

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Interpretation der Absorptionsspektren der Komplexionen $[Mo(CN)_8]^{4-}$, $[Mo(CN)_8]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{4-}$ und $[W(CN)_8]^{3-}$

Von

EDGAR KÖNIG

Die Absorptions- und Reflexionsspektren der Oktocyanokomplexe des $Mo(IV)$ und $W(IV)$ sowie die Absorptionsspektren der Oktocyanokomplexe des $Mo(V)$ und $W(V)$ werden mitgeteilt. Die Spektren werden unter Zugrundelegung der durch Raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen geforderten D_{4d} -Symmetrie dieser Verbindungen interpretiert. Die beobachteten Banden niedriger Intensität ($\log \varepsilon < 3$) werden Übergängen in einem Termsystem zugeordnet, das für die Konfigurationen d^2 und d^1 und die Symmetrie D_{4d} berechnet worden ist. Banden hoher Intensität ($\log \varepsilon > 3$) werden auf Übergänge in antibindende Zustände zurückgeführt, an denen höhere p -Zustände des Zentralions sowie Ligandenzustände beteiligt sind. Die erhaltenen Werte des Feldparameters stimmen mit ligandenfeldtheoretischen Erwartungen überein.

Absorption and reflection spectra of the octacyanides of $Mo(IV)$ and $W(IV)$ and the absorption spectra of the octacyanides of $Mo(V)$ and $W(V)$ are presented. The spectra are interpreted in terms of the D_{4d} symmetry of the compounds supported by investigations of Raman and infrared spectra. Bands of low intensity ($\log \varepsilon < 3$) correspond to transitions between levels obtained in the case of the configurations d^2 and d^1 respectively, in a field of D_{4d} symmetry. Bands of high intensity ($\log \varepsilon > 3$) are attributed to transitions into antibonding levels in which p -orbitals of the central ion and ligand orbitals participate. The values of the field parameter obtained are in accord with ligand field theory.

Les spectres d'absorption et de réflexion des complexes octocyanurés du $Mo(IV)$ et du $W(IV)$ ainsi que les spectres d'absorption des mêmes complexes de $Mo(V)$ et de $W(V)$ sont présentés. Les spectres sont interprétés en supposant la symétrie D_{4d} des molécules indiquée par des analyses des spectres Raman et infrarouges. Les bandes de faible intensité ($\log \varepsilon < 3$) sont attribuées à des transitions dans un système de niveaux, calculé pour les configurations d^2 et d^1 , respectivement, en symétrie D_{4d} . Des bandes de forte intensité ($\log \varepsilon > 3$) sont attribuées à des transitions vers des niveaux antiliants auxquels participent des fonctions élevées p de l'ion central et des fonctions des groupes liés. Les valeurs obtenues pour le paramètre de champ sont en accord avec les prévisions de la théorie.

Die besonders hochsymmetrische Anordnung der Liganden an den Ecken eines Archimedischen Antiprismas wurde verhältnismäßig früh zum Verständnis der Eigenschaften des Kaliumoktocyano-molybdats(IV) herangezogen. Röntgenographische Untersuchungen von HOARD und NORDSIECK [16] haben jedoch — zumindest für die kristallisierte Verbindung — Abweichungen der Lagen der C - und N -Atome von den bei der Symmetrie D_{4d} erwarteten Lagen ergeben. Demnach sollte das $K_4[Mo(CN)_8]$ angenähert der Punktgruppe D_{2d} eines von Dreiecksflächen begrenzten Dodekaeders angehören.

Für das freie Ion $[Mo(CN)_8]^{4-}$ ist jedoch die Struktur eines Archimedischen Antiprismas auf Grund einer vor kurzem durchgeführten sorgfältigen Analyse des Raman- und Infrarotspektrums gesichert [32, 33]. Deswegen haben wir es

unternommen, nunmehr auch die UV -Spektren der strukturell gleichgebauten Ionen $[Mo(CN)_8]^{4-}$, $[Mo(CN)_8]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{4-}$ und $[W(CN)_8]^{3-}$ einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen*.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Aufnahme von Absorptions- und Reflexionsspektren der genannten Verbindungen mitgeteilt. Die beobachteten Banden werden entsprechend ihrer Intensität unterteilt: die weniger intensiven können Übergängen zwischen Spalttermen zugeordnet werden, die aus der Konfiguration d^2 bzw. d^1 im Feld der Symmetrie D_{4d} hervorgehen; die intensiveren werden als Elektronenübergangsbänder interpretiert.

Experimenteller Teil

Präparatives

Kaliummolybdotcyanomolybdat(*IV*)-Dihydrat wurde nach dem von FURMAN und MILLER [8] angegebenen Verfahren dargestellt. Die Substanz wurde durch zweimaliges Ausfällen mit Äthanol gereinigt und aus Wasser umkristallisiert. Wasserfreies $K_4[Mo(CN)_8]$ wurde durch 24-stündiges Trocknen des Dihydrats über P_2O_5 im Vakuum bei $100^\circ C$ erhalten.

Kaliummolybdotcyanomolybdat(*V*) wurde in kristallinem Zustand nach BUCKNALL und WARDLAW [7] über das Silbersalz $Ag_3[Mo(CN)_8]$ hergestellt. Die Umsetzung des Silbersalzes zum $K_3[Mo(CN)_8]$ wurde zur Vermeidung photolytischer Zersetzung im Dunkelraum bei schwachem Rotlicht vorgenommen. Zur Kontrolle wurde $K_3[Mo(CN)_8]$ nach WILLARD und THIELKE [34] durch quantitative Oxydation von $K_4[Mo(CN)_8]$ mit $KMnO_4$ in Lösung hergestellt. Beide Präparationen ergaben die gleichen Absorptionsspektren.

Kaliumwolframat(*IV*)-Dihydrat wurde nach dem von BRAUER [6] angegebenen Verfahren aus Trikaliumneochlorodiwolframat(*III*) erhalten. Die Verbindung wurde zweimal aus wäßriger Lösung mit Äthanol ausgefällt und umkristallisiert. Das als Ausgangsmaterial benötigte $K_3[W_2Cl_9]$ wurde einerseits durch elektrolytische Reduktion einer an HCl 12-molaren Wolframatlösung [18], andererseits durch Reduktion einer entsprechenden Lösung mittels metallischem Zinn nach LAUDISE und YOUNG [23, 24] erhalten. Dabei erwies sich die Reduktion durch metallisches Zinn in Ausbeute und Zeitaufwand dem Verfahren der elektrolytischen Reduktion weit überlegen. Das $K_3[W_2Cl_9]$ wurde aus den Reduktionslösungen durch Filtration unter Stickstoff abgetrennt und durch Sekurieren getrocknet.

Kaliumwolframat(*V*) wurde durch quantitative Oxydation von $K_4[W(CN)_8]$ mit $KMnO_4$ in Lösung hergestellt.

Analytische Methodik

Molybdän und Wolfram wurden gravimetrisch durch Fällung mit 8-Oxychinolin bestimmt. Das komplexe Cyanid wurde dazu vorher durch mehrstündiges Kochen mit rauchender HNO_3 zerstört.

Die Ermittlung des C -, H - und N -Gehaltes erfolgte nach den gängigen Methoden der Elementaranalyse im Halbmikromaßstab**.

Die Reinheit der Produkte wurde durch Titration eingewogener Proben der $Mo(IV)$ - bzw. $W(IV)$ -Verbindungen mit $KMnO_4$ geprüft.

Analysenwerte: $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2 H_2O$: Mo ber. 19,34 gef. 19,24, 19,42, 19,20; C ber. 19,34 gef. 18,7, 19,0; N ber. 22,56 gef. 23,0, 23,3.

$K_4[W(CN)_8] \cdot 2 H_2O$: W ber. 31,47 gef. 31,35, 31,53, 31,40; C ber. 16,43 gef. 16,4, 16,6; N ber. 19,17 gef. 19,3, 19,0, 19,1.

* Während der Drucklegung kam uns eine zweite noch unveröffentlichte Arbeit zur Kenntnis, die dem gleichen Problem gewidmet ist: PERUMAREDDI, J. R., A. D. LIEHR und A. W. ADAMSON: J. Amer. chem. Soc. [erscheint demnächst]; (Herrn Dr. A. D. LIEHR danken wir für die Überlassung eines preprints dieser Arbeit.) Die gemessenen Absorptionsspektren zeigen gute Übereinstimmung; der Interpretation legen die Autoren jedoch die Struktur von HOARD und NORDSIECK [16] zugrunde.

** Für die Durchführung der C -, H - und N -Bestimmungen sind wir den Farbwerken Höchst zu Dank verpflichtet.

Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren wurden mit einem selbstregistrierenden Spektralphotometer Beckman DK-2 aufgenommen. Die benutzten Quarzküvetten mit Schliffstopfen hatten Schichtlängen von 0,1 bis 10 cm und waren während der Messung auf 20° C thermostatisiert.

Reflexionsspektren

Die Reflexionsspektren wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit Remissionsansatz RA 2 aufgenommen. Die Korngröße der Substanzen lag unterhalb von 5 μ . Wegen der hohen Eigenabsorption im UV wurden die untersuchten Proben mit LiF im Verhältnis 1:20 verdünnt. Als Vergleichsstandard diente ebenfalls LiF.

Die Auswertung der Meßdaten erfolgte nach der Methode von KORTÜM [22]. In den im folgenden angegebenen Reflexionsspektren ist der Logarithmus der Kubelka-Munk-Funktion $\lg f(R)$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\bar{\nu}$ aufgetragen.

Ergebnisse

Das Absorptionsspektrum wäßriger Lösungen von $K_4[Mo(CN)_8]$ zeigt bei 364 $m\mu$ eine freistehende Bande mittlerer Intensität (vgl. Fig. 1). Die Schultern bei 420, 305 und 270 $m\mu$

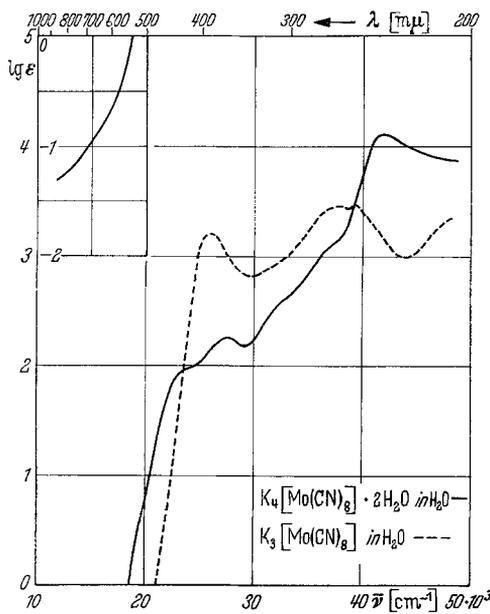


Fig. 1. Absorptionsspektren der Komplexionen $[Mo(CN)_8]^{4-}$ und $[Mo(CN)_8]^{3-}$

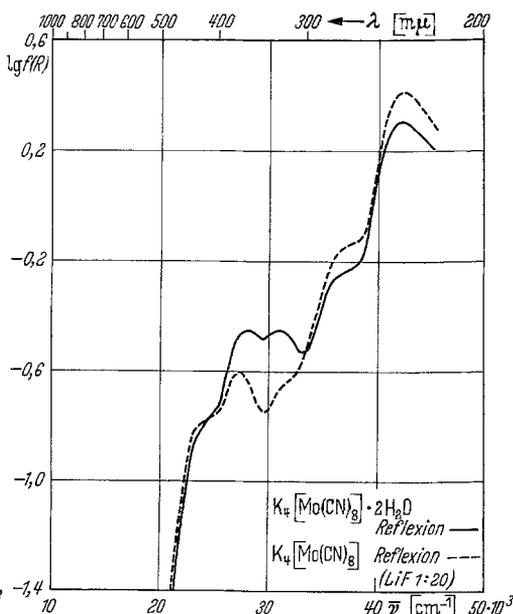


Fig. 2. Reflexionsspektren von $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ und $K_3[Mo(CN)_8]$

Auf der Ordinate ist der Logarithmus der Kubelka-Munk-Funktion $\lg f(R)$ aufgetragen

weisen auf das Vorhandensein von drei weiteren selbständigen Banden vergleichbarer Intensität hin. Schließlich beobachtet man bei 240 $m\mu$ eine Bande, die wegen des hohen Extinktionskoeffizienten ihres Maximums $\epsilon > 10^4$ einem erlaubten Übergang entsprechen sollte. Nach langen Wellen erfolgt ab 460 $m\mu$ ein steiler Abfall der Extinktion, der bei 510 und 580 $m\mu$ jeweils eine geringe Richtungsänderung aufweist. Wegen der niedrigen ϵ -Werte in diesem Bereich weisen beide angedeuteten Schultern auf möglicherweise vorhandene Interkombinationsbanden hin. Das Lambert-Beersche Gesetz wird für die längerwelligen Banden im Konzentrationsbereich 0,01 bis 0,001 Mol/l und für die bei 240 $m\mu$ beobachtete Bande im Bereich 0,001 bis 0,0001 Mol/l gut befolgt.

Dieses Absorptionsspektrum stimmt überraschend gut mit dem Reflexionsspektrum der wasserfreien Verbindung $K_4[Mo(CN)_8]$ überein. Demgegenüber zeigt Fig. 2, daß im Re-

flexionsspektrum des Dihydrats $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2 H_2O$ eine selbständige Bande hervortritt, die im Absorptionsspektrum nur durch eine bei $305 m\mu$ gelegene Schulter angedeutet war.

Entsprechende Verhältnisse liegen in den Spektren der analogen Wolframverbindung $K_4[W(CN)_8]$ vor, wie man durch Vergleich mit Fig. 3 feststellen kann. Dort tritt die langwelligste Bande bei $430 m\mu$ frei hervor. Die im Absorptionsspektrum von $K_4[Mo(CN)_8]$ bei

Tabelle 1. *Bandenlagen in Absorptions- und Reflexionsspektren von $K_4[Mo(CN)_8]$ und $K_4[W(CN)_8]$*

λ_{max} und $\bar{\nu}_{max}$ geben die Wellenlänge bzw. Wellenzahl, ϵ_{max} den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima an. Eingeclammerte Werte für λ bedeuten eine Schulter. Die letzte Spalte enthält ϵ -Werte der Bandenmaxima, die durch Zerlegung in Gauss-Kurven korrigiert wurden.

	$\lambda_{max} [m\mu]$	$\bar{\nu}_{max} [cm^{-1}]$	ϵ_{max}	ϵ_{max}^{corr}
$K_4[Mo(CN)_8]$ in H_2O	(580)	17250	0,3	0,3
	(510)	19600	3,6	$\sim 1,3$
	(420)	23800	92	~ 78
	364	27500	182	182
	(305)	32800	395	~ 295
	(270)	37000	1230	~ 930
	240	41600	13000	13000
$K_4[Mo(CN)_8]$ Reflexion	(415)	24100		
	366	27300		
	(315)	31700		
	(270)	37000		
	237	42200		
$K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2 H_2O$ Reflexion .	(415)	24100		
	357	28000		
	320	31200		
	(272)	36800		
	236	42400		
$K_4[W(CN)_8]$ in H_2O	670	14920	0,35	0,35
	(570)	17550	0,55	$\sim 0,3$
	430	23200	115	~ 85
	367	27200	267	267
	(280)	35700	2600	~ 1600
	248	40300	24700	24700
$K_4[W(CN)_8] \cdot 2 H_2O$ Reflexion ..	420	23800		
	360	27800		
	322	31000		
	(278)	36000		
	248	40300		

$305 m\mu$ angedeutete Schulter ist nicht zu erkennen, da sie von dem Abfall der beiden folgenden, beim $K_4[W(CN)_8]$ nach längeren Wellen verschobenen Banden überdeckt wird. Ihr Vorhandensein wird aus dem Reflexionsspektrum des Dihydrats $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2 H_2O$ deutlich, wo die entsprechende Bande bei $322 m\mu$ frei hervortritt. Der langwellige Abfall der Absorption läßt auch hier auf die Anwesenheit von zwei Interkombinationsbanden bei etwa 570 und $670 m\mu$ schließen. Bezüglich der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes gilt dasselbe wie für das Ion $[Mo(CN)_8]^{4-}$.

Auch die Absorptionsspektren der analogen Verbindungen $K_2[Mo(CN)_8]$ und $K_3[W(CN)_8]$ entsprechen einander sehr gut. Beide weisen eine längerwellige Bande bei 388 bzw. 357 $m\mu$ und eine kurzwellige Doppelbande bei 267/253 bzw. 255/242 $m\mu$ auf (vgl. Fig. 1 und 3).

Tabelle 2. Bandenlagen in den Absorptionsspektren von $K_3[Mo(CN)_8]$ und $K_3[W(CN)_8]$

	λ_{max} [$m\mu$]	$\bar{\nu}_{max}$ [cm^{-1}]	ϵ_{max}	$\frac{corr}{\epsilon_{max}}$
$K_3[Mo(CN)_8]$ in H_2O	388	25 800	1 560	1 560
	(310)	32 200	900	~600
	267	37 400	2 900	~2 000
	253	39 500	2 900	~2 000
$K_3[W(CN)_8]$ in H_2O	357	28 000	1 850	1 850
	(288)	34 700	1 000	~700
	255	39 200	2 600	~1 800
	242	41 300	2 420	~1 620

Außerdem läßt eine bei 310 bzw. 288 $m\mu$ erkennbare Schulter im langwelligen Abfall der Doppelbande auf die Existenz je einer weiteren weniger intensiven Bande schließen. Eine photochemische Zersetzung dieser beiden sehr lichtempfindlichen Verbindungen während der Dauer der Messung machte sich nicht störend bemerkbar; bei sofort angeschlossener Nachmessung wurden identische Spektren erhalten.

Die Wellenlängen λ bzw. Wellenzahlen $\bar{\nu}$ und die Werte des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ für die Banden, die in den untersuchten Spektren beobachtet wurden, finden sich in Tabelle 1 und 2.

Diskussion

Die Absorptionsspektren der komplexen Cyanide des 4- und 5-wertigen Molybdäns und Wolframs sind bereits in einem beschränkten Wellenlängenintervall von mehreren Autoren [1, 3, 12] untersucht worden. Unsere davon unabhängig ausgeführten Neuaufnahmen haben diese Messungen bestätigt und erweitert. Unter Zugrundelegung des so gewonnenen Materials können erstmals Bandenzuordnungen in sinnvoller Weise vorgenommen werden.

Es hat in letzter Zeit nicht an Bemühungen gefehlt, vor allem über die chemische Bindung und die strukturellen Besonderheiten des Komplexions $[Mo(CN)_8]^{4-}$ Vorstellungen zu entwickeln. So haben BERTOLUZZA und MARINANGELI [3] versucht, durch eine Abschätzung der Gruppenüberlappungsintegrale Auskunft über

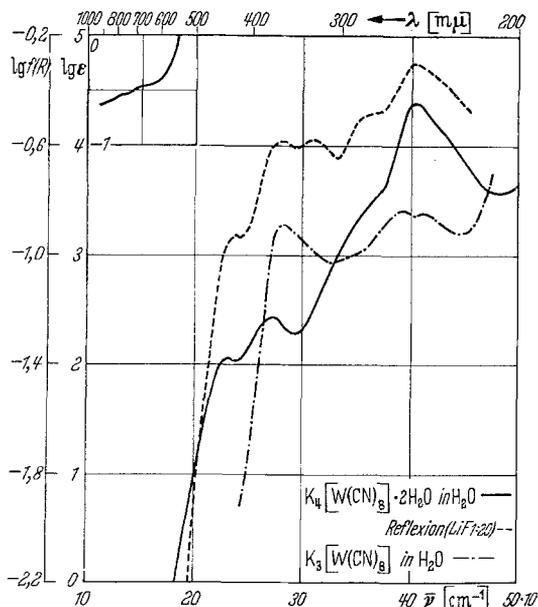


Fig. 3. Absorptionsspektren von $K_4[W(CN)_8]$ und $K_3[W(CN)_8]$, Reflexionsspektrum von $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$

die für die Lichtabsorptionseigenschaften maßgebenden Energiezustände zu erhalten. Abgesehen davon, daß die von ihnen benutzte Proportionalität der Überlappungsintegrale zu den interessierenden Übergangsenergien eine schlechte Näherung darstellt, kommt das Ergebnis ihrer Interpretation des Spektrums nur dadurch zustande, daß sie bei 400 $m\mu$ die Existenz einer schwachen Bande annehmen, die aus keinem der vorliegenden Spektren zu folgern ist [31]. Außerdem sind bis auf diese eine Bande alle von ihnen diskutierten Übergänge in antibindende $4d$ -, $5s$ - und $5p$ -Zustände symmetriee erlaubt. Dieser Interpretation widerspricht die Intensität der beobachteten Banden, die keineswegs die bei erlaubten Übergängen auftretenden Oszillatorenstärken erreicht.

GRIFFITH und ORGEL [14] einerseits, GRIFFITHS, OWEN und WARD [15] andererseits haben qualitativ die Reihenfolge der Spaltterme ermittelt, die aus den fünf d -Zuständen des Zentralions im Feld der Symmetrie D_{2d} hervorgehen, und damit den Diamagnetismus [15, 21] des $[Mo(CN)_8]^{4-}$ -Ions erklären können*. Um die D_{2d} -Symmetrie der Ligandenanordnung im $[Mo(CN)_8]^{4-}$ -Ion zu verstehen, haben ORGEL [26] und GILLESPIE [10] die Wechselwirkung der Cyanidionen untereinander und die Ausbildung von π -Bindungen zwischen dem Einelektronengrundzustand $d_{x^2-y^2}$ und den Liganden herangezogen.

Alle diese Arbeiten gehen von der Voraussetzung aus, daß dem freien Ion $[Mo(CN)_8]^{4-}$ die Symmetrie D_{2d} eines von Dreiecksflächen begrenzten Dodekaeders zukommt. Dieser Annahme liegt das Ergebnis einer röntgenographischen Untersuchung von HOARD und NORDSIECK [16] aus dem Jahre 1939 zugrunde**. Die Drehkristallaufnahmen der genannten Autoren sind an Einkristallen aufgenommen worden. Für die Interpretation der Absorptionsspektren interessieren jedoch vorzugsweise Struktur und Bindungsverhältnisse im freien Ion $[Mo(CN)_8]^{4-}$. Da Verzerrungen von Koordinationspolyedern beim Einbau in ein Gitter in vielen Fällen bekannt sind, ist es denkbar, daß dem freien Komplexion die hochsymmetrische Anordnung eines Archimedischen Antiprismas der Symmetrie D_{4d} eigen ist.

Kürzlich haben STAMMREICH und SALA [32] zeigen können, daß das Raman-Spektrum wäßriger Lösungen des Oktocyanomolybdat(IV) nur dadurch zu deuten ist, daß man dem freien Ion $[Mo(CN)_8]^{4-}$ die Symmetrie D_{4d} zuschreibt. Entsprechende Schlußfolgerungen lassen sich offenbar auch aus dem IR-Spektrum ziehen [33].

Wir nehmen an, daß auch die übrigen von uns untersuchten Ionen $[W(CN)_8]^{4-}$, $[Mo(CN)_8]^{3-}$ und $[W(CN)_8]^{3-}$ dieselbe Symmetrie der Ligandenanordnung aufweisen. Diese Annahme wird durch die Isomorphie [2] zwischen $K_4[Mo(CN)_8]$ und $K_4[W(CN)_8]$ einerseits und die völlige Analogie der IR-Spektren [5] aller vier in Frage stehenden Verbindungen andererseits gestützt.

Außerdem hat es sich bekanntlich als zweckmäßig erwiesen, bei der Diskussion von Absorptionsspektren nahezu oktaedrischer Komplexionen vom idealisierten Fall der Symmetrie O_h auszugehen***. In gleicher Weise wollen wir der Interpreta-

* Inzwischen hat M. RANDIĆ (J. chem. Physics **36**, 2094 [1962]), die Term aufspaltungen unter der Wirkung der D_{2d} -Symmetrie genauer studiert.

** Eine kürzlich vorgenommene Nachprüfung hat zum gleichen Ergebnis geführt (vgl. J. L. HOARD, J. V. SILVERTON, G. L. GLEN und E. WILLSTADTER, Proc. 7 ICCO, Stockholm 1962, 73).

*** vgl. z. B. C. J. BALLHAUSEN: „Introduction to Ligand Field Theory“, Mc Graw Hill, New York 1962.

tion von Absorptionsspektren oktokoordinierter Verbindungen zunächst die hochsymmetrische Anordnung der Symmetrie D_{4d} zugrundelegen.

Die Zentralionen der komplexen Ionen $[Mo(CN)_8]^{4-}$ und $[W(CN)_8]^{4-}$ gehören zur Elektronenkonfiguration d^2 der zweiten bzw. dritten Übergangsmetallreihe, die der Ionen $[Mo(CN)_8]^{3-}$ und $[W(CN)_8]^{3-}$ zur Elektronenkonfiguration d^1 . Die Aufspaltungen der Zustände des freien Ions im Felde der Symmetrie D_{4d} sind für die Konfigurationen d^1 und d^2 quantitativ von GLIEMANN [11] ermittelt worden. Diese Rechnungen sind mit der Methode des schwachen Feldes ausgeführt worden, obwohl Cyanidliganden ein starkes Feld aufbauen. Da jedoch im Fall d^2 die volle Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt worden ist, müssen die erhaltenen Ergebnisse sowohl für d^1 wie für d^2 mit denen übereinstimmen, die man mit der Methode des starken Feldes erhalten würde. Wir werden sie daher im folgenden zur Interpretation der von uns aufgenommenen Spektren verwenden.

Oktocyanokomplexe der Konfiguration d^2

Die Untersuchungen von GLIEMANN [11] haben ergeben, daß die Wirkungen eines Ligandenfeldes der Symmetrie D_{4d} bis auf eine für alle Terme gleich große Verschiebung durch einen einzigen Parameter, das Integral

$$G_4 = \int_0^{\infty} R_{3d, 3d}^2(r) \frac{r^4}{r^5} dr$$

beschrieben werden. Dementsprechend sind die Ergebnisse der ligandenfeldtheoretischen Rechnung für die Konfiguration d^2 in einem Diagramm enthalten, das die Energie E der einzelnen Zustände in Abhängigkeit von G_4 angibt. Die beiden Größen E und G_4 sind in Einheiten des Racah-Parameters B aufgetragen.

Der Racah-Parameter B beträgt für das freie Ion Mo^{4+} 682 cm^{-1} [13]. Wir nehmen an, daß sein Wert im Komplex um etwa 35% niedriger ist, und setzen $B_{\text{Komplex}} \approx 0,65 B_{\text{frei}} = 444 \text{ cm}^{-1}$.

B -Werte für Komplexionen des Mo^{4+} sind nicht bekannt; doch weiß man aus dem Absorptionsspektrum des $[MoCl_6]^{3-}$ -Ions, daß für Mo^{3+} und eine oktaedrische Anordnung von Chlorliganden ein $B \approx 435 \text{ cm}^{-1}$ folgt [19]. Nimmt man zunächst an, die Racah-Parameter B der freien Ionen Mo^{4+} und Mo^{3+} seien gleich, so entspricht dies einer Abnahme von 36%. In Wirklichkeit zeigt der Gang der B -Werte mit steigender Ionisation beim Chromion [13], daß für Mo^{3+} ein etwas niedrigerer Wert zu erwarten ist als für Mo^{4+} . Andererseits steht CN^- in der nephelauxetischen Serie [28] rechts von Cl^- , so daß sich beide Wirkungen in etwa aufheben dürften. Eine Abnahme der B -Werte in gleicher Größenordnung wurde für das Fe^{3+} -Ion von NAIMAN [25] in Betracht gezogen.

Mit diesem Wert von B ergibt das von GLIEMANN [11] ermittelte Energiediagramm im Falle des $[Mo(CN)_8]^{4-}$ -Ions dann die beste Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten, wenn $G_4 \approx 37,5 B = 16600 \text{ cm}^{-1}$ gesetzt wird. Die unter diesen Voraussetzungen berechneten Anregungsenergien der einzelnen Übergänge und die daraus folgenden Bandenzuordnungen finden sich in Fig. 4 und Tabelle 3. Demnach stellen die bei 420, 364 und 305 $m\mu$ gelegenen Banden im wesentlichen Übergänge innerhalb der d -Schale des Mo^{4+} -Ions dar, und zwar Übergänge vom Grundzustand ${}^1A_1 ({}^1D)$ in die angeregten Zustände ${}^1E_3 ({}^1D)^*$,

* Der Übergang ${}^1A_1 ({}^1D) \rightarrow {}^1E_3 ({}^1D)$ fällt mit den Übergängen ${}^1A_1 ({}^1D) \rightarrow {}^1B_1 ({}^1G)$ und ${}^1A_1 ({}^1D) \rightarrow {}^1B_2 ({}^1G)$ praktisch zusammen.

${}^1A_1 ({}^1G)$ und ${}^1E_3 ({}^1G)$. Dies ist in Übereinstimmung mit den Intensitäten der diskutierten Banden. Die gegenüber entsprechenden Banden in der ersten Übergangsmetallreihe etwas erhöhte Intensität ist ebenso bei anderen Komplexen mit höheren Übergangsmetallionen beobachtet worden [19] und kann zum Teil auch auf das Fehlen eines Inversionszentrums zurückgeführt werden. Der ε -Wert der bei $305 m\mu$ gelegenen Bande beträgt zwar auch nach Korrektur um den langwelligeren Abfall der kurzwellig benachbarten Bande noch ~ 295 , doch zeigt das Reflexionsspektrum* von $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2 H_2O$, daß ihr in Wirklichkeit keine höhere Intensität als der bei $364 m\mu$ befindlichen Bande zukommen dürfte. Die bei $270 m\mu$ gefundene Bande läßt sich mühelos dem Übergang ${}^1A_1 ({}^1D) \rightarrow {}^1E_1 ({}^1G)$ zuordnen; doch spricht die beobachtete Intensität gegen einen reinen $4d \rightarrow 4d$ -

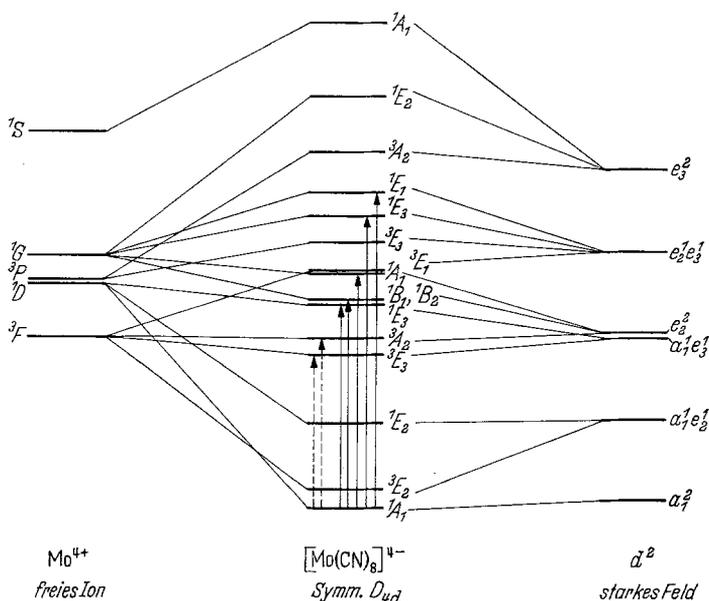


Fig. 4. Termsystem des $[Mo(CN)_8]^{4-}$ -Ions bei der Symmetrie D_{4d} (mit $B = 444 \text{ cm}^{-1}$ und $G_4 = 16600 \text{ cm}^{-1}$) nach GLIEMANN [II].

Auf der rechten Seite ist die Korrelation der berechneten Terme zu den d^2 -Zuständen im starken Feld (ohne Elektronenwechselwirkung) gezeichnet

Übergang. Die Bande dürfte daher teils einem Übergang innerhalb der d -Schale des Zentralions entsprechen, teils vom Charakter eines charge-transfer-Überganges sein**. Die nach dem Energiediagramm zu erwartenden weiteren Übergänge ${}^1A_1 ({}^1D) \rightarrow {}^1E_2 ({}^1G)$ und ${}^1A_1 ({}^1D) \rightarrow {}^1A_1 ({}^1S)$ werden von der kurzwelligen hohen Bande völlig überdeckt.

* Die Unterschiede in den Reflexionsspektren des Dihydrats $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2 H_2O$ und der wasserfreien Verbindung $K_4[Mo(CN)_8]$ deuten darauf hin, daß der wasserfreien Verbindung eine Symmetrie der Ligandenanordnung eigen ist, die der des freien Ions $[Mo(CN)_8]^{4-}$ näher ist als die des Dihydrats.

** Der aus der Konfiguration dp stammende höherliegende 1E_1 -Zustand kombiniert mit π -Zuständen der CN -Liganden. Vermittels Konfigurationswechselwirkung der beiden Zustände ${}^1E_1 ({}^1G; d^2)$ und ${}^1E_1 (dp)$ kann eine Beteiligung von π -Zuständen der Liganden an ${}^1E_1 (d^2)$ zustande kommen.

Von den zahlreichen zu erwartenden Interkombinationsübergängen lassen sich zwei, nämlich ${}^1A_1 ({}^1D) \rightarrow {}^3E_3 ({}^3F)$ und ${}^1A_1 ({}^1D) \rightarrow {}^3A_2 ({}^3F)$ am langwelligen Abfall der Absorption andeutungsweise erkennen. Daß sie sich nicht wie bei Komplexverbindungen des Cr^{3+} -Ions als spitze Banden geringer Halbwertsbreite zu erkennen geben, ist durchaus verständlich, da die angeregten Zustände 3E_3 und 3A_2 aus den Konfigurationen $a_1^1 e_2^1$ und e_2^2 im Grenzfall des starken Feldes hervorgehen, während der Grundzustand 1A_1 der Konfiguration a_1^2 entstammt.

Der erste Interkombinationsübergang fällt ins Infrarot, ins Gebiet der CN -Valenzschwingung. Der Übergang ${}^1A_1 ({}^1D) \rightarrow {}^1E_2 ({}^1D)$, dessen Lage bei 9540 cm^{-1} erwartet wurde, konnte nicht lokalisiert werden. Als Erklärung dafür kann angenommen werden, daß er in Wirklichkeit noch längerwellig ist und dadurch ins Gebiet einer der Oberschwingungen der OH -Frequenz fällt. Wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumoktocyano-molybdates in allen untersuchten Lösungsmitteln außer Wasser konnten die Absorptionsspektren nicht über etwa $1100\text{ m}\mu$ hinaus verfolgt werden*.

 Tabelle 3. Bandenzuordnungen in Oktocyano-komplexen der Konfiguration d^2

Übergang	$\Delta E_{\text{ber}} [\text{cm}^{-1}]$	$\frac{[Mo(CN)_8]^{4-}}{\bar{\nu}_{\text{max}}} [\text{cm}^{-1}]$	$\frac{[W(CN)_8]^{4-}}{\bar{\nu}_{\text{max}}} [\text{cm}^{-1}]$
${}^1A_1 \rightarrow {}^3E_2$	2000	—	—
$\rightarrow {}^1E_2$	9540	—	—
$\rightarrow {}^3E_3$	17520	17250	14920
$\rightarrow {}^3A_2$	19510	19600	17550
$\rightarrow {}^1E_3$	23300	} 23800	23200
$\rightarrow {}^1B_1, {}^1B_2$	24000		
$\rightarrow {}^1A_1, {}^3E_1$	27080		
$\rightarrow {}^3E_3$	30400	—	—
$\rightarrow {}^1E_3$	33750	32800	~ 33100
$\rightarrow {}^1E_1$	36400	37000	35700
$\rightarrow {}^3A_2$	41000	—	—
$\rightarrow {}^1E_2$	47500	—	—
$\rightarrow {}^1A_1$	56000	—	—

Es bleibt noch der Ursprung der bei $240\text{ m}\mu$ auftretenden hohen Bande zu klären. Da die Eigenabsorption von Molekeln oder Ionen bei ihrem Einbau in einen Komplex langwellig verschoben wird [29, 30], könnte es sich dabei um die Eigenabsorption des CN^- -Ions handeln. Da das freie CN^- -Ion bei etwa $185\text{ m}\mu$ absorbiert, entspräche dies jedoch einer Bandenverschiebung von 12000 cm^{-1} , was wesentlich mehr ist, als man auf Grund der Feldwirkung des Zentralions erwarten kann. Deswegen kann diese Bande besser als ein Übergang in einen antibindenden Zustand erklärt werden, an dem p -Zustände des Zentralions sowie $2\text{ }p\sigma^*$ - und π^* -Zustände der Liganden beteiligt sind.

Untersucht man das Transformationsverhalten der σ - und π -Zustände der Liganden unter den Symmetrioperationen der Gruppe D_{4d} , so stellt man fest, daß die durch sie induzierten Darstellungen in folgender Weise zerfallen:

$$\Gamma_{\sigma} = A_1 + B_2 + E_1 + E_2 + E_3,$$

$$\Gamma_{\pi} = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E_1 + 2E_2 + 2E_3.$$

* Auch Messungen an KBr -Preßpastillen mit $K_4[Mo(CN)_8]$ zeigten kein Anzeichen für einen $4d-4d$ Übergang im Bereich von 1000 bis $1400\text{ m}\mu$.

Im $[Mo(CN)_8]^{4-}$ transformieren sich die $5s$ - und $5p$ -Zustände am Zentralion ebenso wie im $[W(CN)_8]^{4-}$ -Ion die $6s$ - und $6p$ -Zustände nach A_1 bzw. nach $B_2 + E_1$. Man kann voraussetzen, daß die antibindenden π -Zustände der Liganden tiefer liegen als die antibindenden $2p\sigma$ -Zustände [27]. Dann werden beim $[Mo(CN)_8]^{4-}$ -Ion über den aus $4d$ -Zuständen des Zentralions hervorgehenden Einelektronenzuständen a_1 , e_2 , e_3 die Zustände $a_1(5s, 2p\sigma, \pi)$, $b_2(5p, 2p\sigma, \pi)$ und $e_1(5p, 2p\sigma, \pi)$ erwartet. Von den dadurch möglichen Übergängen

$$\begin{aligned} {}^1A_1(a_1^2(4d)) &\rightarrow {}^1A_1(a_1^1(4d) a_1^1(5s)) \\ {}^1A_1(a_1^2(4d)) &\rightarrow {}^1B_2(a_1^1(4d) b_2^1(5p)) \\ {}^1A_1(a_1^2(4d)) &\rightarrow {}^1E_1(a_1^1(4d) e_1^1(5p))^* \end{aligned}$$

werden insbesondere die zwei letzten eine hohe Intensität aufweisen, da sie erlaubten Übergängen entsprechen. Eine genauere Zuordnung der beobachteten Bande wäre nur auf Grund sehr sorgfältiger Rechnungen mittels der M.O.-Theorie unter Einschluß der Elektronenwechselwirkung möglich.

Oktocyanokomplexe der Konfiguration d^1

Die Untersuchung der Wechselwirkung eines d -Elektrons mit einem Ligandenfeld der Symmetrie D_{4d} ergab [11], daß der Grundzustand 2D in die drei Terme 2A_1 , 2E_2 und 2E_3 aufspaltet. Bezeichnet man die Größe der gesamten Aufspaltung mit $10 Ds$, so liegt der neue Grundterm 2A_1 um $5 Ds$ tiefer als der erste angeregte Term 2E_2 , der seinerseits um $5 Ds$ tiefer liegt als 2E_3 . Demnach sind innerhalb der d -Schale zwei Übergänge zu erwarten, nämlich ${}^2A_1 \rightarrow {}^2E_2$ und ${}^2A_1 \rightarrow {}^2E_3$, deren Anregungsenergien im Verhältnis 1:2 stehen sollten.

Die Absorptionsspektren der Ionen $[Mo(CN)_8]^{3-}$ und $[W(CN)_8]^{3-}$ enthalten jedoch nur Banden mit ϵ -Werten in der Größenordnung von 10^3 , die nicht reinen $d \rightarrow d$ -Übergängen entsprechen können. Entweder werden die von uns erwarteten Übergänge zwischen den drei Spalttermen, die im Feld der Symmetrie D_{4d} aus dem 2D -Term des freien Mo^{5+} -Ions entstehen, durch die beobachteten hohen Banden überdeckt; dann kann der Übergang ${}^2A_1 \rightarrow {}^2E_2$ nicht langwelliger liegen als bei etwa $420 m\mu$ oder 23800 cm^{-1} , woraus sich im Grenzfall eine Gesamtaufspaltung $10 Ds \approx 47600 \text{ cm}^{-1}$ ergibt. Im Fall der Konfiguration d^2 ergab sich die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Spektren für $G_4 = 16600 \text{ cm}^{-1}$.

Da der Zusammenhang $Ds = \frac{4}{27} G_4$ besteht, bedeutet dies einen Wert von $10 Ds = 24600 \text{ cm}^{-1}$ und damit eine Zunahme des Feldparameters Ds um den Faktor 1,94 beim Übergang vom Mo^{4+} zum Mo^{5+} -Ion. Oder aber stellt die bei $388 m\mu$ beobachtete Bande den Übergang ${}^2A_1 \rightarrow {}^2E_2$ dar mit zusätzlichem charge-transfer-Charakter, wodurch ihre hohe Intensität eine Erklärung findet. Dann würde der Übergang ${}^2A_1 \rightarrow {}^2E_3$ bei 51600 cm^{-1} zu erwarten sein, würde also ins Schumann-UV fallen. Der bei $220 m\mu$ einsetzende Bandenanstieg könnte dieser Bande zugerechnet werden. Da $\Delta E({}^2A_1 \rightarrow {}^2E_3) = 10 Ds$ ist, würde in diesem Fall beim Übergang vom Mo^{4+} zu Mo^{5+} eine Zunahme von Ds um den Faktor 2,1 erfolgen.

Beide Zuordnungen liefern für den Feldparameter Ds beim $[Mo(CN)_8]^{3-}$ -Ion einen Wert, der rund doppelt so groß ist wie der entsprechende Wert beim $[Mo(CN)_8]^{4-}$ -Ion. Der dort gefundene Wert von $Ds = 2460 \text{ cm}^{-1}$ liegt in der auf Grund ligandenfeldtheoretischer Überlegungen erwarteten Größenordnung.

Da der Dq -Wert im oktaedrischen Fall durch

$$10 Dq \approx \frac{5}{3} q \cdot G_4$$

* Die Beteiligung der Ligandenzustände $2p\sigma^*$ und π^* wurde hier der Einfachheit halber nicht mit ausgeschrieben.

bestimmt ist [4], worin q die Punktladung des Liganden repräsentiert, können beide Parameter durch die näherungsweise geltende Beziehung

$$Ds \approx \frac{8}{9} Dq$$

miteinander verglichen werden, wenn man voraussetzt, daß das Integral G_4 in beiden Fällen den gleichen Wert hat; dies ist allerdings nur bei gleichen Abständen zwischen Zentralion und Liganden gewährleistet.

Die verbliebenen Banden hoher Intensität können ebenso wie bei der Konfiguration d^2 den Übergängen

$${}^2A_1 (a_1^1 (4d)) \rightarrow {}^2A_1 (a_1^1 (5s))$$

$${}^2A_1 (a_1^1 (4d)) \rightarrow {}^2B_2 (b_2^1 (5p))$$

$${}^2A_1 (a_1^1 (4d)) \rightarrow {}^2E_1 (e_1^1 (5p))$$

zugeordnet werden, wobei auch hier zu erwarten ist, daß den beiden letzten Übergängen eine höhere Intensität zukommen sollte als dem ${}^2A_1 \rightarrow {}^2A_1$ Übergang. Eine genauere Zuordnung wäre auch hier nur auf Grund von M.O.-Rechnungen unter Einschluß der Elektronenwechselwirkung möglich.

Schlußfolgerung

In letzter Zeit ist mehrfach der Versuch gemacht worden, die Absorptionsspektren von Cyanokomplexen der Übergangsmetalle mittels der Theorie der Molekülzustände* zu behandeln, ohne dabei in einsichtiger Weise eine hinreichende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erreichen [9, 20]. Der Grund dafür ist in der schwierigen mathematischen Behandlung dieser Probleme zu suchen.

Wir hoffen indessen, hiermit gezeigt zu haben, daß man auch in den vielfach als stark kovalent angenommenen Cyanokomplexen der Übergangsmetalle die langwelligen Banden niedriger Intensität ($1 < \epsilon < 500$) quantitativ gut verstehen kann, wenn man die auf elektrostatischen Vorstellungen beruhende Ligandenfeldtheorie [13, 17] zugrundelegt. Das Intensitätskriterium wurde auch hier für die Ermittlung von $d \rightarrow d$ -Übergängen als hinreichend erkannt. Treten außerdem kurzwellige Banden hoher Intensität auf ($\epsilon > 1000$), so können zu ihrem Verständnis Überlegungen der M.O.-Theorie herangezogen werden. Eine quantitative Behandlung ist hier nur in Ausnahmefällen mit befriedigender Genauigkeit verbunden.

Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung eines Stipendiums, Herrn Prof. Dr. H. L. SCHLÄFER für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Dr. G. GLIEMANN für zahlreiche Diskussionen.

Zusatz bei der Korrektur: J. R. PERUMAREDDI, A. D. LIEHR und A. W. ADAMSON (s. Fußnote S. 24) haben in ihrer Arbeit in drei Punkten zu unseren Untersuchungen über die Ionen $[Mo(CN)_8]^{4-}$ und $[W(CN)_8]^{4-}$ Stellung genommen. Sie führen an: (1) verlege unsere Zuordnung zwei Übergänge ins Infrarot, wo keine Absorption aufträte, (2) würden mehrere Banden verbotenen Zweielektronensprüngen zugeordnet, (3) sollte ein temperaturabhängiger Paramagnetismus erwartet werden. Hierzu möchten wir im einzelnen folgendes bemerken:

Zu (1) vgl. Text S. 31

* Meistens in der Näherung von M. WOLFSBERG und L. HELMHOLZ (J. chem. Physics **20**, 837 (1952)). Zur Kritik dieser Vorstellungen vgl. C. K. JØRGENSEN: „Chemical Bonding inferred from visible and ultraviolet absorption spectra“, Solid State Physics, Bd. 13 (im Druck).

Zu (2): Die Behauptung, bei den Übergängen in die angeregten Zustände 1A_1 , 1E_3 und 1E_1 handle es sich um verbotene Zweielektronensprünge, entstammt einer Näherungsmethode, die im Grenzfall des starken Feldes die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigt. In Wirklichkeit treten jedoch die Zustände ${}^1A_1(e_2^2)$ und ${}^1A_1(a_1^2)$ einerseits, ${}^1E_3(e_2^1e_3^1)$ und ${}^1E_3(a_1^1e_3^1)$ andererseits miteinander in Konfigurationswechselwirkung, so daß die zu den von uns angegebenen Zuständen gehörigen Eigenfunktionen jeweils Anteile von zwei Konfigurationen des starken Feldes enthalten. Das Argument, es handle sich um einen Zweielektronensprung, wäre daher höchstens bei dem Übergang ${}^1A_1(a_1^2) \rightarrow {}^1E_1(e_2^1e_3^1)$ am Platze. Hier zeigt jedoch die hohe Intensität der Bande ($\epsilon \sim 1000$), daß es sich um keinen reinen $d-d$ Übergang handeln kann, vielmehr Zustände der Liganden mitbeteiligt sein müssen. In diesem Fall ist die Eielektronennäherung noch schlechter, und damit verliert auch das obige Argument seinen Sinn.

Zu (3): Ein temperaturabhängiger Paramagnetismus wäre zu erwarten, wenn bei einer experimentell erreichbaren Temperatur T der Termabstand zwischen 1A_1 und 3E_2 in die Größenordnung von kT kommen könnte. Da kT bei Zimmertemperatur etwa 200 cm^{-1} beträgt, würde dies erst bei etwa 2600° C der Fall sein. Es ist jedoch bekannt, daß sich $K_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ bereits oberhalb von 140° C zu zersetzen beginnt. Bei dieser Temperatur ergibt sich ein paramagnetischer Beitrag von etwa $6,8 \cdot 10^{-6}$ c. g. s.-Einheiten oder 3% der diamagnetischen Suszeptibilität von $K_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$. Abgesehen davon, daß derart kleine Änderungen der Suszeptibilität schwer feststellbar sind, ist bis jetzt die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $K_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ nicht untersucht worden.

Obwohl es uns gelungen ist, die Absorptionsspektren der Ionen $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ und $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ unter Annahme der Symmetrie D_{4h} qualitativ zu erklären, möchten wir unter Hinweis auf den Modellcharakter der Ligandenfeldtheorie davor warnen, die quantitative Seite in der Weise, wie es aus den Argumenten (1) und (3) zu ersehen ist, zu überschätzen [vgl. auch H. HARTMANN, Z. phys. Chem. (Frankfurt) 4, 376 (1955)].

Literatur

- [1] ADAMSON, A. W., J. P. WELKER and M. VOLPE: J. Amer. chem. Soc. **72**, 4030 (1950).
- [2] BAADSGAARD, H., and W. D. TREADWELL: Helv. chim. Acta **38**, 1669 (1955).
- [3] BERTOLUZZA, A., and A. MARINANGELI: Rend. Accad. nazl. XL, [IV], **10** (1959).
- [4] BOSTRUP, O., and C. K. JØRGENSEN: Acta chem. scand. **10**, 1501 (1956).
- [5] BRAME jr., E. G., F. A. JOHNSON, E. M. LARSEN und V. W. MELOCHE: J. inorg. nucl. Chem. **6**, 99 (1958).
- [6] BRAUER, G.: Handbuch der präp. anorg. Chemie. Stuttgart: Enke 1954, S. 1068.
- [7] BUCKNALL, W. R., and W. WARDLAW: J. chem. Soc. (London) **1927**, 2986.
- [8] FURMAN, N. H., and C. O. MILLER in: Inorg. Synthesis. New York: McGraw-Hill, Bd. **3**, S. 160 (1950).
- [9] GILDE, F. J., and M. I. BÁN: Acta Univ. Scgediensis Acta phys. et chem. **3**, 42 (1957) und weitere Arbeiten.
- [10] GILLESPIE, R. J.: Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds, Proceedings 6th ICCC. New York: Macmillan 1961.
- [11] GLEIMANN, G.: Theoret. chim. Acta **1**, 14 (1962).
- [12] GOODENOW, E. L., and C. S. GARNER: J. Amer. chem. Soc. **77**, 5272 (1955).
- [13] GRIFFITH, J. S.: The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge: Univ. Press 1961.
- [14] GRIFFITH, J. S., and L. E. ORGEL: Quart. Rev. (London) **11**, 381 (1957).
- [15] GRIFFITHS, J. H. E., J. OWEN and I. M. WARD: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **219**, 526 (1953).
- [16] HOARD, J. L., and H. H. NORDSIECK: J. Amer. chem. Soc. **61**, 2853 (1939).
- [17] ILSE, F. E., and H. HARTMANN: Z. physik. Chem. **197**, 239 (1951) und weitere Arbeiten.
- [18] JONASSEN, H. B., A. R. TARSEY, S. CANTOR und G. F. HELFRICH in: Inorg. Synthesis. New York: McGraw-Hill, Bd. **5**, S. 139 (1957).
- [19] JØRGENSEN, C. K.: Absorption Spectra of Complexes of Heavy Metals, Report to the European Research Office, U.S. Deptm. of the Army, Frankfurt a. M. 1958.
- [20] KIDA, S., J. FUJITA, K. NAKAMOTO and R. TSUCHIDA: Bull. chem. Soc. (Japan) **31**, 79 (1958).

- [21] KLEMM, W., und H. STEINBERG: Z. anorg. allg. Chem. **227**, 193 (1936).
- [22] KORTÜM, G., und G. SCHREYER: Z. Naturforsch. **11a**, 1018 (1956).
- [23] LAUDISE, R. A., and R. C. YOUNG: J. Amer. chem. Soc. **77**, 5288 (1955).
- [24] LAUDISE, R. A., and R. C. YOUNG in: Inorg. Synthesis. New York: McGraw-Hill, Bd. **6**, S. 149 (1960).
- [25] NAIMAN, C. S.: J. chem. Physics **35**, 323 (1961).
- [26] ORGEL, L. E.: J. inorg. nucl. Chem. **14**, 136 (1960).
- [27] ROBIN, M. B.: Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Columbus, Ohio 1961 und Inorg. Chem. **1**, 337 (1962).
- [28] SCHÄFFER, C., e C. K. JØRGENSEN: Suppl. a la Ricerca scientifica Roma 1958.
- [29] SCHLÄFER, H. L.: Z. physik. Chem. (Frankfurt/M.) **8**, 373 (1956).
- [30] SCHLÄFER, H. L., und E. KÖNIG: Z. physik. Chem. (Frankfurt, M.) **19**, 265 (1959).
- [31] SCHLÄFER, H. L., E. KÖNIG und H. v. HIRSCHHAUSEN: Ann. chimica (Rom) (im Druck).
- [32] STAMMREICH, H., und O. SALA: Z. Elektrochem. **64**, 741 (1960).
- [33] STAMMREICH, H., und O. SALA: Z. Elektrochem. **65**, 149 (1961).
- [34] WILLARD, H. H., and R. C. THIELKE: J. Amer. chem. Soc. **57**, 2609 (1935).

(Eingegangen am 22. April 1962)