

## ZUR ELEKTRONENSTRUKTUR METALLORGANISCHER KOMPLEXE DER *f*-ELEMENTE

### III \*. KRISTALLFELD-THEORETISCHE ANALYSE DES RAUMTEMPERATUR- ABSORPTIONSSPEKTRUMS VON URAN(IV)-TETRACYCLOPENTADIENYL

H.-D. AMBERGER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen,  
 Egerlandstrasse 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. Oktober 1975)

#### Summary

The bands of the room temperature absorption spectrum of  $U^{IV}(C_5H_5)_4$  have been identified on the basis of the complete energy matrix of the tetrahedral  $f^2$ -system. Using the parameter set  $F_2 = 173.94$ ,  $F_4 = 33.71$ ,  $F_6 = 3.89$ ,  $\zeta_{5f} = 1706.3$ ,  $B_4^0 = -576$  and  $B_6^0 = -324.3 \text{ cm}^{-1}$  a good agreement between observed and calculated signals has been achieved.

#### Zusammenfassung

Auf der Grundlage der vollständigen Diagonalisierungsmatrix des tetraedrischen  $f^2$ -Systems wurden die Banden des Raumtemperatur-Absorptionsspektrums von  $U^{IV}(C_5H_5)_4$  identifiziert. Mit Hilfe des Parametersatzes:  $F_2 = 173.94$ ,  $F_4 = 33.71$ ,  $F_6 = 3.89$ ,  $\zeta_{5f} = 1706.3$ ,  $B_4^0 = -576$  und  $B_6^0 = -324.3 \text{ cm}^{-1}$  konnte gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Signalen erzielt werden.

#### Einführung

Die von Fischer und Hristidu [2,3] im Jahre 1962 vorgeschlagene quasi-tetraedrische Molekülstruktur des metallorganischen Komplexes Tetracyclopentadienyluran(IV)  $(\eta^5-C_5H_5)_4U^{IV} = UCp_4$ , wurde kürzlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt [4,5]. Danach ist das  $U^{4+}$ -Zentralion tetraedrisch von vier äquivalenten *pentahapto*-koordinierten Cp-Liganden so umgeben, dass letztlich  $S_4$ -Symmetrie resultiert \*\*. Während die Frage nach der

\* II. Mitteilung, siehe Ref. 1.

\*\* Wie Burns dargelegt hat, liegen im Kristallverband zwei verschiedene  $S_4$ -Enantiomere vor, was kristallographisch einer einzigen Spezies mit  $D_{2d}$ -Symmetrie entsprechen soll.

geometrischen Struktur von  $UCp_4$  und seinen Homologen [6] hiermit schlüssig beantwortet worden ist, erscheint uns die Frage nach der Elektronenstruktur dieser Verbindungsklasse auch heute noch nicht endgültig gelöst [1].

Die paramagnetische Suszeptibilität von  $UCp_4$  (im Bereich,  $1.1 < T < 298$  K) wurde in [1] so interpretiert, dass bis Raumtemperatur vier Kristallfeld(= KF)-Niveaus sukzessive thermisch populiert werden. Gemäss gruppentheoretischen Überlegungen ist dies jedoch nur möglich, falls im zugrundeliegenden streng tetraedrischen fiktiven Modellkomplex  $(\eta^6-C_6H_6)_4U^{4+}$  mindestens zwei tief gelegene KF-Zustände der Dimensionen  $2 + 3$  bzw.  $3 + 3$  quasi-entartet sind [1]. Modellrechnungen im Rahmen der Näherungen des elektrostatischen Punktladungsansatzes, des angular-overlap-Modells und eines vereinfachten MO-Ansatzes (MHW-MO-Methode) haben ergeben, dass die KF-Aufspaltungsparameter  $B_4^0$  und  $B_6^0$  \* des fiktiven Systems  $U(C_6H_6)_4^{4+}$  negatives Vorzeichen besitzen sollten, und dass innerhalb des chemisch sinnvollen Bereiches:  $\pi$ -Bindungsanteil/ $\sigma$ -Bindungsanteil = 0.15–0.4 eine quasi-Entartung der zwei am tiefsten gelegenen KF-Zustände  $\Gamma_3$  und  $\Gamma_5$  zu erwarten ist [1].

Die experimentell gefundene paramagnetische Suszeptibilität von  $UCp_4$  konnte unter Berücksichtigung der tatsächlichen Symmetrie  $S_4$  [8], bzw. unter Annahme von  $D_{2d}$ -Symmetrie (der KF-Hamilton-Operator enthält dann nur reelle Glieder) am besten dadurch erklärt werden, dass die durch Symmetrierniedrigung von  $T_d \rightarrow D_{2d} \rightarrow S_4$  erzeugten vier Folgeterme der fiktiven tetraedrischen Zustände  $\Gamma_3$  und  $\Gamma_5$  sich über einen Energiebereich von ca.  $250 \text{ cm}^{-1}$  erstrecken, während die Totalaufspaltung der Grundmannigfaltigkeit  ${}^3H_4$   $1500\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$  betragen dürfte [1].

Da die Anpassung der experimentellen Suszeptibilitätskurve von  $UCp_4$  (auf der Grundlage der van Vleck-Beziehung für die paramagnetische Suszeptibilität [9]) nur drei mit grossen Unsicherheiten behaftete Energieseparationen lieferte, während die Zahl der offenen unabhängigen KF-Parameter im Fall von  $D_{2d}$ - bzw.  $S_4$ -Symmetrie fünf resp. sechs beträgt, war uns eine definitive Abschätzung der KF-Parameter auf der Grundlage experimenteller Suszeptibilitätsdaten nicht möglich [1].

Erheblich bessere Aussichten, die KF-Parameter von  $UCp_4$  verlässlich angeben zu können, sind unserer Meinung nach durch die quantitative Interpretation des Absorptionsspektrums im sichtbaren und nahen IR-Bereich gegeben. Gemäss den Modellrechnungen bzw. den Suszeptibilitätsmessungen ist, vom KF-theoretischen Standpunkt aus betrachtet, die streng tetraedrische Symmetrie von  $UCp_4$  nur geringfügig gestört, so dass sich die Symmetrierniedrigung  $T_d \rightarrow S_4$  zwar im Tieftemperatur-Magnetismus, jedoch kaum im optischen Absorptionsspektrum (insbesondere im kurzwelligen Bereich) äusserdem dürfte.

Da die Zahl der beobachtbaren Absorptionsbanden im allgemeinen die Zahl der offenen Parameter (hier die Parameter der interelektronischen Wechselwirkung  $F_2, F_4, F_6$ , der Spin-Bahn-Kopplung  $\zeta_{sf}$  und des tetraedrischen KF,  $B_4^0$  und  $B_6^0$ ) bei weitem übertrifft, besteht dann, bei Kenntnis eines möglich adäquaten

\* Die Parameter  $B_n^0$  sind durch den nachstehenden Hamilton-Operator definiert:  $H_{KF}(T_d) = B_4^0\beta(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0\gamma(O_6^0 - 21O_6^4)$ , wobei die  $O_n^m$ -Ausdrücke die Bedeutung von Drehimpulsoperatoren haben, und  $\beta$  und  $\gamma$  die von Stevens [7] eingeführten Operator-Äquivalent-Faktoren bedeuten.

Ausgangsparameter-Satzes, die Möglichkeit, die gesuchten Parameter im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate "optimal" anzupassen.

## Experimentelles

Das in Fig. 1 gezeigte Absorptionsspektrum von frisch sublimiertem  $UCp_4$  wurde im Jahre 1963 von Reid mit Hilfe eines Beckman DK-2A Spektrometers in Form von Remissionsmessungen an polykristallinen Proben aufgenommen. Eine nähere Beschreibung der Aufnahmetechnik ist [10] zu entnehmen. Das in Fig. 2 veranschaulichte Absorptionsspektrum wurde im Jahre 1969 von Kanellakopulos mit einem Cary 14 Spektrometer unter Verwendung einer damals neuen Arbeitstechnik (polykristallines  $UCp_4$  eingebettet in Teflon-Presslingen) aufgenommen. Das in Fig. 2 gezeigte Spektrum ist der Habilitationsschrift von Kanellakopulos entnommen [11].

### A. Das Raumtemperatur-Absorptionsspektrum von $UCp_4$

Die Raumtemperatur-Absorptionsspektren von  $UCp_4$  (vgl. Fig. 1 und 2) weisen zwischen 2600 und 650 nm eine Reihe von Banden auf, die wir mit Ausnahme der binären Kombinationsschwingungen bei ca. 4470 bzw. 4390  $cm^{-1}$ , der

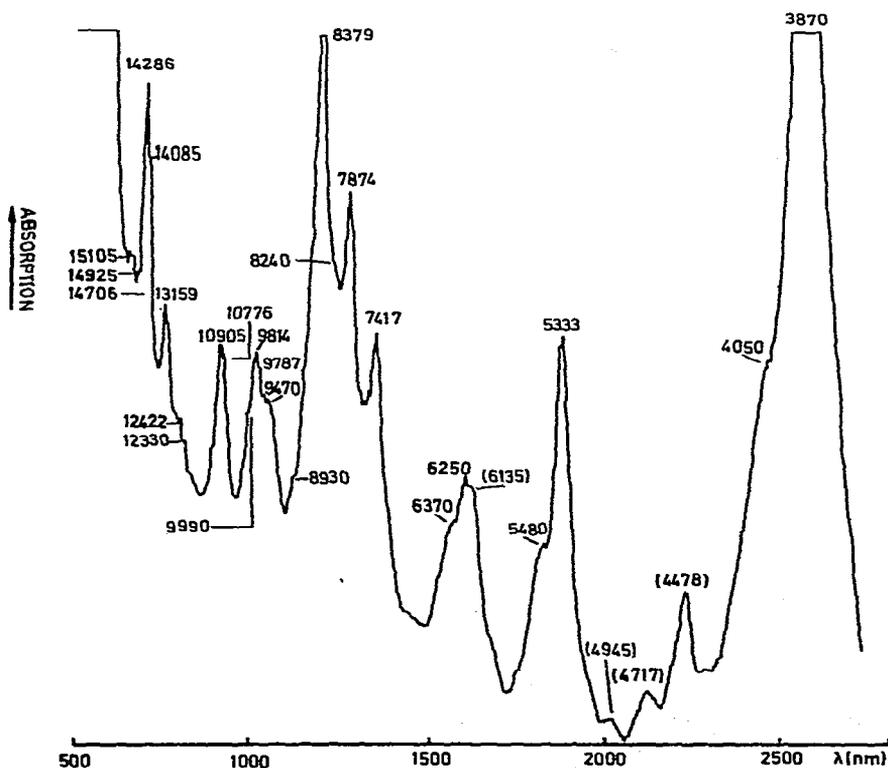


Fig. 1. Das Elektronenspektrum von  $UCp_4$ , gemessen in Remission. Angabe der Bandenlagen in  $cm^{-1}$ . Einklammerte Banden maxima entsprechen Schwingungszuständen.

\* Definiert als  $\frac{\sum \sqrt{(\Delta E_{exp})^2}}{n}$ ;  $n$  = Zahl der verglichenen Banden bzw. Schultern.

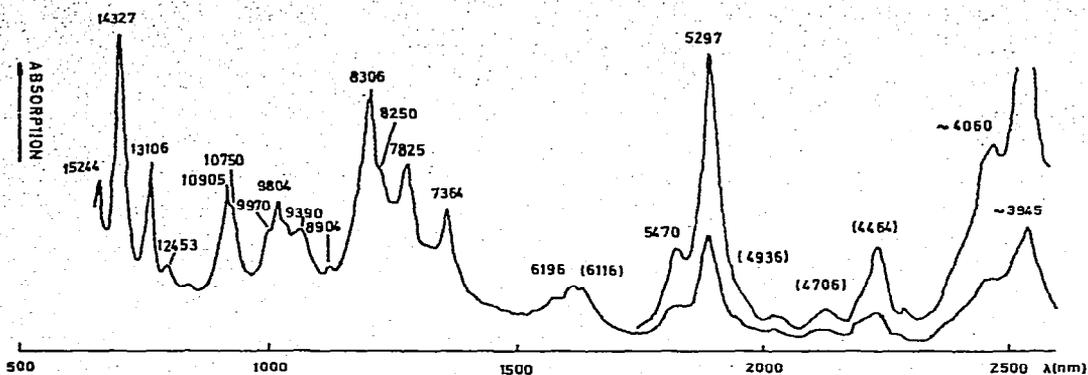


Fig. 2. Das Elektronenspektrum von UCp<sub>4</sub>, gemessen in Extinktion. Angaben der Bandenlagen in cm<sup>-1</sup>. Eingeklammerte Bandenmaxima entsprechen Schwingungszuständen.

ternären Kombinationsbanden bei 4940 bzw. 4710 cm<sup>-1</sup> und des Signals bei ca. 6125 cm<sup>-1</sup> (Ober-ton der  $\nu(\text{CH})$ -Schwingung) sämtlich elektronischen Übergängen innerhalb des  $f^2$ -Systems zuschreiben [10]. Etwaige höher gelegene elektronische Übergänge (die bis ca. 250 nm zu erwarten sind) werden durch eine bei ca. 650 nm einsetzende charge-transfer-Bande überdeckt.

Ein Vergleich der in Fig. 1 und Fig. 2 angegebenen Absorptionsspektren zeigt, dass die Spektren zwar in wesentlichen Zügen übereinstimmen, die Bandenlagen jedoch nicht vollkommen identisch sind (mittlere Abweichung \*: 47.8 cm<sup>-1</sup>).

Unter Annahme eines streng tetraedrisch koordinierten U<sup>4+</sup>-Zentralions sind im untersuchten Energiebereich (2700–650 nm) ca. 23 KF-Zustände unterschiedlicher Energie zu erwarten (zufällige Entartungen werden vorläufig ausgeschlossen), während unter Annahme von S<sub>4</sub>-Symmetrie ca. 39 KF-Niveaus resultieren sollten. Die Bandenarmut der oben gezeigten Absorptionsspektren deutet somit neben den Ergebnissen der Suszeptibilitätsmessungen und den Modellrechnungen auf der Basis des elektrostatischen Punktladungsansatzes und des angular-overlap-Modells darauf hin, dass die Fünzfähigkeit des Cp-Liganden nur eine kleine Störung der exakten T<sub>d</sub>-Symmetrie bewirkt, die sich im Absorptionsspektrum nicht oder nur geringfügig äussert. Es erscheint somit naheliegend, die Raumtemperatur-Absorptionsspektren von UCp<sub>4</sub> unter Annahme eines tetraedrischen Kristallfeldes zu erklären.

### B. Wahl eines möglichst adäquaten Ausgangs-Parametersatzes

Die auf der Grundlage von Suszeptibilitätsdaten abgeschätzte Totalaufspaltung (ca. 1500–2500 cm<sup>-1</sup>) der Grundmannigfaltigkeit <sup>3</sup>H<sub>4</sub> von UCp<sub>4</sub> entspricht im Rahmen der Näherung des angular-overlap-Modells 0.95 e<sub>σ</sub> und der KF-Parameter B<sub>4</sub><sup>0</sup> (bei dem als chemisch sinnvoll betrachteten Verhältnis e<sub>π</sub>/e<sub>σ</sub> = 0.5) ca. 0.28 e<sub>σ</sub> [1], so dass sich B<sub>4</sub><sup>0</sup> innerhalb der Grenzen: -525 ± 75 cm<sup>-1</sup> bewegen sollte. Die Grösse des KF-Parameters B<sub>6</sub><sup>0</sup> ist durch die Bedingung eingeschränkt, dass die streng tetraedrischen Ausgangszustände Γ<sub>3</sub> und Γ<sub>5</sub> quasi-entartet sein sollen (0 < ΔE < 150 cm<sup>-1</sup>). Unter Verwendung der vollständigen Diagonalisierungsmatrix des tetraedrischen f<sup>2</sup>-Systems (vgl. Abschnitt C) ist diese Forderung dann näherungsweise erfüllt, falls der Quotient B<sub>4</sub><sup>0</sup>/B<sub>6</sub><sup>0</sup> (bei den oben angegebenen

Grenzen von  $B_4^0$ ) Werte zwischen 1.8 und 1.4 annimmt [1], so dass sich  $B_4^0$  innerhalb des Intervalles:  $-350 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  bewegen sollte.

Die Tieftemperatur-Absorptionsspektren von  $\text{U}^{\text{IV}}(\text{BD}_4)_4$ :  $\text{Hf}^{\text{IV}}(\text{BD}_4)_4$  wurden auf der Basis von 11 Zuordnungen unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate so interpretiert, dass die Parameter der interelektronischen Wechselwirkung, der Spin-Bahn-Kopplung und des (tetraedrischen) Kristallfeldes die in Tab. 2 angegebenen Werte besitzen [12].

Da die KF-Parameter von  $\text{U}(\text{BD}_4)_4$  dem Betrage nach etwas kleiner sind als die oben angegebenen Grenzen der KF-Parameter von  $\text{UCp}_4$ , erscheint es naheliegend, dass aufgrund nephelauxetischer und relativistischer nephelauxetischer Effekte die Parameter  $F_2$ ,  $F_4$ ,  $F_6$  und  $\zeta_{5f}$  bei  $\text{UCp}_4$  geringfügig kleiner sein dürften. Aus den genannten Gründen wählten wir den in Tab. 2 angegebenen Ausgangs-Parametersatz.

### C. Quantitative Interpretation des Raumtemperatur-Absorptionsspektrums

Da die Einflüsse der interelektronischen Wechselwirkung, der Spin-Bahn-Kopplung und des KF bei  $\text{UCp}_4$  von vergleichbarer Grössenordnung sind, ist es nicht mehr zulässig, die Effekte des KF im Sinne eines Störansatzes zu berücksichtigen, es ist vielmehr eine simultane Diagonalisierung bezüglich der oben

TABELLE 1

ZUORDNUNG DER BEOBACHTETEN SIGNALE

KF-Zustand	Berechnet	Beobachtet		
		Kanellakopulos [11]	Reid	Anderson und Crisler [18]
${}^3H_4$ $\Gamma_5$	0			
${}^3H_4$ $\Gamma_3$	129			
${}^3H_4$ $\Gamma_4$	722			
${}^3H_4$ $\Gamma_1$	2384			
${}^3F_2$ $\Gamma_3$	2437			
${}^3F_2$ $\Gamma_5$	3903	$\approx 3945, \approx 4060$	3870, 4050	
${}^3H_5$ $\Gamma_4$	5197	5297, 5470	5333, 5480	
${}^3H_5$ $\Gamma_5$	6237	6196, 6369	6250, 6370	
${}^3H_5$ $\Gamma_3$	7417	7364	7418	7374
${}^3H_5$ $\Gamma_4$	7919	7825	7874	7899
${}^3F_3$ $\Gamma_2$	6965	a	a	a
${}^3F_3$ $\Gamma_5$	8244	8190	8240	
${}^3F_3$ $\Gamma_4$	8303	8306	8379	8354, 8482?
${}^3F_4$ $\Gamma_1$	8962	8904	8930	
${}^3F_4$ $\Gamma_5$	9426	9390	9470	
${}^3F_4$ $\Gamma_4$	9785		9787	
${}^3F_4$ $\Gamma_3$	9887	9804, 9970	9814, 9990	9834
${}^3H_6$ $\Gamma_2$	10586	a	a	a
${}^3H_6$ $\Gamma_5$	10756	10750	10776	
${}^3H_6$ $\Gamma_1$	10839	10905	10905	10924
${}^3H_6$ $\Gamma_4$	12318		12330	
${}^3H_6$ $\Gamma_3$	12417	12453	12422	
${}^3H_6$ $\Gamma_5$	13289	13106	13159	13142
${}^1D_2$ $\Gamma_5$	13893	} 14327	} 14286	} 14310
${}^1D_2$ $\Gamma_3$	14716			
${}^3P_0$ $\Gamma_1$	14943		14925	
${}^1G_4$ $\Gamma_5$	15125	15244	15105	

<sup>a</sup> Die Übergänge  $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_2$  bzw.  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_2$  sind symmetrie-verboten.

genannten Einflüsse erforderlich. Bei der Aufstellung der Energiematrix des tetraedrischen  $f^2$ -Systems wurden die Matrixelemente hinsichtlich der interelektronischen Wechselwirkung von Condon und Shortley [13] und die Matrixelemente bezüglich des Spin-Bahn-Kopplungsoperators und des KF von Satten und Margolis [14] übernommen. Die Korrektheit der aufgestellten Matrix wurde dadurch überprüft, dass die vorgeschlagenen Parameter  $F_2, F_4, F_6, \zeta_{5f}, B_4^0$  und  $B_6^0$  der kubischen, oktaedrischen bzw. tetraedrischen  $f^2$ -Systeme  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4[\text{U}^{\text{IV}}(\text{NCS})_8]$  [15],  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{U}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$  [16],  $\text{UCl}_4$  (gasförmig) [17] und  $\text{U}^{\text{IV}}(\text{BD}_4)_4$ ;  $\text{Hf}^{\text{IV}}(\text{BD}_4)_4$  [12] in unsere Energiematrix eingesetzt, und die berechneten Eigenwerte mit den entsprechenden Literaturwerten verglichen wurden. Mit Ausnahme einiger KF-Energien des Komplexes  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4[\text{U}(\text{NCS})_8]$  war in allen Fällen vollkommene Übereinstimmung zwischen unseren und den Literaturwerten zu verzeichnen.

Das mit Hilfe des Ausgangs-Parametersatzes (vgl. Tab. 2) berechnete Spektrum des Komplexes  $\text{UCp}_4$  stimmte zwar nicht besonders gut mit dem beobachteten überein, es liess jedoch bereits wesentliche charakteristische Züge (Bandengruppierungen) des Raumtemperatur-Absorptionsspektrums erkennen. Bei konstant gehaltenen  $F_2, F_4, F_6$  und  $\zeta_{5f}$  erhielten wir nach einem "trial and error-Verfahren" für  $B_4^0 = -505$  und  $B_6^0 = -313 \text{ cm}^{-1}$  recht gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Signalen. Nach mehreren Anpassungszyklen im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhielten wir unter Variation aller Parameter den "optimalen" Parametersatz (in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $F_2 = 173.9, F_4 = 33.71, F_6 = 3.89, \zeta_{5f} = 1706.3, B_4^0 = -576.0, B_6^0 = -324.3$ . Unter Vernachlässigung der Bande bei ca.  $14300 \text{ cm}^{-1}$  und den Schultern bei ca. 9985, 6370, 5475 und  $4055 \text{ cm}^{-1}$  (siehe unten) betrug die mittlere Abweichung  $(\sum_n \sqrt{(E_{\text{exp}} - E_{\text{ber}})^2} / n)$  zwischen den berechneten und den gefundenen Signalen der Fig. 1 bzw. 2 ca.  $61.9$  resp.  $41.5 \text{ cm}^{-1}$ .

## Diskussion der Ergebnisse

Mit Hilfe des oben angegebenen Parametersatzes konnte, abgesehen von der Bande bei ca.  $14300 \text{ cm}^{-1}$  und den Schultern bei ca. 9985, 6270, 5475 und  $4055 \text{ cm}^{-1}$ , unerwartet gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Bandenlagen erzielt werden. Die Bande bei ca.  $14300 \text{ cm}^{-1}$  entsprechend  $699.3 \text{ nm}$  liegt zwischen den berechneten Energien der Zustände  $\Gamma_5(^1D_2)$  ( $720 \text{ nm}$ ) und  $\Gamma_3(^1D_2)$  ( $679.5 \text{ nm}$ ). Verursacht durch das begrenzte Auflösungsvermögen der verwendeten Spektrometer ist das Zustandekommen dieses Signals unserer Meinung nach, ähnlich wie bei  $\text{U}(\text{BD}_4)_4$  [12], auf eine Superposition des  $\Gamma_5$ - und  $\Gamma_3$ -Signals zurückzuführen. Diese Ansicht wird auch dadurch gestützt, dass im Absorptionsspektrum des ebenfalls quasi-tetraedrischen Komplexes  $\text{Cp}_3\text{U}^{\text{IV}}\text{BH}_4$  (siehe unten) eine geringfügige Aufspaltung dieser Bande bereits erkennbar wird [19].

Durch die Symmetrierniedrigung:  $T_d \rightarrow S_4$  spalten sowohl die dreifach entarteten Zustände  $\Gamma_4$  und  $\Gamma_5$  als auch der zweifach entartete Zustand  $\Gamma_3$  in jeweils zwei Komponenten auf. Die rechnerisch nicht reproduzierbaren Schultern (bei ca. 4055, 5475, 6370 bzw. 9985  $\text{cm}^{-1}$ ) der Banden, die den tetraedrischen Zuständen  $\Gamma_5(^3F_2), \Gamma_4(^3H_5), \Gamma_5(^3H_5)$  resp.  $\Gamma_3(^3F_4)$  entsprechen, könnten sowohl durch Symmetrierniedrigungseffekte, als auch durch Superposition von elektro-

nischen und vibronischen Niveaus verursacht werden. Eine definitive Antwort kann erst nach einer näheren Analyse des Tieftemperatur-Absorptionsspektrums auf der Grundlage von  $D_{2d}$ - bzw.  $S_4$ -Symmetrie gegeben werden [20].

Die von Anderson und Crisler [18] vorgenommene qualitative Zuordnung der beobachteten Banden zu Russell-Saunders-Multipletts stimmt im Falle der Mannigfaltigkeiten  $^3F_2$ ,  $^3H_5$ ,  $^3F_3$  und  $^3H_6$  mit unseren Ergebnissen im wesentlichen überein (nur das Signal bei  $7899\text{ cm}^{-1}$  ist nicht der Mannigfaltigkeit  $^3F_3$ , sondern dem Niveau  $\Gamma_4(^3H_5)$  zuzuordnen), während die vorgeschlagene Sequenz:  $E(^3P_0) < E(^1G_4) < E(^1D_2)$  folgendermassen zu modifizieren ist:  $E(^1D_2) < E(^3P_0) < E(^1G_4)$ . Die Korrektheit unserer Zuordnungen wird durch die KF-theoretischen Analysen der tetraedrischen, oktaedrischen und kubischen Systeme  $UCl_4$  (gasförmig) [17],  $U(BD_4)_4$ , [12],  $[N(CH_3)_4]_2UCl_6$  [16] und  $[N(C_2H_5)_4]_4[U(NCS)_8]$  [15] eindeutig bestätigt.

Die mit Hilfe des "optimalen" Parametersatzes berechnete Totalaufspaltung der Grundmannigfaltigkeit  $^3H_4$  von  $UCp_4$  beträgt  $2384\text{ cm}^{-1}$  und ist somit mit den Totalaufspaltungen anderer hochsymmetrischer Uran(IV)-Systeme vergleichbar (siehe Tab. 2). Die Ligandenfeldstärke des Cp-Ringes bewegt sich demnach im üblichen Rahmen und scheint somit erheblich geringer zu sein als die des Cyclooctatetraenyl-Ringes\*.

Verglichen mit dem zweifellos mehr ionisch gebundenen System  $[N(CH_3)_4]_2UCl_6$  sind die Slater-Parameter  $F_4$  und  $F_6$  geringfügig, und die Parameter  $F_2$  und  $\zeta_{5f}$  von  $UCp_4$ , vermutlich aufgrund nephelauxetischer bzw. relativistischer nephelauxetischer Effekte, deutlich erniedrigt. Eine Gegenüberstellung der Parameterquartetts  $F_2$ ,  $F_4$ ,  $F_6$  und  $\zeta_{5f}$  von  $UCp_4$  und  $UCl_4$  erscheint wenig sinnvoll, da die Parametersätze von  $UCl_4$ (gasförmig) und  $UCl_4$ (fest) [24] erstaunlicherweise stark unterschiedlich sind.

Tab. 2 ist zu entnehmen, dass die KF-Parameter von  $UCp_4$  dem Betrage nach

TABELLE 2

ZUSAMMENSTELLUNG DER BISLANG MITGETEILTEN PARAMETERSÄTZE VON URAN(IV)-VERBINDUNGEN (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	$F_2$	$F_4$	$F_6$	$\zeta_{5f}$	$B_4^0$	$B_6^0$	Totalaufsp. der Grund- mannigf. $^3H_4$	Literatur
$[N(CH_3)_4]_2UCl_6$	191.4	33.83	3.98	1796	912	56.5	2296	16
$UCl_4$	169.1	45.76	2.31	1756	-817.4	-71.2	2465	17
$U(BD_4)_4:Hf(BD_4)_4$	186.7	34.6	3.81	1910.8	-435.5	-265	1833	12
$U(BH_4)_4:Hf(BH_4)_4$	186.2	34.2	3.78	1908.9	-436.7	-260.5	1828	12
$[N(C_2H_5)_4]_4[U(NCS)_8]$	161	30.2	3.35	1500	-1229	521	1610	15 <sup>a</sup>
$UCp_4$								
Ausgangs-Para- metersatz	175	32	3.6	1750	-525	-350		
"trial and error"	175	32	3.6	1750	-505	-313		
Methode der kleinsten Fehlerquadrate	173.9	33.71	3.89	1706.3	-576	-324.3	2384	

<sup>a</sup> Ergebnis von Suszeptibilitätsmessungen.

\* Die in [21] abgeschätzten KF-Parameter sind nur dann gültig, falls die auf der Grundlage von Röntgenstrukturdaten gefolgerte  $D_{8h}$ -Symmetrie [22,23] streng erfüllt ist.

nur geringfügig grösser sind als die Parameter von  $U(BH_4)_4:Hf(BH_4)_4$ , so dass die Elektronenstrukturen beider Verbindungen vergleichbar sein sollten. Diese Vermutung wird auch dadurch bestätigt, dass die Raumtemperatur-Absorptionsspektren von  $UCp_4$  und  $Cp_3UBH_4$  sehr ähnlich sind. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Substitution eines Cp-Liganden durch einen  $BH_4^-$ -Rest die quasi-tetraedrische Molekülsymmetrie nur geringfügig stört, und somit die quantitative Interpretation des Absorptionsspektrums unter Annahme von  $T_d$ -Symmetrie gerechtfertigt ist [19].

In der vorliegenden Arbeit wurden unseres Wissens erstmalig die KF-Parameter eines metallorganischen *f*-Elektronensystems verbindlich bestimmt. Auf der Grundlage der nunmehr bekannten Ligandenfeldstärke des Cp-Ringes ist jetzt eine Basis für ein tieferes Verständnis der gegenwärtig von uns studierten Absorptionsspektren der Verbindungen vom Typ  $Cp_3UX$  ( $X = C_5H_4CH_3, BH_4, BF_4, F, Cl, Br, J, CN, SCN, C(CN)_3, OH, OR, SH, C_3H_5, Alkyl, Benzyl$ ) gegeben [25].

### Dank

Dem Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg möchte ich an diese Stelle für die Bereitstellung von Rechenzeit, und Herrn Prof. R.D. Fischer für die Überlassung des von A.F. Reid im Jahre 1963 aufgenommenen Raumtemperatur-Absorptionsspektrums danken.

### Literatur

- 1 H.-D. Amberger, R.D. Fischer und B. Kanellakopoulos, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 E.O. Fischer und Y. Hristidu, Z. Naturforsch. B, 17 (1962) 275.
- 3 Y. Hristidu, Dissertation, Universität München, 1962.
- 4 J.H. Burns, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 3815.
- 5 J.H. Burns, J. Organometal. Chem., 69 (1974) 225.
- 6 D.G. Karraker und J.A. Stone, Inorg. Chem., 11 (1972) 1742.
- 7 K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. (London), A 65 (1952) 209.
- 8 H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 J.H. van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, University Press, 1932.
- 10 A.F. Reid, D.E. Scaife und P.C. Wailes, Spectrochim. Acta, 20 (1964) 1257.
- 11 B. Kanellakopoulos, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg, 1972.
- 12 E.R. Bernstein und T.A. Keiderling, J. Chem. Phys., 59 (1973) 2105.
- 13 E.U. Shortley und E.U. Condon, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge, University Press, 1959.
- 14 R.A. Satten und J.S. Margolis, J. Chem. Phys., 32 (1960) 573.  
R.A. Satten und J.S. Margolis, J. Chem. Phys., 33 (1960) 618.
- 15 G. Folcher, G. Goodman, H. Marquet-Ellis, P. Rigny und E. Soulié, J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.
- 16 R.A. Satten, C.L. Schreiber und E.Y. Wong, J. Chem. Phys., 42 (1965) 162.
- 17 J.B. Gruber und H.G. Hecht, J. Chem. Phys., 59 (1973) 1713.
- 18 M.L. Anderson und L.R. Crisler, J. Organometal. Chem., 17 (1969) 345.
- 19 H.-D. Amberger, R.D. Fischer und G.R. Siemel, in Vorbereitung.
- 20 H.-D. Amberger, R.D. Fischer und H. Wagner, in Vorbereitung.
- 21 H.-D. Amberger, R.D. Fischer und B. Kanellakopoulos, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 37 (1975) 105.
- 22 A. Zalkin, K.N. Raymond, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 5667.
- 23 A. Avdeef, K.N. Raymond, K.O. Hodgson und A. Zalkin, Inorg. Chem., 11 (1972) 1083.
- 24 H.G. Hecht und J.B. Gruber, J. Chem. Phys., 60 (1974) 4872.
- 25 H.-D. Amberger, R.D. Fischer und H. Wagner, in Vorbereitung.