

Paramagnetische Elektronenresonanz von ^{99}Tc (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}Tc (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 $g_{\max} = 1.9896$, $g_{\min} = 1.9876$, $A_{\max} = 1.361 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\min} = 1.337 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$; 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_e^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 Termaufspaltungsparameter Δ 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 Δ 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 Variann-V-4502-Spektrometer; die magnetische Feldstärke wurde durch Kernresonanz bestimmt. Bisher ergab $\text{Tc}(IV)$ nur im Chloro- und Fluoro-Komplex Hfs-Resonanzen.

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

Zur magnetischen Verdünnung des in der Raumgruppe Fm3m kubisch flächenzentriert kristallisierenden Komplexsalzes der Gitterkonstante⁶ $a = 9,825 \text{ \AA}$ eignet sich das isomorphe $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ mit $a = 9,73 \text{ \AA}$. Aus chlorwasserstoffsauren 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 $\frac{9}{2} h/2\pi$ 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. NARASIA 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].



Spektrums genügt in Näherung der aus dem HAMILTON-Operator

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

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

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 $K_2[ReCl_6]$ von RAHN und DORAIN⁴ gefundenen Werte sind zum Vergleich mit angeführt.

Die von LOW und LLEWELLYN³ für ^{99}Tc bestimmten Werte von $A_{\max} = 148,8$ Gauß, $A_{\min} = 144,0$ Gauß und $g = 1,9896$ stimmen mit unseren Parametern so gut überein, daß auch bei ihren Messungen $[Tc^{IV}Cl_6]^{--}$ vorgelegten haben sollte.

Die mit den Parametern g und A für $K_2[TcCl_6]$ 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 $[TcCl_6]^{--}$ -Ions sein.

Nach Tab. 1 ist die Hfs-Konstante A des $K_2[ReCl_6]$ fast dreimal so groß wie die des $K_2[TcCl_6]$. Für isotrope Hfs-Wechselwirkung gilt

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

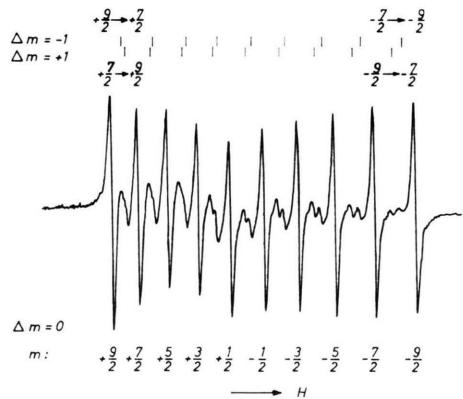


Abb. 1. EPR-Hyperfeinstruktur-Spektrum des ^{99}Tc (IV) im $K_2[TcCl_6]-K_2[PtCl_6]$ -Mischkristall. Die zwischen den Hauptlinien liegenden Paare gehören zu den Übergängen $\Delta m = \pm 1$. Richtung des äußeren Magnetfeldes [111]. Mikrowellenfrequenz 9291 MHz, Modulationsfrequenz 400 Hz, $T = 1,7$ K.

Der Quotient aus dem magnetischen Kernmoment μ und dem Kerndrehimpuls I ist für ^{99}Tc wie für $^{185/187}Re$ nahezu gleich 1,26, so daß aus der kleinen Konstanten A des $K_2[TcCl_6]$ 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 $[ReCl_6]^{--}$

| Komplexsalz | g | A 10^{-2} cm^{-1} | $A/g \cdot \beta$ Gauß | H Richtung |
|--------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------------|-----------------|
| $K_2[^{99}TcCl_6]$ | $1,9896 \pm 0,0005$ | $1,361 \pm 0,005$ | $146,6 \pm 0,5$ | [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] |
| $K_2[ReCl_6]$ | $1,812 \pm 0,001$ | $3,91 \pm 0,001$ | 462 | — |

Tab. 1. Aufspaltungsfaktoren g und Hyperfeinstrukturkonstanten A für $K_2[^{99}TcCl_6]$ und $K_2[ReCl_6]$.

| Kernspinquantenzahl <i>m</i> | Resonanzfeldstärke in Gauß <i>H</i> _{gem.} | <i>H</i> _{ber.} |
|---------------------------------|---|--------------------------|
| 9/2 | 2671,9 | 2666,7 |
| 7/2 | 2790,8 | 2790,5 |
| 5/2 | 2915,8 | 2917,7 |
| 3/2 | 3046,8 | 3049,3 |
| 1/2 | 3184,8 | 3186,0 |
| -1/2 | 3329,6 | 3328,8 |
| -3/2 | 3480,6 | 3478,4 |
| -5/2 | 3638,4 | 3635,7 |
| -7/2 | 3801,7 | 3801,5 |
| -9/2 | 3970,9 | 3976,9 |

Tab. 2. Gemessene und berechnete Resonanzfeldstärken für $\text{K}_2[\text{TCl}_6]$ mit [111]-Richtung des äußeren Magnetfeldes.

gefundene kleinere nephelauxetische Verhältnis² des $[\text{TCl}_6]^{--}$ bestätigt wird.

Für d³-Konfigurationen sollte der *g*-Wert im oktaedrischen Ligandenfeld annähernd um $8\zeta/3 \Delta$ kleiner als 2 sein⁸, wenn ζ die Spinbahn-Kopplungskonstante und Δ der Termaufspaltungspараметer ist. ζ des $[\text{ReCl}_6]^{--}$ wurde zu $2,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, Δ zu $29 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ geschätzt², so daß $\Delta g \approx 0,221$ und $g \approx 1,78$ betrüge. Die Übereinstimmung mit dem in Tab. 1 angegebenen Wert $g = 1,812$ ist befriedigend. Berechnet man jedoch Δg für $[\text{TCl}_6]^{--}$ aus den geschätzten Werten² $\zeta \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta \approx 25 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ zu 0,107, so ergibt sich $g \approx 1,89$. Die Differenz zu den *g*-Werten des $\text{K}_2[\text{TCl}_6]$ in Tab. 1 ist recht erheblich und kann schwerlich auf den Schätzfehler von ζ und Δ zurückgeführt werden; eine Erklärung dieser Diskrepanzen steht noch aus.

Bereits Low und LLEWELLYN³ fanden zwischen je zwei Hauptlinien des Hfs-Spektrums von ^{99}Tc (IV) noch eine schwächere Linie. Nach Abb. 1 liegen jedoch 9 Paare von Zwischenlinien vor, die auch im Spektrum des $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ gefunden wurden. Sie können nach Ansatz Gl. (2) den in erster Näherung verbotenen Übergängen $\Delta m = \pm 1$ zugeordnet werden. Die Differenz der Resonanzfeldstärken je eines Paares der Zwischenlinien ergibt sich zu

$$H^- - H^+ = \frac{1}{g \beta} \left[\frac{7 A^2}{2 h v} - \frac{27 A^3}{2 h^2 v^2} \left(m - \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (5)$$

Mit wachsender Feldstärke nimmt für $\text{K}_2[\text{TCl}_6]$ die Aufspaltung der Linienpaare zu. Die Richtung des äußeren Magnetfeldes hat nur geringen Einfluß auf Lage und Intensität der Linien.

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

Kalium-fluorotechnet(IV) kristallisiert hexagonal im $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$ -Gitter⁶ der Raumgruppe C3m. Magnetisch verdünnt wurde das Komplexsalz mit dem isomorphen $\text{K}_2[\text{PtF}_6]$, dessen Gitterkonstanten sehr ähnlich sind⁹. Es gelang bisher nicht, hinreichend große Einkristalle zu züchten, doch konnte das Hfs-Spektrum (Abb. 2) an polykristalliner Substanz aufgenommen werden, die aus wäßrigen Lösungen des molaren Verhältnisses Pt : Tc = 10 : 1 gewonnen wurde.

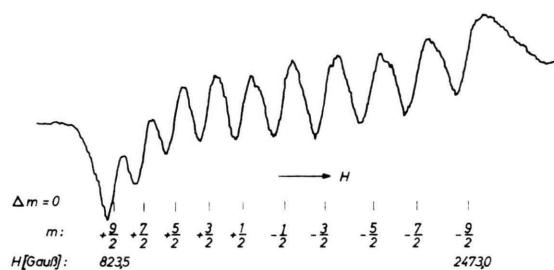


Abb. 2. EPR-Hyperfeinstruktur-Spektrum des ^{99}Tc (IV) in polykristallinen $\text{K}_2[\text{TeF}_6]$ - $\text{K}_2[\text{PtF}_6]$ -Mischkristallen. Mikrowellenfrequenz 9126 MHz, Modulationsfrequenz 100 kHz, $T = 77^\circ\text{K}$.

Im Unterschied zum $\text{K}_2[\text{TCl}_6]$ traten bereits bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs 10 Linien auf; die Spin-Gitter-Relaxationszeit sollte danach größer sein. Die auffällige Breite der Linien kann durch die Anisotropie der Kristalliten erklärt werden. Schon bei Zimmertemperatur wurde ein Signal in Form einer unscharfen Linie beobachtet, die sich bei 77°K in die Hfs-Linien auflöste. Die Auflösung verschwand jedoch wieder bei der Temperatur abgepumpten Heliums von $1,7^\circ\text{K}$.

Der für $\text{K}_2[\text{TCl}_6]$ verwendete Ansatz für isotrope Energieniveaus Gl. (2) genügt zur Beschreibung des Hfs-Spektrums von $\text{K}_2[\text{TeF}_6]$ nicht mehr. Mit der Annahme axialer Symmetrie ist zwischen g_{\parallel} und g_{\perp} zu unterscheiden. In polykristallinen Substanzen ist eine statistische Häufung um g_{\perp} zu beobachten, da g_{\perp} in einer Ebene und nicht nur in einer Achsenrichtung wie g_{\parallel} vorkommt¹⁰. Das Spektrum des $\text{K}_2[\text{TeF}_6]$ läßt sich deshalb mit $M = \frac{1}{2}$ angenähert durch den Ansatz¹¹

¹⁰ G. SCHOFFA, Elektronenspinresonanz in der Biologie, G. Braun, Karlsruhe 1964.

¹¹ W. Low, Paramagnetic Resonance in Solids, Academic Press, New York u. London 1960.

⁸ J. S. GRIFFITH, The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press, Cambridge 1964.

⁹ D. P. MELLOR u. N. C. STEPHENSON, Australian J. Sci. Res. 4, 406 [1951].

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

beschreiben. Mit $h\nu \approx g\beta H$ und $I = \frac{9}{2}$ folgt

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

Hieraus ergeben sich die Konstanten zu

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

Der g -Wert des $\text{K}_2[\text{TcF}_6]$ ist nahezu doppelt so groß wie der des $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$, auch A liegt bedeutend höher. 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 stärkere Verzerrung der Oktaedersymmetrie des $[\text{TcF}_6]^{--}$ -Ions zu schließen. Die röntgenometrische Bestimmung des $\text{Tc} - \text{F}$ - bzw. $\text{F} - \text{F}$ -Abstandes in $\text{K}_2[\text{TcF}_6]$ steht noch aus, doch wurden für das isotype $\text{K}_2[\text{PtF}_6]$ unterschiedliche Atomabstände festgestellt⁹.

Für d^3 -Konfigurationen im oktaedrischen Ligandenfeld⁸ mit großer Nullfeldaufspaltung zwischen den Energieniveaus mit $M = \pm \frac{1}{2}$ und $M = \pm \frac{3}{2}$ ist $g_{\perp} \approx 4 - 16 \zeta/3 \Delta$. Der Termaufspaltungsparameter Δ beträgt² für $[\text{TcF}_6]^{--} = 28,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Mit $\zeta \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ folgt $g_{\perp} \approx 3,81$, so daß die Abweichung vom experimentellen $g = 3,884$ unerheblich ist.

Diese Deutung ist allerdings insofern unbefriedigend, als bei dem großen Abstand zwischen g_{\parallel} und g_{\perp} an polykristallinem Material überhaupt ein gut aufgelöstes Hyperfeinstruktur-Spektrum auftritt.

Eine andere Möglichkeit zur Deutung wäre die Umkehrung der Termfolge im $[\text{TcF}_6]^{--}$ -Komplex auf Grund der verminderten Symmetrie. Für d^3 -Systeme liegen dann ähnliche Verhältnisse vor, wie sie für d^7 -Systeme bei oktaedrischer Symmetrie gegeben sind⁸, etwa für $\text{Co}(\text{II})$ mit dem Grunddublett ${}^4\text{T}_{1/2}$ und isotropem g zwischen 4 und 4,33.

Den Herren Prof. W. HERR, Universität zu Köln und Kernforschungsanlage Jülich, und Prof. D. GEIST, Technische Hochschule Clausthal, danken wir für die freundliche Förderung dieser Arbeit, letzterem für die Bereitstellung eines dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschafften EPR-Spektrometers.