

Einfluß des Anions auf das Lumineszenzspektrum kristallisierter Chrom(III)-Antipyrin-Verbindungen

E. KOGLIN, H. ERVENS und W. KRASSER

Zentralinstitut für Analytische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. 27 a, 1491—1495 [1972]; eingegangen am 19. Juli 1972)

The Influence of the Anion on the Luminescence Spectrum of Crystallized Chrom(III)-Antipyrine Compounds

The ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ - and ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -transitions of the compounds $[Cr(atp)_6]X_3$ (atp =antipyrine; X: SO_3F ; BF_4 ; SCN ; ClO_4) are investigated in the temperature range of 150 °K to 4.2 °K.

At temperatures higher than 80 °K the broad fluorescence transition ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ dominates the ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ phosphorescence transition.

With the exception of the thiocyanate compound, in all complexes the fluorescence transition is quenched at 4.2 °K.

We do not observe a splitting of the 2E_g -level. The measured Raman- and IR-vibrational bands can be assigned to corresponding vibrational side bands of the ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ transition in the luminescence spectrum.

1. Einleitung

Werden Lumineszenzspektren von Chromhexaharnstoff-Komplexen (ungefährer Dq/B-Wert von 2,1) bei 77 °K aufgenommen, dann unterscheiden sich die Spektren durch den Einfluß des Anions in der Intensität der ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ - und ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergänge¹. Wird die Substanz bis auf 4,2 °K abgekühlt, so wird fast nur noch der ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang mit seinen vibronischen Begleitbanden beobachtet^{2,3}. Bei dieser Temperatur sind die Lumineszenzspektren unabhängig vom Anion.

Wir wollen untersuchen, ob das Anion auch bei einem weit größeren Liganden, wie dem Antipyrin, einen Einfluß auf das Auftreten von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz hat.

2. Experimentelles

Als Ausgangssubstanz zur Herstellung der Verbindung diente $[Cr(atp)_6]Cl_3$. Die entsprechenden Komplexe fallen bei Zugabe der einzelnen Anionen aus der wäßrigen $[Cr(atp)_6]Cl_3$ -Lösung in sehr feinkristallinem Niederschlag aus⁴. Während der Lumineszenzuntersuchung befand sich die Substanz in einem He-Verdampferkryostat (Leybold VOK-4/300).

Die Anregung der Lumineszenz erfolgte durch Einstrahlung mit der Argonlaserlinie bei $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ (Abb. 1). Mit der gleichen Laserlinie wurden die Raman-Spektren bei 77 °K aufgenommen.

Als Spektralapparat diente ein Doppelmonochromator der Fa. Jarrell Ash mit einem Auflösungsvermögen von $0,2 \text{ cm}^{-1}$.

Die Aufnahme der Infrarotspektren zwischen 2000 und 200 cm^{-1} erfolgte an KBr-Preßlingen mit dem Perkin-Elmer-Infrarot-Gitterspektrophotometer Modell 225.

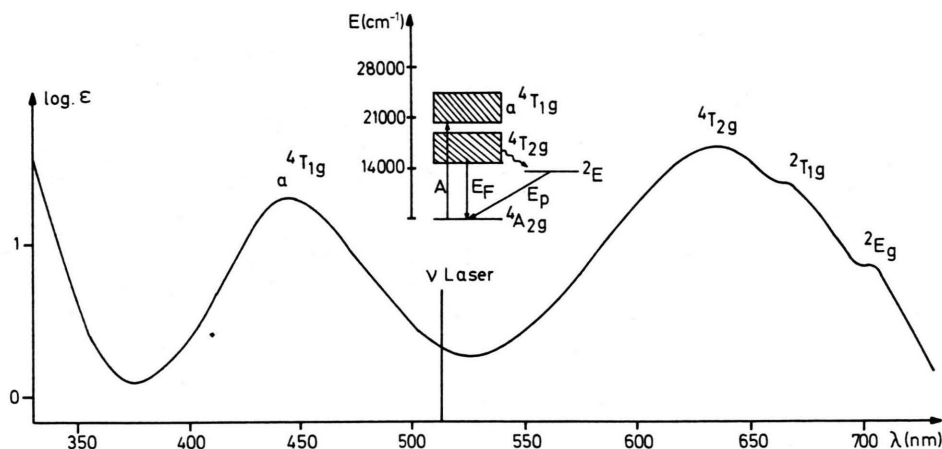


Abb. 1. Absorptionsspektren und Zuordnung der Banden von $[Cr(atp)_6](BF_4)_3$ in Methanol.



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.

3. Ergebnisse

Die Lumineszenzspektren der kristallisierten Komplexverbindungen $[\text{Cr}(\text{atp})_6]\text{X}_3$ (X : SO_3F , BF_4 , SCN) bei 77°K sind in den Abb. 2–4 dargestellt; das Spektrum von $[\text{Cr}(\text{atp})_6](\text{ClO}_4)_3$ entspricht weitgehend dem Fluorosulfatspektrum. In allen vier Verbindungen wird bei dieser Temperatur ein intensiver Fluoreszenzübergang beobachtet. Besonders intensiv ist dieser Übergang in der Thiocyanatver-

bindung. In den Verbindungen mit den Anionen SO_3F , BF_4 und ClO_4 verschwindet der Fluoreszenzübergang bei $4,2^\circ\text{K}$. Es wird nur der linienhafte Phosphoreszenzübergang beobachtet. Der breite Fluoreszenzübergang in der Thiocyanatverbindung wird auch bei $4,2^\circ\text{K}$ festgestellt. In den Abb. 5–7 sind die Spektren bei $4,2^\circ\text{K}$ zusammengestellt. Die Lage der Lumineszenzbanden bei 77°K bzw. $4,2^\circ\text{K}$ sind aus Tab. 1 zu ersehen.

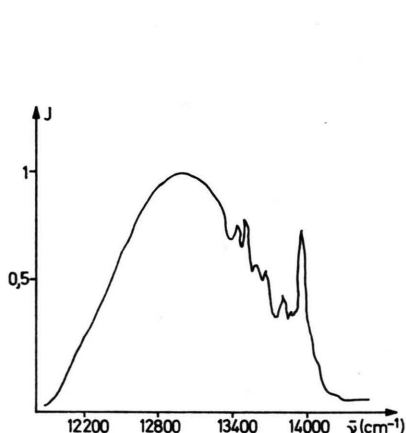


Abb. 2.
Lumineszenzspektrum des kristallinen $[\text{Cr}(\text{atp})_6](\text{SO}_3\text{F})_3$ bei 77°K .

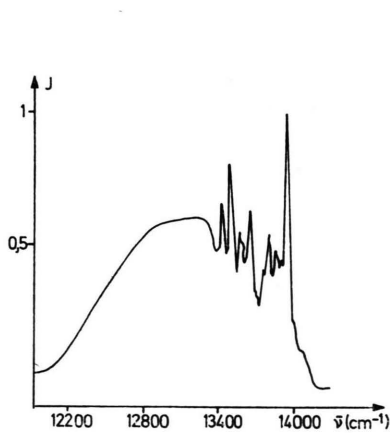


Abb. 3.
Lumineszenzspektrum des kristallinen $[\text{Cr}(\text{atp})_6](\text{BF}_4)_3$ bei 77°K .

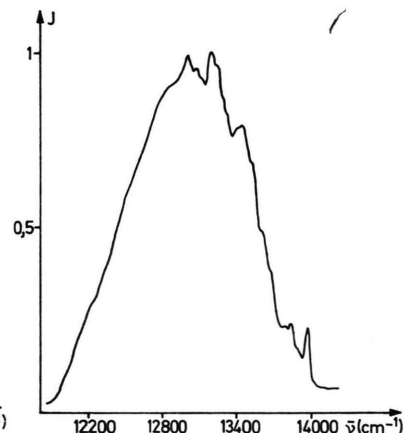


Abb. 4.
Lumineszenzspektrum des kristallinen $[\text{Cr}(\text{atp})_6](\text{SCN})_3$ bei 77°K .

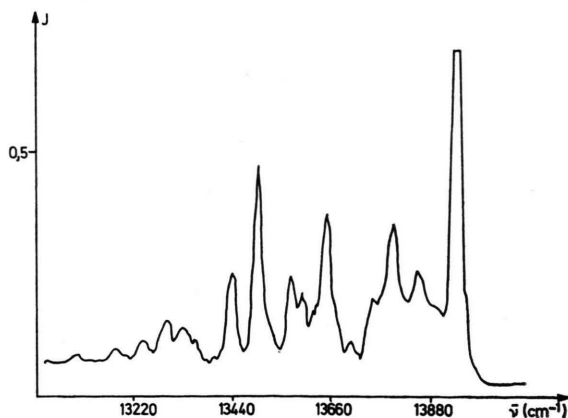


Abb. 5. Lumineszenzspektrum des kristallinen $[\text{Cr}(\text{atp})_6](\text{BF}_4)_3$ bei $4,2^\circ\text{K}$.

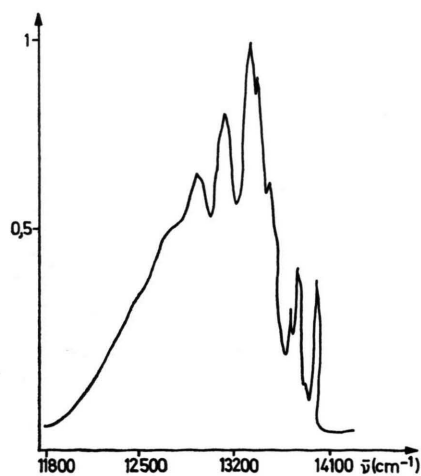


Abb. 6. Lumineszenzspektrum des kristallinen $[\text{Cr}(\text{atp})_6](\text{SCN})_3$ bei $4,2^\circ\text{K}$.

4. Diskussion der Meßergebnisse

4.1. Zuordnung der Elektronenübergänge

Der ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ -Übergang spaltet bei den meisten Chrom(3)-Verbindungen in das sogenannte Chrom-Dublett auf⁵. Diese Aufspaltung kann dann durch

niedere Symmetrie als O_h und unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung erklärt werden⁶.

In den untersuchten Antipyrinverbindungen kann auch bei $4,2^\circ\text{K}$ keine Aufspaltung des ${}^2\text{E}_g$ -Zustan-

Für I_3 haben wir die Phosphoreszenzintensität bei $T_3 = 4,2^\circ\text{K}$ eingesetzt, und T_1 und T_2 zwischen 150°K und 50°K ausgewählt. Danach erhalten wir für die Verbindungen $[\text{Cr}(\text{atp})_6]\text{X}_3$ ($\text{X}: \text{SO}_3\text{F}, \text{BF}_4, \text{ClO}_4$) Aktivierungsenergien zwischen 75 cm^{-1} und 90 cm^{-1} . In der Thiocyanatverbindung ergibt sich ein E_a -Wert von 20 cm^{-1} .

stehende thermische Energie kT und durch Tunnelübergänge (k_6°) besetzt werden. In den anderen Verbindungen reicht bei 4,2 °K die thermische Energie nicht mehr aus, um die Aktivierungsschwelle zu überwinden, und dadurch wird der Fluoreszenzübergang bei dieser Temperatur gelöscht.

Es zeigt sich, daß die angegebene Intensitätsformel auch auf Festkörper und Temperaturen unter $T = 77^\circ\text{K}$ übertragen werden kann.

Der Einfluß des Anions wirkt sich im wesentlichen auf den ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ -Übergang aus, d. h. die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Anion und dem t_{2g} -Orbital ist stärker als die Wechselwirkung mit dem e_g -Orbital.

4.3. Vibronische Übergänge und Schwingungsfrequenzen

In Tab. 2 sind die im Lumineszenzspektrum auftretenden Schwingungsbegleitbanden sowie die im Infrarot- und Raman-Spektrum aktiven Schwingungen zusammengestellt und verglichen. Es werden

die Raman-Spektren von nur zwei Komplexverbindungen angegeben, die anderen Verbindungen liefern analoge Spektren. Bei den kurzwelligen Schwingungsbegleitbanden des $(\text{O},\text{O}) - {}^2\text{E}$ -Überganges bei -134 cm^{-1} bzw. -132 cm^{-1} und bei -40 cm^{-1} findet man die zugehörigen Stokesschen Banden mit dem theoretisch erwarteten Intensitätsverhalten im entsprechenden Frequenzintervall. Darüber hinaus treten im Raman-Spektrum die entsprechenden Schwingungen bei 43 cm^{-1} und 133 cm^{-1} auf. Die übrigen Schwingungsbegleitbanden lassen sich im wesentlichen alle gut entsprechenden Infrarot- und Raman-Banden zuordnen, wenn der in Tab. 1 angegebene Übergang der $(0,0)$ -Übergang ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ ist. Die Schwingungen unter 500 cm^{-1} sind teilweise Valenz- und Deformationsschwingungen des CrO_6 -Oktaeders sowie Gerüstschwingungen der Liganden und Gitterschwingungen.

Herrn Prof. Dr. H. W. NÜRNBERG danken wir für die freundliche Förderung dieser Arbeit.

¹ G. VIERKE u. K. H. HANSEN, Z. Phys. Chem. N.F. **37**, 109 [1963].

² K. H. HANSEN u. E. KOGLIN, Theoret. Chim. Acta (Berl.) **24**, 216 [1972].

³ R. DINGLE, J. Chem. Physics **50**, 1952 [1969].

⁴ E. WILKE-DÖRFURT u. H. G. MURECK, Z. Anorg. Allgem. Chem. **184**, 121 [1929].

⁵ L. S. FORSTER, Trans. Metal Chem. **5**, 1 [1969].

⁶ Y. TANABE u. S. SUGANO, J. Physic. Soc. Japan **13**, 880 [1958].

⁷ D. M. KLASSEN u. H. L. SCHLÄFER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **72**, 663 [1968].

⁸ R. KRISHNAMUTHY, W. B. SCHAAP u. J. R. PERUMAEDDI, Inorganic Chem. **6**, 1338 [1967].

⁹ H. L. SCHLÄFER, H. GAUSMANN u. H. WITZKE, Z. Phys. Chem. N.F., im Druck.