

Paramagnetische Elektronenresonanz von $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$ in Hexahalogeno-Komplexen

GERHARD RÖMELT

Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Clausthal

und KLAUS SCHWOCHAU

Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich

(Z. Naturforsch. **22 a**, 519–522 [1967]; eingegangen am 9. Dezember 1966)

The hyperfine structure of $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$ in mixed crystals of $\text{K}_2[\text{TcCl}_6] - \text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ and $\text{K}_2[\text{TcF}_6] - \text{K}_2[\text{PtF}_6]$ was measured at 3 cm wavelength and at 1.7 °K and 77 °K respectively. The parameters of the chloro-complex are $g_{\text{max}} = 1.9896$, $g_{\text{min}} = 1.9876$, $A_{\text{max}} = 1.361 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\text{min}} = 1.337 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$; in addition to the $\Delta m = 0$ transitions, the forbidden $\Delta m = \pm 1$ transitions were observed. The parameters of the polycrystalline fluoro-complex were determined to $g = 3.884$, $A = 3.34 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $B = 1.76 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

Nach Suszeptibilitätsmessungen überschreiten die magnetischen Momente der Hexahalogeno-Komplexe des Technetium(IV) im Unterschied zu den analogen Komplexsalzen des Rheniums den für reinen Spinmagnetismus zu erwartenden Wert von 3,87 B.M. zum Teil erheblich¹. Da eine vollkommene oktaedrische Symmetrie des Ligandenfeldes für d_5^3 -Konfigurationen keinen Bahnmomentbeitrag zuläßt, lag die Annahme einer Verzerrung der Oktaedersymmetrie der Komplexionen nahe. Die Interpretation der Absorptionsspektren² im nahen IR-, sichtbaren und UV-Bereich führte u. a. zur Bestimmung bzw. Abschätzung der Term aufspaltungsparameter A und gestattete mit der Berechnung der sogen. nephelauxetischen Verhältnisse Aussagen über den Bindungscharakter. In der Absicht, die an den Halogenotechnetaten(IV) und -rhenaten(IV) gewonnenen Resultate zu prüfen bzw. zu ergänzen, wurde mit EPR-Messungen begonnen, von denen Informationen über die Symmetrie der Komplexionen, über Bindungsverhältnisse und die Parameter A zu erwarten waren.

An einer Komplexverbindung des Technetiums haben bisher allein Low und LLEWELLYN³ die EPR-Hyperfeinstruktur (Hfs) gemessen, ohne jedoch eindeutig die Zusammensetzung der Verbindung angeben zu können. RAHN und DORAIN⁴ nahmen Hfs-Spektren von $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ auf.

Die Halogeno-Komplexe des Technetium(IV) wurden aus käuflichem $\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4$ nach bekannten Verfahren⁵ dargestellt. Die Messungen erfolgten bei einer Wellenlänge von 3 cm mit einem Varian-V-4502-Spektrometer; die magnetische Feldstärke wurde durch Kernresonanz bestimmt. Bisher ergab $\text{Tc}(\text{IV})$ nur im Chloro- und Fluoro-Komplex Hfs-Resonanzen.

EPR-Messungen an $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$

Zur magnetischen Verdünnung des in der Raumgruppe $\text{Fm}3\text{m}$ kubisch flächenzentriert kristallisierenden Komplexsalzes der Gitterkonstante⁶ $a = 9,825 \text{ Å}$ eignet sich das isomorphe $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ mit $a = 9,73 \text{ Å}$. Aus chlorwasserstoffsäuren Lösungen des molaren Verhältnisses $\text{Tc} : \text{Pt} = 1 : 10$ wurden durch langsames Eindunsten Einkristalle in Form von Oktaedern gewonnen. Nach radiometrischer Bestimmung des ^{99}Tc auf Grund seiner β^- -Aktivität betrug in den Kristallen das Verhältnis $\text{Tc} : \text{Pt} \approx 1 : 100$. Das in Abb. 1 wiedergegebene Spektrum trat bei der Temperatur abgepumpten Heliums von 1,7 °K auf; bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs konnten noch keine Signale beobachtet werden.

Die 10 Hauptlinien bestätigen den Kernspin⁷ $\frac{9}{2} \hbar/2\pi$ des ^{99}Tc . Daneben sind 9 Paare schwächerer Zwischenlinien zu erkennen. Zur Beschreibung des

¹ K. SCHWOCHAU, A. KNAPPWOST, E. BURKHARD u. T. S. B. NARASA RAJU, Z. Naturforsch. **19 a**, 1128 [1964].

² C. K. JØRGENSEN u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **20 a**, 65 [1965].

³ W. LOW u. P. M. LLEWELLYN, Phys. Rev. **110**, 842 [1958].

⁴ R. O. RAHN u. P. B. DORAIN, J. Chem. Phys. **41**, 3249 [1964].

⁵ K. SCHWOCHAU, Angew. Chem. **76**, 9 [1964].

⁶ K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **19 a**, 1237 [1964].

⁷ G. K. KESSLER u. R. E. TREES, Phys. Rev. **92**, 303 [1953].



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 digitalized 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.

Spektrums genügt in Näherung der aus dem HAMILTON-Operator

$$\mathcal{H} = g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \quad (1) \quad \text{folgende Ansatz für isotrope Energie-Niveaus}$$

$$E_{M,m} = g \beta H M + A M m + \frac{A^2}{2 g \beta H} [I(I+1) M - S(S+1) m + M m (M-m)] \\ + \frac{A^3}{2 g^2 \beta^2 H^2} [S(S+1) m (2m-M) + I(I+1) M (2M-m) \\ + M m (M^2 + m^2 - 3 M m + 1) - S(S+1) I(I+1)]. \quad (2)$$

Für die Übergänge $M = \frac{1}{2} \rightarrow M = -\frac{1}{2}$ und $\Delta m = 0$ ergibt sich mit $I = \frac{9}{2}$, $S = \frac{3}{2}$ und $g \beta H \approx h \nu$

$$g \beta H = h \nu - A m - \frac{A^2}{2 h \nu} \left(\frac{99}{4} - m^2 \right) + \frac{A^3 m}{2 h^2 \nu^2} \left(\frac{109}{4} - m^2 \right). \quad (3)$$

In Tab. 1 sind die berechneten Parameter g und A für verschiedene Richtungen der magnetischen Feldstärke H angegeben. Sie zeigen nur eine schwache Richtungsabhängigkeit. Die stärkste Hfs-Aufspaltung wird für die [111]-Richtung beobachtet. Die für $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ von RAHN und DORAIN⁴ gefundenen Werte sind zum Vergleich mit angeführt.

Die von LOW und LLEWELLYN³ für ^{99}Tc bestimmten Werte von $A_{\text{max}} = 148,8$ Gauß, $A_{\text{min}} = 144,0$ Gauß und $g = 1,9896$ stimmen mit unseren Parametern so gut überein, daß auch bei ihren Messungen $[\text{Tc}^{IV}\text{Cl}_6]^{--}$ vorgelegen haben sollte.

Die mit den Parametern g und A für $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$ nach Gl. (3) berechneten magnetischen Feldstärken $H_{\text{ber.}}$ unterscheiden sich von den gemessenen Resonanzfeldstärken $H_{\text{gem.}}$ teilweise merklich (Tab. 2).

Die Differenzen liegen z. Tl. außerhalb des Meßfehlers, so daß offenbar der Ansatz Gl. (2) für isotrope Energieniveaus den wirklichen Verhältnissen nicht ganz gerecht wird. Die Ursache dürfte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Suszeptibilitätsmessungen¹ eine Verzerrung der Oktaedersymmetrie des $[\text{TcCl}_6]^{--}$ -Ions sein.

Nach Tab. 1 ist die Hfs-Konstante A des $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ fast dreimal so groß wie die des $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$. Für isotrope Hfs-Wechselwirkung gilt

$$A = \frac{8 \pi}{3} \frac{\mu}{I} |\psi(0)|^2. \quad (4)$$

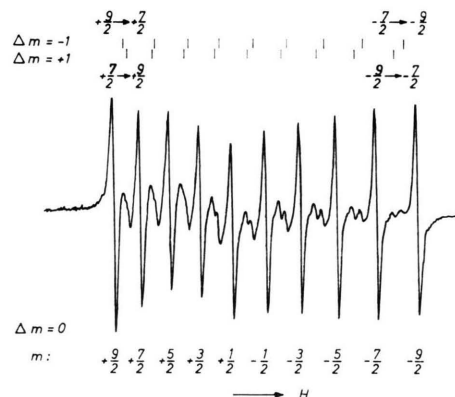


Abb. 1. EPR-Hyperfeinstruktur-Spektrum des $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$ im $\text{K}_2[\text{TcCl}_6] - \text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Mischkristall. Die zwischen den Hauptlinien liegenden Paare gehören zu den Übergängen $\Delta m = \pm 1$. Richtung des äußeren Magnetfeldes [111]. Mikrowellenfrequenz 9291 MHz, Modulationsfrequenz 400 Hz, $T = 1,7^\circ \text{K}$.

Der Quotient aus dem magnetischen Kernmoment μ und dem Kerndrehimpuls I ist für ^{99}Tc wie für $^{185/187}\text{Re}$ nahezu gleich 1,26, so daß aus der kleineren Konstanten A des $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$ auf eine geringere Spindichte $|\psi(0)|^2$ am ^{99}Tc -Kern als am Re-Kern geschlossen werden kann. Es wäre deshalb für die Tc-Cl-Bindung eine stärkere kovalente Tendenz anzunehmen, womit qualitativ das durch Interpretation der Absorptionsspektren im Vergleich zu $[\text{ReCl}_6]^{--}$

Komplexsalz	g	A 10^{-2} cm^{-1}	$A/g \cdot \beta$ Gauß	H Richtung
$\text{K}_2[^{99}\text{TcCl}_6]$	$1,9896 \pm 0,0005$	$1,361 \pm 0,005$	$146,6 \pm 0,5$	[111]
	$1,9895 \pm 0,0005$	$1,357 \pm 0,005$	$146,1 \pm 0,5$	[110]
	$1,9876 \pm 0,0005$	$1,337 \pm 0,005$	$144,1 \pm 0,5$	[100]
$\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$	$1,812 \pm 0,001$	$3,91 \pm 0,001$	462	—

Tab. 1. Aufspaltungsfaktoren g und Hyperfeinstrukturkonstanten A für $\text{K}_2[^{99}\text{TcCl}_6]$ und $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$.

$$g \beta H = h \nu - B m - \frac{A^2 + B^2}{4 g \beta H} [I(I+1) - m^2] \quad (6)$$

beschreiben. Mit $h \nu \approx g \beta H$ und $I = \frac{3}{2}$ folgt

$$g \beta H = h \nu - B m - \frac{A^2 + B^2}{4 h \nu} \left(\frac{99}{4} - m^2 \right). \quad (7)$$

Hieraus ergeben sich die Konstanten zu

$$\begin{aligned} g &= 3,884 \pm 0,002, \\ B &= (3,34 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\ &\cong 184,2 \pm 0,5 \text{ Gau\ss}, \\ A &= (1,76 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\ &\cong 97,3 \pm 0,5 \text{ Gau\ss}, \\ \sqrt{(A^2 + B^2)}/2 &= (2,67 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\ &\cong 147 \pm 1 \text{ Gau\ss}. \end{aligned}$$

Der g -Wert des $\text{K}_2[\text{TcF}_6]$ ist nahezu doppelt so gro\ss wie der des $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$, auch A liegt bedeutend h\o her. Der Ausdruck $\sqrt{(A^2 + B^2)}/2$ entspricht der Hfs-Konstanten im isotropen Ansatz; da er sich erheblich von B unterscheidet, ist auf eine st\o rkere Verzerrung der Oktaedersymmetrie des $[\text{TcF}_6]^{--}$ -Ions zu schlie\ss en. Die r\o ntgenometrische Bestimmung des Tc-F- bzw. F-F-Abstandes in $\text{K}_2[\text{TcF}_6]$ steht noch aus, doch wurden f\o ur das isotype $\text{K}_2[\text{PtF}_6]$ unterschiedliche Atomabst\o nde festgestellt⁹.

F\o ur d^3 -Konfigurationen im oktaedrischen Ligan-denfeld⁸ mit gro\ss er Nullfeldaufspaltung zwischen den Energieniveaus mit $M = \pm \frac{1}{2}$ und $M = \pm \frac{3}{2}$ ist $g_{\perp} \approx 4 - 16 \zeta/3 A$. Der Term aufspaltungsparameter A betr\o agt² f\o ur $[\text{TcF}_6]^{--} = 28,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Mit $\zeta \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ folgt $g_{\perp} \approx 3,81$, so da\ss die Abwei-chung vom experimentellen $g = 3,884$ unerheblich ist.

Diese Deutung ist allerdings insofern unbefriedi-gend, als bei dem gro\ss en Abstand zwischen g_{\parallel} und g_{\perp} an polykristallinem Material \u uberhaupt ein gut aufgel\o stes Hyperfeinstruktur-Spektrum auftritt.

Eine andere M\o glichkeit zur Deutung w\o re die Umkehrung der Termfolge im $[\text{TcF}_6]^{--}$ -Komplex auf Grund der verminderten Symmetrie. F\o ur d^3 -Sys-teme liegen dann \u ahnliche Verh\o ltnisse vor, wie sie f\o ur d^7 -Systeme bei oktaedrischer Symmetrie ge-geben sind⁸, etwa f\o ur Co(II) mit dem Grunddoublett $^4T_{1/2}$ und isotropem g zwischen 4 und 4,33.

Den Herren Prof. W. HERR, Universit\o at zu K\o ln und Kernforschungsanlage J\o ulich, und Prof. D. GEIST, Tech-nische Hochschule Clausthal, danken wir f\o ur die freund-liche F\o rderung dieser Arbeit, letzterem f\o ur die Bereit-stellung eines dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschafften EPR-Spektrometers.