

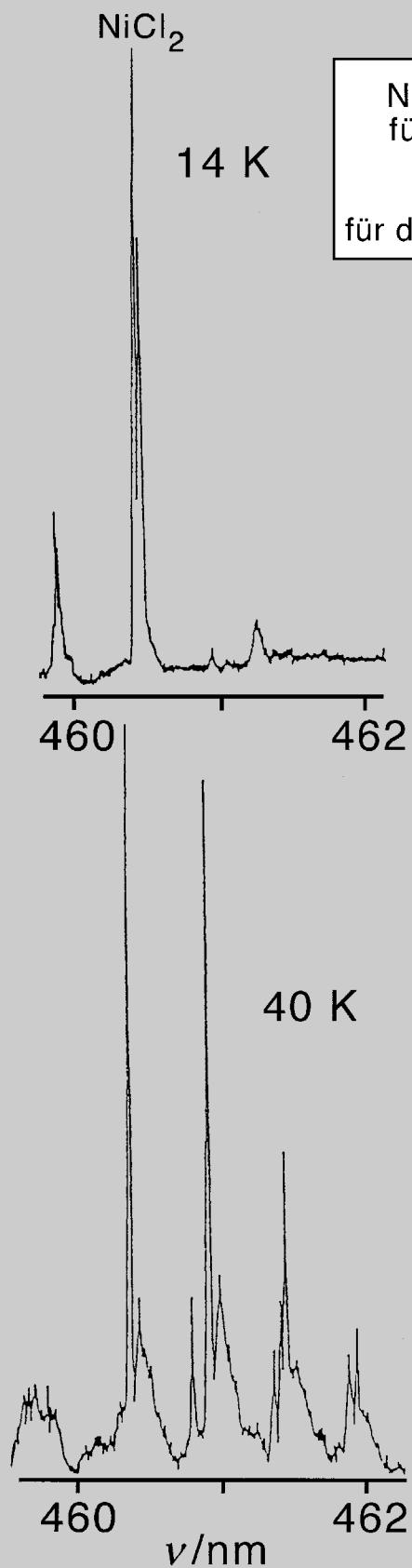
Struktur und Spektren

von Halogeniden, Oxiden und Hydriden der s-, d- und f-Block-Elemente.

Gezeigt sind die Daten für zwei Dichloride.

kalter Molekularstrahl

laserinduziertes Fluoreszenzspektrum

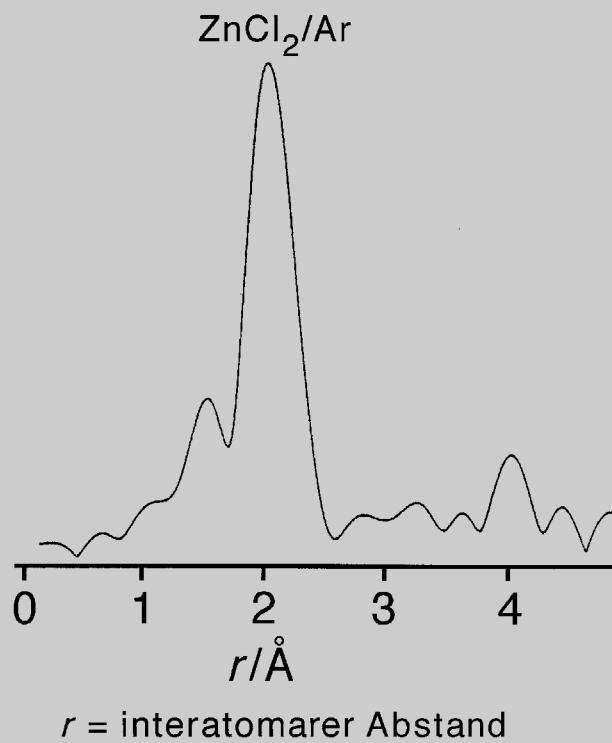


Ni-Cl = 2.05607(13) Å
für den Grundzustand

= 2.0958(15) Å
für den angeregten Zustand

Matrix

EXAFS-Spektrum nach
Fourier-Transformation



Zn-Cl = 2.053(2) Å in Ar
= 2.081(2) Å in N₂

Eine kritische Bewertung der experimentellen Daten über Molekülstruktur und Spektren der Halogenide, Oxide und Hydride der s-, d- und f-Block-Elemente

Ian R. Beattie*

Das Verständnis der elektronischen Struktur kleiner Moleküle ist auf vielen Gebieten der Chemie von Bedeutung. Es ermöglicht den Theoretikern die Verbesserung von Methoden und Datenbanken und Experimentalchemikern die Interpretation komplexer Systeme. Viele einfache Verbindungen der s-, d- und f-Block-Elemente sind entweder ziemlich schwerflüchtige Feststoffe oder unter normalen Bedingungen instabil. Dies bedeutet, daß es schwierig ist, Gasphasendaten zu erhalten. Bei den stabileren Verbindungen, insbesondere den Halogeniden, wurde häufig die Elektronenbeugung bei hohen Temperaturen zur Untersuchung eingesetzt. Jedoch muß diese Methode aus Gründen, die in diesem Aufsatz besprochen werden, bisweilen

einer kritischen Betrachtung unterzogen werden. Bei Molekülen mit großer Rotationskonstante kann bei Temperaturen bis zu ca. 700°C die hochauflösende Spektroskopie angewendet werden. Alternativ dazu kann die Elektronenspektroskopie mit sehr hoher Auflösung eingesetzt werden, wenn man „kalte“ Molekularstrahlen benutzt, doch ist die Interpretation der Daten keineswegs einfach. Die Mikrowellen-Spektroskopie erfordert die Anwesenheit eines permanenten elektrischen Dipols; viele der interessierenden Moleküle scheinen aber nicht polar zu sein. Diese Überlegungen führen dazu, daß viele Untersuchungen mit Matrixisolationstechniken durchgeführt werden. Am verbreitetsten ist die mit partieller Isotopensub-

stitution gekoppelte Matrix-IR-Spektroskopie (was aus experimenteller Sicht vielleicht die einfachste Methode ist). Bekanntermaßen werden jedoch die Energieniveaus von der umgebenden Matrix beeinflußt, und sogar Edelgase können Änderungen in der Molekülgeometrie verursachen. Mit diesem Übersichtsartikel versuchen wir, einander widersprechende Beweisstrände in Einklang zu bringen und neue Experimente zur Bestimmung von Elektronenstruktur und detaillierter Geometrie wichtiger Moleküle vorzuschlagen.

Stichwörter: Elektronenstruktur • Gasphasenchemie • Laser-Spektroskopie • Matrixisolation • Strukturaufklärung

1. Einleitung

Um die Chemie kleiner Moleküle der s-, d- und f-Block-Elemente zu verstehen, ist es unbedingt erforderlich, ihre Geometrie und Elektronenspektren zu kennen. Zu diesem Thema liegen viele experimentelle und theoretische Arbeiten vor. Dieser Übersichtsartikel ist ein Versuch, diejenigen experimentellen Untersuchungen auszuwählen, welche eindeutige Schlußfolgerungen ermöglichen. Hierbei geben wir Verbindungen den Vorzug, die man nicht einfach in der Gasphase untersuchen kann, und auch jenen mit Strukturen, die man als anomal ansehen könnte (d.h. andere als lineare, trigonal-planare oder tetraedrische Strukturen für MX_2 , MX_3 bzw. MX_4).

[*] Prof. I. R. Beattie
The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory
South Parks Road, Oxford, OX1 3QZ (Großbritannien)
Fax: (+44) 1865-275410
E-Mail: beattie@physchem.ox.ac.uk

1.1 Matrixisolation

Die Isolierung reaktiver Moleküle in einer inerten Matrix bei tiefen Temperaturen ermöglicht ihre Untersuchung mit einer Vielzahl verschiedener physikalischer Methoden. Da sich alle Moleküle dann in ihren Schwingungs- und elektronischen Grundzuständen befinden und die Rotation wirksam unterdrückt ist, sind die resultierenden Spektren im Vergleich zu in der Gasphase aufgenommenen stark vereinfacht. Ein wichtiger Quellennachweis für Experimente dieser Art bis zum Jahr 1985 ist eine von Ball et al. erstellte Bibliographie,^[1] die zur Zeit aktualisiert wird. Eine detaillierte tabellarische Auflistung, die hauptsächlich die Zeit von 1977 bis 1986 abdeckt und zusätzlich einen Überblick über die verschiedenen Methoden gibt, die man zur Untersuchung von in Matrices isolierten Spezies bei tiefen Temperaturen anwenden kann, findet sich bei Almond und Downs.^[2] Ähnliche Informationen sind in einem Übersichtsartikel von Perutz^[3]

aus dem Jahr 1985 enthalten, der hierzu bemerkte: „one of the key deficiencies...is the lack of bond length information“. Seither wurde gezeigt, daß man bei den Dichloriden von Cr, Fe, Ni und Zn in verdünnten Matrices mit Extended-X-ray-absorption-fine-structure(EXAFS)-Spektroskopie Bindungs-längen bis auf ca. ein Zehntel der Genauigkeit bestimmen kann, wie man sie bei routinemäßigen Röntgenstrukturunter-suchungen von Einkristallen erreicht.^[4]

IR-Spektren matrixisolierter Moleküle ermöglichen die Identifizierung individueller Isotopomere, was zu Informationen über Bindungswinkel und Molekülsymmetrie führt. Die optische Spektroskopie wurde in geringerem Umfang eingesetzt. Eine Untersuchung^[5] von in einer Neon-Matrix isoliertem CuCl₂ zeigt auf elegante Weise, daß es drei unterschiedliche Matrix-Positionen gibt, und veranschaulicht die Stärken und Schwächen dieser Methode.

Man könnte erwarten, daß die Elektronenkonfiguration im Grundzustand von Molekülen mit einem oder mehreren ungepaarten Elektronen aus dem EPR-Spektrum von matrix-isolierten Verbindungen zu erhalten sei, wenn man annimmt, daß die Energien der Übergänge innerhalb des Meßbereiches des Spektrometers liegen. Bei linearen Molekülen beobachtet man jedoch in Matrices nur Σ -Zustände; viele der vorhandenen Daten wurden von Weltner und Mitarbeitern zusammen-gefaßt.^[6]

1.2. Matrixeffekte

Bei der Matrixisolationsspektroskopie können die Auswirkungen des Mediums beträchtlich sein; die elektronischen Zustände werden in der Regel stärker beeinflußt als die Schwingungszustände. Die Schwingungsgrundzustände vieler zweiatomiger Moleküle in der Gasphase und in festen Matrices wurden von Jacox^[7] tabellarisch zusammengefaßt. Die Werte für Alkalimetallhalogenide sind beispielsweise in Argon-Matrices gegenüber denen in der Gasphase um 6.3 bis 11.2 % rotverschoben. In einer Stickstoff-Matrix beträgt die Verschiebung für LiBr 24.5 %, was für viele andere Verbindungen als Beweis für eine Komplexbildung angesehen wird.

Im Jahr 1985 wies Perutz^[8] darauf hin, daß nur einmal eine Verletzung des Prinzips, daß sich die Molekülsymmetrie durch den Wechsel der Matrix nicht ändern sollte, postuliert

wurde:^[8] „CsUF₆ which appears to have Cs⁺ bound to one face of the UF₆⁻ octahedron in argon, but to an edge in nitrogen matrices“. Diese Arbeit wurde auf CsNbF₆ erweitert^[9] und die Stärke der Wechselwirkung mit der Matrix „kalibriert“, indem die Aufspaltung der antisymmetrischen Strettschwingung von ClO₄⁻ in molekularem KClO₄ in jedem der untersuchten Matrix-Gase bestimmt wurde. Es wurde vorgeschlagen, daß bei CsNbF₆ in Stickstoff und Kohlen-monoxid eine Bindung an eine Kante, in Neon, Argon und Sauerstoff dagegen an eine Fläche auftritt (Abbildung 1 und 2). In Xenon traten beide Varianten auf. Da die betreffenden

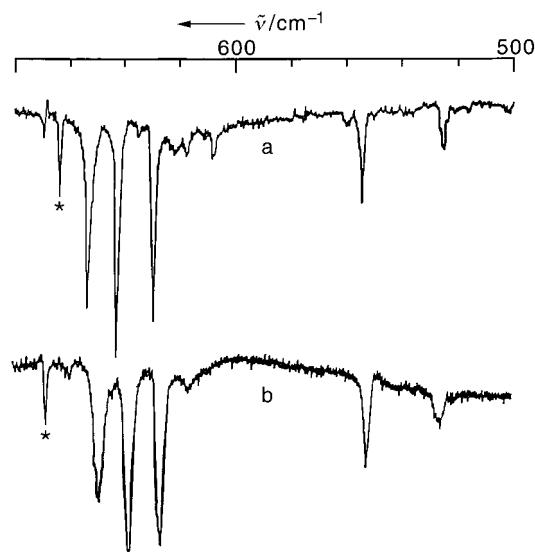
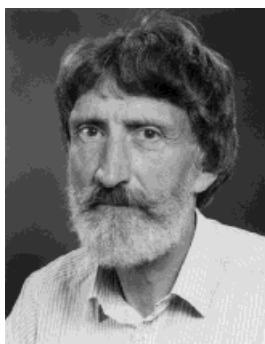


Abbildung 1. IR-Spektrum (500–680 cm⁻¹) von CsNbF₆, isoliert in einer a) Stickstoff- und b) einer Kohlenmonoxid-Matrix. * = Matrixisoliertes CO₂. (Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry aus Lit. [9] übernommen.)

Moleküle Fluorverbindungen schwerer Elemente sind, stehen keine Isotopendaten zur Verfügung. Es liegen viele andere Publikationen vor, in denen Positions-Effekte, die Ausrichtung des Moleküls sowie die Abhängigkeit der Gestalt von der Wahl des Matrix-Gases diskutiert werden. Zu den Beispielen gehören LaF₃,^[10] WO₂,^[11] ScF₂,^[12] BaCl₂,^[13] NbX₅ und TaX₅ (X = Cl, Br),^[14a] NiCl₂,^[15] und NiBr₂.^[16] 1984 schließlich zeigten Arthers und Beattie,^[17] daß das IR-Spektrum von



Bis vor kurzem war Ian Beattie Professor an der Southampton University. Davor war er am Inorganic Chemistry Laboratory und am Oriel College in Oxford. Er ist nun nach Oxford zurückgekehrt, diesmal jedoch an das Physical and Theoretical Chemistry Laboratory. Seine Forschung befaßte sich hauptsächlich mit molekularen Spezies, die aus Verbindungen entstehen, die bei Umgebungsbedingungen Feststoffe oder polymer sind (beispielsweise CsClO₃, NiCl₂, WOF₄). Dies erforderte den Einsatz vieler spektroskopischer Methoden zusammen mit der Entwicklung eines auf Kristalle und Moleküle anwendbaren Schwingungsanalyseprogramms (SOTONVIB). Daneben forschte er nach interessanten Verbindungen wie XeI⁺ (1957) und in jüngster Zeit nach Quecksilber in einer höheren Oxidationsstufe als +2 – in beiden Fällen erfolglos! Zur Zeit arbeitet er mit Professor J. M. Brown an der hochauflösenden Spektroskopie kleiner anorganischer Moleküle in Molekularstrahlen.

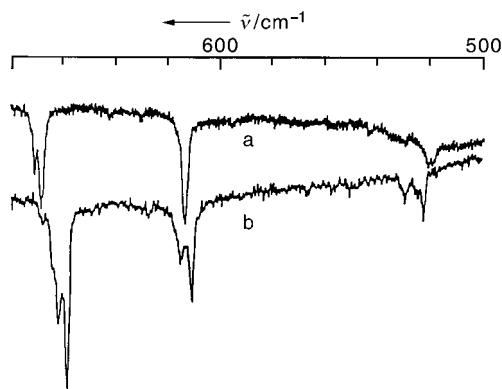


Abbildung 2. IR-Spektrum (500–680 cm⁻¹) von CsNbF₆, isoliert in einer a) Neon- und b) einer Argon-Matrix. Die scheinbare Aufspaltung der Bande höchster Frequenz in a) ist auf eine inverse CO₂-Bande zurückzuführen. (Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry aus Lit. [9] übernommen.)

Thoriumtetrachlorid in einer Neon-Matrix zu dem erwarteten Molekül mit T_d -Symmetrie paßte, während das in Krypton aufgenommene Spektrum auf eine beträchtliche Verzerrung hinwies.

1.3. Untersuchungen in der Gasphase

Bei AB_n-Verbindungen können die Abstände zwischen den Atomen A und B durch Elektronenbeugungsexperimente erhalten werden, doch kann man bei höheren Temperaturen den für die B-B-Abstände ermittelten Werten weniger trauen, da die Rohdaten über alle thermischen Schwingungen gemittelt werden. Prinzipiell werden Winkel leichter deformiert als chemische Bindungen. Ein Übersichtsartikel von Hargittai^[18] über die Molekülgeometrie von Metallhalogeniden in der Gasphase umfaßt Untersuchungen mit Elektronenbeugung bis 1988 und enthält auch spektroskopische Daten von Verbindungen in der Gasphase und in Matrices.

In ähnlicher Weise sind die Absorptions- oder Emissionspektren der Dämpfe über erhitzten Feststoffen aufgrund der Besetzung vieler Rotations-, Schwingungs- und sogar elektronischer Energieniveaus kompliziert; die Banden neigen dazu, sich zu breiten Komplexen zu vereinigen, die sich aus einem Wald von individuellen Linien zusammensetzen. Bei isothermen Zellen gibt es auch mit dem Gehäuse, dem Material der Fenster und den Dichtungen Probleme. Im Fall der Raman-Spektroskopie, die man in abgeschmolzenen Ampullen aus Quarzglas bis zu ca. 1000 °C routinemäßig durchführen kann, können die starken Q-Zweige zu tendenziell schärferen Banden als denjenigen der entsprechenden IR-Spektren führen.^[19] Jedoch ist Quarz (wie viele Materialien) bei hohen Temperaturen ziemlich reaktiv,^[20] und Verbindungen wie ThCl₄ können zur Bildung von SiCl₄ als erheblicher Verunreinigung führen.

Trotz dieser Widrigkeiten lassen sich von heißen Gasen rotationsaufgelöste Spektren erhalten. Beeinträchtigt werden diese unter anderem durch die Hintergrundlumineszenz, die Rotationskonstante des untersuchten Moleküls sowie die Doppler- und Druckverbreiterung. 1991 berichteten Frum und Mitarbeiter^[21] über „...the first complete rotational

analysis of a dihalide molecule“ durch Anwendung der IR-Emissionsspektroskopie. Bei dem Molekül handelte es sich um BeF₂, und die Temperatur lag bei ca. 700 °C. Unter Annahme der Linearität des Moleküls bestimmte man eine Be-F-Bindungslänge (r_e) von 1.37297(9) Å. Da sowohl Be als auch F Reinelemente sind, gibt es nur eine Rotationskonstante.

Elektronenabsorptionsspektren kann man gewöhnlich bei erheblich niedrigeren als den für IR-Spektren erforderlichen Drücken erhalten. Jedoch ist bei diesen kürzeren Wellenlängen die weitaus empfindlichste Methode die Fluoreszenzspektroskopie (die von der Quantenausbeute und der Wellenlänge in der vierten Potenz abhängt). Wenn man mit einem abstimmbaren Laser mit enger Linienbreite anregt und hochauflösende Spektrometer zur Streuung der resultierenden Fluoreszenz einsetzt, ist es möglich, sogar bei Temperaturen von 750 °C von Verbindungen wie CuCl₂ rotationsaufgelöste Spektren zu erhalten.^[22] Bei diesen Experimenten wird im wesentlichen ein Rotationsschwingungsübergang angeregt.

Die Mikrowellenspektroskopie ist weniger verbreitet, da sie das Vorhandensein eines permanenten elektrischen Dipolmoments im Molekül voraussetzt. Dennoch gibt es einige elegante Arbeiten von Töring und Mitarbeitern über die Moleküle KCN (T-förmig)^[23] und LiNaF₂ (cyclisch)^[24] bei hoher Temperatur. Diese Methoden liefern höchstens drei Rotationskonstanten. Jede weitere Information zur Geometrie kann nur erhalten werden, wenn ein geeignetes Atom im Molekül durch ein anderes Isotop ersetzt wird.

Ein eleganter Weg, Moleküle, die sonst nur bei hohen Temperaturen gasförmig vorliegen, bei sehr tiefen Temperaturen in der Gasphase zu untersuchen, besteht darin, „kalte“ Molekularstrahlen einzusetzen.^[25] Bei unseren Experimenten wird im Kontakt mit der Probe innerhalb einer Aluminiumröhre ein Druck von etwa 2 atm eines Inertgases (normalerweise Argon) aufrechterhalten. Argon, das mit dem zu untersuchenden Molekül durchsetzt ist, läßt man über eine Öffnung (mit einem Durchmesser von ca. 250 µm) in eine rasch evakuierte Kammer mit einem Restdruck von etwa 0.2 Torr strömen.^[26] Auf diese Weise lassen sich von Molekülen, die bei Temperaturen im Bereich von 1000 °C verdampft werden, Rotationstemperaturen in der Größenordnung von 10 K erhalten. Darüber hinaus bewegen sich die Moleküle, die aus der Düse austreten, schnell in eine kollisionsfreie Zone, so daß ihre Flugbahnen im wesentlichen linear sind; sie haben Geschwindigkeiten im Bereich von 500 m s⁻¹, und sie werden translatorisch auf ca. 1 K abgekühlt. Dies kann praktisch dazu führen, daß die Doppler-Verbreiterung verschwindet. Die Schwingungen einzufrieren ist schwieriger, die Schwingungstemperaturen liegen gewöhnlich im Bereich von 100 bis 200 K. Aufgrund der niedrigen Partikel-dichte im Strahl ist in der Regel Fluoreszenz für die Detektion die Methode der Wahl. Somit ist es durch die Kreuzung des Molekularstrahls mit einem abstimmbaren Laser mit enger Bandbreite und Aufnahme der Gesamtfluoreszenz als Funktion der Anregungsfrequenz möglich, rotationsaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenz(LIF)- oder Anregungsspektren (ähnlich den Absorptionspektren) zu erhalten. Der Hauptnachteil der Methode ist, daß, wenn nur die Gesamtfluores-

zenz gemessen wird, eher Informationen über den angeregten Zustand als den Grundzustand erhalten werden. Wenn die Fluoreszenz wiederum gestreut wird, können bei Rotationsauflösung Daten über den Grundzustand erhalten werden. Jedoch ist die Fluoreszenz häufig schwach und das Signal-Rausch-Verhältnis vielleicht nicht hoch genug, um die erforderliche Auflösung zu erhalten.

FeCl_2 ,^[27] CoCl_2 ,^[27] NiCl_2 ,^[26, 28] und CuCl_2 ^[29] wurden in Molekularstrahlen mit LIF untersucht. Abbildung 3 zeigt im

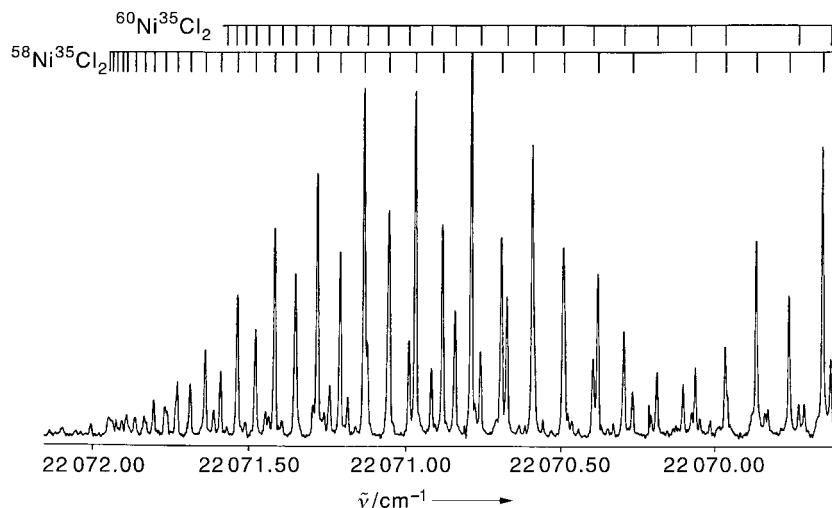


Abbildung 3. Teil des rotationsaufgelösten Elektronenspektrums (LIF) von jet-gekühltem NiCl_2 .^[28b]

LIF-Spektrum von NiCl_2 mit natürlicher Isotopenzusammensetzung die R-Zweige und einen Teil der P-Zweige von $^{58}\text{NiCl}_2$ und $^{60}\text{NiCl}_2$. Dies wird einem $^3\Sigma\text{-}{}^3\Sigma$ -Übergang des linearen Moleküls zugeschrieben, der ein Quantum der symmetrischen Streckung und drei Quanten der Biegung beinhaltet. Ein Q-Zweig existiert nicht, da es keine Änderung des Drehmoments gibt. Daten aus früher aufgenommenen Elektronen- (einschließlich Fluoreszenz-) Spektren in Matrix^[30] oder in der Gasphase^[31] können für die Interpretation hochauflöster Elektronenspektren und bei der Auswahl der zur Untersuchung geeigneten Moleküle wertvoll sein.

Der Einsatz der Cavity-ringdown-Spektroskopie^[32] machte es möglich, Absorptionsexperimente an Molekularstrahlen durchzuführen, was die Untersuchung von Energieniveaus ermöglicht, die man im Fluoreszenzspektrum nicht beobachtet; Grundzustandskonstanten können mit dieser Methode direkt erhalten werden. Dagegen wird in einer neueren Publikation^[33] über den Einsatz dieser Methode im IR-Bereich bei einer Partikeldichte von nur ca. 10^{12} cm^{-3} berichtet. Die Entwicklung sehr empfindlicher Elektronenbeugungstechniken könnte schließlich die Untersuchung der interessierenden Moleküle in kalten Molekularstrahlen ermöglichen.^[34]

2. Halogenide

Den größten Teil dieses Übersichtsartikels nehmen die Halogenide ein, da ihre Verdampfung in vielen Fällen bei

einer relativ niedrigen Temperatur stattfindet und hauptsächlich zu Monomeren führt. Beispielsweise kann man im Fall der Elemente der ersten Übergangsreihe bei CrCl_2 Drücke von ca. 1 Torr bei ungefähr 850°C erreichen, bei NiCl_2 sind hierfür nur ungefähr 700°C notwendig. Bei Ti und V ist die Disproportionierung ein ernstzunehmendes Problem, während CuCl_2 leicht Chlor verliert.

2.1. Dihalogenide

2.1.1. Bestimmung von Bindungswinkeln

Wenn man bedenkt, daß ^{19}F und ^{127}I die einzigen natürlichen Isotope von Fluor bzw. Iod sind und die Massen von ^{79}Br und ^{81}Br sich nur um zwei von achtzig Einheiten unterscheiden, liegt es nahe, sich auf die Diskussion der Chloride zu konzentrieren. Es sollte ebenfalls angemerkt werden, daß ^{45}Sc , ^{55}Mn und ^{59}Co Reinelemente sind, während Vanadium überwiegend (zu 99.75 %) aus ^{51}V besteht. Bei einem Matrix-Experiment ermöglicht die Anwesenheit von ^{35}Cl und ^{37}Cl , die Anzahl der Chlorliganden festzustellen; bei Chlor mit natürlicher Isotopenzusammensetzung zeigt ein charakteristisches 9:6:1-Triplett an, daß zwei äquivalente Chloratome vorhanden sind.

Der Bindungswinkel 2θ einer Verbindung XY_2 kann anhand von Gleichung (1) berechnet werden.^[35]

$$\left(\frac{\tilde{\nu}_3}{\tilde{\nu}_{3i}} \right)^2 = \left(\frac{1}{M_y} + \frac{2}{M_x} \sin^2 \theta \right) / \left(\frac{1}{M_{yi}} + \frac{2}{M_{xi}} \sin^2 \theta \right) \quad (1)$$

Dabei steht i für ein Isotopomer, und $\tilde{\nu}_3$ ist die antisymmetrische Streckfrequenz. Wenn man statt der harmonischen Frequenzen des Isotopomers die beobachteten Frequenzen einsetzt, führt das unweigerlich zu Fehlern, doch mit einigermaßen vernünftigen Annahmen^[36] läßt sich zeigen, daß die Substitution von X in XY_2 zu einer unteren, die Substitution von Y dagegen zu einer oberen Grenze für die Bindungswinkel führt. Die Auswirkungen der Anharmonizität können beträchtlich sein, wie sich bei dem in Argon-Matrizes isolierten zweiatomigen Molekül NiO zeigt.^[37] Vier Isotopomere wurden untersucht; dabei ergaben sich zwischen berechneten und beobachteten Isotopenverschiebungen die folgenden Differenzen (ohne Anharmonizitätskorrekturen), wobei die zweite Zahl den Wert der Gesamtverschiebung darstellt: 0.12, 2.86 ($^{58/60}\text{Ni}^{16}\text{O}$); 0.06, 3.06 ($^{58/60}\text{Ni}^{18}\text{O}$); 0.45, 36.32 ($^{58}\text{Ni}^{16/18}\text{O}$); 0.40, 36.521 cm^{-1} ($^{60}\text{Ni}^{16/18}\text{O}$). Bei einem vielatomigen Molekül könnten solche Differenzen zu großen Fehlern bei dem nach Gleichung (1) berechneten Bindungswinkel führen.

Bei einem Molekül des Typs XY_2 verliert die $\sin \theta$ -Funktion an Empfindlichkeit gegenüber Änderungen in θ , wenn der Bindungswinkel sich 180° nähert, was die Zuordnung der Linearität oder Nichtlinearität zunehmend schwieriger macht. Dies ist in Abbildung 4 dargestellt und beruht auf

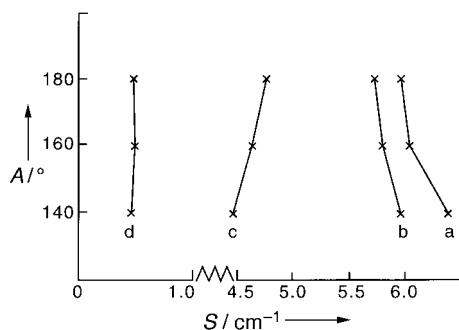


Abbildung 4. Berechnete Verschiebungen S von ν_3 als Funktion des Bindungswinkels A bei einem XY_2 -Molekül mit einer isotopen Massenänderung von zwei Einheiten: a) $^{56}\text{Fe}^{35/37}\text{Cl}_2$; b) $\text{Yb}^{35/37}\text{Cl}_2$; c) $^{56/58}\text{Fe}^{35}\text{Cl}_2$; d) $^{172/174}\text{Yb}^{35}\text{Cl}_2$. (Für $^{56}\text{Fe}^{35}\text{Cl}_2$ wurde ν_3 als 493 cm^{-1} angenommen,^[40] für $\text{Yb}^{35}\text{Cl}_2$ als 296 cm^{-1} ,^[39] für Yb wurde eine Massenänderung von 172 auf 174 angenommen).

Berechnungen nach Gleichung (1). Die Wirkung der Massenerhöhung des Zentralatoms X ist ebenfalls eindeutig. Bei Banden einer Halbwertsbreite von 1 cm^{-1} , die oftmals gar nicht vollständig aufgelöst sind, ist es keineswegs einfach, die erforderliche Genauigkeit zu erreichen.

Falls die Symmetrie von MCl_2 in der reinen ^{35}Cl - oder in der reinen ^{37}Cl -Form $D_{\infty h}$ oder C_{2v} ist, haben ν_3 und ν_1 (symmetrische Stretschwingerung) unterschiedliche Symmetrien und stehen nicht miteinander in Wechselwirkung. Beim $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ -Isotopomer jedoch ist die Symmetrie auf $C_{\infty v}$ oder C_s erniedrigt. Dies bedeutet, daß die ν_3 - und ν_1 -Schwingungsmoden von $\text{M}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ nun miteinander wechselwirken können. Da die Masse des Zentralatoms größer wird, liegen ν_3 und ν_1 enger beieinander, so daß diese Schwingungskopplung stärker wird. Da $\tilde{\nu}_3$ in der Regel größer als $\tilde{\nu}_1$ ist, wird die zentrale Komponente ($\text{M}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$) des ν_3 -Triplets zu höheren, die zentrale Komponente des ν_1 -Triplets dagegen zu niedrigeren Frequenzen verschoben werden. Dieses Verhalten läßt sich dazu nutzen, zu ermitteln, ob das Auftreten zweier Stretschwingsfrequenzen auf zwei Matrix-Positionen oder der Anwesenheit von ν_1 und von ν_3 im IR-Spektrum beruht. Wenn sich sowohl ν_1 als auch ν_3 zweifelsfrei identifizieren lassen, können die relativen Intensitäten ihrer Banden auch dazu benutzt werden, Informationen hinsichtlich der Bindungswinkel abzuleiten [Gl. (2)],^[38] wobei die Voraussetzung ist, daß es keine Wechselwirkung mit der Biegeschwingungsmodus gibt und daß sich die Dipolmomente in Bindungsrichtung ändern.

$$\frac{I_{\nu_3}}{I_{\nu_1}} = \tan^2 \theta (M_X + 2M_Y \sin^2 \theta) / (M_X + 2M_Y \cos^2 \theta) \quad (2)$$

Durch eine Kombination der Isotopenverschiebungen mit dem Verhältnis der Intensitäten der ν_1 - und ν_3 -Banden wurde gezeigt, daß YbCl_2 nichtlinear ist;^[39] der Bindungswinkel wurde auf $126 \pm 5^\circ$ geschätzt. Die Autoren äußerten sich (1983) folgendermaßen: „...as far as we are aware this is the first unambiguous result showing nonlinearity for a transition element dichloride molecule“. Wir könnten hinzufügen: „in einer Argon-Matrix“.

Im Hinblick auf die Linearität der Dichloride wollen wir das Verhalten von NiCl_2 betrachten, das in der Gasphase mit ziemlicher Sicherheit linear ist. Bei sehr sorgfältig durch-

geförderten Experimenten in Argon-Matrizes ermittelten Green et al.^[40] einen Bindungswinkel von 161° , obwohl die Verschiebungen von $\tilde{\nu}_3$ bei der Chlor-Isotopensubstitution, die einen oberen Grenzwert für den Winkel festlegen, sich nur um 0.04 ($^{58}\text{Ni}^{35/37}\text{Cl}_2$) und 0.03 cm^{-1} ($^{60}\text{Ni}^{35/37}\text{Cl}_2$) von den für ein lineares Molekül berechneten Werten unterscheiden. Eine spätere Arbeit^[15] ergab in Argon ähnliche Ergebnisse, jedoch trat in Stickstoff bei der Position von ν_3 eine größere Verschiebung von über 90 cm^{-1} auf, und es wurde ein Bindungswinkel von 130° angegeben. In dieser Arbeit wurden getrennte Proben von $\text{Ni}^{35}\text{Cl}_2$ und $\text{Ni}^{37}\text{Cl}_2$ gleichzeitig verdampft, um die Frequenzen dieser Komponenten ohne die zusätzliche Komplikation eines intensiven $\text{Ni}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ -Peaks zu erhalten. Ähnliche Ergebnisse wurden von Young^[16] für NiBr_2 in Stickstoff erhalten, der sowohl EXAFS-Spektroskopie als auch die Isotopenverschiebung einsetzte, um die Bindungswinkel zu bestimmen (145° bzw. 125°). Wiederum gab es einen sehr großen Unterschied zwischen $\tilde{\nu}_3$ in Argon und $\tilde{\nu}_3$ in Stickstoff.

2.1.2. Die Elemente Calcium bis Zink

1979 schrieben Drake und Rosenblatt^[41] einen umfassenden Übersichtsartikel mit dem Titel „Trends in Structures and Vibrational Frequencies of MX_2 and MX_3 High Temperature Halide Vapors“. Zu dieser Zeit war TiF_2 ein Schlüsselmolekül, da man annahm, daß es mit einem Bindungswinkel von ca. 120° eine ausgesprochen nichtlineare Struktur hatte.^[42] Beattie et al.^[43] fanden jedoch heraus, daß die Banden im IR-Spektrum von TiF_4 fälschlicherweise^[42] TiF_3 zugeordnet und Banden, die von TiF_3 stammten, (ebenfalls irrtümlich) TiF_2 zugeschrieben wurden. Daher bezogen sich die abgeleiteten Bindungswinkel von ca. 120° auf TiF_3 und nicht TiF_2 . Der Fehler entstand infolge der leicht eintretenden Disproportionierung von TiF_3 , die zu dem ziemlich flüchtigen TiF_4 und einem nichtflüchtigen Feststoff führt. Hinzu kam das Fehlen von Isotopendaten für Fluor, weshalb die Zahl der Liganden nicht aus dem Muster der Isotopomerenverteilung ermittelt werden konnte. Das verbleibende Beweismaterial für die Nichtlinearität des TiF_2 -Moleküls stammt aus einem Matrix-ESR-Spektrum, welches zeigt, daß das Molekül nicht streng zylindrisch ist.^[44] Es scheint, daß im VF_3/VF_2 -System ein ähnlicher Fehler auftrat, obwohl in diesem Fall weder für das Metall noch den Liganden Isotopendaten zur Verfügung stehen.^[45]

Diese Ergebnisse unterstreichen die Sorgfalt, mit der die Daten bei Fluoriden interpretiert werden müssen, falls die Möglichkeit besteht, daß das Metall in mehr als einer Oxidationsstufe auftritt. Sogar in den Fällen, wo relevante massenspektrometrische Daten zur Verfügung stehen, machen die Unterschiede zwischen den verwendeten Drücken in Massenspektrometern ($< 10^{-7}$ Torr), bei der Matrixisolations-IR-Spektroskopie (ca. 10^{-3} Torr) und bei der konventionellen Elektronenbeugung (ca. 1 Torr) Vergleiche schwierig. Änderungen in den Verdampfungsbedingungen können zu Änderungen in der Zusammensetzung der Gasphase führen; das gilt ebenso für die Expansion durch eine Öffnung von einem höheren zu einem niedrigeren Druck. Ein zusätzliches Problem speziell bei Fluoriden ist der häufige Verlust eines (oder

mehrerer) Liganden während der Ionisierung, so daß das Ausgangs-Ion vielleicht gar nicht im Massenspektrum nachgewiesen werden kann.

Zwei andere Fälle offensichtlicher Nichtlinearität ergaben sich aus Elektronenbeugungsuntersuchungen^[46] an VCl₂ und CrCl₂, die Bindungswinkel im Bereich von 110° ergaben. Jedoch sind die Ergebnisse zweifelhaft, da die Möglichkeit besteht, daß die Verbindungen disproportionieren und/oder in der Gasphase Oligomere auftreten, wie durch anschließende Matrixisolationsexperimente gezeigt wurde.^[47, 48] Einem Übersichtsartikel über die Molekülgeometrie von Metallhalogeniden in der Gasphase zufolge^[18] scheint die nochmalige Analyse der Elektronenbeugungsdaten keinen eindeutigen Beweis für die Nichtlinearität dieser beiden Dichloride zu liefern.

Eine genauere Betrachtung von Abbildung 4 zeigt, daß die Bindungswinkel von 161°, 157° und 161°, die für FeCl₂, CoCl₂ bzw. NiCl₂ berichtet wurden,^[40] nicht eindeutig von der Linearität (180°) unterschieden werden können. Uns verbleibt dann nur sehr spärliches Beweismaterial, was die Nichtlinearität bei den Dihalogeniden der Elemente der ersten Übergangsreihe betrifft. Eine untere Grenze stellt der Bindungswinkel von 152° dar, den man für NiF₂^[49] in einer Argon-Matrix bestimmte. 1988 berichteten Bukhmarina et al.,^[50] daß dieses Molekül linear ist und $D_{\infty h}$ -Symmetrie hat, was sie aus einer Kombination von IR- und Raman-spektroskopischen Messungen in Neon- und Argon-Matrizes ableiteten. Es verbleibt a) das ESR-Spektrum von TiF₂ in Neon, welches zeigt, daß das Moleköl keine zylindrische Symmetrie hat^[44], und b) ein auf dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik basierender Vorschlag, daß CrCl₂ nichtlinear ist.^[51] Jedoch ist dies bestenfalls eine indirekte Methode,^[52, 53] und die Linearität, die sich bei Matrix-Untersuchungen zeigt, scheint verläßlicher zu sein.^[48]

Der Nachweis exakter Linearität bei einem Moleköl des Typs XY₂ ist sogar mit in der Gasphase gewonnenen Rotationsdaten keineswegs einfach, wie man in einer neueren Publikation über CuCl₂ sehen kann,^[29] wo der aus umfangreichen Experimenten ermittelte Bindungswinkel 173° beträgt. Nimmt man Linearität an, betrug die Bindungslänge r_e im ²P_{g(3/2)}-Grundzustand 2.0353 Å, und beim ⁶³Cu³⁵Cl₂-Isotopomer wurden für ω_1 und ω_3 Werte von 371.693(2) bzw. 525.897(4) cm⁻¹ erhalten.

Hinsichtlich der Calciumhalogenide scheint kein Zweifel darüber zu bestehen, daß CaF₂ in einer Neon-Matrix^[54] (und einigen anderen Matrices) nichtlinear ist, obwohl der Winkel von 140° eine untere Grenze darstellt, da die Isotopen-substitution bei Calcium stattfand. Am anderen Ende der Übergangsmetallreihe gibt es wenige Beweise für die Nichtlinearität der Zinkdihalogenide.^[55] Jeder, der den Wunsch hat, die Probleme der Schwingungsspektroskopie in Matrix an Verbindungen des zur Diskussion stehenden Typs einzuschätzen, sei auf eine ausgezeichnete Publikation von Lesiecki und Nibler über MgF₂ verwiesen.^[56]

2.1.3. Schwerere Elemente

Berichten zufolge ist SrF₂ wie CaF₂ stark gebogen und hat in Krypton einen Bindungswinkel von 108°,^[57] obwohl die

Isotopendaten wegen des Überlappens von Banden aus zwei verschiedenen Spektren gewonnen wurden. Im Fall von SrCl₂ ist der Bindungswinkel (wiederum in einer Krypton-Matrix) ein wenig größer als 120°.^[58] Ein Bericht^[59] über die überraschende Stabilität von YF₂ zeigte, daß dieses Moleköl bei früheren Arbeiten in Matrix fälschlicherweise als YF₃ identifiziert wurde, das durch die aus Tantal bestehende Zelle reduziert worden war.

Über die Übergangsmetallverbindungen der zweiten und dritten Reihe existieren viel weniger Arbeiten, was hauptsächlich auf den Mangel an einfachen Dihalogeniden zurückzuführen ist. Bei den Lanthanoiden Sm, Eu und Yb gibt es in der Oxidationsstufe +2 recht stabile Verbindungen, und es ist erwiesen, daß die Moleküle der Dichloride stark gebogen sind.^[13, 39, 60] Doch in nur einem Fall^[39] wurde die Identifizierung von ν_1 durch Isotopenverschiebungsdaten sowohl für ν_1 als auch für ν_3 bestätigt, während für Sm-^[60] und Eu-Verbindungen^[13] Isotopendaten nur in Stickstoff (der dafür bekannt ist, bei NiCl₂^[15] und NiBr₂^[16] eine Biegung zu verursachen) erhalten werden.

2.2. Trihalogenide

Bei den Trihalogeniden der leichteren Übergangselemente existieren wenige Nachweise für andere Strukturen als D_{3h} ; eine einzige Ausnahme hiervon wird in einer neueren Publikation^[61] mit dem Titel „The Structure of the Free MnF₃-Moleköl – a Beautiful Example of the Jahn-Teller Effect“ beschrieben, wo auf Grundlage der Elektronenbeugungsdaten des Gases eine C_{2v}-Struktur vorgeschlagen wurde. Obwohl es scheint, daß diese Arbeit und verwandte^[62] Matrix-IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen mit großer Sorgfalt ausgeführt wurden, haben die bereits diskutierten Probleme auch für diese Experimente Gültigkeit.

Im Fall der Lanthanoidtrihalogenide ist die Situation äußerst verwirrend, wie sich bei einer Sammlung von Literaturdaten von Molnár und Hargetai zeigt.^[63] Insbesondere scheinen die Arbeiten von Hastie, Hauge und Margrave^[10, 64] in mehreren Punkten denen von De Kock und Mitarbeitern^[65, 66] direkt zu widersprechen. Eine zusätzliche Komplikation bei diesen Untersuchungen ergibt sich durch die Orientierung des Moleküls in der Matrix.^[10, 67]

2.3. Tetrahalogenide

Die Tetrahalogenide sind Vertreter einer besonders interessanten Gruppe, da jegliche Verzerrung der T_d -Symmetrie zumindest zu einer partiellen Aufhebung der dreifachen Entartung von ν_3 und ν_4 (antisymmetrische Streck- bzw. Biegeschwingungen) führt. Da die Banden der Matrix-Spektren in der Regel ziemlich scharf sind, ist dies eine empfindliche Methode zur Untersuchung von Verzerrungen. Eine detaillierte Untersuchung von Thoriumtetrachlorid mit einer Vielzahl von ³⁵Cl/³⁷Cl-Isotopomerenverteilungen zeigt, daß sogar das Inertgas Krypton größere Auswirkungen auf das Schwingungsspektrum haben kann.^[17, 68] In Krypton fand man eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen berechneten

und gemessenen Spektren, wenn man von einem C_{2v}-Modell mit Bindungswinkeln von 110° und 160° ausging (Abbildung 5). Dagegen lassen sich die in Neon gemessenen Daten im Sinne des erwarteten T_d-Modells interpretieren, wobei ν₁ und ν₃ tatsächlich zusammenfallen; hinzu kommt die teilweise Besetzung einer zweiten Position. Somit gibt es einen unzweifelhaften Beweis für eine Änderung der Symmetrie, wenn man zwei verschiedene Edelgas-Matrizes verwendet.

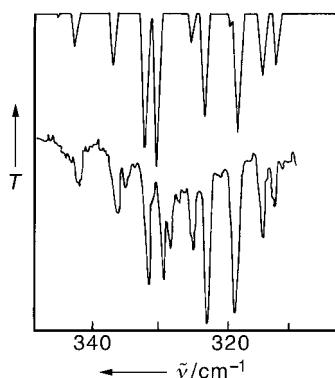


Abbildung 5. Berechnete (oben) und gemessene IR-Spektren (unten) von Thoriumtetrachlorid (³⁵Cl/³⁷Cl-Verhältnis = 1:2) in einer Krypton-Matrix.^[68] T = Transmission.

Ein größeres Problem bei der Spektroskopie von matrix-isolierten Molekülen ist das Auftreten von mehr als einer Position, insbesondere dann, wenn eine Entscheidung über die Konfiguration vom Nachweis einer totalsymmetrischen Mode im IR-Spektrum abhängig ist. Obwohl es viele Fälle gibt, wo die Spektren der Tetrahalogenide IR-Banden enthalten, die scheinbar eine zumindest partielle Auflösung einer Entartung zeigen,^[69] scheint es keine Fälle zu geben, wo sich dies nicht durch „Matrix-Effekte“ erklären lässt. Eine mögliche Ausnahme bildet UF₄, das sorgfältig auf eine Jahn-Teller-Verzerrung untersucht wurde.^[70] Die Situation wird durch die Orientierung des Moleküls in der Matrix noch komplizierter.^[71]

2.4. Pentahalogenide

Die erhöhte Flüchtigkeit der Pentahalogenide bedeutet, daß bei vielen dieser Moleküle konventionelle Gasphasentechniken angewendet werden können, so daß sie für diesen Übersichtsartikel von geringerem Interesse sind. Jedoch kann bei den Pentafluoriden eine sehr starke Assoziation über Fluorbrücken auftreten, was zu Oligomeren führt, die sogar in der Gasphase nicht einfach in Monomere dissoziieren.^[72] Kürzlich wurde gezeigt, daß NbCl₅, NbBr₅, TaCl₅ und TaBr₅ in Stickstoff-Matrizes eine quadratisch-pyramidalen Geometrie aufweisen, während man in Argon-Matrizes eine Vielzahl verschiedener Konformere findet.^[14a] Verbindungen wie UF₅ und MoF₅ nehmen in diesen Matrices offensichtlich eine quadratisch-pyramidalen Geometrie ein.^[73, 74]

3. Oxide

Die Verdampfung eines Metalloxids erfordert häufig hohe Temperaturen, was in vielen Fällen zum Verlust von Sauerstoff und zur Bildung von Metallatomen und/oder den zweiatomigen Metalloxiden MO als gasförmigen Verbindungen führt. Es ist klar, daß das genaue Verhalten vom Sauerstoffpartialdruck als kritischer Größe abhängt. In bestimmten Fällen kann man das erwünschte gasförmige Oxid erhalten, indem man Sauerstoff über das Metall oder eines seiner Oxide mit niedrigerer Oxidationsstufe leitet. Beispiele hierfür sind unter anderem Ag₂O,^[75] PtO₂,^[76] CrO₃^[77] und OsO₃.^[78] Man fand heraus, daß leicht verdampfbare Oxide oft Dämpfe aus polymeren Spezies ergeben; zu den Verbindungen, die zur tetraedrischen Koordination tendieren, gehören unter anderem V₄O₁₀^[79] und (MO₃)_n (mit M = Cr,^[77] Mo und W^[80]). Obwohl die IR-Spektroskopie in Matrix wegen der relativ großen Änderung der Masse von ¹⁶O zu ¹⁸O und der hohen Frequenz der meisten Metall-Sauerstoff-Schwingungen besonders attraktiv ist, ist es schwierig, gasförmige Oxide auf analoge Weise wie die Halogenide systematisch herzustellen. Außerdem ist die Zahl der Liganden bei gleicher Formalladung des Metallatoms bei den Oxiden geringer als bei den Halogeniden, so daß Matrix-Wechselwirkungen hier möglicherweise von größerer Bedeutung sind.

Die Reaktionsgeschwindigkeit gasförmiger Übergangsmetallatome der ersten Reihe mit (molekularem) Sauerstoff wurde untersucht^[81] und mit der Anwesenheit einer dⁿs¹-Konfiguration in Korrelation gebracht. Bei Sc, Ti und V findet der Transfer eines Sauerstoffatoms statt, während bei Cr (d⁵s¹) die in Gleichung (3) gezeigte Reaktion eintritt.



Es ist unklar, ob sich OCrO bildet; LIF-Daten konnten nicht erhalten werden. Cobalt mit einem energetisch niedrigen s¹-Zustand (3d⁸4s, ⁴F) reagiert langsam; dagegen ist der s¹-Zustand von Nickel (3d⁹4s, ³D) bei Raumtemperatur zu ca. 22 % besetzt. Einen alternativen Ansatz, um Informationen bezüglich der Energieniveaus eines ungeladenen Moleküls^[82, 83] zu erhalten, bietet die Negativionen-Photoelektronenspektroskopie (NIPES). Da die Auflösung nicht hoch ist, liefert diese Methode keine Informationen über die Bindungswinkel (z.B. für CrO₂ $\tilde{\nu}_1 = 895 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}_2 = 220 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$). Wenige Arbeiten befassen sich mit den Elektronenspektren von Oxiden in Matrices, die Informationen über Oxide in der Gasphase sind sogar noch spärlicher.^[84]

3.1. Dioxide

Die neueren Arbeiten, speziell von Andrews et al., haben unser Wissen über Dioxide dramatisch verändert. Beispielsweise gibt es nun verlässliche, qualitativ hochwertige IR-spektroskopische Daten über alle Dioxide von Calcium bis Zink. Die Ergebnisse wurden erhalten, indem man durch einen Laser abgelöste Metallatome mit Sauerstoff reagieren und zusammen mit Argon zu einer Matrix kondensieren ließ,

die spektroskopisch untersucht werden konnte. Die resultierenden Bindungswinkel (hier ohne Fehlerbereich angegeben) zeigen eine interessante Abhängigkeit vom Zentralelement: Ca^[85] 140°, Sc^[86] 128°, Ti^[87] 113°, V^[88] 118°, Cr^[89] 128°, Mn^[90] 135°, Fe^[91] 158°; die anderen Oxide (Co,^[92] Ni,^[93] Cu,^[94] Zn^[95]) sind linear. Nicht unerwartet kommt es zu einer drastischen Änderung in der Simple-valence-force-field(SVFF)-Streckungskraftkonstante, die von CaO₂ über ScO₂ bis zu TiO₂ aus $\tilde{\nu}_3$ (1.4, 3.1 bzw. 5.4 in Einheiten von 10^2 N m^{-1}) erhalten wurde. Der Wert dieser Kraftkonstante beträgt von Ti bis Ni ungefähr 5.6 und beginnt für CuO₂ auf 4.2 zu fallen; sie beträgt 3.5 für ZnO₂, das CaO₂ insofern ähnlich ist, als beide Atome eine maximal mögliche Oxidationsstufe von +2 haben. Vermutlich führt ein Abfallen des Metall-Sauerstoff-Abstandes von Calcium zu Zink zu einer höheren Kraftkonstante.

Für ein nichtlineares Molekül des Typs XY₂^[35] gilt [Gl. (4)]:

$$4\pi^2 \tilde{\nu}_3^2 = \left(\frac{1}{M_Y} + \frac{2}{M_X} \sin^2 \theta \right) k \quad (4)$$

Hierbei steht k für die SVFF-Streckungskraftkonstante und 2θ für den Bindungswinkel. Bei ν_1 gilt unter Vernachlässigung der Wechselwirkung mit der Deformationsschwingung ν_2 eine ähnliche Formel, bei der $\sin^2 \theta$ durch $\cos^2 \theta$ ersetzt ist. Wenn der Bindungswinkel 90° ist, haben die ν_1 - und ν_3 -Banden [gemäß Gl. (2) und (4)] dieselbe Intensität und Frequenz, da gilt $\sin^2 \theta = \cos^2 \theta$. Man beachte die in Abbildung 6 dargestellte, drastische Änderung von CrO₂ zu MnO₂ in Hinblick auf

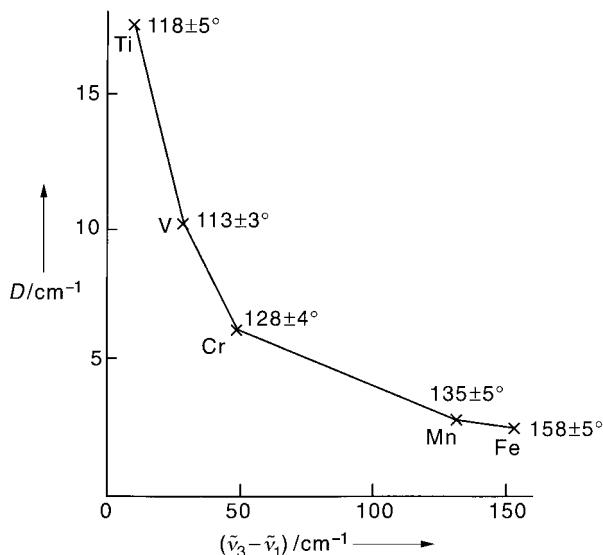


Abbildung 6. Auswirkung der Änderung der O-M-O-Bindungswinkel auf die Frequenz der Strettschwingung von Metalldioxid-Molekülen (D = Differenz zwischen der Frequenz für die M¹⁶O¹⁸O-Komponente von ν_3 und der aus dem Mittelwert der Frequenzen der M¹⁶O₂- und M¹⁸O₂-Komponenten berechneten Frequenz).

die Differenz von $\tilde{\nu}_3$ und $\tilde{\nu}_1$, die mit einer Verringerung des Unterschieds zwischen der beobachteten Position der M¹⁶O¹⁸O-Komponente und dem berechneten Mittelwert der Positionen der M¹⁶O₂- und M¹⁸O₂-Komponenten verbunden ist. Beide Effekte werden in erster Linie durch die Änderungen der Bindungswinkel verursacht.

Wenn wir uns nun den Übergangsmetallen der zweiten und dritten Reihe zuwenden, stellen wir fest, daß die Oxide der frühen Elemente wie die der Elemente der ersten Reihe streng nichtlinear sind: Zr und Hf (113°),^[87] Nb (108°), Ta (106°),^[96] Mo (122°) und W (124°)^[97] (wiederum ohne Fehlerbereich). Bemerkenswert ist, daß es im Fall von Molybdän, bei dem sieben natürliche Isotope mit einem größeren Anteil als 9% vorkommen, möglich war, 16 (symmetrische) ¹⁶O₂- oder ¹⁸O₂-Verbindungen zur Berechnung eines oberen Grenzwerts für den Bindungswinkel (125°) und mehr als 40 Isotopomere zur Berechnung eines unteren Grenzwerts (119°) heranzuziehen. Für RuO₂^[98] wurde ein Bindungswinkel von 149° angegeben, so daß, wenn RhO₂ und IrO₂ linear sind, wie durch ESR-Messungen angedeutet wird,^[99] dann das allgemeine Schema für die Übergangsmetalloxide der zweiten und dritten Reihe dem der ersten Reihe ähnlich zu sein scheint.

Im Fall der Lanthanoiden können einige Oxide bei sehr hohen Temperaturen zu gasförmigem MO₂ verdampft werden; dieses Verhalten scheint mit dem Wert des vierten Ionisierungspotentials des Metalls zu korrelieren. CeO₂ und TbO₂ (d⁰f⁰ bzw. d⁰f⁷), die beide innere Schalen mit sphärischer Symmetrie haben, sind nichtlinear (146 ± 2 bzw. 121 ± 2°).^[100] Obwohl der Winkel bei CeO₂ (isoelektronisch mit BaF₂) groß ist und die Zuordnungen zweier IR-Banden denen in einer früheren Publikation^[101] entgegengesetzt sind, führen die Autoren ein schlüssiges Argument für die Nichtlinearität an. Praseodymoxid, das ein Zentralatom mit einer teilweise besetzten f-Schale hat, ist ein lineares Molekül.^[100]

Bei den Actinoide ist ThO₂ (d⁰f⁰) nichtlinear (122.5 ± 2°),^[100] während UO₂^[102] und PuO₂,^[103] die beide teilweise gefüllte Schalen haben, linear sind. Die Arbeiten zu den Verbindungen der Lanthanoide und Actinoide stammen hauptsächlich von einer Arbeitsgruppe am Argonne National Laboratory, und die IR-Spektren sind von hoher Qualität. Laser-Ablations-Experimente von Wilson und Andrews, die denen zu Dioxiden der Übergangsmetalle der ersten Reihe analog sind, bestätigen die frühen Arbeiten zu CeO₂ und weisen darauf hin, daß PrO₂, NdO₂ (ähnlich wie UO₂) und SmO₂ (ähnlich wie PuO₂) linear sind. Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, daß EuO₂ und GdO₂ nicht linear sind, mit Bindungswinkeln von ca. 90° bzw. 97°.^[104]

3.2. Trioxide

Beim Trioxid MoO₃ wurde über eine pyramidale C_{3v}-Geometrie berichtet.^[105] Jedoch unterscheidet sich die Verschiebung der Frequenz der vermuteten ν_3 -Schwingung beim Wechsel von ¹⁶O₂ zu ¹⁸O₂ in diesem schwierigen Experiment nur um 0.2 cm⁻¹ von derjenigen, die für ein planares Molekül berechnet wurde (die Wechselwirkung mit der E'-Biegung wurde vernachlässigt). Darüber hinaus wurde die Zuordnung von ν_1 angezweifelt.^[97] Wenn MoO₃ planar sein sollte, würde dies mit Daten über WO₃^[11] und RuO₃^[98] übereinstimmen, die bekanntlich beide D_{3h}-konfiguriert sind. UO₃ ist in dem Sinn eine Ausnahme, daß es in Argon-Matrizes offensichtlich T-förmig ist und daher ausführlich untersucht wurde.^[102]

4. Hydride

Die Situation ist bei den Hydriden vermutlich am unbefriedigsten, obwohl sie als Gruppe hinsichtlich der theoretischen Berechnungen und rotationsspektroskopischen Analyse am einfachsten zu behandeln sind. Die Terme $\left(\frac{2}{M_X} \sin^2\theta\right)$ für ν_3 in Gleichung (4) und $\left(\frac{2}{M_X} \cos^2\theta\right)$ im Fall von ν_1 sind klein im Vergleich zu $1/M_Y = 1$ oder 0.5. Im wesentlichen werden die ν_1 - und ν_3 -Banden von MH₂ und die ν_{M-H} -Bande von HMD innerhalb eines engen Frequenzbereichs liegen und von den entsprechenden Moden von MD₂ und HMD gut (durch einen Faktor von ca. $\sqrt{2}$) getrennt sein. Daher haben die Daten der Isotopenverschiebung gewöhnlich keinen Nutzen für die Ermittlung von Bindungswinkeln. Bei den Dihydriden hängt die Bestimmung der Bindungswinkel daher von den relativen Intensitäten der ν_1 - und ν_3 -Banden ab [ca. $\tan^2\theta$ gemäß Gleichung (2)]. Wenn zwei verschiedene Matrix-Positionen von einem linearen MH₂-Molekül besetzt sind, wird dies ebenfalls zu zwei Banden im Bereich der Strettschwingung führen. Jedoch ergibt sich eine Vereinfachung, da in diesem Fall für jedes MHD-Molekül zwei Strettschwingungen resultieren, so daß man im Spektrum des Isotopomerengemisches insgesamt vier Banden feststellen wird, und nicht nur die beiden, die man für ein nichtlineares Molekül erwartet, das sich auf einer einzigen Matrix-Position befindet.

Mit diesem Ansatz erhält man für CaH₂ einen vorläufigen Wert von 168°,[106] obwohl die verfügbaren spektroskopischen Daten sehr komplex sind. Für TiH₂ berichten Chertihin und Andrews[107] einen Wert für $\tilde{\nu}_3$, merken aber an, daß eine vorher ν_1 zugeordnete Bande[108] in ihren Spektren mit verschiedenen Intensitäten auftrat. Es ist daher möglich, daß TiH₂ linear ist. Keine Einigkeit herrscht bei VH₂. Van Zee, Li und Weltner[109] finden anhand des EPR-Spektrums „no indications of VH₂ being nonlinear“, obwohl eine frühere Publikation[108] über ein stark gebogenes Molekül ($127 \pm 5^\circ$) berichtete. Die gleiche Verwirrung herrscht bei CrH₂, da die HD-Spezies den neuesten Publikationen zufolge anhand von Dubletts nachgewiesen wurden,[110] während MnH₂ wahrscheinlich linear ist.[111, 112] Glücklicherweise setzen an diesem Punkt einige maßgebliche Experimente an. 1996 verkündeten Arbeitsgruppen aus Bonn und Oxford die IR-spektroskopische Identifizierung von FeH₂ in der Gasphase.[113] FeH₂ wurde in einer elektrischen Gleichstromentladung in mit Wasserstoff und Eisenpentacarbonyl versetztem Helium erzeugt. Die Entladung wurde mit einem CO-Laser verfolgt, indem die Zeeman-Modulation der Energieniveaus von FeH₂ verwendet wurde. Dieses lasermagnetische Resonanzexperiment charakterisierte das Molekül in seinem elektronischen Grundzustand (⁵ Δ) als linear mit einer ν_3 -Grundfrequenz von 1674.7196(4) cm⁻¹ und einem Fe-H-Abstand von 1.665 Å. Die Biegeschwingung von FeD₂ wurde bei 229 cm⁻¹ gemessen.[114] Die neuesten Ergebnisse der IR-Matrix-Spektroskopie[115] deuten darauf hin, daß das Molekül auch in Argon linear ist, was im Gegensatz zu einer früheren Arbeit steht, die in Xenon[116] einen Bindungswinkel von „around 117°“ ergab. Im Fall von CoH₂[117] und ZnH₂[106, 118] zeigen die IR-spektroskopischen Daten, daß die Moleküle in

Matrix nahezu oder völlig linear sind, obwohl die Interpretation des EPR-Spektrums für CoH₂[119] ein stark gebogenes Molekül ergab. Es gibt allerdings ein sehr interessantes Ergebnis. IR-spektroskopische Untersuchungen in Argon-Matrizes, die mit Wasserstoff versetzt waren, ergaben,[120] daß Nickelatome direkt in H₂ unter Bildung von NiH₂ inserieren, das einen Bindungswinkel von nahezu 90° aufweist. Bei den meisten anderen Metallen werden nur angeregte Atome mit H₂ reagieren, wobei der bevorzugte Mechanismus wiederum die Insertion ist. Die Frequenz der Biegeschwingung von NiH₂ liegt hoch (771 cm⁻¹) im Vergleich zu der von linearem ZnH₂ (631 cm⁻¹), ist aber mehr als doppelt so groß wie die von FeH₂ oder CoH₂ (335 bzw. 380 cm⁻¹; alle Werte bezogen auf Argon-Matrizes). Das anomale Verhalten dieses Moleküls wird durch Abbildung 7 noch deutlicher, in der die SVFF-Kraftkonstanten von MH₂ [aus ν_3 in Gleichung (4)] der Elemente Ca bis Zn (mit Ausnahme von Sc und Cu) dargestellt sind. Im Unterschied dazu führte die Photodetachment-Spektroskopie von MnH₂⁻, FeH₂⁻, CoH₂⁻ und NiH₂⁻ zu dem Vorschlag, daß alle neutralen Dihydride linear sind.[121]

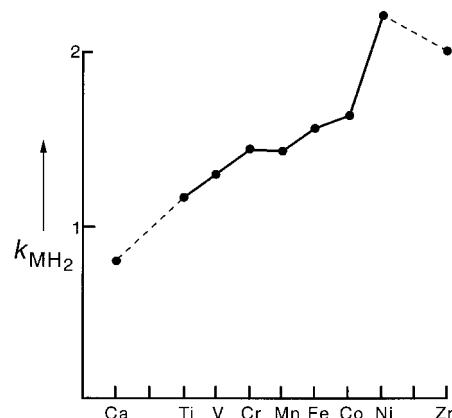


Abbildung 7. Streckungskraftkonstanten k für die Dihydride der Elemente Ca bis Zn (ohne Sc und Cu). Die Werte beziehen sich mit Ausnahme von CaH₂, das in Krypton untersucht wurde, auf Argon-Matrizes.

Über einige höhere und schwerere Hydride ist berichtet worden.[122] Jedoch ist es angesichts der oben beschriebenen Schwierigkeiten und des Mangels an systematischen Untersuchungen nicht möglich, nützliche Kommentare abzugeben; man kann nur anmerken, daß einige der schwereren Verbindungen nichtlinear (MH₂) oder pyramidal (MH₃) zu sein scheinen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

1989 schrieben wir eine Publikation^[43] mit dem Titel „Do Any AB_n Molecules Have Anomalous Shapes?“ Der Titel sollte provokativ sein und die potentielle Wichtigkeit von Wirt-Gast-Wechselwirkungen in Matrices unterstreichen. 1988 schrieben wir: „Guests likely to be strongly affected by the host matrix would be those where the central atom is coordinatively unsaturated and where bonding forces are not highly directional in character.“^[68]

In Tabelle 1 findet sich eine Zusammenfassung der Bindungswinkel von in Argon-Matrizes isolierten Metalldioxiden

Tabelle 1. Bindungswinkel [°] von MO₂-Spezies in Argon-Matrizes, bestimmt durch Verwendung von O¹⁶/O¹⁸-Isotopomeren.^[a]

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co bis Zn		
128	113	118	128	135	158			180
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru			
	113	108	122		149			
La	Hf	Ta	W	Re	Os			
	113	106	124					
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
	146	180	180		180	ca. 90	ca. 97	121
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu			
			180		180			

[a] Von den Dihalogeniden sind ^{40/44}CaF₂* (Ne, Ar, Kr, 143–139°), ^{86/88}SrF₂* (Kr, 108°), ^{86/88}Sr^{35/37}Cl₂ (Kr, 120°) und ^{Yb}^{35/37}Cl₂ (Ar, 126°) nichtlinear; von den Dihydriden ist NiH₂ nichtlinear (Ar, ca. 90°). * = unterer Grenzwert des Bindungswinkels.

(OMO), für deren ¹⁶O/¹⁸O-Spezies IR-Spektren mit guter Auflösung erhalten wurden. Bei ihren Experimenten an Metaldioxiden von Ca bis Zn^[85–95] fanden Andrews et al. eine allmähliche Änderung von ca. 140° für CaO₂ (ähnlich CaF₂ in Argon) über 128° für ScO₂ bis zu 113° für TiO₂. Die Abnahme des Winkels geht mit der zunehmenden Formalladung von +2 bis +4 einher und deutet möglicherweise auf eine zunehmende Wechselwirkung mit der Matrix hin. Verringert sich der Unterschied in den Elektronegativitäten von Metall und Sauerstoff, so weiten sich die Bindungswinkel bis zu CoO₂, und alle folgenden Dioxide bis einschließlich ZnO₂ sind linear. Wiederum ist eine von vielen möglichen Erklärungen, daß die Biegung durch die Matrix induziert wird, obwohl man genausogut argumentieren könnte, daß es unwahrscheinlich ist, daß diese stark gebundenen Moleküle durch die Umgebung merklich beeinflußt werden. Hierzu gibt es einen passenden Kommentar von Lessen und Brucat:^[123] „The potential well depth of VAr⁺ is sufficiently strong as to be similar to the more chemically relevant solvent water“. Wie zu erwarten ist, wächst die Energie der Bindung solcher Verbindungen mit der Polarisierbarkeit des Inertgases, in dem sie untersucht werden.^[124] Es ist auch interessant, daß in Stickstoff-Matrizes die Bindungswinkel in der Reihenfolge FeCl₂, CoCl₂, NiCl₂^[125] scheinbar graduell kleiner werden (FeCl₂ 150°, NiCl₂ 130°). Da man von all diesen Molekülen annimmt, daß sie in Argon linear sind, deutet dies wiederum auf eine graduelle Änderung der Wechselwirkungen mit der Matrix hin. Entgegen dieser Ansicht zeigen Rechnungen von Andrews und Mitarbeitern zu den Dioxiden der Übergangsmetalle der ersten Reihe oft eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Dies läßt die Frage offen, welche Experimente diese Widersprüche am leichtesten auflösen können. Bei den Dihalogeniden der Übergangsmetalle der ersten Reihe ist das einzige Molekül mit einer nachweisbar nichtlinearen Struktur TiF₂.^[44] Dieser Punkt könnte durch ein Experiment geklärt werden, bei dem mit einem Laser abgelöstes Titan in einen mit Fluor versetzten Argon-Strom eingebracht und nach anschließender Cokondensation IR-spektroskopisch vermessen würde. Die Spektren von TiF (Gas), TiF₃ und TiF₄ (in Matrices) sind alle bekannt, und von Titan gibt es einige natürliche Isotope. Für die Halogenide von Ca, Sr und Ba könnte ein Hochtemperatur-Mikrowellenspektrum von

SrClF in der Gasphase klären, ob die Untersuchung der reinen Dihalogenide einen Wert hatte. Diese Methode könnte auch bei den Dihalogeniden der Lanthanoide, insbesondere bei YbClF, eingesetzt werden.

Im Fall der Oxide bedeutet die Schwierigkeit, Verbindungen in der Gasphase zu erhalten, daß es, wenn man keinen alternativen Ansatz findet, notwendig sein könnte, bei den sehr hohen Temperaturen zu arbeiten, die erforderlich sind, um Dämpfe von beispielsweise CeO₂ oder UO₃ zu erzeugen – mit allen Problemen, die damit verbunden sind.

Das interessanteste Dihydrid ist NiH₂, da es sowohl hohe Kraftkonstanten aufweist als auch ein stark nichtlineares Molekül ist. Wir befassen uns intensiv mit einer Reaktion, die der zur Herstellung von gasförmigem FeH₂ analog ist, in der aber [Fe(CO)₅] statt [Ni(CO)₄] eingesetzt wird.

Der größte Teil dieses Aufsatzes befaßt sich mit Molekülen im Grundzustand. Matrixisolationsmethoden ermöglichen die Synthese vieler interessanter Verbindungen, deren IR-Spektren oft Informationen über die Molekülgeometrie liefern. Untersuchungen in der Gasphase sind viel schwieriger, sowohl bezüglich der Bildung des erforderlichen Moleküls als auch hinsichtlich der Aufnahme und Analyse der Spektren. Jedoch wird ein Vergleich mit immer verlässlicheren^[126] theoretischen Rechnungen erst durch detaillierte Informationen über Energieniveaus und Geometrie von Molekülen möglich sein. Insbesondere die Dichtefunktionaltheorie (die nahezu ebenso alt ist wie die Quantenmechanik) gewinnt bei der Anwendung auf Verbindungen der Übergangselemente an Ansehen im Hinblick auf Schnelligkeit und Verlässlichkeit.^[127] Es ist auch heilsam, sich daran zu erinnern, daß, obwohl CaOH im Grundzustand und einigen angeregten elektronischen Zuständen linear ist,^[128] „the F State is bent, the first bent and strongly covalent state of CaOH to be observed“.

Vielelleicht sollten wir diesen Übersichtsartikel mit einem treffenden Zitat von Friedman-Hill und Field^[129] abschließen: „Truly heroic analyses of the spectra of these molecules have still left many questions unanswered...“ – sie bezogen sich dabei auf zweiatomige Gase.

Addendum

Seit der Fertigstellung dieses Aufsatzes sind einige wichtige Arbeiten veröffentlicht worden. Eine davon stellt einen großen Fortschritt dar: die Aufnahme des Mikrowellenspektrums von ZrO₂ in der Gasphase, aus dem eine Bindungslänge von 1.7710 ± 0.0007 Å und ein Bindungswinkel von $108.11 \pm 0.08^\circ$ für das Molekül im Grundzustand bestimmt wurden.^[130] Da aus dem entsprechenden Matrixisolations-Experiment^[87] eine obere Grenze von $113 \pm 5^\circ$ für den Bindungswinkel abgeleitet wurde, während der berechnete Wert 112° betrug, stärkt der Wert von 108° das Vertrauen sowohl in die aus Matrix-Experimenten gewonnenen als auch in die berechneten Daten für Dioxide mit ähnlichen Bindungsstärken.

Der Wert von 128° , der in Tabelle 1 für ScO₂ angegeben wurde, wird nun auf das Vorhandensein von ScO₂[–] (iso-elektronisch mit CaF₂) zurückgeführt.^[131] IrO₂,^[132] RhO₂^[133] und PtO₂^[134] werden als linear beschrieben, während die

schwächer gebundenen Moleküle YO₂ und LaO₂ nicht linear sind,^[135] wobei ν_1 im Vergleich zu ν_3 eine anomal hohe Intensität und Frequenz aufweist. Mittlerweile gibt es auch Daten für die Dioxide aller Lanthanoide mit Ausnahme von Pm, Er und Lu.^[136] In dieser Arbeit (die mit früheren Untersuchungen zu den Dioxiden von Ce, Pr und Tm übereinstimmt) werden die Dioxide von Nd, Sm, Dy und Yb als linear angegeben, während die von Eu, Gd, Ho und Tm stark gewinkelt sein sollen (anhand von Isotopendaten oder Intensitätsmessungen von ν_1 und ν_3 bestimmt). Schließlich wurden die energetisch niedrigen elektronischen Zustände von WO₂ mit NIPES untersucht,^[137] und die elektronischen und Schwingungs-Energieniveaus vieler Oxide und Hydride sind von Jacox tabellarisch zusammengefaßt worden.^[138]

Prof. J. M. Brown (J.M.B.), Prof. J. M. Dyke, Dr. R. F. Barrow und Dr. G. Rosenblatt halfen mir durch ihre wertvollen Kommentaren zu diesem Manuskript. Insbesondere danke ich P. J. Jones (einem Experimentator par excellence), J.M.B., Dr. J. S. Ogden und Dr. T. R. Gilson für die über viele Jahre gewährte Unterstützung sowie zahlreichen Studenten, Postdoktoranden und Laboranten, ohne deren Arbeit vieles von diesem Übersichtsartikel nicht hätte geschrieben werden können.

Eingegangen am 8. Mai 1998 [A282]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3294–3306
Übersetzt von Dr. Martin Fritz, Neubiberg

- [1] D. W. Ball, Z. H. Kafafi, L. Fredin, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *A Bibliography of Matrix Isolation Spectroscopy 1954–1985*, Rice University Press, Houston, **1988**; siehe auch A. J. Downs, S. C. Peake, *Mol. Spectrosc. (Chem. Soc. London)* **1973**, *1*, 523–607; B. M. Chadwick, *Mol. Spectrosc. (Chem. Soc. London)* **1975**, *3*, 281–382; B. M. Chadwick, *Mol. Spectrosc. (Chem. Soc. London)* **1979**, *6*, 72–135; für Raman-Spektroskopie-Daten siehe: H. J. Jodl in *Vibrational Spectra and Structure, Vol. 13* (Hrsg.: J. Durig), Elsevier, Amsterdam, **1984**, S. 285–426.
- [2] M. J. Almond, A. J. Downs in *Advances in Spectroscopy, Vol. 17* (Hrsg.: R. J. H. Clark, R. E. Hester), Wiley, Chichester, **1989**.
- [3] R. N. Perutz, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **1985**, *82*, 157–191; siehe auch: V. E. Bondybey, A. M. Smith, J. Agreiter, *Chem. Rev.* **1966**, *96*, 2113–2134.
- [4] I. R. Beattie, M. D. Spicer, N. A. Young, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8700–8705.
- [5] M. Lorenz, N. Caspary, W. Foeller, J. Agreiter, A. M. Smith, V. E. Bondybey, *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 483–493.
- [6] R. J. Van Zee, C. M. Brown, K. J. Zeringue, W. Weltner, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 237–242; W. Weltner, Jr., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 80–89.
- [7] M. E. Jacox, *J. Mol. Spectrosc.* **1985**, *113*, 286–301.
- [8] S. A. Arthers, I. R. Beattie, P. J. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 711–713.
- [9] I. R. Beattie, K. R. Millington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1521–1527.
- [10] J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Less-Common Met.* **1975**, *39*, 309–334.
- [11] D. W. Green, K. M. Ervin, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, *89*, 145–158.
- [12] L. B. Knight, Jr., M. B. Wise, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1578–1581.
- [13] J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *High Temp. Sci.* **1971**, *3*, 56–72.
- [14] a) R. K. Bellingham, J. T. Graham, P. J. Jones, J. R. Kirby, W. Levason, J. S. Ogden, A. K. Brisdon, E. G. Hope, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 3387–3392; b) Für eine neuere Elektronenbeugungsarbeit, die MCl₅ (M=Ta, W, Re) eine D_{3h}-Struktur zuordnet, siehe: K. Faegri, Jr., A. Haaland, K.-G. Martinsen, T. G. Strand, H. V. Volden, O. Swang, C. Anderson, C. Persson, S. Bogdanovic, W. A. Herrmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1013–1018.
- [15] I. R. Beattie, P. J. Jones, N. A. Young, *Mol. Phys.* **1991**, *72*, 1309–1312.
- [16] N. A. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 249–251.
- [17] S. A. Arthers, I. R. Beattie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 819–826.
- [18] M. Hargittai, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *91*, 35–88; M. Hargittai, N. Yu. Subbotina, M. Kolonits, A. G. Gershikov, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7278–7286.
- [19] Siehe beispielsweise: I. R. Beattie in *Essays in Structural Chemistry*, (Hrsg.: A. J. Downs, D. A. Long, L. A. K. Staveley), Macmillan, London, **1971**, S. 111–134; G. N. Papathodorou in *National Bureau of Standards Special Publication 561, Proceedings of the 10th Materials Research Symposium on Characterisation of High Temperature Vapours and Gases* (Hrsg.: J. W. Hastie), N.B.S., Gaithersberg, **1979**, S. 647–678; I. R. Beattie, S. B. Brumbach, D. Everett, R. Moss, D. Nelson, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1973**, *8*, 107–116.
- [20] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 217–218; siehe auch: Y. Monteil, R. Feurer, G. Constant, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *545*, 209–218.
- [21] C. I. Frum, R. Engleman, Jr., P. F. Bernath, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1435–1440.
- [22] Siehe beispielsweise: P. Crozet, J.-C. Coste, R. Bacis, A. J. Bouvier, S. Churassy, A. J. Ross, *Chem. Phys.* **1993**, *178*, 505–514.
- [23] P. Kuijpers, T. Töring, A. Dymanus, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 423–428; T. Töring, J. P. Bekooij, W. Leo-Meerts, J. Hoeft, E. Tiemann, A. Dymanus, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4875–4882.
- [24] S. Biermann, J. Hoeft, T. Töring, R. Mawhorter, F. J. Lovas, R. D. Suenram, Y. Kawashima, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9755–9761.
- [25] Siehe beispielsweise: R. Campargue, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4466–4474; S. De Paul, D. Pullman, B. Friedrick, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2167–2171.
- [26] L. R. Zink, F. J. Grieman, J. M. Brown, T. R. Gilson, I. R. Beattie, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *146*, 225–237; F. J. Grieman, S. H. Ashworth, J. M. Brown, I. R. Beattie, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6365–6375.
- [27] S. H. Ashworth, I. R. Beattie, J. M. Brown, L. R. Zink, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [28] a) S. H. Ashworth, F. J. Grieman, J. M. Brown, P. J. Jones, I. R. Beattie, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2978–2979; b) S. H. Ashworth, Dissertation, Universität Oxford, **1991**.
- [29] I. R. Beattie, J. M. Brown, P. Crozet, A. J. Ross, A. Yiannopoulos, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3207–3208, zit. Lit.
- [30] D. M. Gruen, *Prog. Inorg. Chem.* **1971**, *14*, 119–172 (NiCl₂, UCl₄, UBr₄; diese Veröffentlichung faßt ebenfalls frühere Arbeiten über NiF₂, CrCl₃, MnCl₂, FeCl₂ und CoCl₂ zusammen); J. R. Clifton, D. M. Green, A. Ron, *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, *39*, 202–216 (PrI₃); V. N. Bukhmarina, Yu. B. Predtechenskii, *Opt. Spectrosc. (Engl. Transl.)* **1989**, *66*, 599–602 (NiCl₂); A. A. Belyaeva, Yu. M. Golubev, *Opt. Spectrosc. (Engl. Transl.)* **1987**, *63*, 299–303 (UF₄); S. B. Osin, A. G. Aristov, V. F. Shevel'kov, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2 Khim. (Engl. Transl.)* **1986**, *41*, 22–28 (VCl₃, TiCl_{2,3,4}); A. A. Belyaeva, Yu. M. Golubev, *Opt. Spectrosc. (Engl. Transl.)* **1989**, *67*, 619–621 (HoCl₃, NdCl₃); Lit. [14a] (NbX₅, TaX₅, X=Cl, Br; ReCl₅).
- [31] D. M. Gruen, *Prog. Inorg. Chem.* **1971**, *14*, 119–172 (VCl₃, CrCl₂, FeCl₂, CoCl₂, NiCl₂, NiBr₂, NiI₂, CuCl₂, PrX₃, NdX₃, ErX₃ und TmX₃; X=Br, I); M. Sørlie, H. A. Øye, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2473–2484 (TiCl_n); D. M. Gruen, C. W. De Cock, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3395–3396 (CoCl₂); D. M. Gruen, C. W. De Cock, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 455–460; D. M. Gruen, C. W. De Cock, *Adv. Chem. Ser.* **1967**, *71*, 102–121 (Pr, Nd, Er, TmX₃; X=Br, I); C. S. Liu, R. J. Zollweg, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 2384–2390 (NdI₃, CeI₃); J. R. Morrey, D. G. Carter, J. B. Gruber, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 804–809; J. B. Gruber, H. G. Hecht, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 1713–1720; siehe aber auch: H. G. Hecht, J. B. Gruber, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2773–2774 (UCl₄); D. M. Gruen, R. L. McBeth, S. M. Fried, *Inorg. Nucl. Chem. Herbert H. Hyman Mem. Vol.* (Hrsg.: J. J. Katz, I. Sheft), Pergamon, Oxford, **1976**, S. 227–230 (NpCl₄); D. M. Gruen, C. W. De Cock, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 2569–2575 (PuCl₃, PuBr₃, PuCl₄); R. F. W. Bader, A. D. Westland, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 2306–2315 (MoCl₅, NbCl₅); C. Whitehurst, T. A. King, *J. Phys. D Appl. Phys.* **1988**, *21*, 385–389 (HgF₂); M. M. Savas, W. R. Mason,

- Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 658–665 (HgX_2 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); J. H. von Barner, N. J. Bjerrum, G. P. Smith, *Acta Chem. Scand.* **1978**, *32A*, 837–845 (NbCl_5); N. W. Gregory, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3014–3017 (VBr_4); N. W. Gregory, *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 922–925 (VI_4); L. Nalbandian, S. Boghosian, G. N. Papathodorou, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1769–1773; D. S. Rustad, N. W. Gregory, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1774–1779 (Au_2Cl_6); N. W. Gregory, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1857–1860 ($\text{FeBr}_2, \text{FeBr}_3$); D. S. Rustad, N. W. Gregory, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2837–2840 (FeCl_3); D. S. Rustad, N. W. Gregory, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2929–2933 ($\text{FeCl}_2, \text{FeCl}_3$); N. W. Gregory, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 692–695 ($\text{FeI}_2, \text{FeI}_3$); K. C. Kim, G. A. Laguna, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *82*, 292–295; W. W. Rice, F. B. Wampler, R. C. Oldenborg, W. B. Lewis, J. J. Tiee, R. T. Pack, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2948–2958 (UF_5); F. Dienstbach, F. P. Emmenegger, C. W. Schläpfer, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2460–2470 (CuCl_2).
- [32] J. J. Scherer, J. B. Paul, A. O'Keefe, R. J. Saykally, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 25–51; D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi, F. Stoeckel, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 316–322; A. O'Keefe, D. A. G. Deacon, *Rev. Sci. Inst.* **1988**, *59*, 2544–2551; D. S. Perry, G. A. Bethardy in *Laser Techniques in Chemistry, Techniques of Chemistry Series, Vol. 23* (Hrsg.: A. B. Myers, T. R. Rizzo), Wiley, Chichester, **1995**, S. 71–99; M. D. Wheeler, S. M. Newman, A. J. Orr-Ewing, M. N. Rashfold, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 337–351; M. D. Levenson, B. A. Paldus, T. G. Spence, C. C. Harb, J. S. Harris, Jr., R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 335–340.
- [33] J. J. Scherer, K. W. Aniolek, N. P. Cemansky, D. J. Rakestraw, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6196–6203.
- [34] J. Cao, H. Ihee, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 1–8.
- [35] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, **1956**.
- [36] M. Allavena, R. Rysnik, D. White, V. Calder, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 3399–3410.
- [37] D. W. Green, G. T. Reedy, J. G. Kay, *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, *78*, 257–266.
- [38] Siehe beispielsweise: E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, **1955**.
- [39] I. R. Beattie, J. S. Ogden, R. S. Wyatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2343–2344.
- [40] D. W. Green, D. P. McDermott, A. Bergman, *J. Mol. Spectrosc.* **1983**, *98*, 111–124.
- [41] M. C. Drake, G. M. Rosenblatt, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 1387–1396.
- [42] J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2648–2656.
- [43] I. R. Beattie, P. J. Jones, N. A. Young, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 322–323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 313–315.
- [44] T. C. De Vore, W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4700–4703.
- [45] V. N. Bukhmarina, A. Yu. Gerasimov, Yu. B. Predtechenskii, *Vib. Spectrosc.* **1992**, *4*, 91–94.
- [46] M. Hargittai, O. V. Durofeeva, J. Tremmel, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3963–3965.
- [47] I. R. Beattie, P. J. Jones, A. D. Willson, N. A. Young, *High Temp. Sci.* **1990**, *29*, 53–62.
- [48] J. S. Ogden, R. S. Wyatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 859–865.
- [49] D. A. Van Liersberg, C. W. De Kock, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 134–142.
- [50] V. N. Bukhmarina, A. Yu. Gerasimov, Yu. B. Predtechenskii, V. G. Shklyarik, *Opt. Spectrosc. (Engl. Transl.)* **1988**, *65*, 518–521.
- [51] D. L. Hildenbrand, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2634–2641.
- [52] A. J. Bridgeman, C. H. Bridgeman, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 173–177.
- [53] D. L. Hildenbrand, persönliche Mitteilung.
- [54] I. R. Beattie, P. J. Jones, N. A. Young, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2250–2251.
- [55] Siehe beispielsweise: M. Hargittai, J. Tremmel, I. Hargittai, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3163–3166; A. Loewenschuss, A. Givan, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 69–71.
- [56] M. L. Lesiecki, J. W. Nibler, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 871–884.
- [57] V. Calder, D. E. Mann, K. S. Seshadri, M. Allavena, D. White, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2093–2099.
- [58] D. White, G. V. Calder, S. Hemple, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 6645–6651.
- [59] R. D. Wesley, C. W. De Kock, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 466–468.
- [60] C. W. De Kock, R. D. Wesley, D. D. Radtke, *High Temp. Sci.* **1972**, *4*, 41–47.
- [61] M. Hargittai, B. Réffy, M. Kolonits, C. J. Marsden, J.-L. Heully, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9042–9048; siehe auch: V. G. Solomonić, V. V. Sliznev, N. B. Balabonov, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1997**, *200*, 77–82.
- [62] V. N. Bukhmarina, Yu. B. Predtechenskii, *Opt. Spectrosc. (Engl. Transl.)* **1996**, *80*, 684–687.
- [63] J. Molnár, M. Hargittai, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10780–10784.
- [64] R. H. Hauge, J. W. Hastie, J. L. Margrave, *J. Less-Common Met.* **1971**, *23*, 359–365.
- [65] R. D. Wesley, C. W. De Kock, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 3866–3877.
- [66] M. Lesiecki, J. W. Nibler, C. W. De Kock, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 1352–1353; siehe auch: J. Nibler, *Adv. Raman Spectrosc.* **1972**, *1*, 70–75.
- [67] Siehe beispielsweise: W. Weltner, Jr., *Adv. High Temp. Chem.* **1969**, *2*, 85–105; P. H. Kasai, E. B. Whipple, W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2581–2591.
- [68] I. R. Beattie, P. J. Jones, K. R. Millington, A. D. Willson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2759–2762.
- [69] V. N. Bukhmarina, S. L. Dobychin, Yu. B. Predtechenskii, V. G. Shklyarik, *Russian J. Phys. Chem.* **1986**, *60*, 1062–1064; K. R. Kunze, R. H. Hauge, D. Hamill, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1664–1667.
- [70] V. N. Bukhmarina, Yu. B. Predtechenskii, L. D. Shcherba, *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 33–38.
- [71] V. N. Bukhmarina, A. Yu. Gerasimov, Yu. B. Predtechenskii, *Opt. Spectrosc. (Engl. Transl.)* **1987**, *62*, 710–711.
- [72] Siehe beispielsweise: L. E. Alexander, I. R. Beattie, P. J. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 210–212.
- [73] J. Onoe, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, R. Sekine, H. Adachi, K. Takeuchi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1934–1938; für das IR-Spektrum von UF_5 in Argon mit einer Spur von UF_6 siehe Lit. [8].
- [74] O. V. Blinova, Yu. B. Predtechenskii, *Opt. Spectrosc. (Engl. Transl.)* **1979**, *47*, 622–624.
- [75] H. Schäfer, W. Kluy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *536*, 53–64.
- [76] C. B. Alcock, G. W. Hooper, *Proc. R. Soc. London A* **1960**, *254*, 551–561; A. Olivei, *J. Less-Common Met.* **1972**, *29*, 11–23; H. Schäfer, W. Gerhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *512*, 79–84.
- [77] R. T. Grimley, R. P. Burns, M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 664–667.
- [78] D. L. Hildenbrand, K. H. Lau, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2325–2328.
- [79] I. R. Beattie, J. S. Ogden, D. D. Price, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3296–3297.
- [80] K. Hilpert, *Struct. Bonding* **1990**, *73*, 97–198.
- [81] C. E. Brown, S. A. Mitchell, P. A. Hackett, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1062–1066; J. M. Parnis, S. A. Mitchell, P. A. Hackett, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8152–8160; siehe auch: S. A. Mitchell in *Gas-phase Metal Reactions* (Hrsg.: A. Fontijn), Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 227–249; Bei der Photolyse von Ferrocen entstandene Fe-Atome reagieren mit O_2 in gasförmigem Stickstoff zu $\text{Fe}(\text{O}_2)$, siehe: M. Helmer, J. M. C. Plane, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 395–401.
- [82] Siehe beispielsweise: H. Wu, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 16–21; H. Wu, S. R. Desai, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2103–2111; H. Wu, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9129–9135.
- [83] P. G. Wenthold, K.-L. Jones, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9961–9962.
- [84] Lit. [101] (CeO_2); W. Weltner, Jr., D. McLeod, Jr., *J. Mol. Spectrosc.* **1965**, *17*, 276–299 (WO_3 ; aber Lit. [11, 97] sollten ebenfalls zu Rate gezogen werden); V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2247–2250; D. E. Tevault, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 2859–2863; G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. García-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6399–6405 (CuO_2); N. S. McIntyre, K. R. Thompson, W. Weltner, Jr., *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3243–3249; D. H. W. Carstens, J. F. Kozlowski, D. M. Gruen, *High Temp. Sci.* **1972**, *4*, 301–311 (TiO_2); J. L. Roebber, R. N. Wiener, C. A. Russell, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 3166–3173 ($\text{OsO}_4, \text{RuO}_4$).

- [85] L. Andrews, J. T. Yustein, C. A. Thompson, R. D. Hunt, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6514–6521; siehe auch: L. Andrews, G. V. Chertihin, C. A. Thompson, J. Dillon, S. Byrne, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10088–10099.
- [86] G. V. Chertihin, L. Andrews, M. Rosi, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9085–9091.
- [87] G. V. Chertihin, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6356–6366.
- [88] G. V. Chertihin, W. D. Bare, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5090–5096; siehe auch: L. B. Knight, Jr., R. Babb, M. Ray, T. J. Banisaukas III, L. Russin, R. S. Dailey, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 10237–10250.
- [89] G. V. Chertihin, W. D. Bare, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 2798–2806.
- [90] G. V. Chertihin, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8547–8553.
- [91] G. V. Chertihin, W. Saffel, J. T. Yustein, L. Andrews, M. Neurock, A. Ricca, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5261–5273.
- [92] G. V. Chertihin, A. Citra, L. Andrews, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8793–8802.
- [93] A. Citra, G. V. Chertihin, L. Andrews, M. Neurock, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3109–3118.
- [94] G. V. Chertihin, L. Andrews, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4026–4034.
- [95] G. V. Chertihin, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 3457–3465.
- [96] M. Zhou, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8251–8260.
- [97] W. D. Bare, P. F. Souter, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8279–8286.
- [98] J. G. Kay, D. W. Green, K. Duca, G. L. Zimmerman, *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, *138*, 49–61.
- [99] R. J. van Zee, R. H. Hamrick, S. Li, W. Weltner, Jr., *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7247–7251.
- [100] S. D. Gabelnick, G. T. Reedy, M. G. Chasanov, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 1167–1171.
- [101] R. L. De Cock, W. Weltner, Jr., *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 514–525.
- [102] D. W. Green, G. T. Reedy, S. D. Gabelnick, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4207–4216; siehe auch: R. D. Hunt, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3690–3696.
- [103] D. W. Green, G. T. Reedy, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 544–551.
- [104] S. P. Wilson, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3171–3183; siehe auch: S. A. Konnov, L. Serebrennikov, A. A. Mal'tsev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, *27*, 367–371.
- [105] W. D. Hewett, Jr., J. H. Newton, W. Weltner, Jr., *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2640–2649.
- [106] Z. L. Xiao, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *High Temp. Sci.* **1991**, *31*, 59–77.
- [107] G. V. Chertihin, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8322–8327.
- [108] Z. L. Xiao, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2696–2700.
- [109] R. J. Van Zee, S. Li, W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4367–4374. Diese Publikation enthält einen nützlichen Überblick über frühere Arbeiten.
- [110] Z. L. Xiao, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 636–644; siehe auch: R. J. Van Zee, T. C. De Vore, W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2051–2056.
- [111] G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 807–809 (MnH₂ absorbiert im sichtbaren Bereich bei 315 nm).
- [112] Siehe auch: R. J. Van Zee, C. M. Brown, W. Weltner, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *64*, 325–328.
- [113] H. Körsgen, P. Mürtz, K. Lipus, W. Urban, J. P. Towle, J. M. Brown, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4859–4861.
- [114] H. Körsgen, K. M. Evenson, J. M. Brown, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1025–1027.
- [115] R. L. Rubinowitz, E. R. Nixon, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1940–1944; G. V. Chertihin, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12131–12134.
- [116] G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 645–648.
- [117] R. L. Rubinowitz, T. A. Cellucci, E. R. Nixon, *Spectrochim. Acta Part A* **1987**, *43*, 647–655; W. E. Billups, S. C. Chang, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1387–1392.
- [118] T. M. Greene, W. Brown, L. Andrews, A. J. Downs, G. V. Chertihin, N. Runeberg, P. Pyykkö, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7925–7934.
- [119] R. J. Van Zee, S. Li, Y. M. Hamrick, W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 8123–8129.
- [120] S. Li, R. J. Van Zee, W. Weltner, Jr., M. G. Cory, M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2055–2059; siehe auch: J. R. Barron, A. R. Kelley, R. Liu, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 1–3; M. Barysz, M. G. Papadopoulos, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 3699–3700.
- [121] A. E. S. Miller, C. S. Feigerle, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4127–4131.
- [122] Lit. [107] (TiH₃, TiH₄); Lit. [110] (CrH₃, MoH₂, MoH₃); Lit. [115] (FeH₃); G. V. Chertihin, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15004–15010 (MH_{2,3,4}, M = Zr, Hf); Lit. [109] (NbH_n, TaH_n); Lit. [119] (RhH₂, IrH₂); C. A. Baumann, R. J. Van Zee, K. J. Zeringue, W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 5291–5296 (GdH₃); N. Legay-Sommaire, F. Legay, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16945–16952 (HgH₂); P. F. Souter, G. P. Kushto, L. Andrews, M. Neurock, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1287–1291 (ThH_{2,3,4}); P. F. Souter, G. P. Kushto, L. Andrews, M. Neurock, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1682–1687 (UH_{2,3,4}).
- [123] D. Lessen, P. J. Brucat, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4522–4530.
- [124] C. W. Bauschlicher, Jr., H. Partridge, S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4733–4737.
- [125] I. R. Beattie, P. J. Jones, N. A. Young, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *177*, 579–584.
- [126] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 9801–9805 (CaH₂, CaF₂ sowie eine Übersicht früherer Publikationen auf diesem Gebiet); R. L. De Cock, M. A. Peterson, L. K. Timmer, E. J. Baerends, P. Vernooij, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1919–1934 (CaH₂, CaF₂, MgF₂, YbCl₂, CeO₂); A. J. Bridgeman, C. H. Bridge-
man, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 173–177; V. R. Jensen, *Mol. Phys.* **1977**, *91*, 131–137 (CrCl₂); C. Ribbing, B. Dumez, A. Ceulemans, K. Pierloot, *J. Phys. Chem. A* **1977**, *101*, 5813–5817 (CrF₂); R. D. Bach, D. S. Shobe, H. B. Schlegel, C. J. Nagel, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8770–8776 (FeCl₂); R. J. Deeth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, *1061*–*1064* (CuCl₂); C. W. Bauschlicher, Jr., B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4785–4792 (CuF₂, CuCl₂); C. W. Bauschlicher, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 549–553 (NiCl₂); S. D. Bella, G. Lanza, I. L. Fragalà, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *214*, 598–602 (LaF₃, LaCl₃); G. Lanza, I. L. Fragalà, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 341–356 (LnX₃; Ln = Gd, Lu; X = F, Cl); L. Joubert, G. Picard, J.-J. Legendre, *Inorg. Chem.* **1998**, *17*, 1984–1991 (LnX₃; Ln = La bis Lu; X = F, Cl); P. D. Lyne, D. M. P. Mingos, T. Ziegler, A. J. Downs, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4785–4796 (FeO₂, FeO₃); C. R. Landis, T. K. Firman, D. M. Root, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1842–1854 (Metallhydride); C. D. Adamo, P. Maldivi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6812–6820 (LnX₃; Ln = La, Gd, Lu; X = F, Cl, Br, I); A. Haaland, K.-G. Martinsen, D. J. Shorokhov, G. V. Girichev, V. I. Sokolov, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2787–2791 (ScCl₃); B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülscher, P.-Å. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, *Adv. Chem. Phys.* **1996**, *93*, 219–331 (MX₂; M = Sc bis Zn; X = F, Cl); G. Lanza, I. L. Fragalá, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7990–7995 (CeX_n; X = F, Cl; n = 3, 4); Über-
sichtsartikel: E. M. Siegbahn, *Adv. Chem. Phys.* **1996**, *93*, 333–387.
- [127] Siehe beispielsweise: T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651–667; R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1989**; S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7252–7262 (Dihalogenide der Übergangsmetalle der ersten Reihe).
- [128] R. Pereira, D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9733–9739.
- [129] E. J. Friedman-Hill, R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *155*, 259–276.
- [130] D. J. Brugh, R. D. Suenram, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3526–3535.
- [131] C. W. Bauschlicher, Jr., M. Zhou, L. Andrews, J. R. T. Johnson, I. Panas, A. Snis, B. O. Roos, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5463–5467.
- [132] A. Citra, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4182–4190.
- [133] A. Citra, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4845–4854.
- [134] W. D. Bare, A. Citra, G. V. Chertihin, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5456–5462.
- [135] L. Andrews, M. Zhou, G. V. Chertihin, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6525–6532.
- [136] S. P. Willson, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3171–3183; S. P. Willson, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6972–6983.
- [137] G. E. Davies, R. L. Schwartz, T. M. Ramond, W. Lineberger, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6167–6172.
- [138] M. E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 115–393.