

Das Gleichgewicht zwischen oktaedrisch und tetraedrisch koordiniertem Kobalt(II) in N,N-Dimethylacetamid

Von

V. Gutmann, R. Beran und W. Kerber

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Mai 1971)

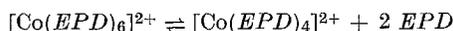
The Equilibrium Between Octahedral and Tetrahedral Coordinated Cobalt(II) in N,N-dimethylacetamide

Spectrophotometric results establish an equilibrium between tetrahedral and octahedral coordinated cobalt(II) in anhydrous N,N-dimethylacetamide (*DMA*). The equilibrium constant $K = [\text{Co}_{\text{tet}}^{2+}]/[\text{Co}_{\text{oct}}^{2+}]$ has been found to be 0,028 at 25 °C and 0,19 at 70 °C. Electronic spectra indicate no measurable amount of the tetrahedral species at — 8 °C. For the octahedral complex $D_q = 805 \text{ cm}^{-1}$ and $B = 834 \text{ cm}^{-1}$.

In Lösung von $[\text{Co}(\text{DMA})_6](\text{ClO}_4)_2$ in wasserfr. N,N-Dimethylacetamid (*DMA*) wird spektrophotometrisch ein Gleichgewicht zwischen tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertem Co^{2+} festgestellt. Die Gleichgewichtskonstante $K = [\text{Co}_{\text{tet}}^{2+}]/[\text{Co}_{\text{oct}}^{2+}]$ wurde bei 25 °C zu 0,028 und bei 70 °C zu 0,19 bestimmt. Bei — 8 °C zeigen die Elektronenspektren keinen meßbaren Anteil der tetraedrischen Species. Für den oktaedrischen Komplex ergibt sich $D_q = 805 \text{ cm}^{-1}$, $B = 834 \text{ cm}^{-1}$.

Einleitung

Kobalt(II) bildet mit neutralen Elektronenpaardonoren (*EPD*) in der Regel oktaedrisch koordinierte Komplexionen. Mit Hexamethylphosphorsäuretriamid¹ und einigen anderen *EPD*-Molekülen^{2, 3} entstehen jedoch tetraedrisch koordinierte Komplexionen. In einigen *EPD*-Lösungsmitteln treten sowohl oktaedrische als auch tetraedrische Komplexionen auf. Das Gleichgewicht



ist in $\text{EPD} = \text{H}_2\text{O}^4$,⁵ und $\text{EPD} = \text{TMP}^6$ untersucht worden. Für $\text{EPD} = \text{NH}_3^7$ wird für den Ligandenaustausch eine tetraedrische Species als Zwischenstufe diskutiert.

Des weiteren wurden in verschiedenen anderen Co^{2+} enthaltenden Lösungen spektrale Veränderungen bei Temperaturänderung festgestellt⁸⁻¹¹. $[\text{Co}(\text{DMA})_4](\text{ClO}_4)_2$ wurde isoliert; es konnte gezeigt werden, daß in Methylenchlorid bei Gegenwart von *N,N*-Dimethylacetamid (*DMA*) das Co^{2+} -Ion tetraedrisch von *DMA*-Molekülen koordiniert ist¹².

Experimenteller Teil

Für die spektrophotometrischen Untersuchungen im Bereich von 400 nm bis 1650 nm wurde ein Zeiss PMQ-II-Spektralphotometer mit temperierbarem Küvettenhalter eingesetzt. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von -8°C bis $+70^\circ\text{C}$. Die Spektren wurden mit verschlossenen 1,0 cm Glasküvetten aufgenommen, wobei das reine Lösungsmittel als Bezugslösung diente. Die Konzentrationen der Co^{2+} -Ionen in *DMA* betragen $1,54 \cdot 10^{-2}$ Mol/l bzw. $4,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Das Umfüllen und Lösen erfolgte jeweils in einer VAC Dri-Lab, Dri-Train Trockenkammer bei einem Wassergehalt der N_2 -Atmosphäre < 10 ppm.

DMA wurde nach bewährter Methode gereinigt¹³. Es war polarographisch rein und sein „Wassergehalt“ (nach *Karl Fischer*) kleiner als 10^{-3} Mol/l.

Für die Herstellung von kristallisiertem $[\text{Co}(\text{DMA})_6](\text{ClO}_4)_2$ wurde $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ in *DMA* gelöst, im Ölpumpenvak. bei 55°C bis fast zur Trockne eingengt und dieser Vorgang dreimal wiederholt. Anschließend wurde mit absol. Äther gefällt und das filtrierte Produkt aus *DMA* umkristallisiert. Ber. für $[\text{Co}(\text{DMA})_6](\text{ClO}_4)_2$: C 36,93; H 6,97; N 10,77%; gef. (Perkin-Elmer Analysenautomat Modell 240): C 37,03; H 6,88; N 11,69%.

Für T-jump Messungen wurde ein Einstrahl-Gerät der Meßanlagen GmbH, Göttingen, verwendet; die Meßzelle bestand aus Dynal mit Teflon-Einsatz und Platinelektroden. Als Leitsalz diente Tetraäthylammonperchlorat ($c \approx 0,1$ Mol/l). Die Messungen wurden bei $26,9^\circ$, $42,4^\circ$ und $55,4^\circ$ (Gleichgewichtstemperaturen) und bei 580 und 610 nm durchgeführt.

Ergebnisse

Eine 0,0154mol. Lösung von *Co-DMA*-Solvat in *DMA* zeigt bei Raumtemperatur eine rosa-violette Farbe, die sich bei Temperaturerhöhung nach blau vertieft. Bei etwa 150° ist die Lösung tiefblau, aus welcher bei -10°C Kristalle ausfallen. Bei Temperaturerhöhung verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen (Abb. 1). Da bei Co^{2+} -Ionen im Vergleich zu anderen Übergangsmetallionen tetraedrische Komplexe energetisch begünstigt sind¹⁴ und da dieses Verhalten der von *Swift* und *Connick*⁴ in wäßr. Co^{2+} -Lösungen gefundenen spektralen Änderung entspricht, dürfte diese Bandenverschiebung durch das Auftreten einer tetraedrischen Species bedingt sein.

Abb. 2 zeigt die Extinktionen bei 570, 584, 590, 600 und 613 nm, also bei Wellenlängen der ν_3 -Bande des tetraedrischen *Co-DMA*-Komplexes¹² als Funktion der Temperatur. Die Extinktionsänderung ist bei höheren Temperaturen größer als bei niedrigen, wobei unterhalb 0°C der Anteil der tetraedrischen Species an der Extinktion vernachlässigbar

wird. Bei Raumtemp. liegt ein nicht mehr vernachlässigbarer Anteil dieser Species vor.

Unter der Annahme, daß bei -8°C nur die oktaedrische $[\text{Co}(\text{DMA})_6]^{2+}$ -Species vorliegt, wurden die „tetraedrischen“ Spektren (Abb. 3) als Differenz $A(t^{\circ}\text{C}) - A(-8^{\circ}\text{C})$ des bei $t^{\circ}\text{C}$ beobachteten Spektrums $A(t^{\circ}\text{C})$ und des „oktaedrischen“ Spektrums $A(-8^{\circ}\text{C})$ er-

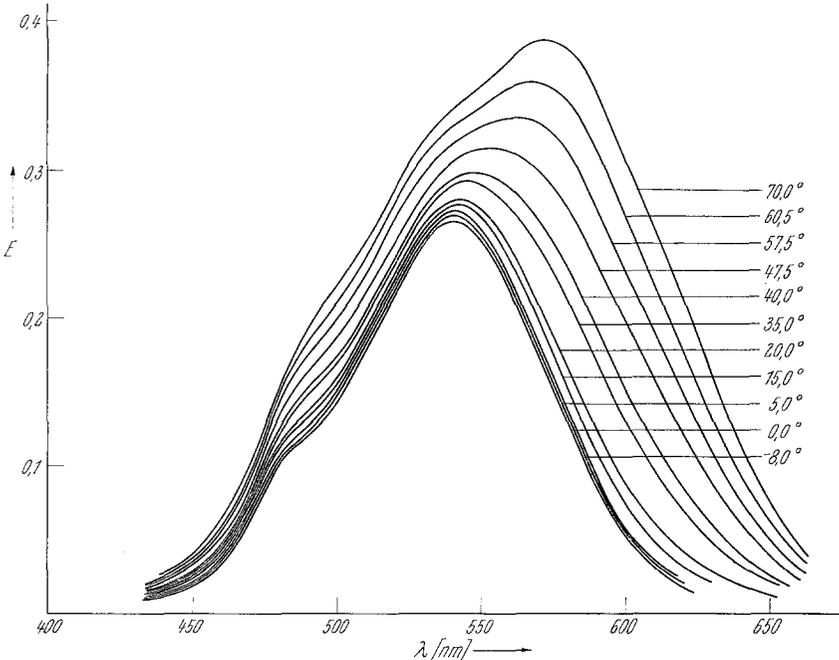


Abb. 1. Absorptionsspektren von $[\text{Co}(\text{DMA})_6](\text{ClO}_4)_2$ in *DMA* bei verschiedenen Temperaturen

halten. Die Banden mit dem Maximum bei 580—590 nm sind dem nicht aufgelösten Multiplett des ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ -Überganges zuzuordnen, wie ein Vergleich mit der Bandenlage des $[\text{Co}(\text{DMA})_4](\text{ClO}_4)_2$ in CH_2Cl_2 nach *Wayland, Fitzgerald* und *Drago*¹² zeigt. Die bei 500 nm deutlich beobachtbare Bande hat ihre Ursache in der Temperaturabhängigkeit der Oszillatorstärke des spinverbotenen Überganges (der Schulter) der oktaedrischen ν_3 -Bande^{15, 16} und wird auch im System $\text{Co}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ beobachtet⁴. Die Kurven $A(t^{\circ}\text{C}) - A(-8^{\circ}\text{C})$ unterscheiden sich nicht nur wegen dieser Bande von den Spektren der tetraedrischen Species. Die Extinktionen des $[\text{Co}(\text{DMA})_4]^{2+}$ sind geringfügig kleiner, da, wie noch diskutiert wird, das Spektrum der oktaedrischen Konfiguration ebenfalls von der Temp. abhängt (Tab. 1).

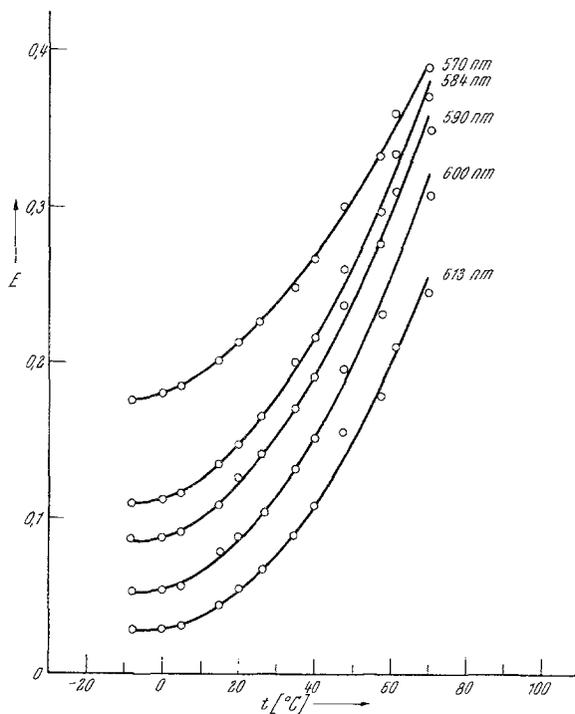


Abb. 2. Die beobachtete Extinktion im Bereich des tetraedrischen ν_3 -Überganges als Funktion der Temperatur

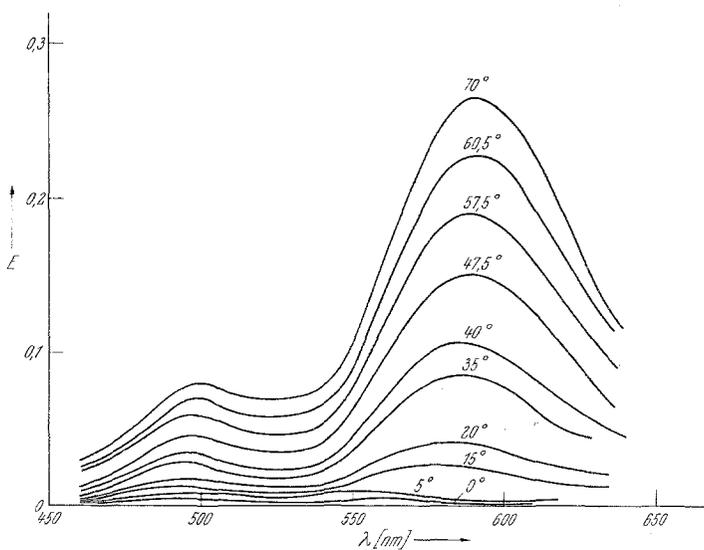


Abb. 3. Differenz $A_{(t\text{ }^\circ\text{C})} - A_{(-8\text{ }^\circ\text{C})}$ der Spektren von Abb. 1

Tabelle 1. Spektraldaten und ligandenfeldtheoretische Parameter für verschiedene Co(II)-Species in *DMA*

λ_{\max} [nm]	ν_{\max} [cm ⁻¹]	Bandenzuordnung der jeweiligen Arbeit	ϵ_{\max} [l Mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Dq [cm ⁻¹]	B [cm ⁻¹]	Verbindung	Lösungs- mittel	Lit.
482 ± 2	20750	Schulter (spinverbotener Übergang)	6,9					diese Arbeit
540 ± 2	18520 ± 70	$4T_{1g}(F) \rightarrow 4T_{1g}(P)$	17,3	805 ± 15	834*	Co(<i>DMA</i>) ₂ ²⁺	<i>DMA</i>	11
1430 ± 20	7090 ± 100	$4T_{1g}(F) \rightarrow 4T_{2g}(F)$	4,7					
480	20830	Schulter	10,0					
544	18380	$4T_{1g}(F) \rightarrow 4T_{1g}(P)$	20,5	760 ± 40		Co(<i>DMA</i>) ₆ ²⁺ †	<i>DMA</i>	12
1456	6870	$4T_{1g}(F) \rightarrow 4T_{2g}(F)$	3,0	789*	835**			
478	20880	$4T_{1g}(F) \rightarrow 4T_{1g}(P)$	19,0	923				
542	18450	$4T_{1g}(F) \rightarrow 4A_{2g}(F)$	39,0	786**	843***	Co(<i>DMA</i>) ₆ ²⁺ †	<i>DMA</i>	17
1466	6820	$4T_{1g}(F) \rightarrow 4T_{2g}(F)$	8,0					
489	20400	$4T_{1g}(F) \rightarrow 4T_{1g}(P)$		1003	845	Co(<i>DMA</i>) ₆ ²⁺ †	<i>DMA</i>	18
530	18900	$4T_{1g}(F) \rightarrow 4T_{2g}(F)$						
612	16340		95,0					
582	17180	$4A_2(F) \rightarrow 4T_1(P)$	110,5	490 ± 10	793	Co(<i>DMA</i>) ₄ ²⁺	CH ₂ Cl ₂	12
538	18590		79,4					

* Da bei den nephelauxetischen Parametern der Wert stark von der Ermittlungsmethode abhängt²², wurde keine Fehlerabschätzung gemacht.

** Nach Lever¹⁹ berechneter Wert auf Grund der angegebenen ν_3 - und ν_1 -Werte.

*** Nach Lever¹⁹ berechneter Wert mit richtiger Bandenzuordnung.

† Gemäß dieser Arbeit liegt bereits ein meßbarer Anteil von vierfach koordiniertem Co²⁺ vor.

Mit Hilfe der Temperatursprungmethode wurde im System $[\text{Co}(\text{DMA})_6](\text{ClO}_4)_2$ in *DMA* eine Gleichgewichtseinstellung mit $\tau < 10 \mu\text{sec}$ beobachtet, die jedoch in der Größenordnung der Aufheizzeit lag und daher apparativ nicht mehr aufzulösen war. Eine zweite langsame Gleichgewichtseinstellung, wie sie *Swift*⁵ in Wasser feststellte, war nicht nachweisbar. Allerdings gelang es auch nicht, eine solche im System $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in H_2O zu finden, obwohl die von *Swift* angegebenen Versuchsbedingungen genau eingehalten wurden.

Diskussion

Da die in der Literatur^{12, 17, 18} beschriebenen spektralphotometrischen Messungen am System $\text{Co}-\text{DMA}$ bei Raumtemperatur erfolgten, wo neben dem $[\text{Co}(\text{DMA})_6]^{2+}$ -Komplex ein meßbarer Anteil von $[\text{Co}(\text{DMA})_4]^{2+}$ vorliegt, ergeben sich einige Korrekturen.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, ändern sich die ν_{max} (bzw. λ_{max})-Werte für die oktaedrische Konfiguration nur für den ν_1 -Übergang gegenüber den in der Literatur angegebenen Werten^{12, 17, 18}. Die nach der Formel $E = \epsilon_{\text{max}} \cdot c \cdot d$ ($E = \text{Extinktion}$, $c = \text{Konzentration}$ in Mol/l, $d = \text{Schichtdicke}$ der Flüssigkeit in cm) an beiden Konzentrationen ermittelten molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ_{max} ergeben nur eine geringfügige Korrektur für die Werte von *Wayland et al.*¹², sind aber um etwa einen Faktor 2 kleiner als die von *Madan et al.*¹⁷.

Zur Ermittlung des Feldstärkeparameters D_q und des *Racah*-Parameters B für das komplexierte Ion wurden die von *Lever*¹⁹ für T_1 -Ionen angegebenen Gleichungen

$$\begin{aligned} \nu_3 - 2 \nu_1 &= 15 B - 10 D_q \\ \nu_3^2 &= 225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q \cdot B \end{aligned}$$

rechnerisch gelöst. Der von *Wayland et al.*¹² angegebene Wert für $\Delta = 10 D_q$ ($7\,600 \pm 400$) vergrößert sich auf $7\,890 \text{ cm}^{-1}$ bei rechnerischer Ermittlung unter Verwendung der oben angegebenen Gleichungen und der von diesen Autoren gefundenen ν_{max} -Werte. Die übrigen in der Literatur angegebenen^{17, 18} D_q - und B -Werte sind infolge unrichtiger Bandenzuordnungen falsch.

Für die Größe $\beta = B/B_0$ ($B_0 = \text{Racah-Parameter}$ des freien Ions = 972 cm^{-1})²⁰ ergibt sich ein Wert von 0,855.

Da die absorbierenden Species dem *Lambert—Beerschen* Gesetz gehorchen, ergibt sich die Gesamttextinktion E als Summe der Einzeltextinktionen, so daß unter der Annahme einer oktaedrischen und einer tetraedrischen Species für 1 cm Küvetten gilt

$$E = E_6 + E_4 = \epsilon_6 c_6 + \epsilon_4 c_4$$

wobei der Index 6 die oktaedrische und der Index 4 die tetraedrische Form bezeichnet. Unter den Annahmen, daß

1. die Gesamtkonzentration $c = c_6 + c_4$ im Intervall von -8°C bis $+70^\circ\text{C}$ unabhängig von der Temperatur ist,

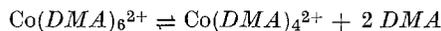
2. der Wert von ε_4 in *DMA* der gleiche ist wie in CH_2Cl_2 ,

3. der bei -8°C aus dem Spektrum ermittelte ε_6 -Wert quantitativ der oktaedrischen Species zuzuschreiben ist und

4. sowohl ε_6 als auch ε_4 von der Temperatur unabhängig sind, läßt sich mit obiger Gleichung eine der Unbekannten c_6 oder c_4 ermitteln, z. B.

$$c_6 = (E - c \cdot \varepsilon_4) / (\varepsilon_6 - \varepsilon_4)$$

Die Gleichgewichtskonstante \bar{K} für das Gleichgewicht



ist $\bar{K} = \frac{c_4 \cdot c_{\text{DMA}}^2}{c_6}$. Da jedoch c_{DMA} bei den untersuchten Konzentrationen praktisch konstant ist, wurde als Gleichgewichtskonstante

$K = \frac{c_4}{c_6}$ definiert.

In Tab. 2 sind die so für verschiedene Temperaturen berechneten c_4 -, c_6 - und K -Werte sowie die aus Abb. 1 beim jeweiligen λ gewonnenen Gesamtextinktionen für die Wellenlängen 582 nm [$\varepsilon_4(582) = 110,5^{12}$, $\varepsilon_6(582) = 7,79$] und 613 nm [$\varepsilon_4(613) \approx 95,0$, $\varepsilon_6(613) = 1,82$] angegeben. Demnach ändert sich die Konzentration der tetraedrischen Species als Funktion der Temperatur wesentlich stärker als die der oktaedrischen Species, entsprechend einer ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante. Die Unterschiede der bei gegebener Temperatur für beide Wellenlängen berechneten Konzentrationen liegen bei beiden Komplexen im Bereich der Meßfehler ($\Delta E = \pm 0,002$).

Durch die Änderung der Konzentration des oktaedrischen Komplexes mit der Temperatur ändert sich auch die Extinktion dieser Species bei jeder Wellenlänge geringfügig gemäß

$$E_6(t^\circ\text{C}) = c_6(t^\circ\text{C}) \cdot [E_6(-8^\circ\text{C})/c_6(-8^\circ\text{C})].$$

Für 582 nm und 70°C z. B. ist der Beitrag der oktaedrischen Konfiguration zur Gesamtextinktion 0,100, während er für -8°C und für dieselbe Wellenlänge 0,120 beträgt (Tab. 2).

Für die Gleichgewichtskonstante ergibt sich bei 25°C ein Wert von $K_{298^\circ\text{K}} = 0,028$, bei 70°C dagegen von $K_{343^\circ\text{K}} = 0,190$.

Tabelle 2. Gleichgewichtskonzentrationen der oktaedrischen und tetraedrischen Species bei verschiedenen Temperaturen

t [°C]	$10^2 \cdot c_6$ [Mol/l]		$10^2 \cdot c_4$ [Mol/l]		K	E	$10^2 \cdot c_6$ [Mol/l]		K	E	$10^2 \cdot c_4$ [Mol/l]		K
	Werte bei 582 nm ermittelt		Werte bei 613 nm ermittelt				Werte bei 613 nm ermittelt						
70,0	0,377	1,29	0,250	0,1940	0,1940	0,247	1,30	0,235	0,1800		0,235	0,1800	
60,5	0,341	1,32	0,215	0,1620	0,1620	0,212	1,34	0,197	0,1470		0,197	0,1470	
57,5	0,307	1,36	0,182	0,1340	0,1340	0,179	1,38	0,162	0,1180		0,162	0,1180	
47,5	0,268	1,40	0,144	0,1030	0,1030	0,147	1,41	0,128	0,0904		0,128	0,0904	
40,0	0,227	1,44	0,104	0,0726	0,0726	0,107	1,46	0,085	0,0583		0,085	0,0583	
35,0	0,208	1,45	0,086	0,0589	0,0589	0,089	1,47	0,066	0,0444		0,066	0,0444	
20,0	0,159	1,50	0,038	0,0253	0,0253	0,055	1,51	0,029	0,0192		0,029	0,0192	
15,0	0,145	1,52	0,024	0,0161	0,0161	0,045	1,52	0,018	0,0120		0,018	0,0120	
5,0	0,126	1,53	0,006	0,0038	0,0038	0,032	1,54	0,004	0,0028		0,004	0,0028	
0,0	0,122	1,54	0,002	0,0013	0,0013	0,030	1,54	0,002	0,0014		0,002	0,0014	

Da sich K mit der absol. Temperatur T gemäß $\frac{\delta \ln K}{\delta T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ ($\Delta H =$ Reaktionsenthalpie, $R =$ Gaskonstante) ändert, ergibt sich, konstantes ΔH für die Integration vorausgesetzt, ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln K$ und $1/T$ gemäß $\ln K = -\Delta H/RT + \text{const.}$ Wie Abb. 4 zu entnehmen ist, besteht hier keine Linearität zwischen diesen beiden Größen, im Gegensatz zu den bereits zitierten und zahl-

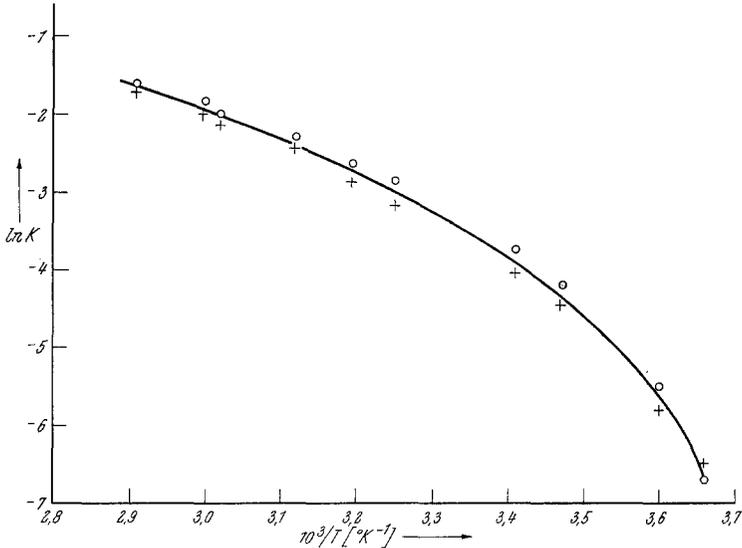


Abb. 4. Der natürliche Logarithmus der Gleichgewichtskonstante als Funktion von $10^3/T$. O Berechnet aus Werten bei 582 nm; + berechnet aus Werten bei 613 nm

reichen anderen spektrophotometrischen Arbeiten. Dieser Kurvenverlauf bleibt auch erhalten, wenn die Voraussetzungen 1. bis 4. für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aufgegeben werden, wie im einzelnen rechnerisch festgestellt wurde:

Da die Probenpräparation bei Raumtemperatur ($\approx 20^\circ\text{C}$) erfolgte, ist bei höheren Meßtemperaturen eine kleinere Gesamtkonzentration c zu erwarten, bei tieferen Temperaturen eine höhere. Unter der Annahme einer Konzentrationsänderung gemäß $c = \rho(T) \cdot \text{const.}$ mit $\rho(T) =$ Dichte bei $T^\circ\text{K} = \rho_0 - \beta T$ [$\rho_0 = 1,413$, $\beta = 1,46 \cdot 10^{-3}$ (empirische Werte für die 0,0154m-Lösung), $\text{const.} = 0,01564$] betragen die Gleichgewichtskonstanten $K_{343^\circ\text{K}} \approx 0,210$, $K_{298^\circ\text{K}} \approx 0,030$ und $K_{273^\circ\text{K}} \approx 0,0005$.

Änderungen von ε_4 beeinflussen die Werte der Tab. 2 bzw. der Abb. 4 nur wenig (bei $\Delta \varepsilon_4 = \pm 20$ ist $\Delta K_{343^\circ\text{K}} \approx \begin{matrix} -0,04 \\ +0,06 \end{matrix}$), ein Verhalten, das auch von *Angermann* und *Jordan*⁶ beim *TMP* gefunden wurde.

Sollte die 3. Voraussetzung nicht erfüllt sein, d. h. bei -8°C noch nicht der Anteil des vierfach-koordinierten Kobalts vernachlässigbar sein, so ist dies jedenfalls für tiefere Temperaturen erfüllt. Damit wären die Werte für c_4 in Tab. 2 zu klein, also der tatsächliche Anteil der $\text{Co}(\text{DMA})_4^{2+}$ -Species größer. Wie die Rechnung zeigt, sind diese Änderungen jedoch kleiner als der zufällige Fehler.

In der Literatur angegebene Änderungen von ε mit der Temperatur sind zwar klein, jedoch bringt Vernachlässigen dieser Abhängigkeit größere Fehler bei der Bestimmung von Reaktionsenthalpien²¹. Deshalb wurden mit dem Ansatz $\varepsilon_t = \varepsilon_0 (1 + \alpha t)$ [ε_t = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient bei der Temperatur $t^\circ\text{C}$, $\alpha = 0,002$ (fiktiver Wert), $\varepsilon_0 = \varepsilon_{-8}/(1 - 0,002 \cdot 8)$] die Größen ε_6 , ε_4 und auch beide gleichzeitig variiert. Die sich dadurch ergebenden Verkleinerungen der Gleichgewichtskonstanten sind bei den hohen Temperaturen größer als bei den tiefen, hängen aber außerdem noch davon ab, ob man ε_4 bzw. ε_6 allein oder beide gleichzeitig mit gleichem α als veränderlich mit der Temperatur ansieht. Untere Grenzen für die Gleichgewichtskonstanten dürften für die Abhängigkeit $\varepsilon = \varepsilon(T)$ bei $K_{343^\circ\text{K}} = 0,15$ bzw. $K_{273^\circ\text{K}} = 3 \cdot 10^{-5}$ liegen, jedoch ist eine detaillierte rechnerische Diskussion wegen der Variationsmannigfaltigkeit nicht erfolversprechend.

Über weitere Untersuchungen wird demnächst berichtet.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 879) danken wir für die Ermöglichung dieser Untersuchungen und Herrn Professor Dr. *H. Stetter* für die Bereitstellung der IBM-7040-Rechenanlage.

Literatur

- ¹ *J. T. Donoghue* und *R. S. Drago*, *Inorg. Chem.* **1**, 866 (1962).
- ² *M. Goodgame*, *D. M. L. Goodgame* und *F. A. Cotton*, *Inorg. Chem.* **1**, 239 (1962).
- ³ *F. A. Cotton*, *O. D. Faut* und *J. T. Mague*, *Inorg. Chem.* **3**, 17 (1964).
- ⁴ *T. J. Swift* und *R. E. Connick*, *J. Chem. Physics* **37**, 307 (1962).
- ⁵ *T. J. Swift*, *Inorg. Chem.* **3**, 526 (1964).
- ⁶ *N. S. Angerman* und *R. B. Jordan*, *Inorg. Chem.* **8**, 2579 (1969).
- ⁷ *H. H. Glaeser*, *H. W. Dodgen* und *J. P. Hunt*, *Inorg. Chem.* **4**, 1063 (1965).
- ⁸ *D. E. Scatfe* und *K. P. Wood*, *Inorg. Chem.* **6**, 358 (1967).
- ⁹ *L. I. Katzin*, *J. Chem. Physics* **35**, 467 (1961).
- ¹⁰ *L. I. Katzin*, *J. Chem. Physics* **36**, 3034 (1962).

- ¹¹ K. Mizutani und K. Sone, Z. anorg. allgem. Chem. **350**, 216 (1967).
¹² B. B. Wayland, R. J. Fitzgerald und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4600 (1966).
¹³ V. Gutmann, M. Michlmayr und G. Peychal-Heiling, Anal. Chem. **40**, 619 (1968).
¹⁴ H. L. Schläfer und G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, S. 167. Frankfurt a. Main: Akad. Verlagsges. 1967.
¹⁵ H. L. Schläfer und G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, S. 93. Frankfurt a. Main: Akad. Verlagsges. 1967.
¹⁶ A. B. P. Lever, Inorganic Electron Spectroscopy, S. 318. Elsevier. 1968.
¹⁷ S. K. Madan und A. M. Donohue, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 1617 (1966).
¹⁸ V. Gutmann und O. Bohunovsky, Mh. Chem. **99**, 740 (1968).
¹⁹ A. B. P. Lever, J. Chem. Educ. **45**, 711 (1968).
²⁰ A. D. Liehr, J. Phys. Chem. **67**, 1314 (1963).
²¹ M. D. Joesten und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2037 (1962).
²² A. B. P. Lever, Inorganic Electron Spectroscopy, S. 214f. Elsevier. 1968.