

Polarisierte Absorptionsspektren von Technetium(IV) und Rhenium(IV) in trigonalen Hexahalogenostannat(IV)-Einkristallen bei tiefer Temperatur

H. J. SCHENK und K. SCHWOCHAU

Institut für Nuklearchemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH D-5170 Jülich, West-Deutschland

(Z. Naturforsch. 28a, 89–97 [1973]; eingegangen am 4. Dezember 1972)

Polarized low temperature absorption spectra of technetium(IV) and rhenium(IV) in trigonal single crystals of hexahalogenostannates(IV)

Polarized absorption spectra of technetium(IV) and rhenium(IV) in trigonal single crystals of $(C_2H_5NH_3)_2[SnCl_6]$ and $(C_2H_5NH_3)_2[SnBr_6]$ have been measured in the range of 8000 to 2800 Å at 298 and 77 °K. The crystal point group is D_{3d} and the metal ions occupy sites of D_{3d} -symmetry too. The observed excited levels arise from both $\pi^{24}d^3$ and $\pi^{23}d^4$ configurations; the different temperature and polarisation dependence of $d \rightarrow d$ intra-shell and $\pi \rightarrow d$ metal reduction transitions is discussed. Experimental values of the parameters Dq (cubic) and v (trigonal) are reported. The nephelauxetic ratio β_{55} is evaluated from the $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{2g}$ intra-subshell transitions. The electron transfer spectra suggest the optical electronegativity $x_{opt} = 2.3$ for Tc(IV) and $x_{opt} = 2.1$ for Re(IV).

I. Einleitung

Die Absorptionsspektren wäßriger Lösungen der Hexahalogenokomplexe des Technetium(IV) und Rhenium(IV) sind bereits 1965 von JØRGENSEN und SCHWOCHAU¹ beschrieben und eingehend diskutiert worden. Im Gegensatz zu $3d^3$ -Komplexen ist bei $4d^3$ - und $5d^3$ -Komplexen eine starke Überlappung zwischen Ligandenfeld- und langwelligen Elektronenübergangsbanden anzunehmen². Die Lösungsspektren erlaubten daher keine eindeutige Unterscheidung zwischen diesen beiden Übergangstypen, zumal eine Ligandenfeldanregung mit Konfigurationsänderung $t_{2g}^3 \rightarrow t_{2g}^2 e_g^1$ bei Raumtemperatur und in Lösung von vielen Franck-Condon-Übergängen begleitet ist, die sich zu einer recht intensiven Gesamtbande überlagern können³.

Es erschien deshalb naheliegend, die Hexahalogenokomplexe in kristalliner Form und bei tiefer Temperatur spektroskopisch zu untersuchen. Abgesehen von der besseren Auflösung solcher Tieftemperaturspektren

war auch zu vermuten, daß sich die Elektronenübergangsbanden bei Temperaturniedrigung bezüglich Intensitätsänderung und Verschiebung anders verhalten als reine d-d-Banden, denn $\pi^{23}d^4$ -Konfigurationen dürften Energieminima bei anderen Kernabständen haben als $\pi^{24}d^3$ -Konfigurationen.

Wegen der sehr hohen Extinktionskoeffizienten in dem hier interessierenden Spektralbereich können die Hexahalogenotechnetate und -rhenate nicht rein, sondern nur optisch verdünnt untersucht werden. Als gut kristallisierende Wirtsverbindungen bieten sich die Halogenostannate vom Typ $M_2[SnX_6]$ an, denn Sn(IV) als Hauptgruppenion absorbiert sicher kürzerwellig als die Übergangsmetallionen Tc(IV) und Re(IV). Als besonders geeignet erwiesen sich die beiden Verbindungen $(C_2H_5NH_3)_2[SnCl_6]$ und $(C_2H_5NH_3)_2[SnBr_6]$ (das analoge Jodostannat ist zu instabil), denn sie kristallisieren trigonal, was die Aufnahme der Absorptionsspektren mit linear polarisiertem Licht gestattet und die Identifizierung angeregter Zustände

¹ C. K. JØRGENSEN u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. 20a, 65 [1965].

² C. K. JØRGENSEN, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, Oxford 1962.

³ P. B. DORAIN u. R. G. WHEELER, J. Chem. Phys. 45, 1172 [1966].



erleichtert. Zur Theorie trigonal verzerter d^3 -Komplexe liegt schon eine Reihe von Arbeiten vor⁴⁻⁸, die sich aber fast ausschließlich an dem $3d^3$ -Ion Cr^{3+} orientieren; es ist daher im folgenden auch zu prüfen, inwieweit sich diese Überlegungen auf $4d^3$ - und $5d^3$ -Systeme anwenden lassen.

II. Experimentelles

Die Kalium-hexahalogenotchnetate^{9, 10} und die analogen Rheniumverbindungen¹¹ wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt. Die Darstellung von $(C_2H_5NH_3)_2[SnCl_6]$ aus $SnCl_4$ und $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$ ist von GUTBIER¹² beschrieben; das entsprechende Bromkomplexsalz erhielten wir ausgehend von $SnBr_4$ und Äthylammoniumbromid nach der gleichen Methode in 80-proz. Ausbeute.

Die reinen Chloro(Bromo)stannate sind optisch durchlässig bis 315 (455) $m\mu$ bei 298 °K, bzw. bis 286 (400) $m\mu$ bei 77 °K. An diesen Grenzen beträgt die Kristall extinction pro mm Schichtdicke etwa 0.3.

Die mit Tc(IV) bzw. Re(IV) dotierten $(C_2H_5NH_3)_2[SnCl_6]$ - und $(C_2H_5NH_3)_2[SnBr_6]$ -Einkristalle wurden nach der Abkühlungsmethode aus wässriger Lösung gezüchtet. Die sehr kleinen Technetium- und Rheniumgehalte der Mischkristalle ließen sich nach der Oxidation zu TcO_4^- bzw. ReO_4^- spektralphotometrisch über die Komplexbildung mit Dimethylglyoxim^{13, 14} auf $\pm 2\%$ genau bestimmen und lagen zwischen 0,3 und 3 Atom-%. Die Atomverhältnisse Tc(Re) : Sn sind in den Mischkristallen etwa dreimal größer als in den Ausgangslösungen. Wie man aufgrund der nahezu gleichen Ionenradien¹⁵ erwarten wird, ist diese Anreicherung bei Tc und Re gleich stark.

Sämtliche Mischkristalle gehören den makroskopischen Symmetrieelementen nach zur Klasse D_{3d} und zeigen als Tracht eine Kombination von hexagonalem Prisma I. Stellung (1010), trigonaler Pyramide I. Stellung (h0hl) und trigonalem Basispinakoid. Unter

dem Polarisationsmikroskop erweisen sie sich bei konoskopischer Betrachtung als optisch negativ, d. h. die kürzere Achse der Indikatrix ist Rotationsachse. Die reine Wirtsverbindung $(C_2H_5NH_3)_2[SnCl_6]$ kristallisiert nach WYCKOFF¹⁶ in der Raumgruppe D_{3d}^3 mit einem Molekül in der Elementarzelle. Die für das Sn^{4+} -Ion maßgebliche Mikrosymmetrie D_{3d} kommt durch eine trigonale Streckung des $[SnCl_6]^{2-}$ -Oktaeders parallel zur dreizähligen Kristallachse zustande. Nach Debye-Scherrer-Aufnahmen sind die beiden Komplexsalze $(C_2H_5NH_3)_2[SnCl_6]$ und $(C_2H_5NH_3)_2[SnBr_6]$ wie die Methylammoniumsalze¹⁷ isotyp.

Weiterhin gehen wir davon aus, daß auch in den dotierten Kristallen Tc^{4+} und Re^{4+} auf einem Platz der Mikrosymmetrie D_{3d} sitzen und die mikroskopischen dreizähligen Achsen parallel zur Kristallhauptachse orientiert sind.

Aus den Mischkristallen wurden senkrecht bzw. parallel zur C_3 -Achse orientierte Platten der Dimension $4 \times 4 \times 0,4 \text{ mm}^3$ geschnitten und in einem Metallkryostaten auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlt. Zur Aufnahme der Spektren stand ein Cary-14-Spektralphotometer zur Verfügung, dessen Licht mit einem Kalkspatprisma (nutzbarer Spektralbereich 0,21–2,7 μ) linear polarisiert wurde.

III. Meßergebnisse

Abb. 1 zeigt die polarisierten Spektren von Technetium(IV) und Rhenium(IV) in $(C_2H_5NH_3)_2[SnCl_6]$ und $(C_2H_5NH_3)_2[SnBr_6]$ bei 77 °K im Bereich von 600 bis 280 $m\mu$. Bei der Aufnahme des π -Spektrums schwingt der Lichtvektor parallel, bei der Aufnahme des σ -Spektrums senkrecht zur dreizähligen Hauptachse des Kristalls. Das σ -Spektrum entspricht vollkommen dem axialen Spektrum, das man bei Lichteinfall auf eine senkrecht zur C_3 geschnittene Kristallplatte erhält, so daß es sich bei allen Absorptionsbanden um elektrische Dipolübergänge handelt¹⁸. Die

⁴ S. SUGANO u. Y. TANABE, J. Phys. Soc. Japan **13**, 880 [1958].

⁵ D. S. McCLURE, J. Chem. Phys. **36**, 1757 [1962].

⁶ R. M. MACFARLANE, J. Chem. Phys. **39**, 3118 [1963].

⁷ D. E. RIMMER u. D. F. JOHNSTON, Proc. Phys. Soc. **89**, 953 [1966].

⁸ A. B. P. LEVER u. B. R. HOLLEBONE, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1816 [1972].

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

¹⁰ K. SCHWOCHAU u. W. HERR, Angew. Chem. **75**, 95 [1963].

¹¹ R. D. PEACOCK, The Chemistry of Technetium and Rhenium, Elsevier, Amsterdam 1966.

¹² A. GUTBIER, G. KUNZE u. E. GÜHRING, Z. Anorg. Chem. **128**, 169 [1923].

¹³ F. JASIM, R. J. MAGEÉ u. C. L. WILSON, Talanta **2**, 93 [1959].

¹⁴ B. T. KENNA, Anal. Chem. **33**, 1130 [1961].

¹⁵ O. MÜLLER, W. B. WHITE u. R. ROY, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 2075 [1964].

¹⁶ R. W. G. WYCKOFF, Z. Kristall **68**, 231 [1928].

¹⁷ R. W. G. WYCKOFF, Amer. J. Sc. **216**, 349 [1928].

¹⁸ E. V. SAYRE, K. SANCIEU u. S. FREED, J. Chem. Phys. **23**, 2060 [1955].

Temperaturabhängigkeit der Absorption ist in Abb. 2 anhand der σ -Spektren dargestellt; die π -Spektren verhalten sich analog. Wegen der vergleichsweise schwachen Extinktion zwischen 800 und 600 $m\mu$ ist dieser Bereich in Abb. 3 gesondert wiedergegeben. Lage, Polarisation und Zuordnung der Absorptionsmaxima und Schultern sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Bezüglich Intensität der Absorption und Verhalten der Banden bei Temperaturniedrigung lassen sich in

den Spektren jeweils drei Bereiche voneinander unterscheiden:

1. Zwischen 800 und 600 $m\mu$ treten verhältnismäßig schwache ($\epsilon < 20$) Banden auf, die sich bei Temperatursenkung nicht verschieben und sich in ihrer Intensität wenig ändern.

2. Auf der langwelligen Flanke der Hauptbanden sind bei 77 °K Schultern bzw. Maxima mittlerer Extinktion ($\epsilon \approx 10^2$) zu erkennen, deren Intensität im

Tab. 1. Absorptionsmaxima von Tc (IV) und Re (IV) in $(C_2H_5NH_3)_2[SnX_6]$ (x : Cl, Br) bei 77 °K. Die Wellenzahlen der Schultern sind eingeklammert.

$\bar{\nu}(kK)$	Polarisation [TcCl ₆] ²⁻	Zuordnung	$\bar{\nu}(kK)$	Polarisation [ReCl ₆] ²⁻	Zuordnung
[TcCl ₆] ²⁻ 13.900	π, σ	$^2T_{2g}(I_7)$	[ReCl ₆] ²⁻ 13.937 (14.049) 14.108 14.245	π, σ π, σ π, σ π, σ	$^2T_{2g}(I_7)$
14.160	π, σ	$^2T_{2g}(I_8)$	15.467 15.637 15.799	π, σ π, σ π, σ	$^2T_{2g}(I_8)$
(24.10)	$\pi < \sigma$	$^4T_{2g}(^4E_g)$	(27.97)	$\pi < \sigma$	$^4T_{2g}(^4E_g)$
(24.85)	$\pi < \sigma$	$^4T_{2g}(^4A_{1g})$	28.41 (29.20)	$\pi < \sigma$ $\pi < \sigma$	$^4T_{2g}(^4A_{1g})$
(26.30)	π, σ	$\pi t_{1g} \rightarrow t_{2g}$	30.89	$\pi < \sigma$	$\pi t_{1g} \rightarrow t_{2g}$
(28.17)	π, σ	$\pi t_{1u} \rightarrow t_{2g}$	33.06	σ	$\pi t_{1u} \rightarrow t_{2g}$
28.82	σ		33.33	π	
28.94	π		34.48	σ	
			34.78	π	
32.15	π	$\pi t_{2u} \rightarrow t_{2g}$	[ReBr ₆] ²⁻ 13.266	π, σ	$^2T_{2g}(I_7)$
32.79	σ				
[TcBr ₆] ²⁻ 13.215 13.333 13.450	π, σ π, σ π, σ	$^2T_{2g}(I_7)$			
13.680	π, σ	$^2T_{2g}(I_8)$	14.869 14.970 15.105 15.221	π, σ π, σ π, σ π, σ	$^2T_{2g}(I_8)$
(18.52)	$\pi < \sigma$	$^4T_{2g}(^4E_g)$	20.86	$\pi < \sigma$	$^4T_{2g}(^4E_g)$
(19.05)	$\pi < \sigma$	$^4T_{2g}(^4A_{1g})$	21.41	$\pi < \sigma$	$^4T_{2g}(^4A_{1g})$
(20.30)	$\pi < \sigma$	$\pi t_{1g} \rightarrow t_{2g}$	(22.87)	$\pi < \sigma$	$\pi t_{1g} \rightarrow t_{2g}$
20.83	$\pi < \sigma$	$\pi t_{1u} \rightarrow t_{2g}$	23.10	$\pi < \sigma$	
22.15	σ		(23.56)	σ	
22.29	π		(23.67)	π	
(23.00)	$\pi < \sigma$		(23.78)	σ	
(24.10)	σ	$\pi t_{2u} \rightarrow t_{2g}$			
(24.54)	π				

Vergleich zu den Raumtemperaturspektren um ca. 40 % abgenommen hat. Auch ist beim Abkühlen eine Blauverschiebung der Absorption festzustellen.

3. Die eigentlichen Bandenmaxima ($\epsilon > 10^3$) schließlich erleiden beim Abkühlen der Kristalle eine Rotverschiebung ohne eindeutige Änderung der Intensität.

1. Spinverbotene Ligandenfeldübergänge

Bei den oktaedrischen Hexahalogenkomenplexen der d^3 -Ionen Tc(IV) und Re(IV) ist aufgrund der voraussichtlichen 2 Ligandenfeldstärke die Termfolge $^4A_{2g} < ^2E_g, ^2T_{1g} < ^2T_{2g} < ^4T_{2g} < ^4T_{1g}^a < ^4T_{1g}^b$ zu erwarten¹⁹. Die Übergänge vom Grundzustand $^4A_{2g}$ zu den beiden ersten angeregten Dubletts 2E_g und $^2T_{1g}$ sind im nahen IR zwischen 1400 und 1000 $m\mu$ zu suchen¹. In unseren sehr verdünnten Mischkristallen waren die Technetium- bzw. Rhenium-Konzentrationen nicht groß genug, um diese dem Interkombinationsverbot unterworfenen schwachen Übergänge mit Sicherheit nachzuweisen. Die dritte Interkombinationsbande $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{2g}$ dagegen, die zwischen 800 und 600 $m\mu$ auftritt und deren Struktur in Abb. 3 dargestellt ist, erscheint wegen ihrer Nähe²⁰ zu den Hauptbanden intensiver.

Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung spaltet der insgesamt sechsfach entartete Zustand $^2T_{2g}$ auf in die beiden Terme Γ_7 (zweifach entartet) und Γ_8 (vierfach entartet), wobei Γ_7 tiefer liegt^{21, 3}; der Grundzustand $^4A_{2g}$ dagegen bleibt vierfach entartet und transformiert sich nach Γ_8 der Doppelgruppe O_h ¹.

Wie aus Abb. 3 und Tab. 1 hervorgeht, entspricht die Schwingungsstruktur der beiden Elektronenübergänge $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7$ und $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$ einer Progression mit den charakteristischen Wellenzahlen 308, 171 und 112 cm^{-1} bei $[ReCl_6]^{2-}$ bzw. 118 cm^{-1} bei $[ReBr_6]^{2-}$ und $[TcBr_6]^{2-}$. Die analogen Schwingungen der Rasse t_{1u}^1 und t_{1u}^2 werden im IR-Spektrum von $K_2[ReCl_6]$ ²² ($(NH_4)_2[SnCl_6]$ ²³) bei 321 (315) bzw. 177 (178) cm^{-1} beobachtet. Diese Werte liegen, da sie sich auf den elektronischen Grundzustand beziehen, naturgemäß etwas höher als die von uns gefundenen Frequenzen, die die Bindungsverhältnisse in den angeregten Elek-

tronenzuständen widerspiegeln. Das gleiche gilt für die Wellenzahl 118 cm^{-1} (t_{1u}^2), die in den IR-Spektren der Hexabromometallate bei 125 ($K_2[ReBr_6]$ ²²), 123 ($K_2[TcBr_6]$ ²²) bzw. 120 cm^{-1} ($(NH_4)_2[SnBr_6]$ ²³) auftritt. Die sowohl IR- als auch Raman-inaktive Schwingungsfrequenz t_{2u} des $K_2[ReCl_6]$ wurde von SCHWOCHAU und KRASSER²² aus den Kraftkonstanten zu $\bar{\nu} = 107$ cm^{-1} berechnet, was zufriedenstellend mit dem von uns gefundenen Wert von 112 cm^{-1} übereinstimmt.

Die Energie der Spaltkomponenten Γ_7 und Γ_8 , bezogen auf die Energie des Grundzustandes $^4A_{2g}$, hängt nach^{1, 21}

$$\begin{aligned} \Gamma_7 &: 35B + (\zeta^2/35B) - 176 B^2/\Delta \\ \Gamma_8 &: 35B + (\zeta^2/35B) - 176 B^2/\Delta + (33 \zeta^2/280B) \end{aligned}$$

weniger von der Feldstärke $\Delta = 10 Dq$ als vielmehr von dem Elektronenwechselwirkungsparameter B und der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ζ ab. Die aus der Lage der langwelligsten Banden berechneten Werte dieser beiden Größen sind zusammen mit dem nephelauxetischen Verhältnis β_{55} , beruhend auf¹ $B = 650$ (Re^{4+}) bzw. $B = 705$ cm^{-1} (Tc^{4+}) für die freien Ionen, in Tab. 2 zusammengefaßt. Die von uns gefundenen

Tab. 2. Nephelauxetische Verhältnisse und Spin-Bahn-Kopplungskonstanten.

	$B(cm^{-1})$	β_{55}	$\zeta(cm^{-1})$
$[TcCl_6]^{2-}$	435	0.62	1000
$[TcBr_6]^{2-}$	413	0.59	1200
$[ReCl_6]^{2-}$	420	0.65	2300
$[ReBr_6]^{2-}$	405	0.62	2400

β_{55} -Quotienten sind sämtlich etwas kleiner als die aus den Lösungsspektren¹ abgeleiteten Werte, was wohl damit zusammenhängt, daß in Lösung bei Raumtemperatur die langwelligsten Banden nur schlecht zu lokalisieren sind und die intensiveren kurzwelligsten Übergänge zu angeregten Schwingungsniveaus zu große B -Werte vortäuschen. Bekanntlich hängt nach^{24, 25} $\beta_{55} \sim a^4 \cdot Z_{eff}$ das nephelauxetische Verhältnis β_{55} sowohl von dem Stevensschen Delokalisierungskoeffizienten²⁶

¹⁹ Y. TANABE u. S. SUGANO, J. Phys. Soc. Japan 9, 753 [1954].

²⁰ Y. TANABE, Suppl. Progg. Theor. Phys. Japan 14, 172 [1960].

²¹ J. C. EISENSTEIN, J. Chem. Phys. 34, 1628 [1961].

²² K. SCHWOCHAU u. W. KRASSER, Z. Naturforsch. 24a, 403 [1969].

²³ M. DEBEAU, Proc. 9th Intern. Conf. Coord. Chem., St. Moritz, Sept. 5—9, 1966.

²⁴ C. K. JØRGENSEN, Progr. Inorg. Chem. 4, 73 [1962].

²⁵ C. K. JØRGENSEN, Structure and Bonding 1, 3 [1966].

²⁶ K. W. H. STEVENS, Proc. Roy. Soc. London A219, 542 [1953].

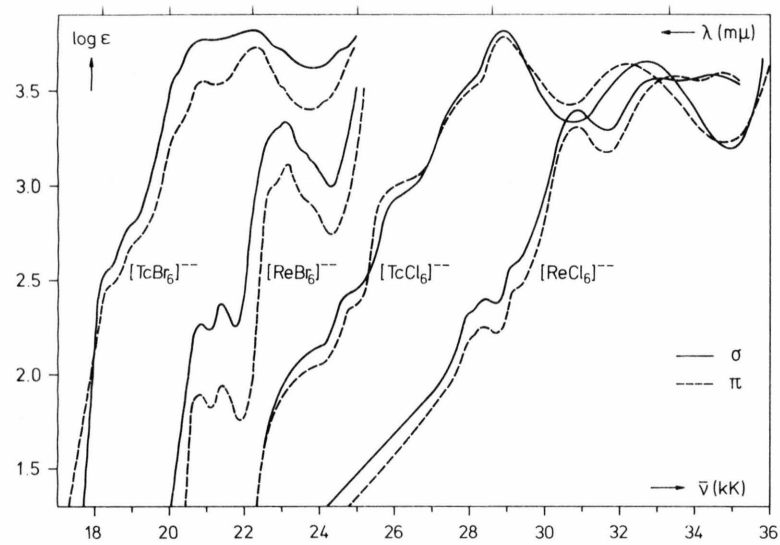


Abb. 1. Polarisierte Kristallspektren von Tc(IV) und Re(IV) in $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{SnCl}_6]$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{SnBr}_6]$ bei 77° K. Einstrahlung 1 C_3 .

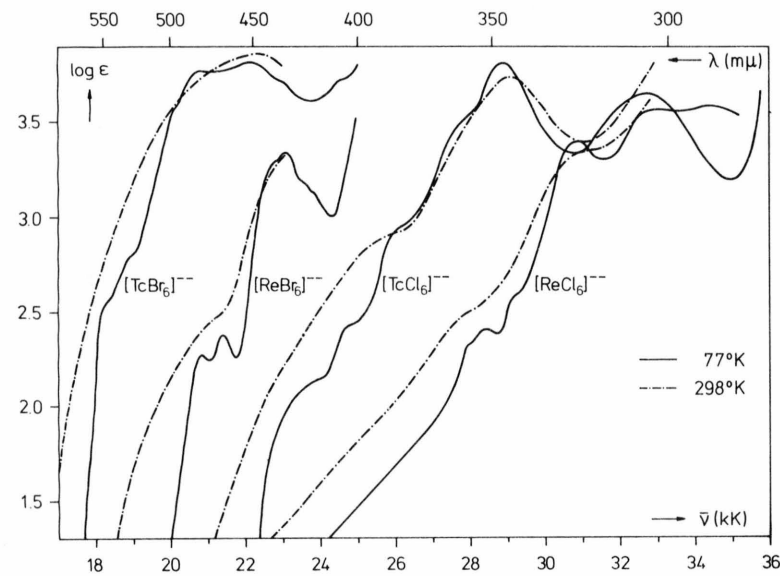


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der σ -Spektren.

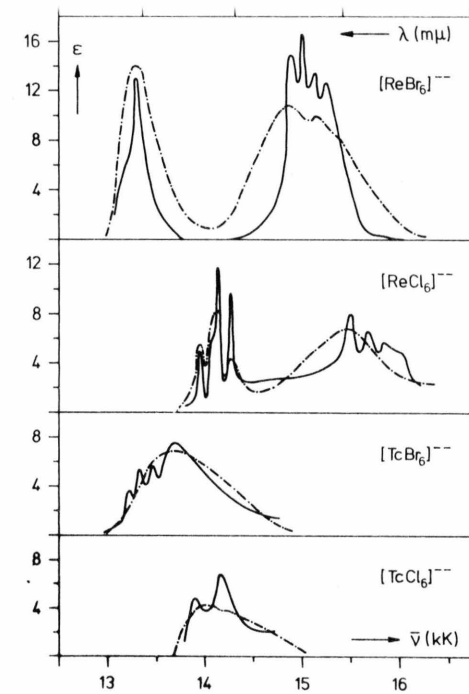


Abb. 3. σ -Spektren bei 77° K (—) und 298° K (---). Bereich 8000 Å – 6000 Å.

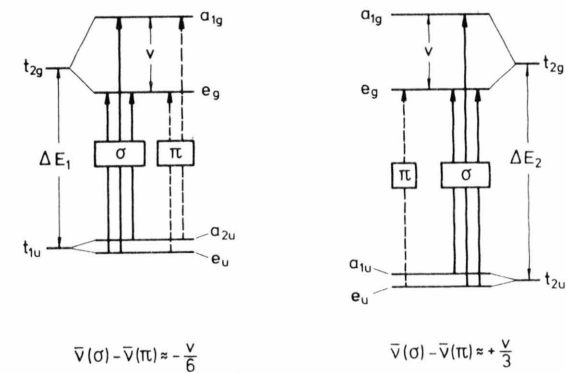


Abb. 4. Aufspaltung von $\pi t_{1u} \rightarrow t_{2g}$ und $\pi t_{2u} \rightarrow t_{2g}$ bei trigonaler Mikrosymmetrie (schematisch).

a als auch von der effektiven Kernladungszahl Z_{eff} des Zentralions ab. Wegen $\beta_{55} \sim Z_{\text{eff}}$ ist bei gleichen Liganden $\beta_{55} (4d^3\text{-Tc}^{4+}) < \beta_{55} (5d^3\text{-Re}^{4+})$; wegen $\beta_{55} \sim a^4$ ist β_{55} bei gleichem Zentralion in den kovalenteren Bromokomplexen kleiner als in den Chlorokomplexen. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß sich die Differenz $1-\beta_{55}$ gut in je einen Zentralionen- und Ligandenanteil faktorisieren läßt:

$$\begin{aligned} [\text{TcCl}_6]^{2-} : 0.38 &= 0.190 \cdot 2.0, \\ [\text{TcBr}_6]^{2-} : 0.41 &= 0.190 \cdot 2.2, \\ [\text{ReCl}_6]^{2-} : 0.35 &= 0.175 \cdot 2.0, \\ [\text{ReBr}_6]^{2-} : 0.38 &= 0.175 \cdot 2.2. \end{aligned}$$

Die in Tab. 2 angegebenen Werte für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ sind zwar nicht sehr genau, aber doch von der richtigen Größenordnung, wenn man bedenkt, daß für die freien Ionen innerhalb einer Nebengruppe gilt ²⁷

$$\zeta_{5d} \approx 2\zeta_{4d} \approx 5\zeta_{3d},$$

und daß die Komplexbildung in der Regel zu einer Erniedrigung von ζ führt. Auch paßt $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ mit $\zeta = 1000 \text{ cm}^{-1}$ gut zwischen $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ mit ²⁸ $\zeta = 550 \text{ cm}^{-1}$ und $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ mit ²⁹ $\zeta = 1400 \text{ cm}^{-1}$, zümal die Parameter für die freien Ionen mit $\zeta = 820 (\text{Mo}^{3+})$, $1150 (\text{Tc}^{4+})$ und $1350 \text{ cm}^{-1} (\text{Ru}^{4+})$ qualitativ den gleichen Verlauf zeigen ³⁰.

Bei der Symmetrierniedrigung von O_h zu der korrekten trigonalen Doppelgruppe D_{3d} wäre wegen der Korrelation $\Gamma_8 (O_h) \rightarrow E_{1/2} + E_{3/2} (D_{3d})$ eine Aufspaltung des Überganges $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$ zu erwarten. Eine solche Aufspaltung der entsprechenden Banden konnten wir wegen der sehr kleinen Technetium- und Rheniumkonzentrationen nicht eindeutig nachweisen. Außerdem sind t_{2g} -Zustände gegenüber nicht kubischen Verzerrungen ziemlich stabil ³¹. Es ist fraglich, ob es sich bei der Bande des $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ bei 14970 cm^{-1} um die zweite trigonale Spaltkomponente von $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$ handelt, denn $\delta = 101 \text{ cm}^{-1}$ könnte auch der t_{2u} -Schwingungsfrequenz zugeordnet werden, die für $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ ²² zwar erst bei 77 cm^{-1} , für $(\text{NH}_4)_2[\text{SnBr}_6]$ ²³ dagegen bereits bei 100 cm^{-1} vermutet wird.

2. Spinnerlaubte Ligandenfeldübergänge

Bei oktaedrischen d^3 -Komplexen ist ${}^4T_{2g} (t_{2g}^2 e_g^1)$ der erste Term auf der Energieskala, der die gleiche Multiplizität wie der Grundzustand hat. Wir sind der Ansicht, daß die in Tab. 3 zusammengefaßten Banden bzw. Schultern diesem ersten spinnerlaubten Übergang ${}^4A_{2g} (t_{2g}^3) \rightarrow {}^4T_{2g} (t_{2g}^2 e_g^1)$ und nicht etwa langwelligen Metallreduktionsübergängen zuzuordnen sind.

Bedingt durch die zentrosymmetrische Mikrosymmetrie D_{3d} ist ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ als reiner Elektronenübergang Laporte-verboten und kann wegen ³²

$$f \sim [1 + \exp \{-\text{const } \bar{\nu}/T\}]$$

nur bei gleichzeitiger Anregung einer ungeraden Schwingung $\bar{\nu}$ eine gewisse Oszillatorenstärke f erhalten. Beim Abkühlen von Raumtemperatur auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs ist damit je nach Schwingung eine Intensitätsabnahme von ca. 40 % zu erwarten, was gut mit den in Tab. 3 angegebenen Werten $\Delta\epsilon_0/\epsilon_0$ (298°K) übereinstimmt.

Tab. 3. Der Übergang ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ in Abhängigkeit von der Temperatur ($\bar{\nu}$ in cm^{-1} , ϵ in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

	$\bar{\nu}(77^\circ\text{K})$	$\epsilon_0(298^\circ\text{K})$	$\epsilon_0(77^\circ\text{K})$	$\Delta\epsilon_0/\epsilon_0(298^\circ\text{K})$
$[\text{TcCl}_6]^{2-}$	24100	340	143	-0.58
	24850	660	294	-0.55
$[\text{TcBr}_6]^{2-}$	18520	750	300	-0.60
	19050	1600	497	-0.69
$[\text{ReCl}_6]^{2-}$	27970	320	217	-0.32
	28410	360	257	-0.28
	29200	610	389	-0.36
$[\text{ReBr}_6]^{2-}$	20860	255	189	-0.26
	21410	320	246	-0.23

Im Fall der Halogenorhenate, wo die Schultern z. Tl. schon bei Raumtemperatur ausgeprägt sind, ist beim Abkühlen eine Blauverschiebung der Absorption um ca. 200 cm^{-1} festzustellen. Auch dies stimmt mit einfachen theoretischen Erwartungen überein. Nach ³³

²⁷ D. S. McCLURE, Solid State Phys. 9, 399 [1959].

²⁸ W. A. RUNCIMAN u. K. A. SCHROEDER, Proc. Roy. Soc. London A265, 489 [1962].

²⁹ H. KAMIMURA, S. KOIDE, H. SEKIYAMA u. S. SUGANO, J. Phys. Soc. Japan 15, 1264 [1960].

³⁰ T. M. DUNN, Trans. Farad. Soc. 57, 1441 [1961].

³¹ Y. TANABE u. H. KAMIMURA, J. Phys. Soc. Japan 13, 394 [1958].

³² O. G. HOLMES u. D. S. McCLURE, J. Chem. Phys. 26, 1686 [1957].

³³ L. E. ORGEL, J. Chem. Phys. 23, 1825 [1955].

$$dE/d(Dq) = -4 \cdot 3 + 6 \cdot 0 = -12 \text{ für } {}^4A_{2g}$$

und

$$dE/d(Dq) = -4 \cdot 2 + 6 \cdot 1 = -2 \text{ für } {}^4T_{2g}$$

sinkt mit zunehmendem Dq , d. h. beim Abkühlen, die Energie E des $t_{2g}^3 e_g^0$ -Grundzustandes ${}^4A_{2g}$ stärker ab als die des angeregten $t_{2g}^2 e_g^1$ -Zustandes ${}^4T_{2g}$.

Beim Übergang von der unverzerrten kubischen Symmetrie zu der Mikrosymmetrie D_{3d} wird die Entartung des Terms ${}^4T_{2g}$ gemäß ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{1g} + {}^4E_g$ teilweise aufgehoben; die damit verbundene Aufspaltung Δ_{trig} von ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ in zwei Teilübergänge ist in den Spektren deutlich zu sehen (Abb. 1 und Tab. 3). Auch ist in Übereinstimmung mit der Messung keine unterschiedliche Polarisation der beiden Teilbanden zu erwarten. Wegen

$$\begin{aligned} \pi : A_{2g} \times A_{1g} (E_g) \times A_{2u} &= A_{1u} (E_u), \\ \sigma : A_{2g} \times A_{1g} (E_g) \times E_u &= E_u (A_{1u} + A_{2u} + E_u) \end{aligned}$$

sind beide Spaltübergänge für beide Orientierungen in gleicher Weise Laporte-verboten bzw. unter Mitwirkung von ungeraden Schwingungen in gleicher Weise vibronisch erlaubt (bei D_{3d} transformiert sich die erste Anregungsstufe der Normalschwingungen eines Komplexes $[MX_6]^{2-}$ nach $\Gamma_8 = 2a_{1g} + 2e_g + a_{1u} + 2a_{2u} + 3e_u$). Wegen der trigonal gestreckten Konfiguration liegt wahrscheinlich 4E_g energetisch unter ${}^4A_{1g}$, so daß sich die Ligandenfeldstärke Dq , die bei d^3 -Komplexen ja gerade dem Abstand ${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$ entspricht, nach dem Schwerpunktsatz aus der um $\frac{1}{3} \Delta_{\text{trig}}$ vermehrten Wellenzahl von ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ ergibt⁵.

Wie das nephelauxetische Verhältnis lassen sich auch die kubischen Parameter Dq der Tab. 4 in je einen Zentralionen- und Ligandenfaktor aufspalten, wobei in ersteren die Tendenz $3d \ll 4d < 5d$ zum Ausdruck kommt (für Mn^{4+} beträgt der Zentralionenfaktor 23).

Während die Energie des Terms ${}^4T_{2g}$ über die kubische Feldstärke Dq eine Funktion sowohl des Zentralions als auch der Liganden darstellt, ist seine Aufspaltung Δ_{trig} (Tab. 4) ausschließlich von der durch

den Parameter v beschriebenen trigonalen Feldkomponente V_{trig} abhängig, die wiederum durch das Wirtsgitter bzw. die Liganden festgelegt ist. Die für trigonal-verzerrte $3d^3$ -Komplexe nachgewiesene Relation⁶

$$|\partial \Delta_{\text{trig}} / \partial v| \gg |\partial \Delta_{\text{trig}} / \partial (Dq)|$$

gilt demnach in gleicher Weise für trigonale $4d^3$ - und $5d^3$ -Systeme. Setzen wir auch⁶

$$\partial \Delta_{\text{trig}} / \partial v \approx 0.5,$$

so sind die von uns gefundenen Aufspaltungen mit $500 < \Delta_{\text{trig}} < 800 \text{ cm}^{-1}$ von der gleichen Größenordnung wie die $v/2$ -Werte sechsfach koordinierter Chromverbindungen; dies zeigt z. B. der Vergleich mit $v/2 \approx 400 \text{ cm}^{-1}$ für Rubin⁵ und $v/2 \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ für Chromhexaharnstoffkomplexe³⁴.

Schließlich sind die Chlorokomplexe stärker verzerrt als die Bromokomplexe, was wohl damit zusammenhängt, daß die streng kubische Symmetrie um so schwieriger aufrecht zu erhalten ist, je kleiner der Ligand ist¹⁷.

Wenn man noch die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt, wäre gruppentheoretisch wegen ${}^4A_{1g}(D_{3d}) \rightarrow E_{1/2} + E_{3/2}(D_{3d'})$ und ${}^4E_g(D_{3d}) \rightarrow 3E_{1/2} + E_{3/2}(D_{3d'})$ eine Aufspaltung von ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ in zwei und von ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$ in vier Teilbanden zu erwarten. Bei den sehr breiten Quartett-Quartett-Übergängen ist der spektrale Nachweis solcher relativistischer Effekte schwierig, zumal auch die einzelnen Teilübergänge wegen der vernachlässigbar kleinen Aufspaltung des Grundzustandes^{3, 35} kaum unterschiedlich polarisiert sein dürften. Für $Cr^{3+} : Al_2O_3$ ($v = 800 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta = 170 \text{ cm}^{-1}$) sollte der Abstand zwischen je zwei Spalttermen von 4E_g etwa 20 %, von ${}^4A_{1g}$ sogar nur etwa 5 % der Aufspaltung von 2E_g (${}^2T_{2g}$) ausmachen. Überträgt man dies auf die von uns untersuchten Systeme, so kommt man bei den Technetiumkomplexen zu Aufspaltungen bis zu 60 cm^{-1} , die wohl auch beim Abkühlen auf noch tiefere Temperaturen kaum nachweisbar sind. Im Fall der Rheniumverbindungen dagegen wären wegen des großen ζ_{5d} Abstände bis zu 400 cm^{-1} möglich; die Doppelstruktur der ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$ -Bande des $[ReCl_6]^{2-}$ (Abb. 1 und Tab. 3) läßt sich als Beginn einer solchen relativistischen Aufspaltung interpretieren.

Tab. 4. Kubische und trigonale Feldstärkenparameter.

	10 $Dq(\text{kK})$	$\Delta_{\text{trig}} \approx \frac{1}{3}v(\text{kK})$
$[TcCl_6]^{2-}$	$24.4 \approx 30.0.81$	0.75
$[TcBr_6]^{2-}$	$18.7 \approx 30.0.61$	0.53
$[ReCl_6]^{2-}$	$28.7 \approx 35.0.81$	0.79
$[ReBr_6]^{2-}$	$21.0 \approx 35.0.61$	0.55

³⁴ K. H. HANSEN u. H. J. SCHENK, Theoret. Chim. Acta **24**, 207 [1972].

³⁵ R. M. MACFARLANE, J. Chem. Phys. **47**, 2066 [1967].

3. Metallreduktionsübergänge

Aus Abb. 2 ist zu ersehen, daß die intensiven ($\epsilon \geq 10^3$) Hauptbanden beim Abkühlen der Kristalle eine langwellige Verschiebung von 300 bei $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ und $[\text{TcBr}_6]^{2-}$ bzw. 400 cm^{-1} bei $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ erfahren, und zwar ohne wesentliche Änderung der Extinktion. In beiden experimentellen Befunden sehen wir einen Beweis dafür, daß es sich hier nicht um $d-t_{2g} \rightarrow d-e_g$ -Übergänge, sondern um Metallreduktionsprozesse vom Typ π (Ligand) $\rightarrow t_{2g}$ (Zentralion) handelt.

Solche Übergänge sind wegen der Beteiligung von Orbitalen ungerader Parität mit hohem Ligandenanteil nicht mehr dem Laporte-Verbot unterworfen.

Die Rotverschiebung der Absorption beim Abkühlen schließlich zeigt, daß – wie schon seit einiger Zeit vermutet – derartige $\pi^{2d^{n+1}}$ -Konfigurationen Energieminima bei kleineren Kernabständen haben als π^{2d^n} -Ligandenfeldzustände. Eine ähnliche Rotverschiebung der Elektronenübergangsbanden beobachtet man bei $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ in Lösung mit abnehmender Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels³⁶ und bei kristallinen Iridium- und Osmiumhexahalogenokomplexen mit zunehmendem äußeren Druck³⁷. In allen drei Fällen ist die langwellige Verschiebung der Absorption mit einer Verkleinerung des Zentralionen-Liganden-Abstandes und einer Erhöhung der Feldstärke Dq verbunden.

Die 12 π -Ligandenzustände transformieren sich nach t_{1g} , t_{2g} , t_{1u} und t_{2u} von O_h . Aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Liganden- und Zentralionen-orbitalen wäre für die tiefliegenden π -Molekülorbitale mit hohem Ligandenanteil die energetische Reihenfolge $\pi t_{1g} > \pi t_{2u} > \pi t_{2g} > \pi t_{1u}$ zu erwarten², zu der auch eine Betrachtung der Knotenflächen zwischen den Liganden führt²⁷. Hinzu kommt aber noch, daß der πt_{1u} -Zustand durch Mischen mit dem noch tiefer liegenden σt_{1u} -Zustand zu etwa 25 % σ -Charakter erhält³⁸ und dadurch energetisch angehoben wird; insbesondere hat nun $(0.75 \pi + 0.25 \sigma)t_{1u}$ die gleiche Anzahl von Knotenflächen³⁹ wie πt_{2u} , so daß keine einfache Vorhersage über die relative Lage beider Zustände mehr möglich ist.

Dagegen darf man vermuten, daß sich die beiden Übergänge $\pi t_{1u} \rightarrow t_{2g}$ und $\pi t_{2u} \rightarrow t_{2g}$ in trigonal verzerrten Komplexen bei Anregung mit linear polari-

Tab. 5. D_{3d} -Auswahlregeln.

	a_{1g}	a_{2g}	e_g
a_{1u}	verboten	π	σ
a_{2u}	π	verboten	σ
e_u	σ	σ	$\pi + \sigma$

siertem Licht verschieden verhalten. Infolge der Symmetrierniedrigung $O_h \rightarrow D_{3d}$ wird die Bahnentartung der kubischen t -Niveaus gemäß $t_{2g} \rightarrow a_{1g} + e_g$, $t_{1u} \rightarrow a_{2u} + e_u$ und $t_{2u} \rightarrow a_{1u} + e_u$ teilweise aufgehoben. Während der $d-t_{2g}$ -Zustand gerade um $+v$ ($e_g < a_{1g}$) aufspaltet, dürfte die Aufspaltung der vollbesetzten „inneren“ πt_{1u} - und πt_{2u} -Schalen vernachlässigbar klein sein. Die Konsequenzen der D_{3d} -Auswahlregeln (Tab. 5) sind in Abb. 4 veranschaulicht. Für σ -Orientierung sind jeweils drei Übergänge erlaubt, und die resultierende Bande sollte ihren Schwerpunkt bei $\bar{\nu}_1(\sigma) \approx \Delta E_1$ bzw. $\bar{\nu}_2(\sigma) \approx \Delta E_2$ haben. Für π -Orientierung dagegen sind im Fall von t_{1u} zwei, im Fall von t_{2u} aber nur ein Übergang erlaubt, so daß $\bar{\nu}_1(\pi) \approx \Delta E_1 + v/6$ und $\bar{\nu}_2(\pi) \approx \Delta E_2 - v/3$. Anhand dieses einfachen Bildes wird man die Polarisationsverschiebungen

$$\begin{aligned} \pi t_{1u} \rightarrow t_{2g} &: \bar{\nu}_1(\sigma) - \bar{\nu}_1(\pi) \approx -\frac{1}{6} v, \\ \pi t_{2u} \rightarrow t_{2g} &: \bar{\nu}_2(\sigma) - \bar{\nu}_2(\pi) \approx +\frac{1}{3} v \end{aligned}$$

erwarten. Andererseits ist die Lage der beiden Hauptbanden des $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ wie folgt von der Polarisation abhängig:

1. Bande: $\bar{\nu}_1(\sigma) - \bar{\nu}_1(\pi) = 28820 - 28940 = -120 \text{ cm}^{-1}$,
2. Bande: $\bar{\nu}_2(\sigma) - \bar{\nu}_2(\pi) = 32790 - 32150 = +640 \text{ cm}^{-1}$.

Wenn auch die Absolutwerte der Verschiebung nicht genau gleich $\frac{1}{6} v$ bzw. $\frac{1}{3} v$ sind, so stimmen doch die Vorzeichen, und man sieht, daß die in ihrer Lage stark polarisationsabhängige zweite Bande dem Übergang $\pi t_{2u} \rightarrow t_{2g}$ zuzuordnen ist, während die weniger verschobene erste Bande dem Übergang $\pi t_{1u} \rightarrow t_{2g}$ entspricht. Unsere Absorptionmessungen bestätigen damit die von HENNING⁴⁰ u. a. aufgrund des Faraday-Effektes vorgeschlagene Reihenfolge $t_{1u} > t_{2u}$ der ungeraden π -Molekülorbitale.

Beim $[\text{TcBr}_6]^{2-}$ fällt die zweite Bande schon in den Bereich der $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ -Eigenabsorption; die eine Hauptbande bei 22000 cm^{-1} zeigt jedenfalls mit $\bar{\nu}(\sigma) - \bar{\nu}(\pi) =$

³⁶ C. K. JØRGENSEN, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1587 [1962].

³⁷ A. S. BALCHAN u. H. G. DRICKAMER, J. Chem. Phys. 35, 356 [1961].

³⁸ C. K. JØRGENSEN, Mol. Phys. 2, 309 [1959].

³⁹ C. K. JØRGENSEN, Progr. Inorg. Chem. 12, 101 [1970].

-140 cm^{-1} die für $t_{1u} \rightarrow t_{2g}$ zu erwartende Verschiebung.

Sowohl beim Chloro- als auch beim Bromotechnetat erkennt man auf dem langwelligen Anstieg der $\pi t_{1u} \rightarrow t_{2g}$ -Bande, oberhalb der $t_{2g}^3 \rightarrow t_{2g}^2 e_g^1$ -Übergänge zwei weitere Schultern. Hierbei könnte es sich um Aufspaltungen infolge der Elektronenwechselwirkung handeln, denn die angeregte Konfiguration $t_{1u}^5 t_{2g}^4$ ist wegen $(6_5) \cdot (6_4) = 90$ hoch entartet, und wir haben bis jetzt alle Übergänge im Einelektronenbild diskutiert. Abgesehen davon, daß bei d^3 -Systemen (im Gegensatz zu d^5 -Systemen wie Ir^{4+}) eine Interpretation der Elektronenübergangsspektren unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung z. Zt. noch sehr schwierig ist, neigen wir eher zu der Ansicht, daß die energetisch höchste Schulter auf relativistische Effekte in den Halogenliganden zurückzuführen ist. Ihr Abstand vom Bandenmaximum beträgt beim $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ nur 600 cm^{-1} ($\zeta_{3p} = 600\text{ cm}^{-1}$), beim $[\text{TcBr}_6]^{2-}$ dagegen 1100 cm^{-1} ($\zeta_{4p} = 2500\text{ cm}^{-1}$). Die langwellige Schulter könnte wegen der verhältnismäßig niedrigen Extinktion ($\epsilon \sim 10^3$) dem πt_{1g} -Niveau entsprechen, das nach Messungen von Ionisierungsenergien ca. $3\text{--}4\text{ kK}$ oberhalb von t_{1u} vermutet wird³⁰.

Aus dem gleichen Grund haben wir auch die ersten scharfen, aber mit $\epsilon \approx 10^3$ verhältnismäßig niedrigen Maxima bei 30.89 und 23.10 kK in den Spektren von $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ bzw. $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ dem Übergang $\pi t_{1g} \rightarrow t_{2g}$ zugeordnet, zumal die Struktur der σ -Bande des $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ mit den charakteristischen

Wellenzahldifferenzen von 230 und 460 cm^{-1} auf eine Progression in der ungeraden t_{1u}^1 -Schwingung hindeutet, die im IR-Spektrum von $(\text{NH}_4)_2[\text{SnBr}_6]$ bei 227 cm^{-1} auftritt²³. Die Komponenten von $\pi t_{1u} \rightarrow t_{2g}$ schließlich sind bei $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ nicht mehr meßbar und liegen auch bei $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ bereits so nahe an der Grenze der optischen Durchlässigkeit des $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{SnCl}_6]$ -Kristalls, daß die entsprechenden Wellenzahlen in Tab. 1 unsicher sind.

Tab. 6. Optische Elektronegativitäten.

	$\bar{\nu}(t_{1u} \rightarrow t_{2g})$	δP	$X(M^{4+})$
$[\text{TcCl}_6]^{2-}$	28.53 kK	6.62 kK	2.27
$[\text{TcBr}_6]^{2-}$	21.52 kK	6.30 kK	2.29
$[\text{ReCl}_6]^{2-}$	33.92 kK	6.38 kK	2.08

Die nach²⁵

$$\bar{\nu} = 30(x_L - x_M) + \delta P$$

mit $x_L = 3,0$ für Cl^- und $x_L = 2,8$ für Br aus dem Schwerpunkt von $\pi t_{1u} \rightarrow t_{2g}$ berechneten optischen Elektronegativitäten x_M für Tc^{4+} und Re^{4+} der Tab. 6 unterscheiden sich kaum von den aus den Lösungsspektren¹ abgeleiteten Werten. Die Abweichungen liegen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Methode, denn wegen der Aufspaltung von π (ungerade $\rightarrow t_{2g}$) um mindestens 4 kK sind die optischen Elektronegativitäten auf höchstens $\frac{4}{30} \approx 0,1$ genau angebar.

Herrn K. HEDWIG danken wir für die mit viel Umsicht und Geschick durchgeführten experimentellen Arbeiten sowie für seine Hilfe bei der numerischen Auswertung der Spektren.

⁴⁰ G. N. HENNING, A. J. McCAFFERY, P. N. SCHATZ u. P. J. STEPHENS, J. Chem. Phys. **48**, 5656 [1968].