

liefert für Anthracen und Naphthalin:

$$\begin{aligned} \Gamma\chi_n &= B_{1u} \text{ für } \tau_x, \\ &= A_u \text{ für } \tau_y, \\ &= B_{3u} \text{ für } \tau_z. \end{aligned}$$

A_u und B_{1u} sind nicht planare Molekülschwingungen. B_{3u} ist eine planare Molekülschwingung^{31,32}. Mit den Meßergebnissen [(Gl. (15))] folgt also, daß der Zerfall überwiegend über eine Gesamtheit von Molekülschwingungen der Symmetrie B_{1u} und A_u erfolgt. Dieses Ergebnis stimmt ausgezeichnet mit den Berechnungen von HENRY und SIEBRAND¹² überein. Ihre theoretische Arbeit zum Isotopieeffekt auf die Triplettlebensdauer teilweise deutlierter Naphthalinmoleküle begründet sich auf dem

Mechanismus des „Vibronic Spin-Orbit Coupling“ unter Verwendung von C-H nichtplanaren Schwingungen der Symmetrie A_u und B_{1u} für τ_y und τ_x . Wie bei der Bevölkerung der Naphthalintriplettzustände³ sind auch beim Zerfall nichtplanare Schwingungen beteiligt. Die ISC-Prozesse unterscheiden sich damit von den Prozessen der Inneren Konversion, bei denen nur planare Schwingungen einen Beitrag zur Energierelaxation liefern³².

Herrn Professor Dr. H. C. WOLF danken wir für die hervorragenden Arbeitsmöglichkeiten im 3. Physikalischen Institut und für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. N. KARL, Herrn Dr. K. W. BENZ (Stuttgart) und Herrn H. ZIMMERMANN (Heidelberg) danken wir für die Herstellung der Kristalle. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit Sachmitteln unterstützt.

³¹ H. LUTHER u. H.-J. DREWITS, Z. Elektrochem. **66**, 546 [1962].

³² U. SOMMER, Dissertation Stuttgart 1969.

Resonanz-Raman-Effekt von Thiocyanatkomplexen einiger Übergangsmetalle

W. KRASSER und H. W. NÜRNBERG

Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1394—1401 [1970]; eingegangen am 25. Juli 1970)

The thiocyanates of the transition metals iron, cobalt, copper as well as of rhenium and of technetium appear in solution as strongly coloured complexes. The resonance raman bands in the solvent acetonitrile are investigated. To achieve an unambiguous identification the infrared spectra were recorded too. The change in position and structure of the acetonitrile bands indicates strong complexation of iron, cobalt and copper with acetonitrile, thus indicating the existence of mixed acetonitrile-thiocyanate complexes. The resonance raman spectra of the rhenium- and technetium-thiocyanates present as tetramethyl ammonium salts show however no raman- and infrared-bands of complexed acetonitrile molecules.

In the raman spectrum of the thiocyanates of iron, cobalt and copper mainly the totally symmetric $C\equiv N$, $S-C$, $Me-S$ and $Me-N$ valence vibrations are observed, among which the $S-C$ vibration shows a remarkably high intensity. Besides, a series of bands is obtained which is interpreted partly as caused by decay products, and partly as bands of complexed acetonitrile. The thiocyanates of rhenium and of technetium show the three possible valence vibrations only. The high frequency of the $S-C$ valence indicates the N-coordination of the thiocyanate group.

I. Einleitung und theoretische Aspekte

Farblose, im UV absorbierende Stoffe liefern gewöhnlich normale Raman-Spektren. Erst die Einführung des Lasers als Erregerlichtquelle hat der

Raman-Spektroskopie den Zugang zu gefärbten Substanzen geöffnet. Untersuchungen verschiedener Autoren¹⁻³ demonstrierten in den letzten 4 Jahren die großen Möglichkeiten, die sich durch den Einsatz des Lasers für die Raman-Spektroskopie ge-

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. KRASSER, Zentrallabor für Chem. Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

¹ W. HAYDEN SMITH u. G. E. LEROI, J. Chem. Phys. **45**, 1778 [1966]. — B. SCHRADER u. M. STOCKBURGER, Z. Anal. Chem. **216**, 117 [1966]. — T. E. HAAS u. J. R. HALL, Spectrochim. Acta **22 A**, 988 [1966]. — P. J. HENDRA, Nature London **212**, 179 [1966].

² P. J. HENDRA u. P. M. STRATTON, Chem. Rev. **69**, 325 [1969].

³ Jahresbericht der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, **1966**, 156. — W. KRASSER u. H. W. NÜRNBERG, Naturwiss. **54**, 134 [1967].



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.

färbter anorganischer Verbindungen und Komplexe im kristallinen Zustand und auch in gelöster Phase ergeben (vgl. die Übersicht in Anm. ⁴).

Bei einer Reihe gefärbter anorganischer Komplexe tritt in gelöster Phase das interessante Phänomen des Resonanz-Raman-Effektes auf. Dieser von uns ³ erstmalig 1966 für anorganische Systeme an einigen gefärbten Komplexen in verschiedenen Solventien experimentell nachgewiesene Effekt wurde für verschiedene Thiocyanatkomplexe eingehender studiert. Bei gefärbten Substanzen mit Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich kann man generell folgende Fälle unterscheiden:

1. Bei relativ weiter Entfernung der Absorptionsbande von der Erregerlinie ν_0 des Lasers erhält man ein normales und vollständiges Raman-Spektrum mit Ober- und Kombinationsschwingungen. Liegen Laserlinie und Absorptionsbande nahe beieinander, so bestehen folgende Möglichkeiten:
2. Es entsteht ein schwaches bzw. gar kein Raman-Spektrum, da die Absorption dominierend bleibt.
3. Zeigt das Raman-Spektrum außergewöhnlich hohe Intensität, ist es unvollständig und enthält es im wesentlichen nur die totalsymmetrischen Schwingungen, so liegt ein Resonanz-Raman-Effekt vor.

Die Möglichkeit des Auftretens sehr intensiver Raman-Frequenzen bei gefärbten Substanzen, die eventuell bis zu der außerordentlichen Intensitätssteigerung eines Resonanzeffektes führt, ergibt sich unmittelbar aus Gl. (1) für den Polarisierbarkeits-tensor ^{5, 6}:

$$\alpha_{mn}^{\sigma\sigma} = \frac{1}{h} \sum_r \frac{(M_o)_{rn} (M_o)_{nr}}{\nu_{rn} - \nu_0} + \frac{(M_o)_{mr} (M_o)_{rm}}{\nu_{rm} + \nu_0}. \quad (1)$$

Die Intensität einer zu dem molekularen Übergang $m \rightarrow n$ gehörenden Raman-Linie ist im wesentlichen proportional dem Quadrat des Polarisierbarkeits-tensors.

h ist das Plancksche Wirkungsquantum. Für die Übergangsmomente gilt

$$M_{nr} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \mathbf{M} \psi_r d\tau \quad \text{etc.} \quad (2)$$

r ist ein sogen. „virtueller“ Zwischenzustand des Moleküls. Das Integral erstreckt sich über den ganzen Konfigurationsraum τ .

Befindet sich die Laserlinie ν_0 in der Flanke einer Absorptionsbande, so wird in Gl. (1) der Nenner $\nu_{rn} - \nu_0$ sehr klein.

Die Intensität der Raman-Bande kann dann sehr groß werden. Entscheidend ist jedoch, daß im Zähler der Gl. (1) nicht die Quadrate von Übergangsmomenten stehen, sondern dyadische Produkte, die verschiedene Vorzeichen haben können. Dadurch können sich verschiedene Glieder der Summen über r gegenseitig schwächen oder gar aufheben. Man spricht von „Interferenz der Wahrscheinlichkeiten“.

Die inzwischen auf dem Markt erschienenen Argon-Krypton-Ionenlaser emittierten im sichtbaren Spektralbereich so viele Laserlinien, so daß es grundsätzlich möglich ist, von sehr vielen, intensiv gefärbten Substanzen Resonanz-Raman-Spektren zu erhalten. Auf diese Weise könnte zukünftig die Raman-Spektroskopie auch einen breiteren Anwendungsbereich in der analytischen Chemie finden. Im folgenden werden die Resonanz-Raman-Spektren der in Acetonitril gelösten Thiocyanatkomplexe der Übergangsmetalle Eisen, Kupfer und Kobalt sowie Rhenium und Technetium diskutiert.

II. Experimentelles

Die Raman-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer LR-1 aufgenommen, das von uns zur Gewährleistung ausreichender Intensitäten mit einem 50-mW-He-Ne-Laser, Modell 125, der Firma Spectra Physics, Mountain View, Calif., ausgerüstet wurde. Die Wellenlänge des Laserlichtes beträgt 6328 Å. Zur Aufnahme der Infrarotspektren diente das Infrarotspektrometer 225 von Perkin-Elmer. Alle verwendeten Präparate hatten den Reinheitsgrad p. A.; das Acetonitril hatte die Qualität „uvasol“ E. Merck, Darmstadt.

Die Komplexierung von Eisen, Kobalt und Kupfer erfolgte durch Zugabe von Lithiumthiocyanat, wobei in allen Fällen ein Konzentrationsverhältnis von Zentralatom zum Komplexbildner (SCN^-) von 1 : 10 eingestellt wurde.

Die Ionenstärke wurde mit Lithiumperchlorat auf 0,1 eingestellt.

⁴ K. SCHWOCHAU u. W. KRASSER, Z. Naturforsch. **24a**, 403 [1969]. — W. KRASSER, Naturwiss. **56**, 213 [1969]. — W. KRASSER, Z. Naturforsch. **24a**, 1667 [1969]. — W. KRASSER u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **25a**, 206 [1970]. — W. KRASSER u. H. W. NÜRNBERG, Spectrochim. Acta **26A**, 1059 [1970]. — W. KRASSER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **74**, 476 [1970].

⁵ J. BEHRINGER u. J. BRANDMÜLLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **60**, 643 [1956].

⁶ J. BEHRINGER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **62**, 906 [1958].

Durch systematische Aufnahme von Raman-Spektren innerhalb des ausgedehnten Konzentrationsbereiches 10^{-1} m bis $5 \cdot 10^{-6}$ m mußte die jeweilige optimale Konzentration für den Resonanz-Raman-Effekt empirisch ermittelt werden. Die in den Abb. 1, 3, 5, 8 und 9 dargestellten Raman-Spektren sind unter näherungsweise optimalen Konzentrationsbedingungen aufgenommen, unter denen der Resonanz-Raman-Effekt voll zur Geltung kommt und die Absorption eine untergeordnete Rolle spielt. Hingegen erfolgte die Aufnahme der IR-Spektren einheitlich bei der Konzentration 10^{-2} m.

Die Thiocyanate des Rhenium und Technetium lagen als Tetramethylammoniumsalze vor, mit den chemischen Bruttoformeln *

$(\text{CH}_3)_4\text{N} [\text{Re}(\text{NCS})_6]$ bzw. $(\text{CH}_3)_4\text{N} [\text{Tc}(\text{NCS})_6]$. Sie wurden wegen der großen Stabilität der Komplexe direkt in Acetonitril gelöst und gemessen. Eine Einstellung der Ionenstärke mittels Lithiumperchlorat unterblieb. Die Konzentrationen der Proben für die Raman-Messungen lagen im Bereich von 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; für die IR-Messungen bei $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l.

III. Resonanz-Raman-Effekt bei Thiocyanaten des Fe; Co; Cu

a) Verhalten der Komplexe

Ein ausgeprägter Resonanz-Raman-Effekt wird bei den Thiocyanaten des Eisen, Kobalt und Kupfer in Acetonitril beobachtet. Alle drei untersuchten Übergangsmetalle bilden intensiv gefärbte Komplexe. Rot gefärbtes Eisenthioocyanat bildet den am stärksten gefärbten Komplex; braunes Kupferthioocyanat und blaues Kobaltthioocyanat besitzen bei weitem nicht die gleiche Farbintensität. Für die Stärke des Resonanz-Raman-Effektes ist nicht nur der Abstand der Absorptionsbande von der Erregerlinie maßgebend, sondern auch die Intensität der Absorptionsbande. Eisenthioocyanat und Kobaltthioocyanat haben wesentlich intensivere Absorptionsbanden als Kupferthioocyanat. Aus diesem Grunde sollten auch Eisen- und Kobaltthioocyanat einen wesentlich stärkeren Resonanz-Raman-Effekt zeigen als Kupferthioocyanat. Allerdings erweisen sich die tatsächlichen Verhältnisse als ziemlich kompliziert. Einmal liegen keine reinen Thiocyanatkomplexe vor, sondern es sind zugleich ein oder mehrere Acetonitrilmoleküle als Liganden an das zentrale Metallatom des Komplexes

gebunden. Weiterhin findet im intensiven Lichtfeld des Lasers eine teilweise Zersetzung der Komplexe statt. Während bei Kobaltthioocyanat keine Entfärbung oder Ausflockung zu beobachten ist, entfärbt sich die Lösung von Kupferthioocyanat im Verlaufe mehrerer Minuten. Daher muß beim Durchmessen des gesamten Wellenzahlbereiches die Probelösung etwa alle 50 cm^{-1} , entsprechend einer Zeit von ca. 5 min, ausgewechselt werden. Noch viel eklatanter ist die Entfärbung von Eisenthioocyanat. Innerhalb von ein bis zwei Minuten tritt bereits eine vollständige Entfärbung der Lösung im Laserlicht ein und die Lösung muß alle 10–20 cm^{-1} , entsprechend einer Zeit von 1/2–1 min, ausgewechselt werden.

Aus diesem Grunde erscheint es nicht sinnvoll, exakte Intensitätsvergleiche durchzuführen, während ein qualitativer Vergleich der Intensitäten möglich ist. Der Vollständigkeit halber und als Stütze zur Interpretation der Raman-Spektren wurden auch die Infrarotspektren der Thiocyanate aufgenommen. Es wurde außerdem versucht, durch Aufnahme von UV-Spektren die Stabilitätskonstanten der einzelnen Komplexe und aus diesen deren Koordinationszahlen und Existenzbereiche zu ermitteln. Aus Löslichkeitsgründen und wegen der starken chemischen Wechselwirkungen mit dem Solvens entstanden dabei gewisse Schwierigkeiten, so daß zur Zeit nur für das System Kobaltthioocyanat einigermaßen zuverlässige Daten gewonnen werden konnten⁷.

b) Diskussion der Spektren

Die Infrarot- und Raman-Spektren der untersuchten Übergangsmetallthioocyanatkomplexe sind in den Abb. 1 bis 7 wiedergegeben und die gefundenen Banden sind in Tab. 1 zusammengestellt. Zum Vergleich ist auch das Infrarotspektrum von in Acetonitril gelöstem Lithiumthioocyanat angegeben.

Mit großer Wahrscheinlichkeit liegen Komplexe des Fe; Co und Cu mit einer gemischten Koordinationssphäre aus SCN^- und Acetonitrilliganden unter unseren Arbeitsbedingungen vor⁸. Dies geht aus den Infrarotspektren hervor. Die Banden zwischen 2310 und 2240 cm^{-1} ändern für die verschiedenen Zentralionen sowohl etwas ihre Lage als auch ihre In-

* Diese Komplexe wurden dankenswerterweise von Dr. K. SCHWOCHAU und Mitarbeitern, Institut für Radiochemie der KFA, hergestellt.

⁷ G. WOLFF u. I. BÜKER, Z. Anal. Chem. (in Vorbereitung).

⁸ Über Komplexe des Silbers in Acetonitril mit einer gemischten Koordinationssphäre aus NO_3^- und Acetonitrilliganden berichten G. J. JANZ und Mitarbeiter⁹.

⁹ G. J. JANZ, K. BALASUBRAHMANYAM u. G. OLIVER, Abstracts „IUPAC Symposium on Non-aqueous Electrochemistry“, Paris, 8.–10. Juni 1970.

Substanz	Infrarot [cm^{-1}]	Raman [cm^{-1}]
Eisenthiocyanat		320
		640
	770	760
		850
	920	
	965	
		1010
		1060
	1107	
	2037	2030
	2056	
	2243	
	2275	
	2290	
Kobaltthiocyanat		340
		730
		750
	770	770
	835	810
		860
	965	
	1125	
	2030	2020
		2090
	2245	
	2273	
	2280	
	2303	
Kupferthiocyanat		310
		340
		700
	765	770
	830	840
	845	
		880
	920	
	954	
		1010
		1060
	1105	
	2030	2020
	2250	
	2260	
	2275	
	2290	
	2303	

Tab. 1. Raman- und Infrarot-Daten der Thiocyanate des Eisen, Kobalt und Kupfer in Acetonitril.

tensität. Dies verdeutlicht ebenfalls eindeutig die Feinstruktur der Bande zwischen 910 und 930 cm^{-1} , welche für die verschiedenen Zentralionen unterschiedliche Gestalt besitzt. In allen Fällen tritt im Infrarotspektrum die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung des freien SCN^- -Ions bei 2075 cm^{-1} auf. Man beobachtet in

der Flanke dieser Bande im Bereich von 2000 bis 2060 cm^{-1} jeweils noch eine weitere schwächere Bande¹⁰. Dies muß die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung des komplexgebundenen Thiocyanations sein. Im Raman-Spektrum tritt ebenfalls in diesem Bereich in allen Fällen die analoge Bande bei 2020 cm^{-1} bzw. 2030 cm^{-1} auf¹¹. Die im IR bei großen Wellenzahlen zwischen 2310 und 2240 cm^{-1} auftretenden Banden konnten im Raman-Spektrum nicht registriert werden, da keine Möglichkeit zur Kompensation der Acetonitrilbanden bestand. Die Banden zwischen 1100 und 1130 cm^{-1} im Infrarotspektrum müssen Schwingungen von komplexgebundenem Acetonitril zugeordnet werden. Sie konnten im Raman-Spektrum nicht eindeutig nachgewiesen werden. Mit relativ größter Intensität tritt im Resonanz-Raman-Spektrum die Bande im Bereich zwischen 740 und 780 cm^{-1} auf. Sie wird der totalsymmetrischen $\text{S}-\text{C}$ -Valenzschwingung des komplexgebundenen Thiocyanations zugeordnet. Diese Bande tritt ebenfalls im Infrarotspektrum an der gleichen Stelle auf. Die bis jetzt bekannten $\text{S}-\text{C}$ -Schwingungen der Thioyanate von Fe und Co liegen im Infrarot¹²⁻¹⁶ zwischen 820 und 750 cm^{-1} . Diese Messungen erfolgten an reinen Thiocyanatkomplexen. Durch die zusätzliche Anlagerung von Acetonitril kann die Bindung der $\text{S}-\text{C}$ -Gruppierung etwas schwächer werden, so daß die vorgenommene Zuordnung sinnvoll erscheint. Eine andere Möglichkeit wäre, die Schwingungsbande zwischen 800 und 900 cm^{-1} der $\text{S}-\text{C}$ -Valenzschwingung zuzuordnen. Allerdings läge dann die $\text{S}-\text{C}$ -Schwingung ziemlich kurzweilig und wäre energetisch höher als die $\text{S}-\text{C}$ -Valenzschwingung in reinen Thiocyanatkomplexen. Die Bande bei 800 bis 900 cm^{-1} ist also entweder eine Schwingung des komplexgebundenen Acetonitrils oder eine Bande eines Zersetzungsprodukts.

Bei kleineren Wellenzahlen zwischen 300 und 350 cm^{-1} findet man noch schwache Banden im Raman-Spektrum. Hierbei handelt es sich möglicherweise um die ins Längerwellige verschobene Bande, die bei 380 cm^{-1} für das freie Acetonitrilmolekül auftritt. Eine andere Möglichkeit wäre, diese Bande der Metall-Schwefel- bzw. Metall-Stickstoffschwingung zuzuordnen.

¹⁰ Beim Eisen werden zwei Banden (2037 cm^{-1} ; 2056 cm^{-1}) beobachtet.

¹¹ Die Raman-Bande bei 2090 cm^{-1} bei Kobaltthiocyanat dürfte einem Zersetzungsprodukt zuzuschreiben sein.

¹² M. M. CHAMBERLAIN u. J. C. BAILAR JR., J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6412 [1959].

¹³ J. LEWIS, R. S. NYHOLM u. P. W. SMITH, J. Chem. Soc. **1961**, 4590.

¹⁴ A. TRAMER, J. Chim. Phys. **59**, 232 [1962].

¹⁵ A. TURCO u. C. PECILE, Nature London **191**, 66 [1961].

¹⁶ A. WOJCICKI u. M. F. FARONA, Inorg. Chem. **3**, 151 [1964]; **4**, 857 [1965].

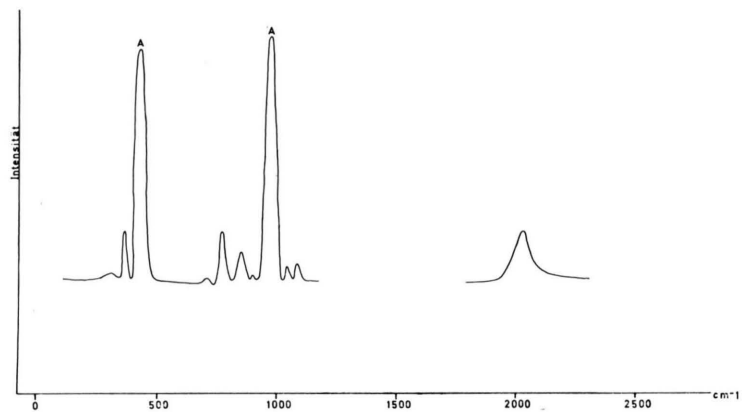


Abb. 5. Raman-Spektrum von Kupferthiocyanat in Acetonitril
(Konzentration bezogen auf CuCl_2 : $1 \cdot 10^{-3}$ mol/Liter);
A = Banden des Acetonitril.

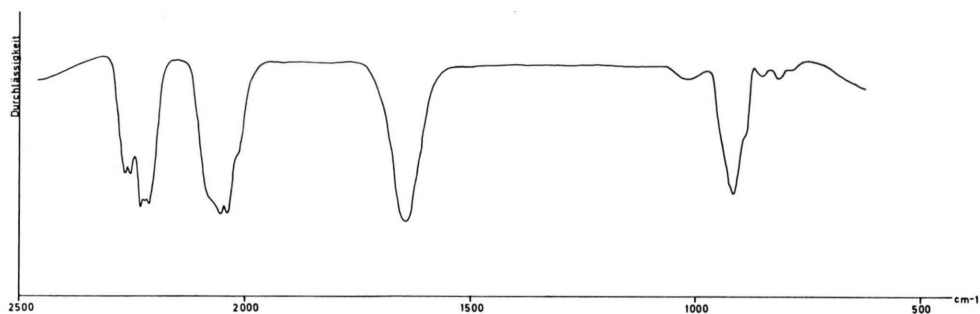


Abb. 6. IR-Spektrum von Kupferthiocyanat in Acetonitril
(Konzentration bezogen auf CuCl_2 : $1 \cdot 10^{-2}$ mol/Liter).

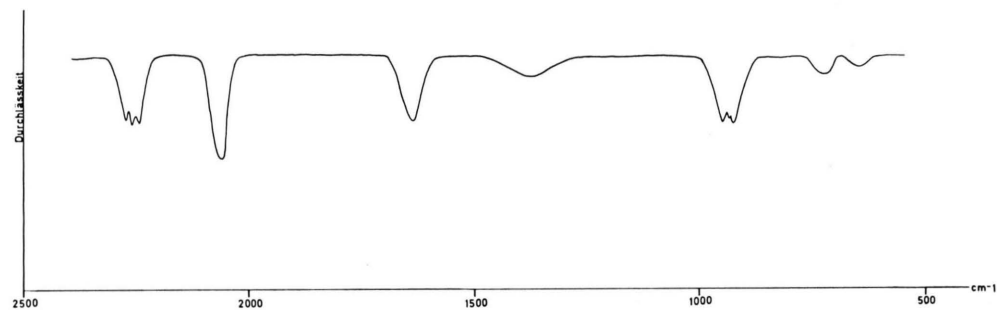


Abb. 7. Infrarotspektrum von Lithiumthiocyanat in Acetonitril ($1 \cdot 10^{-2}$ mol/Liter).

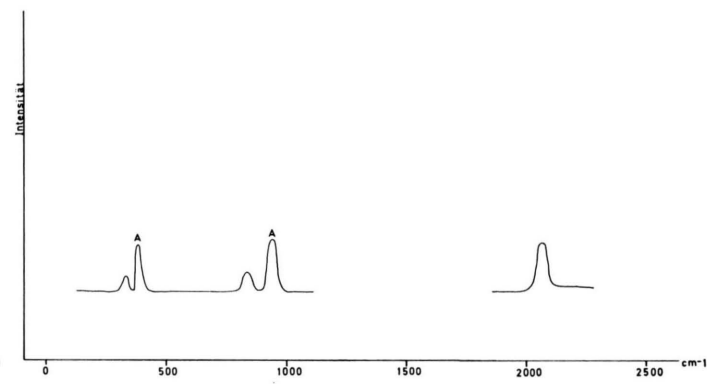


Abb. 8. Raman-Spektrum von Technetiumthiocyanat in Acetonitril; A = Banden des Acetonitril.

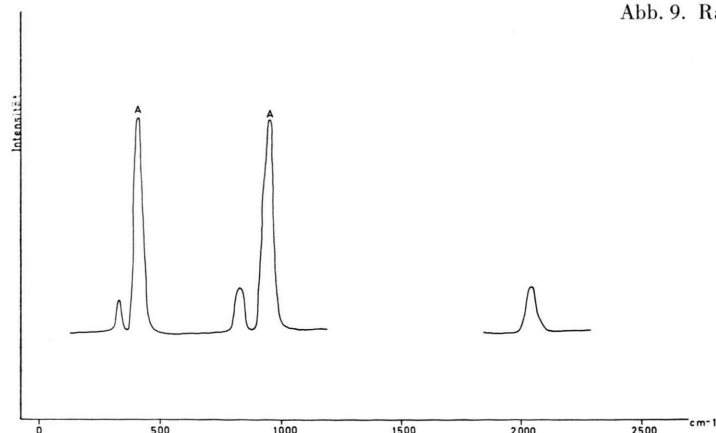


Abb. 9. Raman-Spektrum von Rheniumthiocyanat in Acetonitril; A = Banden des Acetonitril.

Es hat sich gezeigt, daß die $C\equiv N$ -Valenzschwingung des komplexgebundenen Thiocyanats sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum erlaubt ist. Das gleiche gilt für die $S-C$ -Valenzschwingung. Aus diesem Grunde kann gefolgert werden, daß das Alternativverbot nicht gilt und kein hochsymmetrischer Komplex mit einem Symmetriezentrum vorliegt. Die Symmetrierniedrigung wird durch die Anlagerung eines oder mehrerer Acetonitrilmoleküle hervorgerufen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß die Intensität im Raman-Spektrum erst durch die Anlagerung von Acetonitrilmolekülen induziert wird.

Die Intensität im Raman-Spektrum hängt generell stark von der Umgebung der streuenden Moleküle und damit von den zwischenmolekularen Kräften ab. Insbesondere spielen Molekülassoziationen und Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen eine entscheidende Rolle. Je nach dem Lösungsmittel hat eine Absorptionsbande eine verschobene Lage und Struktur⁵. Eine geringfügige Verschiebung kann jedoch bereits eine sehr große Intensitätsänderung der Raman-Linien verursachen.

Auch in Methanol wurde ein ausgeprägter Resonanz-Raman-Effekt bei den Thiocyanaten von Fe; Co und Cu beobachtet. Hingegen war in Dimethylsulfoxyd nur noch bei den Thiocyanaten von Fe und Co eine gewisse Verstärkung der Intensitäten der Raman-Banden wahrnehmbar, während bei Cu bereits ein nahezu normales Verhalten der Raman-Intensität auftrat³.

IV. Resonanz-Raman-Effekt an Thiocyanaten des Technetiums und Rheniums

Die Thiocyanate des Rheniums und Technetiums wurden ebenfalls in Acetonitril untersucht. Während jedoch braunes Rheniumthiocyanat relativ beständig im Lichtfeld des Lasers ist und sich mit der Zeit kaum entfärbt, tritt bei violetterm Technetiumthiocyanat eine sehr rasche Entfärbung und Ausflockung ein, so daß das Raman-Spektrum stückweise mit jeweils frischen Probelösungen aufgenommen werden mußte. Die entsprechenden Raman-Spektren sind in den folgenden Abb. 8 und 9 dargestellt und die gefundenen Banden in Tab. 2 angegeben. Wegen der Unbeständigkeit der untersuchten Thiocyanate und um generell das Verhalten in fester Form und gelöster Phase zu vergleichen, wurden auch die Spektren in kristallinem Zustand aufgenommen.

Substanz	Raman-Spektrum in Kristall cm^{-1}	Raman-Spektrum in CH_3CN cm^{-1}
$(\text{CH}_3)_4\text{N} [\text{Re}(\text{NCS})_6]$	320?	325?
	820	815
	2065	2060
$(\text{CH}_3)_4\text{N} [\text{Tc}(\text{NCS})_6]$	340?	433?
	830	826
	2070	2070

Tab. 2. Raman-Banden der Thiocyanate des Re(IV) und Tc(IV).

In gelöstem Zustand existieren Komplexe der Formel $[\text{Re}(\text{NCS})_6]^-$ bzw. $[\text{Tc}(\text{NCS})_6]^-$. Aus der Tatsache, daß bei analogen Thiocyanatkomplexen $[\text{Me}(\text{NCS})_6]^-$ eine oktaedrische Struktur vorliegt¹⁷ und auf Grund von Infrarotdaten der Technetium-

¹⁷ H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.

und Rheniumhexathiocyanatkomplexe¹⁸ schließen wir, daß die von uns gemessenen Komplexe ebenfalls oktaedrische Struktur besitzen. Im Gegensatz zu den Thiocyanaten des Eisen, Kobalt und Kupfer wurden bei den Thiocyanaten des Rhenium und Technetium keine Schwingungen von komplexgebundenen Acetonitrilmolekülen gefunden.

Da beim Resonanz-Raman-Effekt hauptsächlich die totalsymmetrischen Schwingungen angeregt werden, erwartet man drei Valenzschwingungen, und zwar die $-C\equiv N$ -, $S-C$ - und $Tc-N$ - bzw. $Re-N$ -Streckschwingungen. Im Infrarotspektrum liegen die $C\equiv N$ -Valenzschwingungen bei Technetiumthiocyanat bei 2029 cm^{-1} und beim Rheniumthiocyanat bei 2020 cm^{-1} . Im Raman-Spektrum findet man bei Technetiumthiocyanat die analoge Bande bei 2070 cm^{-1} und beim Rheniumthiocyanat etwas langwelli-

ger bei 2060 cm^{-1} . Die $C-S$ -Valenzschwingungen liegen beim Technetiumthiocyanat und Rheniumthiocyanat im Infrarot relativ hoch bei 869 cm^{-1} und 850 cm^{-1} . Aus der hohen Frequenzlage der $C-S$ -Valenzschwingung wurde bereits auf Grund der IR-Daten auf die N-Koordination der Thiocyanatgruppe geschlossen¹⁸. Die jetzt ebenfalls vorliegenden Raman-Daten stehen hiermit in Übereinstimmung.

Im Raman-Spektrum findet man die analogen Schwingungsbanden bei 830 cm^{-1} für Technetiumthiocyanat und bei 820 cm^{-1} für Rheniumthiocyanat. Bei kleinen Wellenzahlen liegen die Metall-Stickstoff-Schwingungen. Sie befinden sich im Infrarot¹⁸ bei 270 cm^{-1} für Rheniumthiocyanat und bei 323 cm^{-1} für Technetiumthiocyanat. Die analogen Banden sind im Raman-Spektrum bei 320 cm^{-1} für Rheniumthiocyanat und bei 340 cm^{-1} für Technetiumthiocyanat gerade noch beobachtbar.

¹⁸ K. SCHWOCHAU u. H. H. PIEPER, Inorg. Nucl. Chem. Letters **4**, 711 [1968].

Doppelresonanzuntersuchung in angeregten Zuständen von Lu I

L. H. GÖBEL

Institut für Kernphysik der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1401—1405 [1970]; eingegangen am 20. Juli 1970)

Double Resonance Investigation in Excited States of Lu I

In a double resonance experiment the g_J -factor of the excited state of Lu I $5d6s6p(^1D)^2D_{3/2}$ has been measured: $g_J\{(^1D)^2D_{3/2}\}=0.874(5)$. This value deviates considerably from its value in Russell-Saunders coupling. The lifetime of this state is $(4.88 \pm 0.10) \times 10^{-8}\text{ s}$.

1. Einleitung

Im Zusammenhang mit Level-crossing-Experimenten im Lu I-Spektrum, bei denen Hyperfeinstruktur(HFS)-Konstanten relativ zum Landé- g_J -Faktor in angeregten Atomzuständen mit großer Genauigkeit bestimmt werden konnten¹, ist es wünschenswert, die g_J -Faktoren dieser Zustände in ähnlicher Genauigkeit zu kennen, um präzise absolute Größen dieser Konstanten zu erhalten. Ein genauer Wert für den g_J -Faktor eines Zustandes kann darüber hinaus Aufschluß geben über die Kopplung von Bahn- und Spin-Bewegung und über mögliche Konfigurations- oder Interkonfigurationsmischungen,

wie sie für das relativ schwere Lutetiumatom erwartet werden.

In günstigen Fällen ist für die experimentelle Bestimmung des g_J -Faktors angeregter Zustände die Methode der Doppelresonanz² geeignet. Sie findet in der vorliegenden Arbeit auf den Zustand $5d6s6p(^1D)^2D_{3/2}$ im Lu I-Spektrum Anwendung (Termcode 2212, Termwert $22\,124,70\text{ cm}^{-1}$; Termbezeichnungen, -werte und -zuordnungen nach KLINKENBERG³, STEUDEL⁴ und PINNINGTON⁵). Gleichzeitig läßt sich aus der Breite der Doppelresonanzsignale die Lebensdauer des angeregten Zustandes ermitteln.

Sonderdruckanforderungen an Dr. L. H. GÖBEL, Institut für Kernphysik der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 37, Rondellstraße 5.

¹ L. H. GÖBEL, Dissertation, Technische Universität Berlin 1969. Z. Naturforsch. **25 a**, 611 [1970].

² J. BROSSEL u. F. BITTER, Phys. Rev. **86**, 308 [1952].

³ P. F. A. KLINKENBERG, Physica **21**, 53 [1954].

⁴ A. STEUDEL, Z. Physik **152**, 599 [1958].

⁵ E. H. PINNINGTON, Canad. J. Phys. **41**, 1294 [1963].