($\pi < \sigma$)	18400 (σ)

das σ -Spektrum strukturell sehr ähnlich und beide Absorptionsmaxima gleichwertig sind, ist das Jodidspektrum, vor allem bei tiefer Temperatur, ausgesprochen anisotrop: Bei π -Orientierung erscheint nur der langwellige Übergang mit relativ großem Extinktions-Koeffizienten ($\epsilon \approx 351 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), bei σ -Orientierung haben beide Übergänge etwa gleichen Extinktions-Koeffizienten ($\epsilon \approx 171 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

b) Chrom

Fig. 3 zeigt die polarisierten Spektren des Kristalls $Cr^{3+} : Alha_6(ClO_4)_3$ bei 4,2° K. In dem entsprechenden Spektrum bei Zimmertemperatur sind die Liniengruppen bei 14200, 15100 und 21000 cm^{-1} nicht aufgelöst; im übrigen ist das Spektrum unabhängig von der Temperatur. Lage und Polarisation der Banden bzw. Linien sind in Tab. 2 zusammengestellt. Während die beiden Quartett-

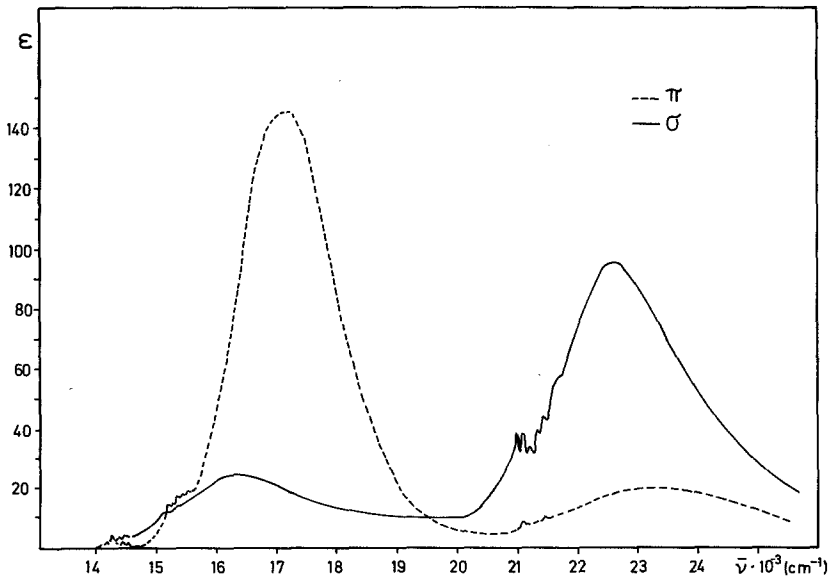


Fig. 3. Polarisierte Spektren von $Cr^{3+} : Alha_6(ClO_4)_3$ bei 4,2° K. Der Übergang ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}^b$ liegt nicht mehr in dem untersuchten Spektralbereich. Analoge Spektren erhält man bei $Gaha_6(ClO_4)_3$ bzw. $Inha_6(ClO_4)_3$ als Wirtskristall

Tabelle 2. Cr^{3+} : $\text{Alha}_6(\text{ClO}_4)_3$; Lage der Absorptionsmaxima bei 4,2° K

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Polarisation	Zuord. bei O_h	Zuord. bei $D_3(D_3')$
14176	π, σ	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$	${}^4A_2 \rightarrow E_{1/2}$
14246	$\pi > \sigma$		${}^4A_2 \rightarrow E_{3/2}$
14384	$\pi > \sigma$		
14474	$\pi > \sigma$		
15085	π, σ	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$	
15152	$\pi > \sigma$		
15200	$\pi > \sigma$		
15321	$\pi > \sigma$		
15399	π		
15526	π		
16300	σ	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4E$
17100	π		${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_1$
20973	σ	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$	
21030	$\pi < \sigma$		
21097	σ		
21276	σ		
21345	$\pi < \sigma$		
21589	σ		
22500	σ	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}^a$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4E$
23400	π		${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_2 \times a_2$

Quartett-Übergänge ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ und ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}^a$ stark polarisiert sind, ist bei der Liniengruppe um 14200 cm^{-1} keine eindeutige Polarisationsabhängigkeit festzustellen. Wegen des sehr kleinen Extinktionskoeffizienten wird dieser Bereich des Spektrums am Beispiel des reinen $\text{Crha}_6\text{J}_3^1$ an anderer Stelle [22] gesondert besprochen. Lage und Intensität der beiden breiten Banden sind praktisch unabhängig vom Anion.

In allen Fällen entspricht das axiale Spektrum ganz dem σ -Spektrum; daraus folgt, daß es sich bei allen Banden, bzw. Linien um elektrische Dipolübergänge handelt [21].

4. Diskussion

a) Titan

Die Lichtabsorption oktaedrischer Titan(3)-Komplexe in sichtbarem Spektralbereich ist zurückzuführen auf den Ligandenfeldübergang ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$. Bei den von uns untersuchten Mischkristallen ist die für das Spektrum verantwortliche Mikrosymmetrie sicher nicht oktaedrisch: Das reine Tiha_6J_3 kristallisiert in der Raumgruppe D_{3d}^6 , die Sauerstoffatome der sechs Harnstoffliganden sind trigonal antiprismatisch mit der dreizähligen Achse parallel zur kristallographischen C_3 um das Metallion angeordnet. Die genaue Mikrosymmetrie ist D_3 [11]. Die hier untersuchten Mischkristalle, die makroskopisch dem reinen Tiha_6J_3 völlig gleichen,

¹ Vom reinen $\text{Crha}_6(\text{ClO}_4)_3$ lassen sich wegen der schlechten Löslichkeit [7] keine größeren Einkristalle züchten.

dürften die gleiche Struktur besitzen. Der Übergang ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ist also in seine trigonalen Komponenten aufzuspalten:

$$({}^2E, {}^2A_1) \rightarrow {}^2E : {}^2A_1 - (\sigma) \rightarrow {}^2E ; {}^2E - (\pi, \sigma) \rightarrow {}^2E.$$

Bei Symmetrie D_3 ist der Übergang ${}^2A_1 \rightarrow {}^2E$ nur σ -erlaubt, dagegen π -verboten. Da in allen drei Fällen das π - und das σ -Spektrum von durchaus vergleichbarer Intensität sind, ist zu folgern, daß der trigonale Parameter $v > 0$ ist bzw. daß der Term 2E unter 2A_1 liegt, in Analogie zu dem System $\text{Ti}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ [12]. Der genaue Wert von v kann nicht angegeben werden, denn der Übergang ${}^2E \rightarrow {}^2A_1$ wäre in dem von uns nicht vermessenen fernen IR zu suchen.

Ein Näherungswert für v kann wie folgt aus der Temperaturabhängigkeit der Intensität der π -Banden ermittelt werden: Die Intensität der π -Bande nimmt in allen drei Fällen mit sinkender Temperatur zu, am stärksten beim Jodid (15%), etwas weniger beim Bromid (9%) und am wenigsten beim Chlorid (3%). Da für $E \uparrow \uparrow C_3$ nur der Übergang ${}^2E \rightarrow {}^2E$, nicht aber der Übergang ${}^2A_1 \rightarrow {}^2E$ erlaubt ist, kann die Zunahme der Intensität nur bedeuten, daß bei tiefer Temperatur wesentlich mehr Komplexe den Grundterm 2E besetzen als bei Zimmertemperatur bzw. daß bei Zimmertemperatur ein Teil der Komplexe den 2A_1 -Term besetzt, was wiederum nur möglich ist, wenn der Abstand v beider Terme von der Größenordnung kT bei Zimmertemperatur ist (etwa 200 cm^{-1}).

Sei n_z der Bruchteil der Komplexe, die bei Zimmertemperatur den Grundterm 2E besetzen. Dann besetzt der Bruchteil $(1 - n_z)$ bei Zimmertemperatur den Term 2A_1 . Da v der Abstand beider Terme ist und da 2E ein doppelt so großes statistisches Gewicht hat wie 2A_1 , gilt für das Verhältnis der Besetzungszahlen:

$$\frac{n_z}{1 - n_z} = 2x_z, \quad \text{mit} \quad x_z = \exp \frac{v}{k \cdot 298}.$$

Entsprechend bei Heliumtemperatur:

$$\frac{n_{\text{He}}}{1 - n_{\text{He}}} = 2 \cdot x_{\text{He}}, \quad \text{mit} \quad x_{\text{He}} = \exp \frac{v}{k \cdot 4,2}.$$

Hieraus folgt

$$q \equiv \frac{n_z}{n_{\text{He}}} = \frac{1 + \frac{1}{2x_{\text{He}}}}{1 + \frac{1}{2x_z}}$$

was sich wegen $\frac{1}{2x_{\text{He}}} \ll 1$ vereinfachen läßt zu:

$$x_z = \frac{q}{2(1 - q)}$$

bzw.

$$v = k \cdot 298 \ln \frac{q}{2(1 - q)}.$$

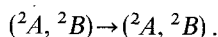
Wenn man annimmt, daß sich die Besetzungszahlen n_z und n_{He} so verhalten wie die Intensitäten der π -Banden bei den beiden Temperaturen, ergeben sich folgende Werte für den trigonalen Parameter: $v \approx 550 \text{ cm}^{-1}$ (Chlorid), 350 cm^{-1} (Bromid), 250 cm^{-1} (Jodid).

Der kubische Parameter $10 Dq$ entspricht dem gemeinsamen Schwerpunkt der π - und der σ -Bande, vermindert um $\frac{1}{3}v$: $10 Dq = 17700 \text{ cm}^{-1}$ (Chlorid), 17500 cm^{-1} (Bromid), 17000 cm^{-1} (Jodid). (Diese Werte beziehen sich auf Zimmertemperatur.)

Die Aufspaltung der Absorptionsbanden um etwa 2000 cm^{-1} kann weder durch das trigonale Kristallfeld (2E bleibt entartet) noch durch Spin-Bahn-Wechselwirkung erklärt werden (die Spin-Bahn-Kopplungskonstante für das freie Ti^{3+} -Ion beträgt nur $\lambda = 154 \text{ cm}^{-1}$ [13]).

Da einerseits der angeregte Zustand 2E aus der stark antibindenden oktaedrischen Konfiguration $t_{2g}^0 e_g^1$ resultiert, und da andererseits die Aufspaltung beim Abkühlen von Zimmertemperatur auf $4,2^\circ \text{ K}$ beträchtlich abnimmt – von 1800 cm^{-1} auf 1100 cm^{-1} beim Chlorid und Bromid bzw. von 2300 cm^{-1} auf 1600 cm^{-1} beim Jodid – ist es sehr wahrscheinlich, daß die $TiHa_6^{3+}$ -Komplexe im angeregten Zustand stark Jahn-Teller-verzerrt sind [10, 14].

Die verschiedene Polarisation der Absorptionsmaxima beim Jodid im Vergleich zum Chlorid und Bromid muß mit einer unterschiedlichen Verzerrung der Komplexe im 2E -Grundzustand zusammenhängen und könnte vielleicht folgendermaßen gedeutet werden: Wenn S_1 und S_2 die beiden für die Verzerrung verantwortlichen Normalkoordinaten der Rasse E von D_3 sind, so wird die Energie des 2E -Grundzustandes sowohl von $R = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}$ als auch vom Polarwinkel Φ in der S_1, S_2 -Ebene abhängen, und zwar derart, daß bei den drei Werten von Φ , die der Symmetrie C_2 entsprechen, die Energie besonders tief ist, und daß diese ausgezeichneten Konfigurationen durch Energiesättel getrennt sind. Sind diese drei Potentialschwellen sehr niedrig im Vergleich zu kT , so werden die Komplexe ungehindert schwingen und dabei alle möglichen Verzerrungszustände gleichmäßig durchlaufen; dies sollte der Fall sein beim Chlorid und beim Bromid, denn die beiden Absorptionsmaxima sind einzeln nicht unterschiedlich polarisiert. Sind diese Potentialschwellen dagegen hoch im Vergleich zu kT , so können die Komplexe in einer der bevorzugten Konfigurationen der Symmetrie C_2 eingefangen werden und permanent verzerrt bleiben. Die Übergänge wären dann nach C_2 zu klassifizieren:



Dieser Fall könnte beim Jodid bei tiefer Temperatur vorliegen. Was die Polarisation des Spektrums angeht, so ist allerdings noch zu berücksichtigen, daß es drei gleichwertige zweizählige Achsen gibt und die Komplexe sich gleichmäßig auf die drei möglichen Verzerrungszustände verteilen werden. Deshalb ist das σ -Spektrum in bezug auf die Symmetrie C_2 nicht eindeutig polarisiert, denn wenn für den Lichtvektor E nur gilt: $E \perp C_3$, so wird es genausoviel zweizählige Achsen mit $E \perp C_2$ wie mit $E \uparrow \uparrow C_2$ geben. Das π -Spektrum dagegen ist auch in bezug auf die Symmetrie C_2 eindeutig polarisiert, denn wenn der Lichtvektor parallel zur kristallographischen Hauptachse C_3 schwingt, so schwingt er damit senkrecht zu allen

zweizähligen Achsen. Andererseits tritt gerade im π -Spektrum (Fig. 2) der kurzwellige Übergang bei 18400 cm^{-1} mit sinkender Temperatur immer mehr zurück gegenüber dem langwelligen Übergang bei 16800 cm^{-1} . Demnach sollte die monokline Aufspaltung des trigonalen 2E -Grundzustandes gemäß

$${}^2E \rightarrow {}^2A + {}^2B$$

doch groß sein im Vergleich zu kT bei der Temperatur des flüssigen Heliums, denn sonst wäre keine eindeutige Polarisation möglich. Welcher der beiden Spaltterme, 2A oder 2B , nun effektiv der C_2 -Grundzustand ist, kann nicht entschieden werden. Aufgrund des Spektrums und der für die Gruppe C_2 gültigen Auswahlregeln müßte die Reihenfolge der Spaltterme des angeregten 2E -Zustandes gerade umgekehrt sein, und es wären folgende beide Fälle möglich:

$${}^2A - (\pi) \rightarrow {}^2B; \quad {}^2A - (\sigma) \rightarrow {}^2B \quad \text{und} \quad {}^2A$$

oder

$${}^2B - (\pi) \rightarrow {}^2A; \quad {}^2B - (\sigma) \rightarrow {}^2A \quad \text{und} \quad {}^2B.$$

Dies ist nur ein Deutungsversuch; zu klären bliebe nach wie vor die Frage, wieso solche Verzerrungen überhaupt so stark von dem an das Komplexion gebundenen Anion abhängen können.

b) Chrom

Die Mischkristalle $\text{Cr}^{3+} : \text{Alha}_6(\text{ClO}_4)_3$ gehören zur Klasse D_{3d} und es ist anzunehmen, daß wie beim reinen $\text{Crha}_6(\text{NO}_3)_3$ [15] auch hier das Cr^{3+} -Ion auf einem Platz der Mikrosymmetrie D_3 sitzt. Die beiden oktaedrischen Quartett-Quartett-Übergänge spalten dann auf in

$${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}; \quad {}^4A_2 - (\pi) \rightarrow {}^4A_1 \quad \text{und} \quad {}^4A_2 - (\sigma) \rightarrow {}^4E$$

bzw.

$${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}^a; \quad {}^4A_2 - \text{---} \rightarrow {}^4A_2 \quad \text{und} \quad {}^4A_2 - (\sigma) \rightarrow {}^4E,$$

und zwar zeigt der Vergleich mit Tab. 2, daß 4E stets der tiefer liegende Spaltterm ist. Damit wird der trigonale Parameter $v > 0$ und aus der Aufspaltung von ${}^4T_{2g}$ und ${}^4T_{1g}^a$ folgt [16, 17]: $v/2 = 800\text{ cm}^{-1}$, $v' \approx 100\text{ cm}^{-1}$. Der Wert für v' ist ungenau, da ${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_2$ rein elektronisch verboten ist und die entsprechende Bande kein scharfes Maximum hat. Der kubische Parameter $10Dq$ entspricht der Energie von ${}^4T_{2g}$ bezogen auf ${}^4A_{2g}$ [18] und ergibt sich nach dem Schwerpunktsatz aus den Maxima von ${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_1$ und ${}^4A_2 \rightarrow {}^4E$ zu $10Dq = 16560\text{ cm}^{-1}$ ($4,2^\circ\text{K}$). Dem Tanabe-Sugano-Diagramm [18] für ein d^3 -Ion kann das Spektrum am besten angepaßt werden bei $Dq/B = 2,65$, woraus sich der Elektronenwechselwirkungsparameter zu $B = 625\text{ cm}^{-1}$ ($4,2^\circ\text{K}$) ergibt. Alle diese Parameter ändern sich nur sehr wenig, wenn man zu $\text{Gaha}_6(\text{ClO}_4)_3$ bzw. $\text{Inha}_6(\text{ClO}_4)_3$ als Wirtskristall übergeht. Sie sind auch weitgehend unabhängig vom Anion bis auf v und v' , die beim Jodid die Werte $v = 1400\text{ cm}^{-1}$ und $v' = 200\text{ cm}^{-1}$ annehmen.

Literatur

1. Schläfer, H. L., Lenz, W., Staab, J.: Z. physik. Chem. N. F. **62**, 290 (1968).
2. Dingle, R.: J. chem. Physics **50**, 545 (1969).
3. Sponer, H., Teller, E.: Rev. mod. Physics **13**, 75 (1941).
4. Ford, R. A., Hill, O. F.: Spectrochim. Acta **16**, 493 (1960).
5. Hansen, K. H., Vierke, G.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 272 (1966).
6. Vierke, G., Hansen, K. H.: Z. physik. Chem. N. F. **59**, 109 (1968).
7. Wilke-Dörfurt, E., Niederer, K.: Z. anorg. allg. Chem. **184**, 145 (1929).
8. Lloyd, D. J., Pugh, W.: J. chem. Soc. **1943**, 76.
9. Hartmann, H., Schläfer, H. L., Hansen, K. H.: Z. anorg. allg. Chem. **289**, 40 (1957).
10. Jones, G. D.: Physic. Rev. **155**, 259 (1967).
11. Linek, A., Šišková, J., Jenšovský, L.: Proc. 9th Intern. Conf. Coord. Chemistry, St. Moritz, Sept. 5–9, 1966.
12. Nelson, E. D., Wong, J. Y., Schawlow, A. L.: Physic. Rev. **156**, 298 (1967).
13. Schläfer, H. L., Gliemann, G.: Einführung in die Ligandenfeldtheorie. Frankfurt (Main): Akad. Verlagsgesellschaft 1967.
14. Liehr, A. D., Ballhausen, C. J.: Ann. Physik (N. Y.) **3**, 304 (1958).
15. Dingle, R.: J. chem. Physics **50**, 1952 (1969).
16. Macfarlane, R. M.: J. chem. Physics **39**, 3118 (1963).
17. Mortensen, O. S.: J. chem. Physics **47**, 4215 (1967).
18. Tanabe, Y., Sugano, S.: J. physic. Soc. Japan **9**, 753 (1954).
19. Sugano, S., Tanabe, Y.: J. physic. Soc. Japan **13**, 880 (1958).
20. Krasser, W.: Persönliche Mitteilung.
21. Sayre, E. V., Sancier, K., Freed, S.: J. chem. Physics **23**, 2060 (1955).
22. Schenk, H. J., Schwarz, W. H. E.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **24**, 225 (1972).

Dr. H. J. Schenk
Institut für Radiochemie
Kernforschungsanlage Jülich
D-5170 Jülich, Deutschland