

## ZUM VERHALTEN VON $f$ -ELEKTRONEN UNTER DEM EINFLUSS UNGEWÖHNLICHER LIGANDENFELDER II\*. DAS ABSORPTIONSSPEKTRUM VON TRICYCLOPENTADIENYL- THULIUM

R. D. FISCHER UND H. FISCHER

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen den 28. Juli 1966)

### 1. EINLEITUNG

Sämtliche bislang bekannten metallorganischen Verbindungen der Lanthaniden enthalten als Liganden mindestens *ein* Cyclopentadienyl-Anion  $C_5H_5^-$  (abgek.:  $Cp^-$ ). Von ihnen bilden die ungeladenen und zugleich relativ symmetrisch gebauten Tricyclopentadienyl-Komplexe  $Cp_3Ln$  die in vieler Hinsicht interessanteste Gruppe. IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen\*\* zufolge sind hier die drei offensichtlich äquivalenten  $Cp$ -Liganden derart an das Zentralion gebunden, daß die sämtliche 15 Ring-Kohlenstoff-Atome gleich weit vom  $Ln^{3+}$ -Ion entfernt liegen. Diese Verbindungen lösen sich sogar noch hinlänglich gut in inerten Lösungsmitteln, so daß hier häufig auch die Untersuchung der praktisch voneinander unbeeinflussten Einzelmoleküle  $Cp_3Ln$  möglich ist.

Näheres Interesse haben die Tricyclopentadienyle der Seltenen Erden gefunden, seitdem ihre—im Bereich der internen  $f-f$ -Übergänge zugleich sehr deutlich ausgebildeten—Elektronenspektren gewisse Hinweise auf das Vorliegen besonderer Bindungsverhältnisse erbracht haben. So geht aus den Absorptionsspektren von  $Cp_3Yb$  sowie dessen Derivaten  $Cp_3YbB$  ( $B =$  ungeladene Lewis-Base) hervor, daß hier offenbar eine ungewöhnlich starke Wechselwirkung zwischen den  $4f$ -Elektronen des  $Yb^{3+}$ -Ions und jedem der drei cyclischen  $6-\pi$ -Elektronensysteme besteht<sup>1</sup>. Die Spektren von Tricyclopentadienylen einiger leichterer  $Ln^{3+}$ -Ionen ( $Ce^2$ ,  $Nd^3$ ,  $Ho^2$ ) liefern indessen keine Anzeichen für ähnlich große Ligandenfeld (= LF)-Aufspaltungen der  $4f^n$ -Multipletts ( $n = 1, 3, 10$ ) des freien jeweiligen Ions wie im Fall von  $Cp_3Yb$ . Die folgende Gegenüberstellung beobachteter LF-Aufspaltungen in einigen  $Ce^{3+}$ - bzw.  $Yb^{3+}$ -Komplexen läßt diesen Unterschied erkennen (Tabelle 1).

Man sieht, daß zwar auch die Komplexe vom Scheelit-Typ mit möglicherweise sehr niedriger Punktsymmetrie am Ort des  $Ln^{3+}$ -Ions<sup>7</sup> eine Zunahme der LF-Aufspaltung mit ansteigender Ordnungszahl von  $Ln$  erfahren. Das Verhältnis:  $LF_{tot}(Yb)/LF_{tot}(Ce)$  beträgt indessen für die Tricyclopentadienyle 5.8 gegenüber nur 4.4 im Fall der Scheelit-Systeme. Die beiden Verhältniszahlen dürften eigentlich noch etwas größer sein, da man  $LF_{tot}(Yb)$  der Aufspaltung eines  $^2F_{5/2}$ -Terms,  $LF_{tot}$ -

\* Die Arbeit von Ref. 1 (b) soll fortan als Teil I zählen.

\*\* Anmerkung bei der Korrektur. Soweit derartige Untersuchungen an Lösungen vorgenommen sind. Neue Röntgenstruktur-Untersuchungen an  $Cp_3Sm^{3+}$ -Einkristallen haben dagegen zu etwas abweichenden Ergebnissen geführt.

TABELLE 1

VERGLEICH DER LIGANDENFELDAUFSPALTUNG EINIGER Ce- UND Yb-VERBINDUNGEN

Komplex	Angeregter Term	Max. $LF_{\text{tot}}^a$ (K)	Max. Oszillatorstärke	Farbe	Lit.
$\text{CaWO}_4 : \text{Ce}^{3+}$	${}^2F_{7/2}$	$\sim 100$		farblos	4
$\text{Cp}_3\text{Ce}$	${}^2F_{7/2}$	$\leq 310$		orange-gelb	2, 5
$\text{LaF}_3 : \text{Ce}^{3+}$	${}^2F_{7/2}$	684.5			
$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	${}^2F_{5/2}$	$\geq 15$	$1.7 \cdot 10^{-6}$		
$[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	${}^2F_{5/2}$	$\leq 300^{b,14}$	$2.3 \cdot 10^{-6c}$	farblos	14,6
$\text{CaWO}_4 : \text{Yb}^{3+}$	${}^2F_{5/2}$	$\leq 440$	$7.7 \cdot 10^{-5}$	schw. gelb	7
$\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{B}$	${}^2F_{5/2}$	1740 <sup>d</sup>	$4.5 \cdot 10^{-5e}$	grün	1

<sup>a</sup> Totale LF-Aufspaltung eines Ionenterms; <sup>b</sup> für festes Triäthylsulfat; <sup>c</sup> in wäßr. Lsg.; <sup>d</sup>  $\text{B} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,

<sup>e</sup>  $\text{B} = \text{Cyclohexylisonitril}$ .

(Ce) hingegen der eines  ${}^2F_{7/2}$ -Terms entnimmt. Bei gleicher LF-Stärke sollte dann in der Regel zu erwarten sein, daß:  $LF_{\text{tot}}({}^2F_{7/2}) \geq LF_{\text{tot}}({}^2F_{5/2})$  gilt.

Auch die Oszillatorenstärken der  $f$ - $f$ -Übergänge von  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  sind erheblich größer als für gewöhnliche  $\text{Yb}^{3+}$ -Komplexe. Allerdings dürfen wir hier nicht die Intensitätsdaten von  $\text{CaWO}_4 : \text{Yb}^{3+}$ , sondern eher die des Aquo-Komplexes als für gewöhnliche  $\text{Yb}^{3+}$ -Komplexe repräsentativ ansehen\*. Bemerkenswert sind ebenfalls die für  $\text{Ce}^{3+}$ - bzw.  $\text{Yb}^{3+}$ -Verbindungen gleichermaßen ganz ungewöhnlichen Farben der entsprechenden Tricyclopentadienyle.

## 2. PROBLEMSTELLUNG

Die sich hier abzeichnende, vorläufige Sonderrolle von  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  hinsichtlich seiner großen LF-Aufspaltung, seiner beachtlichen  $f$ - $f$ -Oszillatorenstärken und der unerwarteten Farbe läßt an zwei verschiedene Interpretationsmöglichkeiten denken.

(1) Einmal könnte die Empfindlichkeit der  $4f$ -Elektronen gegen Einflüsse der Cp-Liganden ähnlich wie auch die Schmelz- bzw. Sublimationstemperatur der einzelnen  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexe<sup>5,8</sup> an innerhalb der Ln-Serie sich monoton verändernde Eigenschaften gebunden sein wie etwa an den  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionenradius bzw. die Kernladungszahl. Dann könnten wir etwa verstehen, daß die LF-Aufspaltung mit abnehmendem Ionenradius in umgekehrter Reihenfolge wie im Fall der Schmelzpunkte<sup>5</sup>, zunächst sehr flach und erst im Bereich der letzten 4–5 Vertreter der Ln-Serie relativ steil ansteigend verlaufen würde.

(2) Andererseits ließe sich der Grad der  $4f$ -Wechselwirkung mit den Cp-Liganden auch zu den mehr periodischen und meist sehr scharf wechselnden Eigenschaften der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen in Beziehung setzen, wie etwa zu deren Bereitschaft zu Redox-Reaktionen:



In diesem Fall dürften wir wohl sprunghaftere Veränderungen der LF-Aufspaltung erwarten, möglicherweise sogar das scheinbare Vorliegen singulärer Eigenschaften.

\* Vor allem die bekannte Neigung von Wolframat-Ionen zu Redox-Prozessen, sowie auch die geringe Symmetrie am Ort des Yb-Ions könnten verwickeltere Verhältnisse im Scheelit-System bedingen.

Für eine möglichst klare Unterscheidung sind genauere Kenntnisse gerade der  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexe der nächsten leichteren Nachbarelemente von Yb erforderlich. Aus einer Reihe von Gründen sollte die nähere Untersuchung von  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  besonders aufschlußreich sein:

(a) Als das unmittelbare Nachbarelement von Yb zeigt allein Tm auch noch gewisse für Yb charakteristische Eigenschaften in abgeschwächter Form. Vor allem gilt dies für die relativ leichte Reduzierbarkeit des  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions und für die Ionenradien.

(b) Mit der relativ einfachen Elektronenkonfiguration  $4f^{12}$  besitzt  $\text{Tm}^{3+}$ —unter Beachtung des Vorzeichenwechsels der Größe  $\zeta_{4f}$ —ein praktisch analoges Energie-Termschema wie die Konfiguration  $4f^2$  ( $\text{Pr}^{3+}$ ). Für die Behandlung des Falles  $f^2$  bei intermediärer Spin-Bahn-Kopplung sind bereits vollständige Säkulargleichungen angegeben worden<sup>9</sup>.

(c) Die Anregungsenergien nach den meisten Energieniveaus des freien  $\text{Tm}^{3+}$ -Ions liegen in genügend großen Abständen voneinander über den optischen Spektralbereich verteilt, so daß selbst im Falle größerer LF-Aufspaltungen keine Schwierigkeiten bei der Zuordnung der entstehenden Stark-Niveaus zu ihrer Ursprungstermen auftreten sollten.

(d) Im  $f^{12}$ -Termschema treten Terme mit den Quantenzahlen  $J = 3$  und  $5$  nur je einmal auf. Die Energiedifferenz  $\Delta E(^3F_3 - ^3H_5)$  sollte daher genauere Aussagen über die nephelauxetische Wirkung der Cp-Liganden gestatten.

(e) Das Termschema von  $\text{Tm}^{3+}$  enthält ferner einen Ionen-Term, zu dem ein sogenannter hypersensitiver Pseudoquadrupol (= HPQ)-Übergang<sup>10</sup> erfolgen kann:  $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ . Hypersensitive Bandengruppen mit einer um gewöhnlich eine Größenordnung gesteigerten Intensität ermöglichen oft auch die Beobachtung von normalerweise zu schwachen "heißen" oder auch "vibronischen" Banden.

(f) Das Reinelement  $^{169}\text{Tm}$  besitzt einen sehr vorteilhaften Debey-Waller-Faktor. Als Ergänzung zu den optischen bzw. infraroten Spektren sollten demnach auch die Mössbauer-Spektren von Tm-Komplexen zugänglich sein.

### 3. AUFNAHME UND EINTEILUNG DES SPEKTRUMS

Analysenreines  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  wurde nach der von Fischer und Fischer<sup>12</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt. Die Aufnahme der Absorptionsspektren im Bereich zwischen 5.0 und 28.0 kK erfolgte an Lösungen von  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  in Benzol bei Raumtemperatur, nachdem frühere Versuche mit  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  ergeben hatten, daß in den erheblich schlechter lösenden gesättigten Kohlenwasserstoffen praktisch keine anderen Spektren als in Benzol erhalten werden. Die Handhabung von  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  sowie seiner Lösungen mußte stets unter gereinigtem Stickstoff erfolgen. Alle Spektren wurden mit einem Cary Modell 14\* bei stets möglichst optimaler Auflösung aufgenommen. Im Bereich zwischen 5.8 und 6.0 kK bewirkt allerdings die starke Eigenabsorption des Lösungsmittels eine unvorteilhaft große Spaltbreite, so daß über diesen Absorptionsbereich keine zuverlässigen Angaben gemacht werden können.

Das erhaltene Gesamtspektrum (Fig. 1 bis 6) läßt sich zweckmäßigerweise

\* Herrn R. SEYFFERT, MPI für Zellchemie, München, sei hier für seine freundliche Hilfe bei der Aufnahme der Spektren gedankt.

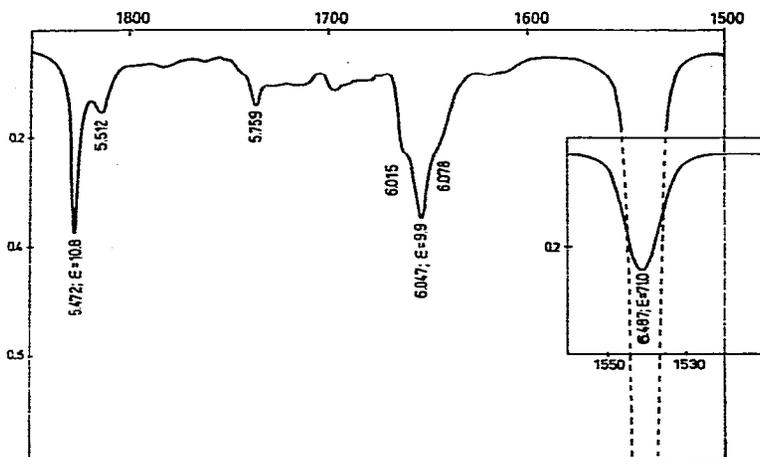


Fig. 1. Gruppe I.

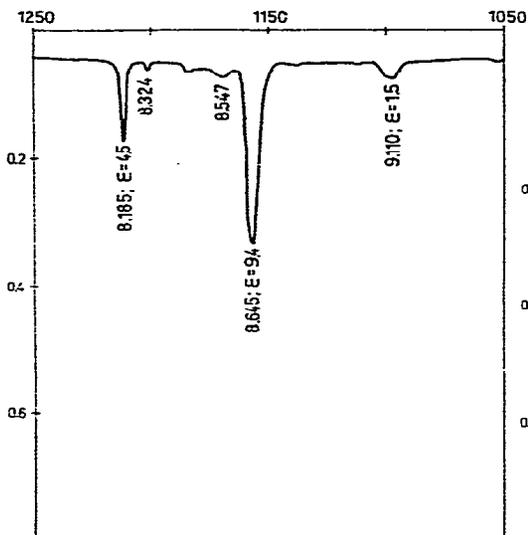


Fig. 2. Gruppe II.

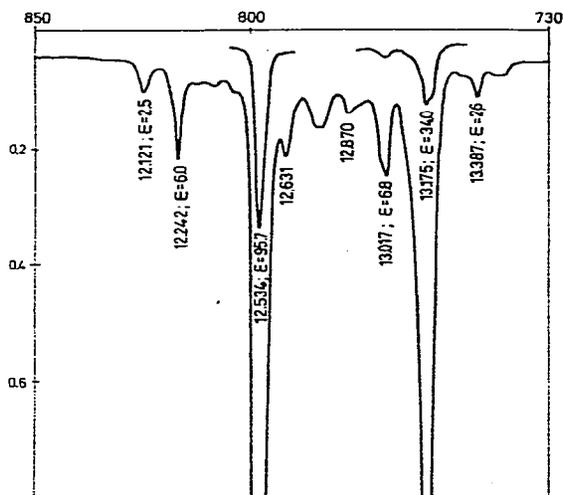


Fig. 3. Gruppe III.

Fig. 1–6. Absorptionsspektrum von  $Cp_3Tm$  in Benzol; ca.  $3.24 \cdot 10^{-2}$  molare Lösungen, 1,0 bzw. 0,1 cm Schichtdicke. Wellenlängeneinanderer Abszissenmaßstab; Einzelangaben in  $cm^{-1}$ .

in sieben verschiedenen Abschnitte I–VII aufgliedern (Tabelle 2).

Keine der Banden von Gruppe I fällt mit einer der bereits früher beobachteten Kombinations- bzw. Oberschwingungen des Ligandensystems<sup>1,3</sup> zusammen. Auch absorbiert die relativ intensive Oberschwingung bei ca. 6,1  $cm^{-1}$  mit  $\epsilon = 3,3$  (für Ferrocen in  $CCl_4$ ) noch erheblich schwächer als die Banden der Gruppe I. Bei diesen kann es sich daher praktisch nur um interne  $f-f$ -Übergänge handeln.

Ab ca. 20  $cm^{-1}$  überlagern sich die schärferen  $f-f$ -Banden der Gruppen V und VI den erheblich breiteren Absorptionen der Gruppe VII. Die Banden der Gruppe

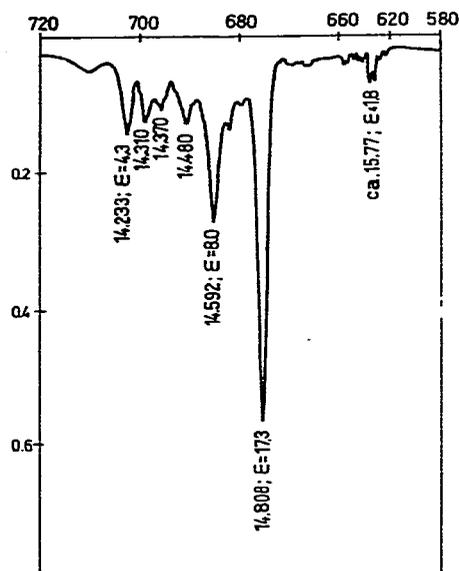


Fig. 4. Gruppe IV.

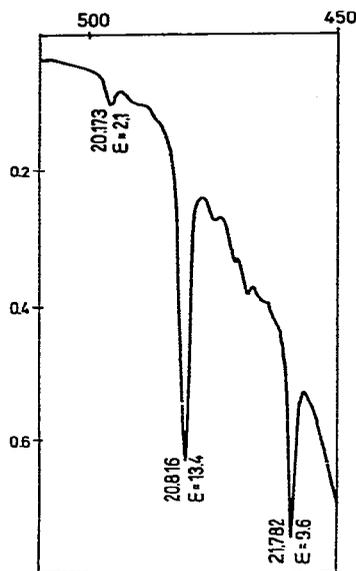


Fig. 5. Gruppe V, überlagert dem Beginn der Gruppe VII.

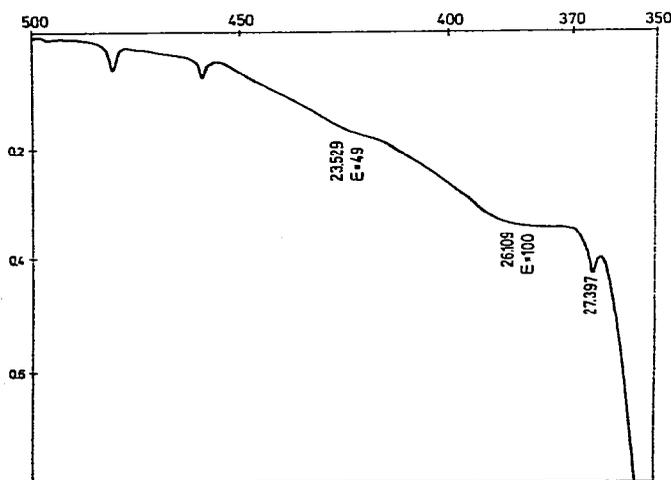


Fig. 6. Gruppe VII, dieser überlagert die Gruppen V und VI.

VII, die sehr wahrscheinlich bei 23.5 und 26.1 kK zwei erste Maxima besitzt, sind hinsichtlich ihrer  $\epsilon_{\max}$ -Werte noch mit den intensivsten Banden der Gruppen I–VI vergleichbar. Ihre Halbwertsbreiten  $\Delta\nu_{1/2}$  erreichen indessen schon die Größenordnung von mehreren kK, während die  $\Delta\nu_{1/2}$ -Werte wohlausgebildeter Einzelbanden der Gruppen I–VI bei nur *ca.* 100 K liegen. Die Gruppe VII dürfte daher kaum mehr aus  $f-f$ -Übergängen bestehen, sondern wohl eher aus gewissen Elektronenüberführungs-Banden.

Jenseits der Gruppe VII tritt rasch eine starke Intensitätszunahme unter Ausbildung eines ersten Maximums bei *ca.* 36.3 kK<sup>14</sup> ein.

TABELLE 2  
DAS ELEKTRONENSPEKTRUM VON  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  (EINTEILUNG)\*

Gruppe	Wellenzahlbereich (kK)	Zuordnung
I	5.4–6.5	$^3H_4$
II	8.1–9.2	$^3H_5$
III	12.1–13.4	$^3F_4$
IV	14.0–14.9	$^3F_3 + ^3F_2$
V	20.1–21.8	$^1G_4$
VI	27.397	$^1D_2$
VII	ca. 20–27 (breit)	Elektronen- überführung

#### 4. ZUORDNUNG DER BANDENGRUPPEN

Die Absorptionsspektren mehrerer  $\text{Tm}^{3+}$ -Komplexe sind bereits recht genau diskutiert worden, so daß die ungefähre Lage der meisten Spektralübergänge bekannt ist<sup>15</sup>.

Von zusätzlichem Wert für die Zuordnung vor allem der Bandengruppen I–III ist die Beobachtung, daß im  $\text{Cp}_3\text{Tm}$ -Spektrum bei 6.487 und bei 12.534 kK zwei ungewöhnlich intensive Banden auftreten, die sehr wahrscheinlich typischen HPQ-Übergängen zukommen. Gemäß den bislang rein empirischen Auswahlregeln für HPQ-Übergänge<sup>10</sup>:  $\Delta J = 2$  und  $\Delta L = 2$  sollten in erster Linie die symmetrieerlaubten Anregungen vom Grundterm  $^3H_6$  aus nach den Stark-Niveaus der  $^3F_4$ -Mannigfaltigkeit hypersensitiv sein. Da das Termschema von  $\text{Tm}^{3+}$  erst bei der Annahme von intermediärer Spin-Bahn-Kopplung zufriedenstellend beschrieben werden kann, verlieren die Quantenzahlen  $S$  und  $L$  hier praktisch ihren Sinn. Die drei tatsächlichen Ionen-Terme mit der allein sinnvollen Quantenzahl  $J = 4$  setzen sich somit jeweils aus den drei "ursprünglichen" Russell-Saunders-Eigenvektoren:  $^3H_4$ ,  $^3F_4$  und  $^1G_4$  gemeinsam zusammen, so daß durch den starken Einfluß der  $j$ - $j$ -Kopplung neben dem Übergang nach  $^3F_4$ \* letztlich auch die Übergänge nach  $^3H_4$  sowie möglicherweise auch die nach  $^1G_4$  hypersensitiv werden könnten.

Auf Grund von Vergleichen mit früheren Angaben<sup>16</sup> können wir nun leicht die in Tabelle 2 wiedergegebenen, vorläufigen Zusammenhänge aufstellen.

Etwas schwierig gestaltet sich nur die korrekte Identifizierung der Stark-Niveaus des Terms  $^3F_2'$ , dessen Eigenfunktion wieder aus den drei Russell-Saunders-Termen mit  $J = 2$ :  $^3F_2$ ,  $^1D_2$  und  $^3F_2$  zusammengesetzt ist.

Diese Durchmischung der Eigenvektoren könnte möglicherweise auch unerwartete Frequenz- und Intensitätsverschiebungen bedingen. Für die Lage des Termschwerpunkts von  $^3F_2'$  ließen sich im Spektrum grundsätzlich vier verschiedene Stellen ausmachen:

- (a) Innerhalb der Bandengruppe IV,  $E(^3F_2') > E(^3F_3)$ ;
- (b) Innerhalb der Bandengruppe IV,  $E(^3F_2') < E(^3F_3)$ ;

\* Die gestrichelten Termbezeichnungen sollen hier gegenüber den ungestrichelten solche Zustände andeuten, deren Eigenfunktionen infolge beträchtlicher  $j$ - $j$ -Kopplung formal aus mehreren Russell-Saunders-Eigenvektoren zusammengesetzt sind.

- (c) Im Bereich einer weiteren, vergleichsweise sehr intensitätsschwachen Absorption bei ca. 15.77 kK (vgl. Fig. 4);  
 (d) Im Anfangsbereich der Bandengruppe V, bei ca. 20.15 kK.  
 Gegen Möglichkeit (d) spricht indessen sofort das Ergebnis einer ausführlichen Term-analyse der  $f^{12}$ -Konfiguration im intermediären Kopplungsfall<sup>9</sup>. Gemäß Fig. 7 liegen

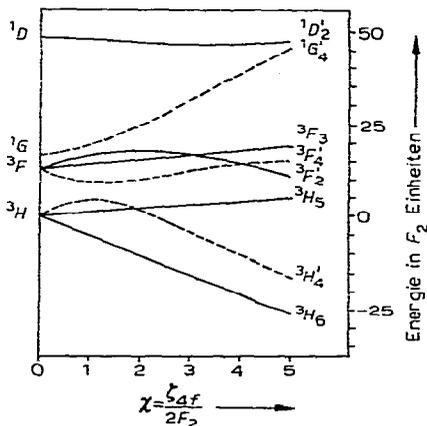


Fig. 7. Ausschnitt aus dem  $f^{12}$ -Termschema im Fall intermediärer Spin-Bahn-Kopplung (nach Gruber und Conway<sup>9</sup>). Mögliche HPQ-Endterme gestrichelt gezeichnet.

die beiden Terme  ${}^3F_3$  und  ${}^3F'_2$  hier durchweg recht dicht zusammen. Die schwache Bandengruppe um 15.77 kK könnte gleichwohl auch geringfügigen, schwer abtrennbaren Verunreinigungen zuzuschreiben sein\*.

Möglichkeit (b) wäre vor allem dann denkbar, wenn die drei Cp-Liganden eine außergewöhnlich starke Verringerung des interelektronischen Abstossungsparameters  $F_2$  (vgl. Fig. 7) bewirkten.

##### 5. LIGANDENFELD-AUFSPALTUNG: AKTIVE O-O-ÜBERGÄNGE

Sehr charakteristisch für die Spektren von  $f-f$ -Übergängen ist, daß es hier im allgemeinen gelingt, die im Fall nicht-zentrosymmetrischer Komplexe paritäts-erlaubten reinen O-O-Banden neben ihren, bei jeweils längeren Wellen vorgelagerten, sog. "heißen" Banden sowie den bei kürzeren Wellen folgenden "vibronischen" Banden als isolierte Signale zu erhalten. Einem  $Cp_3Ln$ -Molekül läßt sich auch nicht näherungsweise ein Symmetriezentrum zuschreiben. Übereinstimmend geht auch aus den Spektren von  $Cp_3Yb$  und seinen Derivaten  $Cp_3YbB$  hervor, daß dort die Intensität der symmetrie-erlaubten O-O-Übergänge sogar die der zugehörigen vibronischen Banden übertrifft.

Eine ausführliche Zuordnung jeder einzelnen Absorption des  $Cp_3Tm$ -Spektrums dürfte zweifellos erst nach zusätzlichen Absorptions- und Fluoreszenzmessungen bei tieferen Temperaturen gelingen. Trotzdem sollen bereits hier—unter Berücksichtigung der nachfolgenden vier Annahmen—versuchsweise einige Zusammenhänge zwischen den bekannten Auswahlregeln für elektrisch-dipolerlaubte Spektralüber-

\* Anmerkung bei der Korrektur. Derivate des Typs  $Cp_3TmB$  zeigen praktisch kaum mehr Absorptionen in diesem Bereich.

gänge und der je Bandengruppe voraussichtlich zu erwartenden Anzahl von *O-O*-Banden aufgezeigt werden.

(1) Die Symmetrie des Ligandenfeldes am Ort des  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions dürfte für inert gelöste  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexe angenähert durch die der Punktgruppen  $D_{3h}$  bzw.  $C_{3h}$  beschrieben werden.

(2) Innerhalb einer einzelnen Bandengruppe besitzen die symmetrie-erlaubten *O-G*-Übergänge in der Regel die relativ höchste Intensität.

(3) Im Fall von HPQ-Übergängen, die gleichfalls als elektrisch-dipolerlaubt gelten dürfen<sup>10</sup>, sollte eine gemeinsame Intensitätszunahme aller Absorptionen der hypersensitiven Bandengruppe um einen praktisch konstanten Faktor eintreten.

(4) Der obere Grenzwert der effektiven, totalen LF-Aufspaltung  $\text{LF}_{\text{tot}}$  pro Ionenterm dürfte nach unseren Erfahrungen an  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  bei etwa 1.7–2.0 kK liegen.

Annahme (1) sollte für  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexe in verdünnter benzolischer Lösung zutreffen, sofern man die drei Cp-Liganden vereinfacht als kreisförmige, zentrisch koordinierte Scheiben ansieht.

Die für  $D_{3h}$ - bzw.  $C_{3h}$ -Symmetrie erforderliche planare Anordnung der drei Ringnormalen ist auch gut mit den sehr kleinen, in Benzol erhaltenen Dipolmomenten<sup>12</sup> von  $\text{Cp}_3\text{Y}$  ( $1.46 \pm 0.06$  D) und  $\text{Cp}_3\text{Lu}$  ( $0.85 \pm 0.09$  D) vereinbar. Effektive Dipolmomente der Größenordnung 1 Debye können selbst streng zentrosymmetrische metallorganische Verbindungen wegen ihrer besonders hohen Atompolarisations-Anteile besitzen<sup>17</sup>.

Einige erste Hinweise auf die tatsächliche Berechtigung der Annahmen (2) und (3) soll Tabelle 3 liefern. Für einige besonders charakteristische und wohlauf-

TABELLE 3

ANZAHL MÖGLICHER UND GEFUNDENER *O-O*-BANDEN FÜR VERSCHIEDENE ÜBERGÄNGE

Komplex	Übergang von	nach	Mögliche Bandenzahl <sup>a</sup>	Gefundene Bandenzahl	Bedingungen	Lit.
$\text{Cp}_3\text{Ce}$	$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$	3 ( $\Gamma_7, \Gamma_8$ ) 4 ( $\Gamma_9$ )	3–4	Subl. Film, Raumtemp.	2
$\text{Cp}_3\text{Nd}$	$^4I_{9/2}$ (HPQ)	$^4G_{5/2}$	2 ( $\Gamma_7, \Gamma_8$ ) 3 ( $\Gamma_9$ )	2	2-Me-THF, 4.2°K	3
	$^4I_{9/2}$	$^4F_{5/2}$	2 ( $\Gamma_7, \Gamma_8$ ) 3 ( $\Gamma_9$ )	2	2-Me-THF, 78°K	
$\text{Cp}_3\text{Ho}$	$^5I_8$ (HPQ)	$^3K_6'$	3 ( $A_1'; A_1''; A_2'$ ) 6 ( $A_2'; E'$ ) 7 ( $E''$ )	3–5	Subl. Film, 78°K	2
$\text{Cp}_3\text{Er}$	$^4I_{15/2}$ (HPQ)	$^2H_{11/2}$	4 ( $\Gamma_7, \Gamma_8$ ) 6 ( $\Gamma_9$ )	3–4	THF-Lsg., Raumtemp.	5
$\text{Cp}_3\text{Yb}$	$^2F_{7/2}$	$^2F_{5/2}$	2 ( $\Gamma_7, \Gamma_8$ )	3	<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{14}$ -Lsg., Raumtemp.	1
			3 ( $\Gamma_9$ )			

<sup>a</sup> In Klammern Rasse des jeweiligen tiefsten Stark-Niveaus aus dem Term  $^3H_6$ .

gelöste Bandengruppen mehrerer  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexe ist hier die Anzahl der theoretisch bei Vorliegen von  $D_{3h}$ -Symmetrie möglichen *O-O*-Übergänge der experimentell mit einiger Sicherheit ermittelten Anzahl von *O-O*-Banden gegenüberstellt.

Die betrachteten Bandengruppen enthalten niemals mehr mutmaßliche  $O-O$ -Banden, als von der Theorie vorausgesagt werden. Dieses Ergebnis ist auch insofern bemerkenswert, als  $Cp_3Nd$  und  $Cp_3Er$  in THF-Lösung sicher als THF-Addukte vorliegen, denen nur noch näherungsweise die Punktsymmetrie  $C_{3v}$  zugeschrieben werden kann.

TABELLE 4

ANZAHL SYMMETRIE-ERLAUBTER  $O-O$ -BANDEN VON STARK-NIVEAUS DES GRUNDTERMS  ${}^3H_6$  AUS NACH ANGEREGTEN TERMEN VON VERSCHIEDENEN  $J$

	$J=2$	$J=3$	$J=4$	$J=5$
$A_1''$	1	2	3	3
$A_2''$	1	2	3	3
$A_1'$	1	2	1	3
$A_2'$	3	2	4	4
$E'$	2	4	5	6
$E''$	3	3	4	5

Tabelle 4 enthält nun, wiederum für  $D_{3h}$ -Symmetrie, in Abhängigkeit von der Rasse jedes einzelnen Stark-Niveaus des  ${}^3H_6$ -Grundterms von  $Cp_3Tm$  die jeweils für Übergänge nach den verschiedenen  $J$ -Termen erlaubte Anzahl von  $O-O$ -Banden.

Wie ein näherer Vergleich mit dem Spektrum zeigt, kommt kaum eines der drei Stark-Niveaus  $A_2'$ ,  $E'$  und  $E''$  für den Grundzustand des Moleküls in Frage. Da die Bandengruppen III und V (mit  $J=4$ ) jeweils nicht nur je eine intensive Bande enthalten, erscheint auch ein Grundzustand  $A_1'$  ausgeschlossen. Das Gesamtspektrum von  $Cp_3Tm$  läßt sich dagegen vergleichsweise am besten mit einem Grundzustand der Rasse  $A_1'$  bzw.  $A_2''$  vereinbaren. Um allerdings durchweg Übereinstimmung mit der theoretisch geforderten Anzahl von  $O-O$ -Banden zu erreichen, müssen wir auch einige vergleichsweise weniger intensive Banden ebenfalls symmetrie-erlaubten, hier lediglich "zufällig" intensitätsschwächeren  $O-O$ -Übergängen zuordnen.

Tatsächlich besteht auch zwischen der langstwelligsten und zugleich recht schwachen Bande von Gruppe V bei 20.173 kK und der nächsten wesentlich intensiveren Bande bei 20.816 (Intensitätsverhältnis *ca.* 1:6.2) ein Abstand von 643 K (gleichbedeutend *ca.* 3 kT). Somit erscheint die Annahme einer "heißen" Bande bei 20.173 kK kaum sinnvoll. Da ferner der Grundterm  ${}^3H_6$  keine Stark-Komponente enthält, von der aus nach den Stark-Niveaus eines Terms mit  $J=5$  nur zwei  $O-O$ -Übergänge erlaubt wären, darf mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auch die relativ schwache, kurzwelligste Bande von Gruppe II bei 9.11 kK als erlaubte  $O-O$ -Bande angesehen werden. In Gruppe I ließen sich schließlich entweder die beiden mittelstarken Banden bei 5.472 und 6.047 kK zusammen mit der breiten, ausgesprochenen HPQ-Absorption den drei erwarteten  $O-O$ -Übergängen zuschreiben. Eine zweite Möglichkeit bestünde indessen noch im Zusammenfassen der langstwelligsten mittelstarken Bande und der vermutlich zwei in der HPQ-Absorption enthaltenen Banden<sup>18</sup>.

Falls Gruppe IV—entsprechend den Möglichkeiten (a) und (b) von Abschnitt 4—aus Übergängen nach Stark-Niveaus der Terme  ${}^3F_3$  und  ${}^3F_2'$  bestünde, so könnten gemäß Tabelle 4 hier insgesamt 3, 5 oder 6 erlaubte  $O-O$ -Banden auftreten. In

Übereinstimmung mit der Annahme eines  $A_1''$ - bzw.  $A_2''$ -Grundzustandes enthält das Spektrum im Bereich der Gruppe IV am ehesten drei  $O-O$ -Banden. Von den zwei HPQ-Absorptionen der Gruppe III enthält die etwas breitere bei ca. 13.1 kK mindestens drei eng benachbarte Banden, von denen vor allem die zwei intensivsten bei 13.175 und 13.204 kK zusammen mit der sehr starken einzelnen Bande bei 12.534 kK die erwarteten  $O-O$ -Übergänge darstellen könnten.

#### 6. LIGANDENFELD-AUFSPALTUNG: AUFSPALTUNGSGRAD

In Abschnitt 5 haben wir die vorläufig wahrscheinlichsten  $O-O$ -Banden jeder Bandengruppe ermittelt. Als ein augenblicklich recht anschauliches Maß für die in  $Cp_3Tm$  herrschende "Ligandenfeldstärke" wollen wir hier wieder die Wellenzahldifferenz der zwei jeweils kurz- und langwelligst gelegenen  $O-O$ -Banden einer Gruppe ansehen. Tabelle 5 enthält eine Gegenüberstellung dieser durch Differenzbildung

TABELLE 5

VERGLEICH DER LF-AUFSPALTUNG VON  $Cp_3Tm$  UND  $Tm(H_2O)_9(C_2H_5SO_4)_3$ 

Term	$Cp_3Tm$		$Tm(H_2O)_9(C_2H_5SO_4)_3$	
	$LF_{tot}$	Begrenzende Stark-Niveaus	$LF_{tot}$	Begrenzende Stark-Niveaus
$^3H_6$			0.190	0; 0.190
$^3H_4$	1.015	5.472; 6.487	0.267	5.703; 5.970
$^3H_5$	0.925	8.185; 9.110		ca. 8.208
$^3F_4$	0.670	12.534; 13.204	0.175	12.588; 12.764
$^3F_3$	0.575	14.233; 14.808	0.080	14.409; 14.489
$^3F_2$			0.021	15.082; 15.103
$^1G_4$	1.609	20.173; 21.782	0.209	21.303; 21.513

für  $Cp_3Tm$  und  $Tm(H_2O)_9(C_2H_5SO_4)_3$ <sup>16</sup> ergebenden  $LF_{tot}$ -Werte.

Ein Vergleich mit den gut bekannten IR-Spektren der  $Cp_3Ln$ -Komplexe<sup>8</sup> zeigt, daß lediglich die zwei  $LF_{tot}$ -Werte von 1015 und 925 K nahezu mit Schwingungsfrequenzen des Moleküls zusammenfallen. Auf Grund der in Abschnitt 5 aufgeführten Argumente sollten hier jedoch derartige vibronische Übergänge praktisch ausgeschlossen sein.

Die  $LF_{tot}$ -Werte von  $Cp_3Tm$  sind durchweg erheblich größer als die entsprechenden Werte des Äthylsulfat-Komplexes, den wir wohl als einigermaßen repräsentativ für ein System mit besonders schwachem Ligandenfeld ansehen dürfen. Doch auch  $Tm^{3+}$ -tris(acetylacetonato)-Chelate erreichen mit maximalen  $LF_{tot}$ -Werten zwischen 400 und 600 K<sup>19</sup> keineswegs die bislang nie zuvor am  $Tm^{3+}$ -Verbindungen beobachteten, großen Aufspaltungseffekte des Tricyclopentadienyl-Komplexes.

Gegenüber  $Cp_3Yb$  scheint rein qualitativ gesehen eine höchstens nur schwache Abnahme der LF-Aufspaltung eingetreten zu sein. Demgegenüber deuten die Ergebnisse der Tabelle 6 darauf hin, daß möglicherweise beim Übergang zu Er, dem leichteren Nachbarlement von Tm, die LF-Aufspaltung recht stark abnimmt. Eine größere Anzahl von verhältnismäßig zuverlässigen  $LF_{tot}$ -Werten sind allerdings nur für  $Cp_3Nd$  zu erhalten. Wie bereits Papalardo festgestellt hat<sup>3</sup>, sind bei Nd als Zentral-

TABELLE 6

DIE AUFSPALTUNG EINIGER TERME DER KOMPLEXE  $Cp_3Er$ ,  $Cp_3Ho$  UND  $Cp_3Nd$  (IN kK)

Komplex	Term	$LF_{tot}$	Begrenzende Stark-Niveaus
$Cp_3Er^5$	$^4F_{7/2}$	0.181–0.369	20.194; 20.475; 20.663
$Cp_3Er^5$	$^2H_{11/2}$	0.282	18.864; 19.146
$Cp_3Ho^2$	$3K_6$	0.378	21.598; 21.976
$Cp_3Nd^3$	$^2H_{11/2}$	0.145	15.960; 16.105
$Cp_3Nd^3$	$^4G_{5/2}$	0.158	16.828; 16.986
$Cp_3Nd^3$	$^4F_{5/2}$	0.133	12.509; 12.642
$Cp_3Nd^3$	$^2H_{9/2}$	0.231	12.297; 12.528
$Cp_3Nd^3$	$^4F_{3/2}$	~0.297	11.291; 11.588
$Cp_3Nd^3$	$^4G_{7/2}$	0.154	18.737; 18.891

atom die LF-Aufspaltungen des Tricyclopentadienyls kaum wesentlich verschieden von denen des Äthylsulfat-Komplexes.

### 7. NEPHELAUXETISCHER EFFEKT

Werden Elektronen des ursprünglich freien Zentralmetall-Ions teilweise über den vollständigen Komplex hinweg "delokalisiert", so berücksichtigt man diese Erscheinung in der Regel durch die Annahme von entsprechend verringerten interelektronischen Wechselwirkungsparametern der Metallelektronen. In Spektren von Systemen mit stärkerer Spin-Bahn-Kopplung äußert sich diese als "nephelauxetischer Effekt" bekannte Delokalisierung durch gewisse Verschiebungen der Schwerpunkte aller jeweils zusammengehörigen Stark-Niveaus.

Die genaue spektroskopische Ermittlung der Slater-Condons-Parameter  $F_2$ ,  $F_4$ ,  $F_6$  etc. von  $Ln^{3+}$ -Ionen wird allerdings um so schwieriger, je größer zugleich der eigentliche LF-Aufspaltungseffekt ist. Einmal unterliegen die einzelnen Term-Schwerpunkte dann auch solchen Verschiebungen, die sich formal noch im Rahmen eines elektrostatischen Punktladungsmodells ergeben. Andererseits läßt sich dann auch die Lage der Termschwerpunkte nur noch schwer abschätzen. Vor allem die schwerer zugängliche, meist jedoch besonders große LF-Aufspaltung des Ionen-Grundterms kann einen mitunter beachtlichen nephelauxetischen Effekt vortäuschen. Bei bereits intermediärer Spin-Bahn-Kopplung wirkt sich weiter als erschwerend aus, daß hier die Energie nur weniger Ionenterme *linear* vom Parameter der Elektronenabstoßung sowie auch von  $\zeta_{4f}$  abhängt.

Im Fall  $Tm^{3+}$  sind allein die Term-Energien  $E(^3H_5)$  und  $E(^3F_3)$  in guter Näherung lineare Funktionen des Parameters  $\chi = \zeta_{4f}/2F_2$  (vgl. Fig. 7), sofern man die zwei weiteren Abstoßungsparameter  $F_4$  und  $F_6$  in üblicher Weise durch Vielfache von  $F_2$  ausdrückt<sup>20</sup>. Für die Differenz  $A$  der beiden Term-Energien ergibt sich:

$$A = \Delta E(^3F_3 - ^3H_5) = 13.4 F_2 [K] \quad (1)$$

Bei der Behandlung von 4f- bzw. 5f-Systemen ersetzt man den Slater-Condons-Parameter  $F_2$  auch gern durch den Racah-Parameter  $E^3$ , so daß wir schreiben können:

$$E^3 = \frac{13.4}{9} F_2 = \frac{A}{9} \quad (2)$$

Da der Parameter  $\chi$  für  $\text{Tm}^{3+}$  sicher zwischen 2 und 4 liegen dürfte, und da sich in diesem  $\chi$ -Bereich die zwei Terme  ${}^3F_3$  und  ${}^3F_2'$  kreuzen, sind für die zueinander relative Lage dieser Terme in  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  grundsätzlich drei Möglichkeiten zu diskutieren:

- (1)  $\chi(\text{Komplex}) > \chi(\text{freies Ion}); E({}^3F_2') > E({}^3F_3)$
- (2)  $\chi(\text{Komplex}) > \chi(\text{freies Ion}); E({}^3F_2') < E({}^3F_3)$  (Term-Überkreuzung)
- (3) bleibt praktisch konstant;  $E({}^3F_2') > E({}^3F_3)$

Fall (3) ist angesichts der beträchtlichen LF-Aufspaltung in  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  von vornherein sehr unwahrscheinlich.

Wegen unserer nur unzureichenden Kenntnis der  $F_2$ - und  $\zeta_{4f}$ -Werte für die freien  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen verwendet man gewöhnlich die entsprechenden Aquo-Komplexe in wäßriger Lösung als Bezugssysteme. Allerdings eignet sich auch das Spektrum des gelösten  $\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ -Ions<sup>6</sup> nur wenig zur quantitativen Auswertung. Wir wollen unsere Ergebnisse daher mit den Daten des ausführlicher untersuchten Komplexes  $\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3$ <sup>16</sup> vergleichen, worin ebenfalls neun  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle unmittelbar an ein  $\text{Tm}^{3+}$ -Ion koordiniert sind.

Setzen wir nun voraus, daß die drei mutmaßlichen  $O-O$ -Banden der Gruppe IV bei 14.233, 14.592 und 14.808 kK Übergängen nach Stark-Niveaus der Terme  ${}^3F_3$  und  ${}^3F_2'$  zukommen, so wären drei verschiedene Zuordnungen denkbar. Jeweils zwei der drei  $O-O$ -Banden hätte man gemäß Abschnitt 5 Übergängen nach  ${}^3F_3$ -Unterniveaus zuzuordnen. Ihr Mittelwert soll hier eine Näherung für den zugehörigen Term-Schwerpunkt sein. Die restliche  $O-O$ -Bande entspricht dann dem einen jeweils erlaubten Übergang nach  ${}^3F_2'$ , dessen Frequenz wir zugleich als die des  ${}^3F_2'$ -Schwerpunktes ansehen wollen. Man erhält letztlich drei Paare von möglichen Termschwer-

TABELLE 7

DIE MÖGLICHEN TERM-SCHWERPUNKTE VON  ${}^3F_3$  UND  ${}^3F_2'$ 

	${}^3F_3$	${}^3F_2'$	A	B
a	14.412	14.808	5.767	0.396
b	14.520	14.592	5.875	0.072
c	14.700	14.233	6.055	-0.467

TABELLE 8

ÜBERSICHT ÜBER ELEKTRONENWECHSELWIRKUNGS-PARAMETER BZW. VERWANDTE GRÖSSEN (IN K)<sup>a</sup>

	Ref.	A	$E^3$	$F_2$	$\beta_{eff}$	$\chi_c$	B
$[\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	23	6250	694.4	466.4		2.809	504
$\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3$	16	6239	693.2	465.6	1.00	2.813	
$\text{C-Tm}_2\text{O}_3$	23	6220	691.0	464.2	0.997	2.822	
$[\text{TmCl}_6]^{3-}$	23	6130	681.1	457.4	0.982	2.864	
$\text{Cp}_3\text{Tm}$ (1a)		5767	640.8	430.4	0.924	3.044	396
(1b)		5875	652.8	438.4	0.941	2.988	72
(2c)		6055	672.8	451.8	0.970	2.899	-467

<sup>a</sup>  $\beta_{eff}$  und  $\chi_c$  dimensionslos.

punkten, die in Tabelle 7 zusammen mit den entsprechenden Differenzen  $A$  und  $B$  wiedergegeben sind. Für  $B$  gilt:

$$B = \Delta E(^3F'_2 - ^3F_3)$$

Für die Angaben von  $A = \Delta E(^3F_3 - ^3H_5)$  wurde näherungsweise der Mittelwert der beiden äußersten mutmaßlichen  $O-O$ -Banden von Gruppe II (bei 8.185 und 9.110 kK) als  $E(^3H_5)$ -Wert betrachtet.

Ein Vergleich der drei Zuordnungsmöglichkeiten in Tabelle 7 mit den drei zuvor angegebenen Fällen (1)–(3) zeigt, daß für die weitere Diskussion nur die drei Kombinationen: (1a), (1b) und (2c) in Frage kommen. Ein "inverser" nephelauxetischer Effekt ist also auf jeden Fall auszuschließen.

Tabelle 8 ermöglicht nun einen Vergleich der drei "Modellfälle" (1a), (1b) und (2c) für  $Cp_3Tm$  mit vier bereits näher untersuchten  $Tm^{3+}$ -Komplexen hinsichtlich der zu  $A$  proportionalen Größen  $E^3$ ,  $F_2$ ,  $\beta_{\text{eff}}$  und auch  $\chi_{\zeta}$ , sowie der Differenz  $B$ . Der effektive nephelauxetische Parameter  $\beta_{\text{eff}}$  ist hier definiert als:

$$\beta_{\text{eff}} = \frac{E^3(\text{Komplex})}{E^3[\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3]}$$

und  $\chi_{\zeta}$  soll denjenigen Parameter bedeuten, der sich unter der—sicher nicht durchweg gerechtfertigten—Annahme eines konstanten  $\zeta_{4f}$ -Wertes (hier 2.62 kK) ergeben würde.

Wie unmittelbar ersichtlich ist, nehmen die zu  $A$  proportionalen Größen erwartungsgemäß vom Aquo-Komplex aus in Richtung auf die Möglichkeiten (1a) und (1b) für  $Cp_3Tm$  hin stetig ab. Nur die Möglichkeit (2c) unterscheidet sich praktisch nicht von dem Komplex  $[\text{TmCl}_6]^{3-}$ , obwohl doch gerade die für (2c) vorausgesetzte Termüberkreuzung auf eine besonders große Abnahme der zu  $A$  proportionalen Größen schließen lassen sollte. Der unbedingt zu fordernde Unterschied zwischen  $\chi$  von  $[\text{TmCl}_6]^{6-}$  und  $\chi$  von (2c)- $Cp_3Tm$  könnte allein durch eine Zunahme von  $\zeta_{4f}$  beim Übergang zum  $Cp_3Tm$ -Komplex erreicht werden. Diese Zunahme entspräche jedoch einem *inversen* "relativistischen nephelauxetischen Effekt", der jeder bisherigen Erfahrung zuwiderliefe. Den Fall (2c) dürfen wir somit als praktisch unvereinbar mit dem  $Tm^{3+}$ -Termschema ausschließen.

Die  $\chi$ -Werte der ersten vier Komplexe von Tabelle 8 deuten darauf hin, daß  $\chi$  für  $Tm^{3+}$ -Komplexe allgemein sehr dicht bei dem  $\chi$ -Wert des Term-Kreuzungspunktes von  $^3F_3$  und  $^3F'_2$  ( $\chi = 3.175$ ) liegen sollte. Innerhalb eines engen Bereiches links und rechts dieses Punktes dürfen wir die sich kreuzenden Terme näherungsweise durch zwei Geraden ersetzen. Mit den Justierparametern:  $B = 504$  K und  $\chi = 2.74$  des Äthylsulfat-Komplexes ergibt sich dann klar:  $\chi(1a) < \chi(1b)$ , während die entsprechenden  $\chi$ -Werte für (1a) und (1b) praktisch gleich sind. Auf den ersten Blick könnte man also folgern, daß Fall (1b) noch wahrscheinlicher als Fall (1a) sein sollte. Fall (1a) könnte allerdings dennoch leicht verwirklicht werden, falls  $\zeta_{4f}$  eine ähnlich große relative Abnahme erfahren würde wie  $F_2$  bzw.  $E^3$  (relativistischer nephelauxetischer Effekt).

Trotz einer Reihe von vereinfachenden Annahmen in der vorangegangenen Betrachtung hat sich die Voraussetzung, daß Gruppe IV Übergänge nach  $^3F_3$  und  $^3F'_2$  enthalte, hier als durchaus sinnvoll erwiesen. Die effektive nephelauxetische Verschiebung von  $F_2$  bzw.  $E^3$  in  $Cp_3Tm$  dürfte nahe bei 10% liegen. Demgegenüber

haben Untersuchungen an Ferrocen hinsichtlich der Wechselwirkung von 3d-Elektronen mit Cp-Liganden einen  $\beta$ -Wert von 0.4 entsprechend einer 40%igen Abnahme ergeben<sup>33</sup>. Immerhin dürften die Cp-Liganden in  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  von allen bekannten Liganden der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen die weitaus stärkste nephelauxetische Beeinflussung der 4f-Elektronen hervorrufen. Eine LF-Behandlung des Komplexes allein unter Verwendung eines elektrostatischen Punktladungs-Modells dürfte somit nicht mehr ganz gerechtfertigt sein.

Zu Tabelle 8 ist ferner zu bemerken, daß der hier für  $\text{C-Tm}_2\text{O}_3$  erhaltene  $\beta_{\text{eff}}$ -Wert im Gegensatz zu einer etwas anderen Spektren-Auswertung<sup>24</sup> kleiner ist als der des  $[\text{TmCl}_6]^{3-}$ -Komplexes. Angesichts der hier erhaltenen optimalen  $\chi$ -Werte für  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  erscheint auch der früher von Perkins und Crosby für  $\text{Tm(III)}$ -Chelate angenommene Wert 2.5 als zu klein. Mit  $\chi = \zeta_{4f}/2F_2$  würde sich für  $\chi = 2.5$  ein  $E^3$ -Wert von 805 K ergeben, der weder mit den Angaben der Tabelle 8 bzw. mit einem neueren Literaturwert<sup>22</sup> von 670 K übereinstimmt, noch mit einem mittels einer Näherungsformel von Judd<sup>20</sup> erhaltenen Wert von 646 K.

### 8. BEMERKUNGEN ZUM GRUNDTERM $^3H_6$

Die Annahme eines nicht-entarteten, tiefstgelegenen Stark-Niveaus des Grundterms  $^3H_6$  von entweder der Rasse  $A'_1$  oder  $A'_2$  ist auch gut vereinbar mit dem Ergebnis quantitativer Auswertungen der Spektren von  $\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3$  ( $\text{C}_{3h}$ -Symmetrie)<sup>16</sup> sowie gewisser  $\text{Tm}^{3+}$ -Chelatkomplexe von gleichfalls dreizähliger Symmetrie<sup>19</sup>. Der Magnetismus eines Systems mit nicht-entartetem Grundzustand kann sich bekanntlich nur aus Beiträgen des sog. Zeeman-Effekts 2. Ordnung zusammensetzen. Je nach Natur und Lage der tiefstgelegenen angeregten Stark-Niveaus von  $^3H_6$  sollte der Komplex  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  daher einen mehr oder weniger stark vom Curie-Weiss-Gesetz abweichenden Paramagnetismus zeigen. Das Ergebnis vorläufiger Suszeptibilitätsmessungen könnte tatsächlich auf eine leichte Anomalie des Magnetismus von  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  hindeuten<sup>25</sup>.

Eine interessante Anwendungsmöglichkeit der in Abschnitt 7 erhaltenen Informationen besteht in einem Vergleich der sowohl aus rein spektroskopischen als auch aus halbtheoretischen Daten erhältlichen Energiedifferenz  $\Delta E$ :

$$\Delta E = \frac{1}{2} E(^3F_3 + ^3H_5) - E(^3H_6) *$$

die einen Einblick in die LF-Aufspaltung des Grundterms  $^3H_6$  gestatten sollte. Aus dem Spektrum allein ergibt sich:  $\Delta E_{\text{exp}} = 11.582$  kK während man mit  $\chi = 3.0$  und  $F_2 = 434$  K mittels der analytischen Ausdrücke für  $E(^3F_3)$ ,  $E(^3H_5)$  und  $E(^3H_6)$ <sup>9</sup> einen  $\Delta E_{\text{ber}}$ -Wert von 11.045 kK erhält. Die für den Fall einer beträchtlichen LF-Aufspaltung des Grundterms notwendige Bedingung:  $\Delta E_{\text{exp}} > \Delta E_{\text{ber}}$  erweist sich somit als gut erfüllt. Setzt man versuchsweise die Differenz:  $\Delta E_{\text{exp}} - \Delta E_{\text{ber}}$  gleich der halben totalen LF-Aufspaltung von  $^3H_6$ , so würde sich für  $\text{LF}_{\text{tot}}(^3H_6)$  mit 1.1 kK ein im Vergleich zu den Ergebnissen der Tabelle 5 durchaus plausibler Schätzwert ergeben. Bemerkenswert ist, daß der  $\text{LF}_{\text{tot}}$ -Wert des zum gleichen  $J$  gehörenden  $^3K_6$ -Terms von  $\text{Cp}_3\text{Ho}$  (Tabelle 6) nur mehr kleiner als 380 K ist.

\* Im Hinblick auf unsere nur ungenaue Kenntnis der wahren einzelnen Termschwerpunkte bevorzugen wir hier die Verwendung des Mittelwerts der beiden geschätzten Schwerpunkte von  $^3F_3$  und  $^3H_5$ .

Da sich der  ${}^3H_6$ -Grundterm bei  $D_{3h}$ -Symmetrie in insgesamt neun Stark-Niveaus aufspalten muß, sollte deren Aufeinanderfolge im Falle eines  $LF_{tot}$ -Wertes von ca. 1.1 kK recht dicht sein. Vor allem die intensiven HPQ-Banden der Gruppe III besitzen eine Reihe erheblich schwächerer, langwelliger Satellitenbanden, die sehr wahrscheinlich "heißen" Übergängen zukommen dürften. Eine nähere Diskussion des Spektrums von Gruppe III ergibt, daß zwei echte Stark-Niveaus des  ${}^3H_6$ -Terms vor allem bei ca. 300 und ca. 430 K liegen könnten. Die reinen Schwingungs-Spektren lassen jedenfalls bei diesen Frequenzen keine nennenswerten Absorptionen erkennen. Ob allerdings auch, wie die Lage weiterer Satellitenbanden andeutet, bereits zwischen 160 und 190 K gleichfalls reine Stark-Niveaus liegen, läßt sich vorläufig noch nicht sicher entscheiden.

## 9. INTENSITÄTSVERHÄLTNISSE

Tabelle 9 enthält einige charakteristische Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{max}$  von  $f-f$ -Übergängen verschiedener gelöster Lanthaniden-Komplexe. Die  $\epsilon_{max}(f-f)$ -Werte

TABELLE 9  
VERGLEICH DER  $\epsilon_{max}$ -WERTE VERSCHIEDENER  $f-f$ -ÜBERGÄNGE IN GELÖSTEN LANTHANIDENKOMPLEXEN

Komplex	Angeregter Term	$\epsilon_{max}$	Bemerkung	Lit.
$[SmCl_6]^{3-}$	${}^4F_{3/2}$	0.01	Symmetriezentrum	23
$[ErCl_6]^{3-}$	${}^2H_{9/2}$	0.1	Symmetriezentrum	23
$[Tm(H_2O)_9]^{3+}$	${}^3F_4$	1.1	HPQ	6
$[ErCl_6]^{3-}$	${}^2H_{11/2}$	6.0	HPQ	23
$[Nd(H_2O)_9]^{3+}$	${}^4F_{5/2}$	11.8	HPQ	23
$Cp_3Pr \cdot THF$	${}^3P_0$	33.3		5
$Cp_3YbCNC_6H_{11}$	${}^2F_{5/2}$	92.7*		1
$Cp_3Tm$	${}^3F_4$	95.7*	HPQ	
$Cp_3Er \cdot THF$	${}^2H_{11/2}$	1142	HPQ	5

TABELLE 10  
EXTINKTIONSWERTE GELÖSTER  $Tm^{3+}$ -KOMPLEXE

Übergang nach:	$[Tm(H_2O)_9]^{3+}$	$TmB_3 \cdot 2 H_2O^a$	$Cp_3Tm$
${}^3H_4$		< 10	71.0
${}^3H_5$	0.9	< 10	9.4
${}^3F_4$	1.1	< 10	95.7
${}^3F_3$	2.6	< 10	8.0 bzw. 17.3
${}^1G_4$	0.5	< 10	13.4

\* B = Benzoylacetat;  $CCl_4$ -Lsg.

\* Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen sind bemerkenswerterweise auch für die HPQ-Übergänge von  $NdBr_3$  und  $NdJ_3$  in der Gasphase  $\epsilon_{max}$ -Werte zwischen 116 und 345 gefunden worden<sup>38</sup>.

variieren hier zwischen mindestens  $10^{-2}$  und  $10^{+2}$ \* und zeigen somit eine ähnlich breite Streuung wie die  $\epsilon_{\max}(d-d)$ -Werte von  $d-d$ -Übergängen in Komplexen der Übergangselemente. Tabelle 9 sowie auch die Gegenüberstellung der  $\epsilon_{\max}$ -Werte verschiedener  $\text{Tm}^{3+}$ -Komplexe in Tabelle 10 lassen erkennen, daß durch die Bindung dreier Cp-Liganden sowohl nahezu alle nicht-hypersensitiven Übergänge, als auch die meisten potentiellen HPQ-Banden beträchtlich intensiviert werden. Auch  $\text{Cp}_3\text{Er}^5$ ,  $\text{Cp}_3\text{Ho}^2$  und  $\text{Cp}_3\text{Nd}^3$  zeigen sehr ausgeprägte HPQ-Banden. Somit erweisen sich sämtliche  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexe mit im sichtbaren Absorptionsbereich möglichen HPQ-Übergängen auch tatsächlich als hypersensitiv.

In diesem Zusammenhang erscheint es bemerkenswert, daß Judd in einer neueren Arbeit zum Problem der HPQ-Übergänge<sup>11</sup> von den verschiedenen dreizähligen Punktsymmetrien die der Gruppen  $C_{3v}$  und  $C_3$  gegenüber denen von  $D_{3h}$  und  $C_{3h}$  als zur HPQ-Intensivierung geeigneter angenommen hat. Unter der Voraussetzung stets *koplanar* angeordneter Ringnormalen sollten die  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexe indessen gerade als Beispiele für solche Molekülstrukturen gelten, in denen das elektrostatische Potential am Ort des Zentralions nur sehr schlechte Voraussetzungen für Hypersensitivität bieten sollte\*\*.

Unter den  $\text{Tm}^{3+}$ -Verbindungen hatten bisher nur einige Nitrate<sup>26</sup> sowie neuerdings auch Hexahalogeno-Komplexe<sup>23</sup> ausgeprägtere HPQ-Absorptionen erkennen lassen. Während das Intensitätsverhältnis  $\epsilon_{\max}(^3F_4)/\epsilon_{\max}(^3F_3)$  für  $[\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  nur 0.5 und für  $[\text{TmCl}_6]^{3-}$  erst 3.0 beträgt<sup>14</sup>, können wir das Verhältnis für  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  bereits mit mindestens 5.5 (bezogen auf die  $^3F_3$ -Bande bei 14.808 kK) angeben.

Interessant ist weiterhin, daß auch eine Bande des Überganges:  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  von  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  offensichtlich hypersensitiven Charakter besitzt, obwohl hier formal nicht die Voraussetzung  $\Delta L=2$  erfüllt ist. Die hohe Intensität der Bande bei 6.487 kK ist somit ein weiterer experimenteller Hinweis auf die ausgeprägt intermediäre Spin-Bahn-Kopplung in  $\text{Tm}^{3+}$ . So geben etwa Perkins und Crosby<sup>19</sup> für die  $^3H_4$ -Eigenfunktion von  $\text{Tm}^{3+}$  in Thulium-tris(acetylacetonato)-dihydrat die folgende Linearkombination an:

$$|^3H_4\rangle = 0.3258|^3H_4\rangle - 0.5919|^1G_4\rangle - 0.7372|^3F_4\rangle,$$

in welcher der Anteil des reinen  $^3F_4$ -Eigenvektors bereits überwiegt.

Von den zwei Übergängen  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$  (bei ca. 17.0 kK) und  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$  (bei ca. 12.5 kK) in  $\text{Cp}_3\text{Nd}^3$  erfüllt—ebenso wie von den beiden Übergängen  $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$  und  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  in  $\text{Cp}_3\text{Tm}$ —nur der erste auch die HPQ-Bedingung  $\Delta L=2$  streng. Das Intensitätsverhältnis beträgt für  $\text{Cp}_3\text{Nd}$  ca. 6.3, für  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  jedoch nur noch ca. 1.3. Da sich die  $\zeta_{4f}$ -Werte von  $\text{Nd}^{3+}$  und  $\text{Tm}^{3+}$  ungefähr wie 1 : 3 verhalten, sind derart unterschiedliche Intensitätsverhältnisse als Folge der verschiedenen starken Abweichung vom Fall der reinen Russell-Sanders-Kopplung auch verständlich.

## 10. CHARGE-TRANSFER-ÜBERGÄNGE

Im Gegensatz zu  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  (vgl. Abschnitt 1) unterscheidet sich  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  in seiner

\* Die mit "rosa" angegebene Farbe von  $\text{Cp}_3\text{Er}$  scheint uns nicht ohne weiteres mit dem sehr hohen  $\epsilon_{\max}$ -Wert von 1143 vereinbar, der sich aus den von Wilkinson und Birmingham<sup>5</sup> mitgeteilten Daten ergeben würde.

\*\* Vgl. Anmerkung auf S.169.

Farbe nicht auffällig von den bisher bekannten farblosen bis schwach gelbgrünen  $\text{Tm}^{3+}$ -Salzen. Dennoch ist das Absorptionsverhalten von  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  im nahen ultravioletten und sich daran anschließenden sichtbaren Spektralbereich wegen der Anwesenheit der Bandengruppe VII recht ungewöhnlich. Die bereits bei 20 kK deutlich hervortretende Bandengruppe VII besteht sehr wahrscheinlich aus mehreren Einzelabsorptionen mit zwei ersten Maxima bei ca. 23.5 und 26.1 kK und  $\epsilon_{\text{max}}$ -Werten von etwa 49 bzw. 100. Banden ähnlich geringer Intensität sind in letzter Zeit auch in den UV-Spektren zahlreicher Komplexe der relativ leicht reduzierbaren  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  und  $\text{Yb}^{3+}$  beobachtet worden<sup>23,27</sup>. Trotz ihrer relativ geringen Intensität hat man diese Banden wohl mit Recht internen charge transfer (CT)-Übergängen zugeordnet, bei denen je ein Elektron aus einem praktisch reinen Liganden-Orbital in eines der hier energetisch bevorzugten "4f-Löcher" überführt wird.

Nach Tabelle 11 sowie auch auf Grund weiterer Angaben<sup>27</sup> sind die  $\epsilon_{\text{max}}$ -Werte der jeweils langwelligsten breiten Banden aller  $\text{Sm}^{3+}$ -,  $\text{Eu}^{3+}$ -,  $\text{Tm}^{3+}$ - und  $\text{Yb}^{3+}$ -Komplexe einschließlich der Tricyclopentadienyle von durchaus noch vergleichbarer Größenordnung. Zugleich ergibt sich auch für die Differenzen  $\Delta\sigma_1$  ( $\text{LnBr}_6^{3-} - \text{Cp}_3\text{Ln}$ ) mit  $\text{Ln} = \text{Yb}$  und  $\text{Tm}$  ein recht ähnlicher Wert von ca. 15 kK. Die Annahme entsprechender, allerdings extrem bathochrom verschobener Ligand-4f-Übergänge in  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexen erscheint somit immerhin naheliegend, sofern sich derart große Frequenzverschiebungen zugleich theoretisch ausreichend rechtfertigen lassen.

TABELLE 11

CHARGE-TRANSFER-ÜBERGÄNGE VON  $\text{Yb}^{3+}$ - UND  $\text{Tm}^{3+}$ -KOMPLEXEN

Komplex	$\sigma_1$ (kK)	$\epsilon_{\text{max}}$	$\Delta\sigma_1$
$\text{Cp}_3\text{Yb}$	15.255	58	13.9
$[\text{YbBr}_6]^{3-}$	29.200	105	
$\text{Cp}_3\text{Tm}$	23.530	49	15.9
$[\text{TmBr}_6]^{3-}$	~38.600	~300	

Einen ersten Deutungsversuch in dieser Richtung haben kürzlich Pappalardo und Jørgensen<sup>28</sup> mit Hilfe eines einfachen M.O.-Schemas<sup>29</sup> für Komplexe des allgemeinen Typs  $\text{Cp}_3\text{M}$  unternommen. Sie gingen dabei von der Annahme aus, daß zwischen den  $2p_\pi$ -Orbitals aller drei Cp-Liganden eine beträchtliche, direkte Wechselwirkung besteht. Zum gleichen Ergebnis führt allerdings auch eine etwas andere Vorstellung im Rahmen desselben M.O.-Bildes, die eine merkliche Wechselwirkung zwischen den 5d-, 6s- und 6p-Orbitals des  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions und entsprechenden Linear-kombinationen aller  $2p_\pi$ -Funktionen der Liganden voraussetzt. Bei  $D_{3h}$ -Symmetrie sollte mindestens ein M.O. des Komplexes völlig nicht-bindend, d.h. ein reines Liganden-Orbital bleiben, so daß von ihm aus ein relativ leichter Elektronenübergang in eines der bevorzugten 4f-Orbitals des Zentralions denkbar wäre. Inzwischen haben *ab initio*-Rechnungen für das erste Ionisierungspotential des Cyclopentadienyl-Anions einen Wert von ca. 0.9 eV ergeben<sup>30</sup>. Da das Ionisierungspotential des Chlorid- bzw. Bromid-Anions nicht unterhalb 3.5 eV liegt<sup>34</sup>, ist auch eine vergleichsweise kleinere optische Elektronegativität  $\chi_{\text{opt}}$  des Cp-Liganden zu erwarten. Experimentell

erhielten Pappalardo und Jørgensen<sup>28</sup> einen  $\chi_{\text{opt}}$  (Cp)-Wert von 2.4 gegenüber einem  $\chi_{\text{opt}}$  (Cl)-Wert von *ca.* 3.0. Die hohen Bathochromie-Effekte bei den  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexen lassen sich somit auch zwanglos ohne die Annahme einer wesentlichen direkten Cp–Cp-Wechselwirkung verstehen. Allerdings ergibt sich für die  $\nu_1$ -Wellenzahlen der Tricyclopentadienyle nicht mehr die gleiche Reihenfolge wie für sämtliche bislang untersuchten Komplexe

$$\sigma_1 \text{ (normal): } \text{Eu} < \text{Yb} \ll \text{Sm} < \text{Tm} ,$$

sondern lassen ein relatives Absinken der Bathochromie des Eu- und Sm-Komplexes erkennen:

$$\sigma_1(\text{Cp}_3\text{Ln}): \text{Yb} < \text{Eu} \ll \text{Tm} \sim \text{Sm}$$

Zur Deutung dieses Verhaltens könnte man möglicherweise auch die erstgenannte Vorstellung einer unterschiedlich starken Cp–Cp-Wechselwirkung mit heranziehen. Die sogar gegenüber dem Nachbarkomplex  $\text{Cp}_3\text{Sm}$  noch beträchtlich verringerte Bathochromie von  $\text{Cp}_3\text{Eu}$ <sup>28</sup> deutet allerdings auf das Vorliegen vielleicht noch verwickelterer Verhältnisse hin.

## 11. SCHWINGUNGSÜBERGÄNGE

Als Folge der beträchtlichen Abschirmung der 4f-Elektronen gegen die Ligandensphäre hin ist es für die Energie-Hyperflächen aller jeweils einer bestimmten  $4f^n$ -Konfiguration zugehörigen Terme charakteristisch, daß sie hinsichtlich ihrer Form und Gleichgewichts-Kernabstände nur unwesentlich voneinander abweichen. Nach dem Franck–Condon-Prinzip kommen daher in reinen  $f$ - $f$ -Spektren den  $O \leftarrow O$ -Übergängen die jeweils höchsten Übergangswahrscheinlichkeiten zu, sofern sie nicht —wie durchweg in zentrosymmetrischen Komplexen—zugleich streng *symmetrie*-verboten sind.

Die relative Wahrscheinlichkeit eines "vibronischen"  $n \leftarrow O$ - bzw. eines "heißen"  $O \leftarrow n$ -Überganges sollte, klassisch betrachtet, um so größer sein, je ausgeprägter sich am Ort des Zentralions während einer Schwingungs-Halbperiode die Ligandenfeldstärke verändert. Von den zahlreichen Normalschwingungen eines  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexes kommen hierfür in erster Linie wohl nur solche Schwingungen in Frage, die mit möglichst großen geometrischen Veränderungen im eigentlichen Metall–Kohlenstoff-Gerüst verbunden sind. Diese ausgesprochenen Metall–Ring-Schwingungen absorbieren im IR-Spektrum durchweg erst unterhalb 700 K und weisen daher häufig noch den zusätzlichen Vorteil relativ großer Schwingungsamplituden auf. Nur sehr geringe Chancen für eine merkliche vibronische Kopplung besitzen andererseits wohl die erst oberhalb 2000 K im IR-Spektrum auftretenden C–H-Valenzschwingungen der Liganden, während allen zwischen etwa 700 und 1700 K absorbierenden, ebenfalls nahezu reinen Liganden-Schwingungen eine mehr intermediäre Rolle zukommen dürfte. Allgemein sollte hier die Regel gelten, daß Liganden-Schwingungen als "LF-Störungen erst höherer Ordnung" nur dann im  $f$ - $f$ -Elektronenspektrum deutlich erkennbar sein können, wenn zugleich auch anderweitige Hinweise auf eine ungewöhnlich starke Wechselwirkung der 4f-Elektronen mit dem Ligandensystem vorliegen.

In guter Übereinstimmung mit dieser Regel sind in den Spektren fast aller bisher

näher untersuchten  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexe "vibronische" oder auch "heiße" Satelliten gefunden worden, die nur etwa 30 bis 300 K von der nächsten  $O-O$ -Bande entfernt liegen. Die meisten der häufiger wiederkehrenden Wellenzahldifferenzen entsprechen auch sehr gut den Wellenzahlen reiner Schwingungsbanden aus den mittlerweile direkt aufgenommenen IR-Spektren im fernen Infrarot-Bereich<sup>31</sup>. Interessant ist, daß eine bereits von Pappalardo<sup>3</sup> im  $\text{Cp}_3\text{Nd}$ -Spektrum mehrfach beobachtete Satellitenbande bei *ca.* 70 K offensichtlich auch in anderen  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexen auf der lang- und kurzwelligen Seite verschiedener  $O-O$ -Banden erscheint. Obwohl das IR-Spektrum keine sicheren Anzeichen für eine Absorption bei *ca.* 70 K liefert, dürften diese Satellitenbanden wohl doch durch eine Molekülschwingung bedingt sein. Möglicherweise handelt es sich hier um die in  $D_{3h}$ -Symmetrie IR-inaktive, unsymmetrische Ring-Torsionsschwingung.

Als Ausnahme von der oben aufgestellten Regel müssen wir vorläufig nur  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  betrachten. Während das  $\text{Cp}_3\text{Tm}$ -Spektrum noch keine deutlichen Anzeichen für Schwingungssatelliten oberhalb 700 K erkennen läßt, geht insbesondere aus neueren Tieftemperatur-Aufnahmen von  $\text{Cp}_3\text{Yb}$ <sup>28</sup> hervor, daß dort offenbar auch Schwingungen höherer Wellenzahlen mit den  $f-f$ -Übergängen merklich zu koppeln vermögen. Hingegen lassen sich Wellenzahl-Differenzen oberhalb *ca.* 700 K nicht befriedigend mit unmittelbaren Daten aus dem IR-Spektrum vereinbaren. Falls am Elektronenspektrum von  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  tatsächlich Schwingungen des Ligandensystems merklich beteiligt sind, so müßte man allerdings annehmen, daß die Wechselwirkung zwischen  $4f$ -Elektronen und Liganden in  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  noch erheblich größer ist, als aus einem Vergleich der gefundenen  $\text{LF}_{\text{tot}}$ -Werte von  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  und  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  hervorgeht.

## 12. SCHLUSSBEMERKUNG

Da die Elektronen-Spektren einer ganzen Reihe von  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexen noch unbekannt sind, ist ein vollständiger Überblick über die einzelnen  $4f^n$ -Systeme hinsichtlich ihrer Bereitschaft zur Wechselwirkung mit den Cp-Liganden augenblicklich noch nicht möglich. Indessen läßt sich bereits jetzt angeben, daß die effektive Ligandenfeldstärke der drei Cp-Liganden von  $\text{Cp}_3\text{Er}$  zu  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  hin besonders eindrucksvoll ansteigt.  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  darf dabei mit Sicherheit zwischen seine beiden Nachbar Komplexe eingeordnet werden. Mehrere Anzeichen deuten allerdings darauf hin, daß der Sprung von  $\text{Cp}_3\text{Er}$  nach  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  noch größer als der von  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  nach  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  sein könnte. Die bereits bekannten  $\text{LF}_{\text{tot}}$ -Werte der Verbindungen  $\text{Cp}_3\text{Er}$ ,  $\text{Cp}_3\text{Ho}$  und  $\text{Cp}_3\text{Nd}$  lassen vorerst auf ähnliche Termaufspaltungs-Verhältnisse schließen, wie sie auch in gewöhnlichen Komplexen dieser Lanthaniden-Ionen vorliegen.

Da auch die jeweils langwelligste Ligand- $4f$ -Elektronenüberführungsbande gerade bei  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  und  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  die stärkste bathochrome Verschiebung zeigt (bezogen auf Daten der jeweiligen Hexahalogeno-Komplexe), ist hier ein möglicher Zusammenhang zwischen dem gleichzeitigen Auftreten extrem langwelliger CT-Banden und einer ungewöhnlich vergrößerten LF-Aufspaltung nicht ausgeschlossen. Für eine solche Annahme könnte auch der folgende interessante Gang der  $f-f$ -Absorptionsintensitäten sprechen: Die intensivsten der durchweg nicht-hypersensitiven  $f-f$ -Banden von  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  und seinen Derivaten  $\text{Cp}_3\text{YbB}$  besitzen überraschenderweise vergleichbar große  $\epsilon_{\text{max}}$ -Werte wie die intensivsten HPQ-Banden von  $\text{Cp}_3\text{Tm}$ . Andererseits übertreffen die stärksten nicht-hypersensitiven Banden von  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  an

Intensität noch sämtliche Banden des gelösten  $\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ -Komplexes um mindestens eine Größenordnung.

Es ist somit vorstellbar, daß in Analogie zur Theorie der Intensitäten von  $d-d$ -Übergängen in Übergangsmetall-Komplexen<sup>32</sup> auch den  $4f$ -Funktionen einiger bestimmter  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Verbindungen gewisse Anteile von Liganden-Funktionen "beigemischt" zu denken wären. Der für  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen beachtlich große nephelauxetische Effekt in  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  deutet gleichfalls auf eine gewisse Delokalisierung der  $4f$ -Elektronen hin. Möglicherweise erfolgt die besondere Intensivierung der  $f-f$ -Übergänge auch teilweise "auf Kosten" der CT-Banden, da die CT-Übergänge von  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  und  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  im Vergleich zu denen der entsprechenden Hexahalogeno-Komplexe merklich erniedrigte  $\epsilon_{\text{max}}$ -Werte aufweisen. Interessant erscheint in diesem Zusammenhang die Frage, inwieweit die  $f-f$ -Übergänge auch durch relativ langwellig gelegene  $4f-5d$ -Anregungen beeinflusst werden können, die grundsätzlich in den Komplexen  $\text{Cp}_3\text{Ce}$ ,  $\text{Cp}_3\text{Pr}$  und  $\text{Cp}_3\text{Tb}$  zu erwarten sind. Eine ausführlichere Untersuchung dieses hier nur angedeuteten Problemkreises ist gegenwärtig im Gange.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft ist einer von uns (R.D.F.) für finanzielle Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Das vollständige Absorptionsspektrum von Tricyclopentadienyl-Thulium bei Raumtemperatur wurde im Bereich zwischen 5.0 und 29.0 kK vermessen und näher diskutiert. Auf Grund vorläufig recht plausibler Zuordnungen erweist sich  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  als das nächst  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  nunmehr zweite Beispiel für einen Lanthaniden-Komplex mit ungewöhnlich großer Ligandenfeld-Aufspaltung seiner  $4f^n$ -Multipllett-Terme. Abschätzungen des Racah-Parameters  $E^3$  deuten zugleich auf einen für  $4f$ -Elektronen bemerkenswert großen nephelauxetischen Effekt hin.

Ab ca. 20 kK treten im Spektrum sehr breite, mittelstarke Absorptionen auf, die hier überraschend langwelligen verschobenen Elektronenübergängen von nicht-bindenden Liganden-Orbitals aus in geeignete  $4f$ -Orbitals zugeschrieben werden. Ein gewisser Zusammenhang zwischen diesen charge-transfer-Übergängen und der ungewöhnlich großen LF-Aufspaltung erscheint nicht ausgeschlossen.

Mehrere  $f-f$ -Übergänge zeigen bemerkenswert ausgeprägten "hypersensitiven" Charakter.

SUMMARY

The complete absorption spectrum of tricyclopentadienylthulium was measured at room temperature in the region between 5.0 and 29.0 kK. According to present plausible assignments,  $\text{Cp}_3\text{Tm}$  turns out to be the second example of a lanthanide complex which exhibits an unusually large ligand field splitting of its  $4f^n$ -multiplet terms. An estimate of the Racah parameter  $E^3$  indicates a remarkably large nephelauxetic effect for the  $4f$ -electrons.

Above 20 kK, medium intense, rather broad absorption bands appear in the spectrum. In the present case, these bands, which are remarkably shifted to longer wavelengths, are ascribed to electron transitions from non-bonding ligand orbitals into the appropriate 4f-orbitals. A certain relationship between these CT-transitions and the unusually large LF-splitting is apparently not excluded.

Several *f-f*-transitions show noticeably extensive "hypersensitive" character.

## LITERATUR

- 1 (a) R. D. FISCHER UND H. FISCHER, Vortr. anläßl. d. 8 Europ. Kongresses f. Molekülspektroskopie, Kopenhagen Aug. 1965; (b) *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 412.
- 2 R. PAPPALARDO, Vortrag 5th Rare Earth Research Conference, Ames, Iowa, Aug., 1965.
- 3 R. PAPPALARDO, *Helv. Phys. Acta*, 38 (1965) 178.
- 4 J. Y. H. CHAN, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 1708.
- 5 J. M. BIRMINGHAM UND G. WILKINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 42.
- 6 TH. MOELLER UND J. C. BRANTLEY, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 433.
- 7 R. PAPPALARDO UND D. L. WOOD, *J. Mol. Spectry.*, 10 (1963) 81.
- 8 H. FISCHER, Dissertation Techn. Hochschule, München, 1965.
- 9 J. B. GRUBER UND J. G. CONWAY, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 1178; R. A. SATTEN UND J. S. MARGOLIS, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 573.
- 10 C. K. JØRGENSEN UND B. R. JUDD, *Mol. Phys.*, 8 (1964) 281.
- 11 B. R. JUDD, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 839.
- 12 E. O. FISCHER UND H. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 181.
- 13 A. F. REID, D. E. SCAIFE UND P. C. WAILES, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1257.
- 14 C. K. JØRGENSEN, Privatmitteilung.
- 15 C. K. JØRGENSEN, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, London, 1962, S. 149.
- 16 E. Y. WONG UND I. RICHMAN, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1182.
- 17 W. BECK UND A. MELNIKOFF, T.H. München, Privatmitteilung.
- 18 R. PAPPALARDO, Privatmitteilung.
- 19 W. G. PERKINS UND G. A. CROSBY, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 2621.
- 20 J. P. ELLIOTT, B. R. JUDD UND W. A. RUNCIMAN, *Proc. Roy. Soc., A* 240 (1957) 509.
- 21 J. B. GRUBER UND J. G. CONWAY, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 1531.
- 22 C. K. JØRGENSEN, Vortrag 5th Rare Earth Research Conference, Ames. Iowa, Aug., 1965.
- 23 J. L. RYAN UND C. K. JØRGENSEN, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- 24 C. K. JØRGENSEN, R. PAPPALARDO UND E. RITTERSHAUS, *Z. Naturforsch.*, 19a (1964) 424.
- 25 H. FISCHER, unveröffentliche Ergebnisse.
- 26 I. ABRAHAMER UND Y. MARCUS, *Israel Atomic Energy Commission Report*, IA-809, 1963.
- 27 J. C. BARNES UND H. PINCOTT, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 842.
- 28 R. PAPPALARDO UND C. K. JØRGENSEN, *CERI-TIC-P* 123.
- 29 R. D. FISCHER, Vortrag GdCh-Hauptversammlung, 1965, Bonn, vgl. *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1019; *Angew. Chem.*, Intern. Ed. Engl., 4 (1965) 972.
- 30 H. PREUSS UND G. DIERCKSEN, *Arbeitsber. Quant.-Chem.-Gr. MPI München*, 2 (1966).
- 31 R. D. FISCHER UND P. LAUBEREAU, noch unveröffentl. Ergebnisse.
- 32 C. J. BALLHAUSEN, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw Hill, New York, 1962, S. 170.
- 33 D. R. SCOTT UND R. S. BECKER, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 409.
- 34 R. W. KISER, *Introduction to Mass Spectrometry and Its Applications*, Prentice Hall, London, 1965.
- 35 C. H. WONG, T. Y. LEE UND Y. T. LEE, im Erscheinen (Privatmitteilung von C. H. WONG).
- 36 R. A. BUCHANAN, H. E. RAST UND H. H. CASPERS, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 4063.
- 37 G. H. DIEKE UND H. M. CROSSWHITE, *J. Opt. Soc. Am.*, 46 (1956) 885.
- 38 D. M. GRUEN UND C. W. DEKOCK, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 455.