

Preliminary communication

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der f-Elemente XLVI

(COT)Ln^{III}(I)(THF)₃-Komplexe – Modellverbindungen für die experimentelle Aufklärung der Elektronenstrukturen von Halbsandwich-Komplexen der Stöchiometrie (COT)An^{IV}(I)₂(THF)₂

Hanns-Dieter Amberger ^{a,*}, Stefan Jank ^a, Frank T. Edelmann ^b

^a Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146, Hamburg, Germany

^b Chemisches Institut, Otto-von-Guericke-Universität, Universitätsplatz 2, 39106, Magdeburg, Germany

Eingegangen am 3 Dezember 1997

Abstract

The absorption spectra of (COT)Ln^{III}(I)(THF)₃ (Ln = Pr, Nd, Sm) have been determined at ambient and low temperatures. The spectra obtained are nearly identical with those of (COT)Ln[HB(3,5-Me₂pz)₃], where the f electrons experience essentially a crystal field (CF) associated with the COT ligand. Preliminary optical investigations exhibit that this holds also for (COT)U^{IV}(I)₂(THF)₂. Making use of the previously derived phenomenological CF parameters representative for both (COT)Pr[HB(3,5-Me₂pz)₃] and (COT)Pr(I)(THF)₃ and thus for [Pr(COT)]⁺ a starting set of CF parameters is suggested for the analysis of the absorption spectrum of (COT)U(I)₂(THF)₂. In order to check this set two recently communicated 'relativistic' CF splitting patterns of Pa(COT)₂ were analyzed on the basis of phenomenological CF theory. Like in the case of [Ln(COT)]⁺ dominant negative CF parameters B₀⁴ were obtained.

Keywords: Lanthanides; Actinides; Cyclooctatetraenyl ligand; Optical spectra; Crystal field parameters

Zusammenfassung

Die Absorptionsspektren von (COT)Ln^{III}(I)(THF)₃ (Ln = Pr, Nd, Sm) wurden bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen aufgenommen. Die erhaltenen Spektren sind nahezu identisch mit denen von (COT)Ln[HB(3,5-Me₂pz)₃], wo die f-Elektronen im wesentlichen einem Kristallfeld (KF) ausgesetzt sind, das durch den COT-Liganden hervorgerufen wird. Erste optische Untersuchungen zeigen, daß das auch für (COT)U^{IV}(I)₂(THF)₂ zutrifft. Auf der Grundlage der früher bestimmten phänomenologischen KF-Parameter, die sowohl für (COT)Pr[HB(3,5-Me₂pz)₃] und (COT)Pr(I)(THF)₃ und damit für [Pr(COT)]⁺ re-präsentativ sind, wird ein Satz von KF-Parameter für die Analyse des absorptionsspektrums von (COT)U(I)₂(THF)₂ vorgeschlagen. Um die Korrektheit dieses Satzes zu überprüfen wurden zwei kürzlich mitgeteilte 'relativistische' KF-Aufspaltungsmuster von Pa(COT)₂ auf der Grundlage der phänomenologischen KF-Theorie analysiert. Ähnlich wie im Falle von [Ln(COT)]⁺ wurden jeweils dominante negative KF-Parameter B₀⁴ erhalten. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

* Corresponding author.

1. Einführung

Die von Fischer bereits fünf Jahre vor der Erstdarstellung [1] vorhergesagten sandwichartigen Bis(η^8 -cyclooctatetraenyl)-Komplexe der Actiniden(IV) ($\text{An}^{\text{IV}}(\text{COT})_2$) [2], der Lanthaniden(IV) ($\text{Ln}^{\text{IV}}(\text{COT})_2$) sowie deren Anionen ($[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{COT})_2]^-$) waren insbesondere während der letzten Jahre Gegenstand zahlreicher Modellrechnungen mit dem Ziel, die Elektronenstrukturen dieser Verbindungsklassen aufzuklären [3–15]. Eine nähere experimentelle Überprüfung dieser Voraussetzungen war bislang nicht möglich, da die Achszähligkeit der beiden COT-Ringe den f-Elektronen einen Doppelring und damit ein Inversionszentrum vortäuscht [16], so daß die hier interessierenden f–f-Übergänge streng Laporte-verboden sind.

Kürzlich konnten wir anhand der Verbindungsklasse $[\text{Ln}(\text{COT})_2]^-$ zeigen, daß die Ersetzung eines der beiden COT-Ringe durch einen sterisch anspruchsvollen zwei- oder dreizähligen Liganden L^- wie z.B. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$, $[\text{HBpz}_3]^-$ (pz = Pyrazol-1-yl), $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]^-$ zu ausreichend löslichen Neutralkomplexen der Stöchiometrien $(\text{COT})\text{LnL}$ oder $(\text{COT})\text{Ln}(\text{L}) \cdot (\text{THF})$ führt, deren optische Spektren deutliche Signale von f–f-Charakter aufweisen [17–20]. Ist zudem mit dem Liganden L^- eine zu vernachlässigende Ligandenfeldstärke verbunden (wie im Falle von $[\text{HBpz}_3]^-$ [21] oder $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]^-$), dann können anhand der optischen Spektren des betreffenden $(\text{COT})\text{LnL}$ -Komplexes die vom COT-Liganden bewirkten KF-Aufspaltungseffekte der 4f-Elektronen in idealer Weise studiert werden [17–20]. Um die noch interessantere Wechselwirkung zwischen 5f-Elektronen und dem COT-Ring experimentell zu erfassen, bietet sich im Prinzip die optische Untersuchung des noch nicht beschriebenen Halbsandwich-Komplexes $(\text{COT})\text{U}^{\text{IV}}(\text{HBpz}_3)_2$ an. Dieses Vorhaben scheiterte bislang jedoch an der Synthese dieser mutmaßlich sterisch überfrachteten Verbindung.

Es ist deshalb das Ziel der vorliegenden Arbeit, $(\text{COT})\text{Ln}^{\text{III}}\text{L}$ -Komplexe (bzw. deren THF-Addukte) aufzufinden, bei denen nicht nur L^- (bzw. L^- zusammen mit den zur sterischen Absättigung erforderlichen THF-Molekülen) eine weitgehend zu vernachlässigende Ligandenfeldstärke besitzt, sondern zudem die entsprechende (möglicherweise THF-haltige) Verbindung $(\text{COT})\text{U}^{\text{IV}}\text{L}_2$ existiert.

2. Experimentelles

$(\text{COT})\text{Ln}(\text{HBpz}_3)$, $(\text{COT})\text{Ln}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$, $(\text{COT})\text{Ln}(\text{I})(\text{THF})_3$, $(\text{COT})\text{Ln}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2](\text{THF})$ und $(\text{COT})\text{Ln}[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2](\text{THF})$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) waren gemäß den in Lit. [22–25] angegebenen

Vorschriften hergestellt worden. Die uns zur Verfügung gestellten Proben wurden vor den optischen Messungen zweimal umkristallisiert. Im Falle THF-freier Verbindungen wurden dabei das Lösungsmittelgemisch Toluol/Methylcyclohexan (im Verhältnis 2:1) und bei THF-haltigen Komplexen das Gemisch Toluol/Methylcyclohexan/THF (im Verhältnis 2:1:1) verwendet.

Über nähere Einzelheiten der optischen Messungen berichteten wir bereits in Lit. [18].

3. Ergebnisse

3.1. Optische Untersuchungen

Unser primäres Ziel, neben den Gruppen $\text{L}^- = [\text{HBpz}_3]^-$, $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]^-$ weitere Liganden L^- aufzufinden, die—verglichen mit dem COT-Ring—eine geringfügige Ligandenfeldstärke aufweisen, läßt sich am einfachsten dadurch erreichen, daß die optischen Spektren diverser $(\text{COT})\text{LnL}$ -Komplexe (bzw. deren THF-Addukte) aufgenommen und mit den bereits bekannten von $(\text{COT})\text{Ln}(\text{HBpz}_3)$ oder $(\text{COT})\text{Ln}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) [18–20] verglichen werden.

Die Absorptionsspektren von $(\text{COT})\text{Ln}(\text{L})(\text{THF})$ ($\text{L}^- = [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$) unterscheiden sich deutlich von denen der oben genannten Referenzverbindungen, während die von $(\text{COT})\text{Ln}(\text{I})(\text{THF})_3$ nahezu identisch sind. Selbst im sog. hypersensitiven Bereich, der üblicherweise extrem empfindlich auf Änderungen der Koordinationssphäre reagiert [26], sind in den Absorptionsspektren von $(\text{COT})\text{Nd}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$ und $(\text{COT})\text{Nd}(\text{I})(\text{THF})_3$ sowohl bei den Bandenlagen als auch bei den relativen Intensitäten der Signale nur geringfügige Unterschiede festzustellen (vgl. Abb. 1). Offenbar bewirkt die Gesamtheit der drei (im Falle der Nd-Verbindung) durchschnittlich 257.2 pm vom

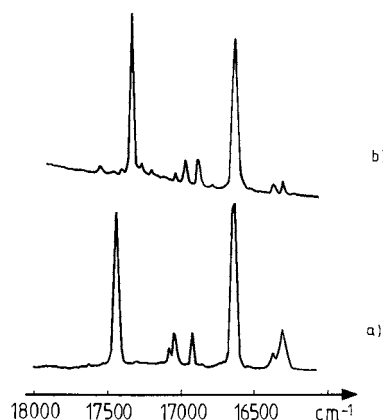


Abb. 1. Vergleich der Tieftemperatur-Absorptionsspektren von: (a) $(\text{COT})\text{Nd}(\text{I})(\text{THF})_3$, (b) $(\text{COT})\text{Nd}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$.

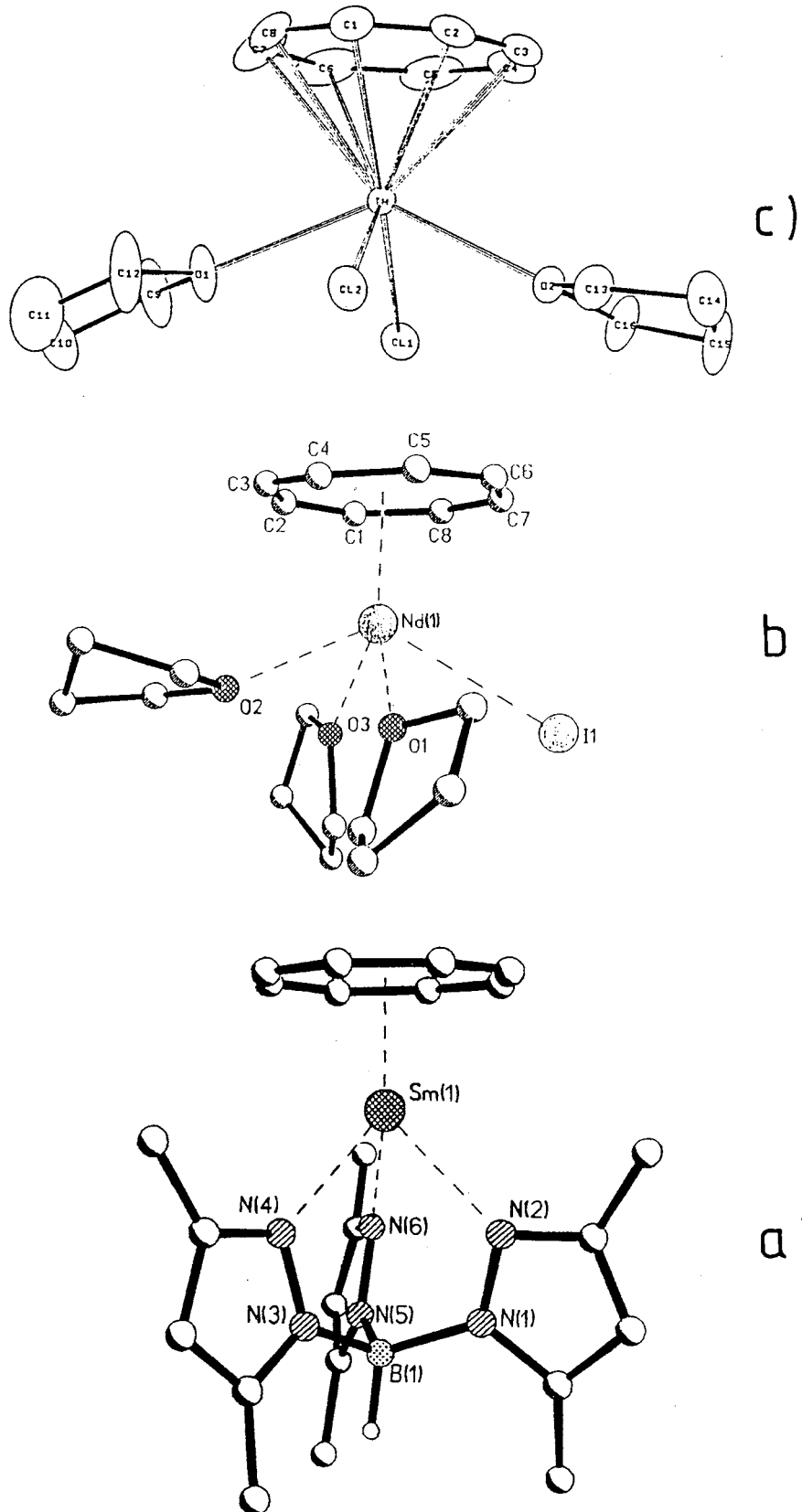


Abb. 2. Molekülstrukturen von: (a) $(\text{COT})\text{Sm}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2)_3]$ [25], (b) $(\text{COT})\text{Nd}(\text{I})(\text{THF})_3$ [24], (c) $(\text{COT})\text{Th}(\text{Cl})_2(\text{THF})_2$ (α -Form) [28].

Tabelle 1

Vergleich des berechneten und des angepaßten KF-Aufspaltungsmusters von $\text{Pa}(\text{COT})_2$ sowie das auf Experimenten basierende relativistische MO-Schema von $[\text{Pr}(\text{COT})]^+$

$\text{Pa}(\text{COT})_2$			$\text{Pa}(\text{COT})_2$			$[\text{Pr}(\text{COT})]^+$	
Dominantes M_J	Ber. Energie ^a	Angep. Energie	Dominantes M_J	Ber. Energie ^b	Angep. Energie	Dominantes M_J	Ber. Energie ^c
$\pm 5/2$	0	0	$\pm 5/2$	0	0	$\pm 1/2$	0
$\pm 1/2$	1327	1371	$\pm 1/2$	102	8	$\pm 5/2$	163
$\pm 7/2$	2781	2807	$\pm 3/2$	4098	4002	$\pm 3/2$	829
$\pm 3/2$	3696	3720	$\pm 7/2$	4398	4247	$\pm 1/2$	2593
$\pm 1/2$	4460	4398	$\pm 1/2$	5193	5375	$\pm 7/2$	2664
$\pm 3/2$	9588	9513	$\pm 3/2$	11311	11293	$\pm 3/2$	3199
$\pm 5/2$	11120	11190	$\pm 5/2$	13565	13589	$\pm 5/2$	3691

Alle Werte in cm^{-1} .

^a Lit. [8] entnommen.

^b Lit. [12] entnommen.

^c Siehe Text.

Zentralion entfernten THF-Sauerstoffe und des 328.7 pm entfernten I^- -Ions [24] (s. Abb. 2b) eine ähnlich geringe Ligandenfeldstärke wie die durchschnittlich (bei der Sm-Verbindung) 248.0 pm entfernten N-Atome der $[\text{HBpz}_3]^-$ -Gruppe [25]. Demnach sind die bei $(\text{COT})\text{LnL}$ -Verbindungen ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}; \text{L}^- = [\text{HBpz}_3]^-, [\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3]^-$) abgeleiteten KF-Parameter [18–20] im wesentlichen auch für die entsprechenden $(\text{COT})\text{Ln}(\text{I})(\text{THF})_3$ -Komplexe repräsentativ. Während im Falle des Verbindungspaares $(\text{COT})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{HBpz}_3)_3/(\text{COT})\text{U}^{\text{IV}}(\text{HBpz}_3)_2$ der U^{IV} -Komplex noch nicht bekannt ist, wurde bei der Kombination $(\text{COT})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{I})(\text{THF})_3/(\text{COT})\text{U}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{THF})_2$ auch die letztere Verbindung vor einigen Jahren beschrieben [27]. Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse dieses Komplexes liegen zwar noch nicht vor, jedoch dürfte dessen Molekülstruktur eng mit der von $(\text{COT})\text{Th}(\text{Cl})_2(\text{THF})_2$ [28] verwandt sein.

Um zu prüfen, ob die I^- und THF-Liganden nicht nur bei $[\text{Ln}(\text{COT})]^+$ sondern auch bei $[\text{U}(\text{COT})]^{2+}$ nur eine geringfügige Störung des vom COT-Ring hervorgerufenen KF der Symmetrie C_{8v} bewirken, haben wir das Absorptionsspektrum von $(\text{COT})\text{U}(\text{I})_2(\text{THF})_2$ bei ca. 100 K und ca. 10 K aufgenommen. Ein Vergleich beider Spektren zeigt, daß im 100 K-Spektrum einige 'heiße' Banden auftreten, die ca. 97 cm^{-1} von den entsprechenden 'kalten' separiert sind. Offenbar wird der mutmaßliche zweifach entartete KF-Grundzustand (mit $M_J = \pm 3$) von $[\text{U}(\text{COT})]^{2+}$ [3,4,14,18], durch die Symmetrierniedrigungseffekte der I^- - und THF-Liganden im realen $5f^2$ -System $(\text{COT})\text{U}(\text{I})_2(\text{THF})_2$ um ca. 97 cm^{-1} aufgespalten. Bei den $4f^2$ -Systemen $[(\text{COT})\text{Pr}(\text{I})(\text{THF})_3, (\text{COT})\text{Pr}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$ bzw. $(\text{COT})\text{Pr}[\text{HBpz}_3]$, bei denen die Symmetriestörung als gering betrachtet werden kann, wurden 75, 43 bzw. 30 cm^{-1} gefunden [18,20].

Beim Übergang von einer Pr^{III} - zu der entsprechenden

U^{IV} -Verbindung vergrößert sich die Ligandenfeldstärke häufig um knapp das Dreifache [17]. Demnach bestehen berechnete Aussichten, daß der mit Faktoren zwischen 2.7 und 3 multiplizierte KF-Parametersatz von $[\text{Pr}(\text{COT})]^+$ (vgl. Tabelle 2) [17] das KF-Aufspaltungsmuster von $[\text{U}(\text{COT})]^{2+}$ in erster Näherung beschreibt. Für eine später geplante KF-Analyse des Absorptionsspektrums von $(\text{COT})\text{U}(\text{I})_2(\text{THF})_2$ dürften demnach B_0^4 -Werte zwischen -10100 und -11200 cm^{-1} (neben kleineren negativen B_0^2 - und B_0^6 -Werten in der Gegend von $+750 \text{ cm}^{-1}$) realistische Startparameter darstellen.

3.2. Anpassung der berechneten relativistischen KF-Aufspaltungsmuster von $\text{Pa}(\text{COT})_2$

Der auf experimentellen Befunden beruhende KF-Parametersatz von $[\text{Pr}(\text{COT})]^+$ zeichnet sich vor allem durch einen dominanten negativen KF-Parameter B_0^4 aus [17]. Dies ist im Widerspruch zu der früheren ad hoc-Annahme, daß die KF-Aufspaltungseffekte von $\text{U}(\text{COT})_2$ bevorzugt durch den positiven Parameter B_0^2 beschrieben werden [29].

Um sowohl unseren auf Experimenten beruhenden KF-Parametersatz von $[\text{Pr}(\text{COT})]^+$ als auch den oben angegebenen Schätzwert für von $[\text{U}(\text{COT})]^{2+}$ anderweitig zu belegen, paßten wir die beiden kürzlich mitgeteilten berechneten KF-Aufspaltungsmuster von $\text{Pa}(\text{COT})_2$ [8,12] auf der Grundlage der phänomenologischen KF-Theorie [30,31] an (vgl. Tabelle 1). Die dabei verwendeten 'optimalen' Parametersätze sind in Tabelle 2 angegeben. Zu Vergleichszwecken ist in der Tabelle 1 auch das auf Experimenten beruhende relativistische MO-Schema von $[\text{Pr}(\text{COT})]^+$ angeführt. Dies wurde dadurch erhalten, daß die Eigenwerte der Energiematrix des spinbehafteten f^1 -Systems bestimmt wurden, in die neben dem Spin-Bahn-Kopplungs- auch

Tabelle 2
Vergleich der angepaßten KF-Parameter von $[\text{Pr}(\text{COT})]^+$ und $\text{Pa}(\text{COT})_2$

KF-Parameter	$[\text{Pr}(\text{COT})]^{\text{a}}$	$\text{Pa}(\text{COT})_2^{\text{b}}$	$\text{Pa}(\text{COT})_2^{\text{c}}$
B_0^2	-21	+3160	+1641
B_0^4	-3732	-23584	-28747
B_0^6	+254	+5829	+4739
ζ	748	891	1393

Alle Werte in cm^{-1} .

^a Lit. [17] entnommen.

^b Anpassung des in Lit. [8] angegebenen KF-Aufspaltungsmusters.

^c Anpassung des in Lit. [12] angegebenen KF-Aufspaltungsmusters.

die KF-Parameter von $[\text{Pr}(\text{COT})]^+$ (vgl. Tabelle 2) [17] eingesetzt worden waren.

4. Diskussion

Die Anpassungen der von Chang et al. [8] bzw. Kaltsoyannis und Bursten [12] berechneten KF-Aufspaltungsmuster von $\text{Pa}(\text{COT})_2$ führen zu Spin-Bahn-Kopplungsparametern (ζ_{5f}) von 891cm^{-1} bzw. 1394cm^{-1} (vgl. Tabelle 2). Angesichts des bei PaCl_4 gefundenen ζ_{5f} -Wertes von 1526cm^{-1} [32] erscheint das hier resultierende $\zeta_{5f} = 891\text{cm}^{-1}$ doch etwas niedrig, während $\zeta_{5f} = 1394\text{cm}^{-1}$ sich in einem durchaus realistischen Rahmen bewegt.

Entgegen der früheren ad hoc-Annahme [29] führen die Anpassungen der beiden berechneten KF-Aufspaltungsmuster von $\text{Pa}(\text{COT})_2$ —ähnlich wie bei $(\text{COT})\text{Pr}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$ —zu einem dominanten negativen KF-Parameter B_0^4 (vgl. Tabelle 2).

Nimmt man in erster Näherung an, daß die KF-Parameter des Vollsandwich-Komplexes $\text{An}(\text{COT})_2$ doppelt so groß sind wie die von $[\text{An}(\text{COT})]^{2+}$ und geht man davon aus, daß sich die KF-Parameter von $[\text{Pa}(\text{COT})]^{2+}$ und $[\text{U}(\text{COT})]^{2+}$ nicht gravierend unterscheiden [3], dann sollte gemäß den Modellrechnungen das KF-Aufspaltungsmuster von $[\text{U}(\text{COT})]^{2+}$ durch B_0^4 -Werte von -11800 oder -14400cm^{-1} grob beschrieben werden. Dieses Ergebnis ist gut mit den oben angegebenen Grenzen von B_0^4 vereinbar (-10100 bis -11200cm^{-1}), die beim Gang von $(\text{COT})\text{Pr}(\text{I})(\text{THF})_3$ zu $(\text{COT})\text{U}(\text{I})_2(\text{THF})_2$ postuliert wurden.

Anerkennung

Die Autoren danken Herrn Dr. M. Ephritikhine für die Überlassung von $(\text{COT})\text{U}(\text{I})_2(\text{THF})_2$ und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. F.T.E. dankt zusätzlich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung sowie der BASF AG, Ludwigshafen für eine großzügige Spende von Cyclooctatetraen.

Bibliographie

- [1] A. Streitwieser Jr., U.T. Müller-Westerhoff, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 7364.
- [2] R.D. Fischer, Theo. Chim. Acta 1 (1963) 418.
- [3] P.M. Boerrigter, E.J. Baerends, J.G. Snijders, Chem. Phys. 122 (1988) 357, und dort angegebene Literaturzitate.
- [4] A. Chang, R.M. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 2500.
- [5] C.-S. Neumann, P. Fulde, Z. Phys. B74 (1989) 277.
- [6] M. Pepper, B.E. Bursten, Chem. Rev. 91 (1991) 719, und dort angegebene Literaturzitate.
- [7] M. Dolg, P. Fulde, W. Küchle, C.-S. Neumann, H. Stoll, J. Chem. Phys. 94 (1991) 3011.
- [8] A. Chang, K. Zhao, W.C. Ermler, R.M. Pitzer, J. Alloys Comp. 213 (1994) 191.
- [9] K. Balasubramanian, in: K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Band 18, Kap. 119, Elsevier, Amsterdam, 1994, S. 29, und dort angegebene Literaturzitate.
- [10] M. Dolg, P. Fulde, H. Stoll, H. Preuss, A. Chang, R.M. Pitzer, Chem. Phys. 195 (1995) 71.
- [11] M. Dolg and H. Stoll, in: K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Band 22, Kap. 152, Elsevier, Amsterdam, 1996, S. 607, und dort angegebene Literaturzitate.
- [12] N. Kaltsoyannis, B. Bursten, J. Organomet. Chem. 528 (1997) 19.
- [13] M. Dolg, Encyclop. Comp. Chem., im Druck.
- [14] W. Liu, M. Dolg, P. Fulde, J. Chem. Phys. 107 (1997) 3584.
- [15] W. Liu, M. Dolg, P. Fulde, Inorg. Chem. 37 (1998) 1067.
- [16] K.D. Warren, Struct. Bonding 33 (1976) 97, und dort angegebene Literaturzitate.
- [17] H.-D. Amberger, F.T. Edelmann, J. Organomet. Chem. 508 (1996) 275.
- [18] H.-D. Amberger, S. Jank, H. Reddmann, F.T. Edelmann, Mol. Phys. 88 (1996) 1439.
- [19] B. Unrecht, S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, F.T. Edelmann, N.M. Edelstein, J. Alloys Comp. 250 (1998) 383.
- [20] S. Jank, Dissertation, Hamburg, 1998.
- [21] M.V. Stainer, J. Takats, Inorg. Chem. 21 (1982) 4050.
- [22] U. Kilimann, F.T. Edelmann, J. Organomet. Chem. 444 (1993) C15.
- [23] U. Kilimann, F.T. Edelmann, J. Organomet. Chem. 469 (1994) C5.
- [24] U. Kilimann, F.T. Edelmann, J. Organomet. Chem. 469 (1994) C10.
- [25] U. Kilimann, Dissertation, Göttingen, 1994.
- [26] C.K. Jørgensen, B.R. Judd, Mol. Phys. 8 (1964) 281.
- [27] J.-C. Berthet, J.-D. LeMaréchal, M. Ephritikhine, J. Organomet. Chem. 393 (1990) C47.
- [28] A. Zalkin, D.H. Templeton, C. Le Vanda, A. Streitwieser, Inorg. Chem. 19 (1980) 2560.
- [29] W.D. Luke, A. Streitwieser, Jr., in: N.M. Edelstein (Hrsg.) Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy, ACS Symposium Series 131, Washinton D.C., 1980, S. 93, und dort angegebene Literaturzitate.
- [30] D. Garcia, M. Faucher, in: K.-A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Band 21, Kap. 144, Elsevier, Amsterdam, 1995, S. 263, und dort angegebene Literaturzitate.
- [31] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, in: K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Band 22, Kap. 155, Elsevier, Amsterdam, 1996, S. 121 und dort angegebene Literaturzitate.
- [32] H.-D. Amberger, W. Grape, E. Stumpp, Spectrochim. Acta 38A (1982) 1095.