

Kemisk Laboratorium IV, H. C. Ørsted Institutet, Universität Kopenhagen

Zur Metall-Ring-Bindung in Sandwich-Komplexen

Von

R. DIETER FISCHER

Die Anwendung des einfachen LCAO-MO-Näherungsverfahrens von WOLFSBERG und HELMHOLZ auf Sandwich-Komplexe liefert für Ferrocen und Dibenzolchrom im Bereich bindender MO's bemerkenswerte Übereinstimmungen mit SCF-Rechnungen von SHUSTOROVITSCH und DYATKINA.

Die mittels SCF-Wellenfunktionen gefundenen Überlappintegrale von Komplexen des Typs $(C_nH_n)_2Me$ ($n = 4 - 8$) weisen auch für $n = 7$ und 8 noch relativ günstige Überlappungsbedingungen auf.

Die prinzipiell mögliche Beteiligung von f -Orbitals an der Bindung des hypothetischen Komplexes $(C_8H_8)_2U$ wird diskutiert.

The application of the simple LCAO-MO-approach of WOLFSBERG and HELMHOLZ on sandwich-complexes leads for ferrocene and dibenzenechromium to remarkable agreements with SCF-calculations of SHUSTOROVICH and DYATKINA as far as bonding MO's are concerned.

The overlap integrals obtained for complexes of the type $(C_nH_n)_2Me$ ($n = 4 - 8$) from simplified SCF wave functions turn out to present fairly favourable overlap conditions even for $n = 7$ and 8 .

The participation of f -orbitals which should in principle be possible in the bonds of the hypothetical complex $(C_8H_8)_2U$ is discussed.

La méthode d'approximation simple LCAO-MO de WOLFSBERG et HELMHOLZ, appliquée aux complexes sandwich, donne, pour les orbitales moléculaires liantes du ferrocène et du dibenzènechrome, des résultats en bon accord avec des calculations SCF de SHUSTOROVICH et DYATKINA.

D'après les intégrales de recouvrement, obtenus pour des complexes $(C_nH_n)_2Me$ ($n = 4 - 8$) en utilisant les fonctions ondulatoires SCF simplifiées on trouve des conditions de recouvrement relativement favorables même dans les cas $n = 7$ et 8 .

On discute la participation d'orbitales f qui, en principe, est possible dans la liaison du complexe hypothétique $(C_8H_8)_2U$.

A. Einleitung

Seit der Darstellung der ersten Sandwich-Komplexe sind verschiedene Versuche unternommen worden, die elektronische Struktur vor allem von Ferrocen und Dibenzolchrom mittels der Theorie der Molekülzustände (MO-Theorie) in verschiedenen Näherungen zu beschreiben [12, 14, 40, 42, 44, 45]. Ein kritischer Vergleich der zwei bis heute ausführlichsten Berechnungen der elektronischen Struktur von Ferrocen [46] unterstreicht die Berechtigung der Frage: Inwieweit vermag eine „begrenzte“ Verringerung des Näherungscharakters im vorliegenden Fall noch das Verständnis der Bindung zu verbessern oder charakteristische Moleküleigenschaften genauer herauszusagen?

Zur Untersuchung dieser Frage schien uns das erstmals von WOLFSBERG und HELMHOLZ eingeführte [52] und mittlerweile mehrfach erfolgreich angewandte [3, 30, 54] Näherungsverfahren aus zwei Gründen ein geeignetes Hilfsmittel zu sein:

1. Seinem Näherungscharakter nach sollte das Wolfsberg-Helmholz-(W.H.-) Verfahren zwischen qualitativen Schätzungen liegen, die im wesentlichen auf der Kenntnis der aus Slater-Orbitals gewonnenen Überlappintegrale beruhen, und solchen Näherungen [12, 44, 45, 55], die z. B. bereits das SCF-LCAO-MO-Verfahren nach Roothaan [41] heranziehen.

2. Der bei Anwendung der W.H.-Methode auf ein einzelnes Sandwich-Molekül erforderliche Rechenaufwand ist nur gering. Hierdurch wird der Vergleich mehrerer Vertreter einer homologen Verbindungsreihe erleichtert. Bei „reinen“ Sandwich-Komplexen des Typs $(C_nH_n)_2Me$ ($n = 3 - 8$) ist zu vermuten, daß einige charakteristische Moleküleigenschaften bei stetiger Veränderung von n einen bestimmten Gang aufzeigen, dessen Kenntnis zur Voraussage von Eigenschaften diskreter Komplexe nützlich sein kann. Die Einbeziehung noch hypothetischer Komplexe $(C_nH_n)_2Me$ erschien daher durchaus sinnvoll.

B. Orbital-Energien im Einelektronenschema

1. Wolfsberg-Helmholz-Verfahren

Zur Lösung der Säkulargleichung

$$|H_{ij} - G_{ij}E| = 0 \quad (1)$$

in der Näherung von WOLFSBERG und HELMHOLZ [34, 52] werden die Coulombintegrale H_{ii} und H_{jj} den Ionisierungsenergien der Bindungspartner in ihren geeignetsten Valenzzuständen gleichgesetzt. Das Resonanzintegral H_{ij} wird sowohl dem Gruppen-Überlappintegral G_{ij} proportional angenommen, als auch dem arithmetischen bzw. — nach einem Vorschlag von BALLHAUSEN und GRAY [3] — dem geometrischen Mittel der Coulombintegrale:

$$H_{ij} = \begin{cases} k_1 G_{ij} \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} & (2a) \\ -k_2 G_{ij} \sqrt{H_{ii} \cdot H_{jj}} & (2b) \end{cases}$$

H_{ij} wurde hier stets nach Gl. (2b) unter der Annahme $k_2 = 2$ abgeschätzt.

An Komplexen mit $n = 6$ ist bisher nur $(C_6H_6)_2Cr$ theoretisch untersucht worden. Wir betrachten indessen die Verbindung $(C_6H_6)_2V$, weil für sie eher die Annahme einer sechszähligen Symmetrieachse vertretbar ist [8, 43]. Angesichts der Nachbarstellung von V und Cr sowie des Näherungscharakters der W.H.-Methode sollte dennoch ein unmittelbarer Vergleich der Energien beider Komplexe zulässig sein.

2. Überlappintegrale

Da die Orbital-Energien E in den Lösungen des Gleichungssystems (1) auch als Funktionen von G_{ij}^2 auftreten, erscheint die Verwendung möglichst „realistischer“ Überlappintegral-Werte G_{ij} angebracht. Daher wurden sämtliche erforderlichen G_{ij} -Werte mittels der von RICHARDSON et al. angegebenen SCF-Atomfunktionen der Zentralmetalle [38, 39] ermittelt. Abschnitt C enthält deren ausführliche Beschreibung und Diskussion. Zu W.H.-Berechnungen wurden nur unkorrigierte G_{ij} -Werte gemäß Abschnitt C 4 verwendet.

3. Wahl der Coulombintegrale der Ligandensysteme

Im Sinne der W.H.-Näherung wurden die Energien $H_{ii}^5(e_1)$, $H_{ii}^6(e_1)$ und $H_{ii}^7(e_2)$ der jeweils höchsten besetzten Orbitals der freien ungeladenen Ringsysteme

C_nH_n ($n = 5, 6, 7$) deren gemessenen [25, 43] Ionisierungsenergien gleichgesetzt. Die Energien der übrigen Ringorbitals ergaben sich durch Einsetzen der Werte von $H_{ii}^5(e_1)$, $H_{ii}^6(e_1)$ und $H_{ii}^7(e_2)$ in die bekannten Beziehungen der Hückel-Theorie für cyclische π -Elektronensysteme [27] unter der Annahme: $\beta = -3$ eV (ungefährer spektroskopischer β -Wert von C_6H_6 [36]). Der so erhaltene $H_{ii}^6(e_2)$ -

Tabelle 1. Schätzwerte für die Coulombintegrale H_{ii}^n regelmäßiger, ungeladener π -Elektronensysteme C_nH_n (in eV)

Orbital	C_5H_5	C_6H_6	C_7H_7	C_4H_4	C_8H_8
a_0	-12,84	-12,24	-13,92	-12	-15
e_1	- 8,69	- 9,24	-11,67	- 6	-13
e_2 bzw. $b_{1,2}$	- 1,97	- 3,24	- 6,60	0	- 9
e_3 bzw. $b_{1,2}$	—	- 0,24	- 2,50	—	- 5

Wert (Tab. 1) fällt nahezu mit der theoretisch berechneten Elektronenaffinität von C_6H_6 [36] zusammen.

Neben den H_{ii}^n -Werten für $n = 5 - 7$ enthält Tab. 1 zum Vergleich auch approximative Orbitalenergien der Systeme C_4H_4 und C_8H_8 , die vermittle der Hückelschen Ausdrücke und folgender Zusatzannahmen abgeschätzt wurden ($\alpha = -11,28$ eV):

$$\begin{aligned} H_{ii}^4(a_0) &= H_{ii}^6(a_0) \\ H_{ii}^8(e_2) &= \frac{\alpha + H_{ii}^7(e_2)}{2} \end{aligned} \quad (3)$$

4. Wahl der Coulombintegrale des Zentralatoms

Die Energien der $3d$ -, $4s$ - und $4p$ -Orbitals von Ti^0 , V^0 und Fe^0 (Tab. 2) wurden in Anlehnung an Abschätzungen von BERRY [6] folgendermaßen angesetzt:

$$\begin{aligned} H_{jj}(3d) &\approx U(Me I) \\ H_{jj}(4s) &\approx U(Me I) - 0,65 \text{ eV} \\ H_{jj}(4p) &\approx U(Me I) + 2,5 \text{ eV} \end{aligned} \quad (4)$$

$U(Me I)$ bedeutet hier das 1. Ionisierungspotential [24] des Metallatoms Me .

5. Ergebnisse der W.H.-Berechnung

Tab. 3a enthält die W.H.-Energie-Werte für Ferrocen und zugleich die Ergebnisse dreier ausführlicherer Näherungsverfahren. In Tab. 3b sind die W.H.-Energien für $(C_6H_6)_2V$ und $(C_7H_7)_2Ti$ den Werten für $(C_6H_6)_2Cr$ nach SCHUSTOROWITSCH und DJATKINA gegenübergestellt. Bei Gruppen-Überlappintegralen $G_{ij} < 0,1$ erwiesen sich die zugehörigen Molekülfunktionen als quasi nicht-bindend; ihre Energie-werte wurden daher den der

Tabelle 2. Abgeschätzte Coulombintegrale H_{jj} in eV

	Ti^0	V^0	Fe^0
$H_{jj}(3d)$	-6,83	-6,76	-7,89
$H_{jj}(4s)$	-7,48	-7,41	-8,55
$H_{jj}(4p)$	-4,98	-4,91	-6,05

entsprechenden Liganden- bzw. Metallorbitals gleichgesetzt. Die Energien solcher nicht-bindender MO's entstammen unmittelbar den Tab. 1 oder 2 und sind in den Tab. 3a und 3b eingeklammert.

6. Diskussion der Ergebnisse

Aus den Tab. 3a und 3b geht hervor, daß die auf drastisch vereinfachenden Annahmen beruhende W.H.-Methode für alle besetzten MO's der Komplexe $(C_5H_5)_2Fe$ und $(C_6H_6)_2V$ bzw. $(C_6H_6)_2Cr$ zu erstaunlich ähnlichen Energiewerten führt wie die vergleichsweise erheblich verfeinerte Methode von SCHUSTOROWITSCH

Tabelle 3a

Vergleich der Orbital-Energien von Ferrocen in (eV) nach vier verschiedenen Näherungen:
W.H. = vorliegende Arbeit; S.D. = SCHUSTOROWITSCH u. DJATKINA [44]; Y. = YAMAZAKI [55];
D.B. = DAHL u. BALLHAUSEN [12]

Symmetrie D_{5d}	W.H.	S.D.	Y.	D.B.
a_{1g}	-14,64	-16,05	-16,80	-20,15
a_{2u}	-13,06	-13,74	-15,45	-17,77
e_{1g}	-10,32	-12,62	- 7,68	-14,74
e_{1u}	-10,28	-11,02	- 8,90	-12,48
e_{2g}	(- 7,89)	- 6,39	- 7,87	-10,92
a'_{1g}	(- 7,89)	- 8,44	- 8,57	-14,03
a_{2u}^*	- 4,42	+ 6,20	- 5,28	+ 8,96
e_{1g}^*	- 4,38	+ 0,54	- 5,88	+12,39
e_{2u}	(- 1,97)	+ 2,23	- 3,68	+ 1,43
e_{2g}^*	- 1,83	+ 4,92	- 3,64	+ 3,98
e_{1u}^*	- 0,07	+ 1,52	- 3,99	+24,64
a_{1g}^*	+ 1,14	- 1,50	- 7,07	+27,51

Tabelle 3b. Orbitalenergien von Sechs- und Siebenringkomplexen (in eV)

Symmetrie D_{6h}	$(C_6H_6)_2V$ W.H.	$(C_6H_6)_2Cr$ S.D.	Symmetrie D_{7d}	$(C_7H_7)_2Ti$ W.H.
a_{1g}	-13,48	-13,31	a_{1g}	-14,75
a_{2u}	-12,27	-12,73	a_{2u}	-13,96
e_{1g}	-10,51	-10,61	e_{1g}	-12,53
e_{1u}	- 9,87	-10,72	e_{1u}	-12,01
e_{2g}	- 6,85	- 4,76	e_{2g}	- 8,12
a'_{1g}	(- 6,76)	- 4,19	a'_{1g}	(- 6,83)
a_{2u}^*	- 4,51	+ 2,15	e_{2u}	(- 6,60)
e_{2u}	- 3,24	+ 2,19	e_{2g}^*	- 4,16
e_{2g}^*	- 2,67	+ 6,97	a_{2u}^*	- 4,12
e_{1g}^*	- 2,27	+10,12	e_{3g}, e_{3u}	(- 2,50)
e_{1u}^*	- 0,31	+ 3,84	e_{1g}^*	- 2,21
b_{2g}, b_{1u}	(- 0,24)	—	a'_{1g}	- 1,75
a_{1g}^*	- 0,18	+ 3,21	e_{1u}^*	- 0,03

und DJATKINA. Insbesondere im Fall der Sechsringkomplexe ergibt sich auf beiden Wegen die gleiche energetische Reihenfolge der bindenden und nichtbindenden Orbitals.

Auf Grund des W.H.-Ergebnisses für Ferrocen: $e_{2g} \approx a'_{1g}$ sowie $a_{2u}^* \approx e_{1g}^*$ läßt die energetische Reihenfolge der Orbitals:

$$\dots e_{1u} < e_{2g} \sim a'_{1g} < a_{2u}^* \sim e_{1g}^* < e_{2u} \dots$$

das magnetische Verhalten verwandter Komplexe $(C_5H_5)_2Me$ mit 2—3 ungepaarten Elektronen ($Me = V, Cr, Ni$) zwanglos verstehen. Zugleich entspricht die

niedrige Energie des a_{2u}^* -Orbitals gut der für $(C_5H_5)_2Co$ denkbaren elektronischen Struktur:

$$\cdots (e_{1u})^4 (e_{2g})^4 (a_{2u}^*)^2 (a_{1g}')^1,$$

wie sie unabhängig voneinander auch Diskussionen der PMR-Spektren paramagnetischer Dicyclopentadienyl-Komplexe [31] sowie von EPR-Messungen am $(C_5H_5)_2Co$ -Einkristall [48] wahrscheinlich machen. Weniger wahrscheinlich, jedoch mit den experimentellen Ergebnissen sowie mit den Berechnungen von S.D. und Y. verträglich, ist auch die Besetzungsmöglichkeit:

$$\cdots (e_{2g})^4 (a_{1g}')^2 (a_{1g}^*)^1.$$

Im Sechsringskomplex $(C_6H_6)_2V$ liegt das nichtbindende e_{2u} -Orbital gemäß Tab. 3b bereits hinreichend niedrig, um für die Verbindung $[C_6(CH_3)_6]_2Fe$ die elektronische Struktur:

$$\cdots (e_{2g})^4 (a_{1g}')^2 (e_{2u})^2$$

zuzulassen und so auch das gefundene magnetische Moment $S = 1$ zu erklären [19].

Für den hypothetischen Siebenringkomplex liefert das W.H.-Schema:

$$\cdots e_{2g} < a_{1g}' \sim e_{2u} < e_{2g}^* \sim a_{2u}^* \cdots,$$

so daß zwei elektronische Strukturen denkbar wären:

$$\cdots (e_{2g})^4 (a_{1g}')^2 \text{ mit } S = 0 \text{ und } \cdots (e_{2g})^4 (e_{2u})^2 \text{ mit } S = 1.$$

In beiden Fällen sollte ein nur geringer Energiebetrag zum Übergang in den niedrigsten angeregten Zustand nötig sein. Auffällig ist in diesem Zusammenhang,

Tabelle 3c. W.H.-Werte erhalten mittels: $H_{jj}(3d) \approx$
 $VIP(Fe^+)$ [z. Vgl.: $U(CoII) = 17,3$ eV;
 $U(FeII) = 16,5$ eV]

Symmetrie D_{5d}	$[(C_5H_5)_2Co]^+$	
	W.H.	S.D.
a_{1g}'	-12,8	-13,20
e_{1g}	-11,6	-14,20
e_{2g}	-10,2	-11,13
e_{1g}^*	- 5,8	+ 0,19
e_{2g}^*	- 1,9	+ 0,57

daß sämtliche bis heute bekannten, ungeladenen Komplexe mit dem C_7H_7 -Liganden blaugrün bis blau gefärbt sind, andere vergleichbare π -Komplexe indessen sämtlich rot bis gelb.

Eine W.H.-Berechnung der Orbitalenergien des kationischen Komplexes $[(C_5H_5)_2Co]^+$ unter Verwendung des 2. Ionisierungspotentials als Näherung für das Coulomb-

integral $H_{jj}(3d)$ führte zu keiner befriedigenden Übereinstimmung mit entsprechenden Ergebnissen von SCHUSTOROWITSCH und DJATKINA. Verhältnismäßig gute Übereinstimmung im Fall der e_{1g} -, e_{2g} - und a_{1g} -Orbitals kommt indessen beim Einsetzen des von GRAY et al.* angegebenen „Valenz-Ionisierungspotentials“ (VIP) eines d -Elektrons von Fe^+ zustande (Tab. 3c).

7. Bedeutung des Wolfsberg-Helmholz-Parameters k_2

Wie aus den Tab. 3a und 3b deutlich hervorgeht, liegen insbesondere die nach den Verfahren von W.H. und S.D. gefundenen Energien entsprechender bindender Orbitals überraschend dicht zusammen. Im Fall der *antibindenden* MO's hingegen sind keine vergleichbaren Übereinstimmungen vorhanden; vielmehr treten gemäß Tab. 3a zwischen den Ergebnissen aller vier Näherungsverfahren erhebliche Unterschiede auf.

* GRAY, H. B., I. BERNAL and E. BILLIG: J. Amer. chem. Soc. 84, 3404 (1962).

Die Annahme liegt nahe, daß nicht zuletzt die Wahl des W.H.-Parameters k_2 aus Gl. (2b) von Einfluß auf dieses Verhalten ist. Die Größe k_2 enthält summarisch eine Reihe von Wechselwirkungsintegralen [10], welche die Näherungen von S.D., Y. und D.B. teilweise ausführlicher berücksichtigen. Der oben geschilderte Befund deutet darauf hin, daß sich diese Integrale bei der Abschätzung der Energien bindender Orbitals eher durch einen einzigen, konstanten Wert ausdrücken lassen als im Fall antibindender MO-Energien. Die spezielle Annahme: $k_2 = 2$ ist von vornherein keineswegs selbstverständlich [10, 34], wenn auch in manchen Fällen plausibel. W.H.-Energien besetzter Orbitals sollten gute Ausgangsbedingungen für SCF-Berechnungen darstellen.

Daß jeder der vier Näherungswege sehr verschiedene Energien für im Grundzustand unbesetzte MO's liefert, liegt sicher teilweise am Mechanismus des SCF-Verfahrens. Im Fall antibindender Orbitals dürften SCF-Ergebnisse den W.H.-Resultaten im allgemeinen weniger „überlegen“ sein.

C. Überlapp-Integrale

1. Wellenfunktionen

Sämtliche Gruppen-Überlappintegrale wurden unter Verwendung von SCF-Wellenfunktionen der freien Metallatome im jeweiligen Grundzustand ermittelt. Die von RICHARDSON et al. [38, 39] beschriebenen, vereinfachten Watson-Radialfunktionen der Zentralmetalle Ti^0 , V^0 , Fe^0 und Ni^0 lauten:

$$R_{nl} = \sum_{k=l+1}^{k=n} \chi(\zeta_{kl}) C_{kl}, n \text{ für } R_{4s} \text{ und } R_{4p} \quad (5)$$

mit

$$\chi(\zeta_{kl}) = [(2 \zeta_{kl})^{2k+1} / (2k)!]^{1/2} r^{k-1} \exp(-\zeta_{kl} r) \quad (6)$$

sowie

$$R_{3d} = C_1 \chi_{3d}(\zeta_1) + C_2 \chi_{3d}(\zeta_2). \quad (7)$$

Im Fall der Radialfunktionen R_{4p} wurden für die Parameter ζ_{4p} dieselben Werte gewählt, wie sie RICHARDSON et al. [38] für ζ_{4s} angegeben haben. — $\chi_{3d}(\zeta)$ bedeutet eine Funktion vom Slater-Typ (6) mit $k = 3$ und $l = 2$.

Die $2p_z$ -Radialfunktionen jedes Ring-C-Atoms wurden wie üblich durch eine einzige Slater-Funktion mit $\zeta_{2p} = 1,59$ [56] dargestellt.

2. Bindungsabstände und Winkel

Tab. 4 zeigt einige Ergebnisse von Strukturuntersuchungen an Sandwich-Komplexen mit Ringliganden von verschiedener Größe. Fett gedruckte Werte sind unmittelbar der Literatur entnommen, alle übrigen Daten unter Verwendung der Literaturwerte errechnet oder abgeschätzt, wobei stets ebene, regelmäßige C_nH_n -Liganden mit $C-C$ -Abständen von 1,43 bzw. 1,45 Å für $n = 7$ und 8 vorausgesetzt wurden.

Bemerkenswert ist, daß der Abstand Metallatom — Ringmitte unter diesen Annahmen mit zunehmender Ringgröße gegen einen Wert von $\sim 1,60$ Å hin konvergiert. Für diesen so extrapolierten Abstand findet man im Fall der hypothetischen Verbindung $(C_8H_8)_2Ti$ einen $Me-C$ -Abstand von 2,48 Å.

Die erst kürzlich für den Komplex $C_5H_5VC_7H_7$ berichteten Strukturdaten [17] mit einem — zweifellos aus der Kombination von Fünfring und Siebenring resultierenden — ungewöhnlich großen Abstand: $V-C_5H_5$ -Ringmitte (1,90 Å) müssen für Sandwich-Komplexe des Typs $(C_nH_n)_2Me$ nicht notwendigerweise als repräsentativ gelten.

Tabelle 4

Links: Bindungsabstände (in Å) in Abhängigkeit von der Ringgröße;
rechts: zur Berechnung der Überlappintegrale verwendete Werte

Verbindung	Me-C _{Ring}	C-C (Ring)	Me-Ringmitte	Lit.	Me-C (at.E)	ω
$[C_4(CH_3)_4NiCl_2]_2$	2,00; 2,05	1,41; 1,45	1,75	[15]	—	—
$(C_4H_4)_2Ni$	—	—	—	—	3,84	36,5°
$(C_5H_5)_2Fe$	2,03	1,43	1,63	[47]	3,84	36,8°
$(C_6H_6)_2Cr$	2,13	1,36; 1,45	1,61	[23]	—	—
$(C_6H_6)_2Cr$	2,132; 2,138	1,386; 1,407	1,62	[8]	—	—
$(C_6H_6)_2V$	~ 2,17	—	—	[43]	4,10	40,1°
$C_7H_7V(CO)_3$	2,30	1,43	1,60	[1]	—	—
$C_7H_7VC_5H_5$	2,25; 2,23	1,403; 1,424	1,50; 1,90	[17]	—	—
$(C_7H_7)_2Ti$	—	—	—	—	4,35	45,8°
$(C_8H_8)_2Ti$	2,48	1,45	1,60	—	4,66	50,2°

Tab. 4 enthält zugleich die zur Berechnung der Zweizentren-Überlappintegrale gewählten $Me-C$ -Abstände (in atomaren Einheiten) und Werte des Winkels ω (vgl. Skizze S. 425).

3. Gruppen-Überlappintegrale

Die Berechnung der einzelnen Zweizentren-Überlappintegrale S_{ij} geschah nach den üblichen Methoden [2] unter Verwendung zumeist bekannter Tabellen [28, 35].

Die Gruppen-Überlappintegrale G_{ij} wurden für die Komplexe $(C_nH_n)_2Me$ in ihrer allgemeinsten analytischen Form ermittelt [16]. Um einheitliche Bezeichnungen für einander entsprechende Einelektronen-Molekülzustände zu erhalten, wurde in Übereinstimmung mit bisherigen Erfahrungen angenommen, daß 3d-Sandwich-Komplexe mit geradem n der Symmetriegruppe D_{nh} , mit ungeradem n jedoch der Gruppe D_{nd} angehören.

$$G(a_{1g}) = \sqrt{2n} \cos \omega \int [4s]_a [2p_z]_b d\tau$$

$$G(a'_{1g}) = \sqrt{2n} \cos \omega \left\{ -\frac{1}{2} (3 \cos^2 \omega - 1) \int [3d_z^2]_a [2p_z]_b d\tau + \frac{\sqrt{3}}{3} \sin^2 \omega \int [3d_{yz}]_a [2p_y]_b d\tau \right\}$$

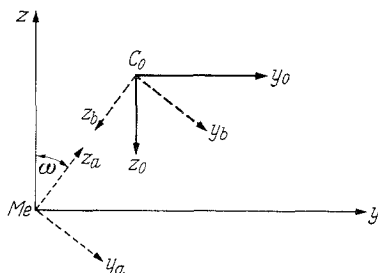
$$G(a_{2u}) = \sqrt{2n} \left\{ -\cos^2 \omega \int [4p_z]_a [2p_z]_b d\tau + \sin^2 \omega \int [4p_y]_a [2p_y]_b d\tau \right\} \quad (8)$$

$$G(e_{1g}) = \sqrt{n} \sin \omega \cos^2 \omega \left\{ \sqrt{3} \int [3d_z^2]_a [2p_z]_b d\tau + \int [3d_{yz}]_a [2p_y]_b d\tau \right\}$$

$$G(e_{1u}) = \sqrt{n} \sin \omega \cos \omega \left\{ \int [4p_z]_a [2p_z]_b d\tau + \int [4p_y]_a [2p_y]_b d\tau \right\}$$

$$G(e_{2g}) = \sqrt{n} \sin^2 \omega \cos \omega \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{3} \int [3d_z^2]_a [2p_z]_b d\tau + \int [3d_{yz}]_a [2p_y]_b d\tau \right\}$$

Nachstehende Skizze erläutert die bei der Koordinatentransformation auftretenden Indizes:



Für $n = 4$ (D_{4h}) ist $G(e_{2g})$ durch $G(b_{2g})$ zu ersetzen; bei $n = 3$ (D_{3d}) fällt $G(e_{2g})$ ganz weg.

4. Ergebnisse

Die für die einzelnen Gruppen-Überlappintegrale gefundenen Werte sowie schon früher für Ferrocen berichtete Daten [12] enthält Tab. 6. Eingeklammerte Werte sind nach Berücksichtigung der $2p_z - 2p_z$ -Überlappung innerhalb der Ringliganden zustande gekommen:

$$G_{ij}^{\text{korr.}}(n) = [A_{nj}]^{-\frac{1}{2}} G_{ij}(n)$$

Tabelle 5. Angenäherte Korrekturfaktoren A_{nj} infolge $2p_z - 2p_z$ -Überlappung

n \ j	3	4	5	6	7	8
0	1,52	1,56	1,59	1,62	1,64	1,65
1	0,74	0,96	1,09	1,20	1,28	1,34
2	—	0,52	0,60	0,72	0,84	0,93
3	—	—	—	0,54	0,57	0,64

Die Korrekturfaktoren A_{nj} (Tab. 5) wurden mittels der $S(2p_z, 2p_z)$ -Werte von C_6H_6 ($S_{12} = 0,26$; $S_{13} = 0,038$; $S_{14} = 0,018$) abgeschätzt [37].

5. Diskussion der Ergebnisse

Im Gegensatz zu den $4s$ -Funktionen erweisen sich die von RICHARDSON et al. [38] angegebenen $3d$ -Radialfunktionen der freien Metallatome im Grundzustand als weniger „kontrahiert“ als diejenigen von WATSON [50]. Dies läßt sich z. B. aus einer Gegenüberstellung der $3d$ -Radialteile von Fe^0 in der sogenannten Doppel- ζ -Form ersehen, auf die DAHL und BALLHAUSEN [12] auch die viergliedrige Watson-Funktion für den Überlappungsbereich reduziert haben:

$$R_{3d}(Fe) \begin{cases} = 0,5366 \chi_{3d}(5,35) + 0,6678 \chi_{3d}(1,80); & \text{RICHARDSON et al. [38]} \\ = 0,4982 \chi_{3d}(4,77) + 0,5978 \chi_{3d}(2,385); & \text{DAHL u. BALLHAUSEN [12].} \end{cases}$$

Der Unterschied bewirkt, daß die von den Zweizentren-Integralen $S(2p\sigma, 3d\sigma)$ und $S(2p\pi, 3d\pi)$ abhängigen Gruppenüberlapp-Integrale $G(a'_{1g})$, $G(e_{1g})$ und $G(e_{2g})$ bei Verwendung der Parameter von RICHARDSON et al. größere Werte annehmen als bei Verwendung der — für das freie Metallatom — wohl exakteren Funktionen WATSON's.

Sowohl bei Verwendung von Slater-Funktionen [44] als auch der etwas verfeinerten Wellenfunktionen (5) und (6) ergibt sich qualitativ dieselbe Reihenfolge für einander entsprechende G_{ij} -Werte von $(C_5H_5)_2Fe$ und $(C_6H_6)_2Cr/(C_6H_6)_2V$. $G(a_{1g})$ sinkt mit wachsendem n allgemein ab, während $G(e_{2g})$ zugleich merklich ansteigt. — Ebenso besteht befriedigende Übereinstimmung zwischen dem Gang der $G(e_{1g})$ - und $G(e_{1u})$ -Werte nach Tab. 6 und dem Verlauf vergleichbarer Gruppen-Überlappintegrale, die BROWN [7] mittels Slater-Funktionen für Komplexe des Typs $C_nH_nMeX_3$ ($n = 4 - 8$) bestimmt hat. Allerdings lassen BROWN's Ergebnisse

Tabelle 6. Gruppen-Überlappintegrale ohne und (in Klammern) mit Berücksichtigung der Faktoren A_{nj}

Verbindung	a_{1g}	a'_{1g}	a_{2u}	e_{1g}	e_{1u}	e_{2g}
$(C_4H_4)_2 Ni$	0,549 (0,439)	0,100 (0,080)	0,337 (0,270)	0,235 (0,239)	0,458 (0,467)	0,110 (0,153)
$(C_5H_5)_2 Fe$	0,527 (0,417)	0,115 (0,091)	0,281 (0,223)	0,319 (0,304)	0,485 (0,463)	0,155 (0,200)
$(C_5H_5)_2 Fe$ (nach DAHL u. BALLHAUSEN)	0,527 (0,417)	0,030 (0,024)	0,236 (0,187)	0,148 (0,141)	0,468 (0,447)	0,079 (0,102)
$(C_6H_6)_2 V$	0,495 (0,389)	0,085 (0,067)	0,162 (0,127)	0,413 (0,376)	0,487 (0,444)	0,229 (0,270)
$(C_7H_7)_2 Ti$	0,447 (0,350)	0,018 (0,014)	0,071 (0,056)	0,422 (0,373)	0,499 (0,441)	0,273 (0,298)
$(C_8H_8)_2 Ti$	0,438 (0,341)	0,042 (0,030)	0,039 (0,026)	0,361 (0,312)	0,502 (0,434)	0,272 (0,282)

die Aussichten auf eine hinreichend starke Metall-Achtring-Bindung erheblich geringer erscheinen als unsere Resultate.

Besonders bemerkenswert ist die aus Tab. 6 ersichtliche, rasche und stetige Abnahme der $G(a_{2u})$ -Werte mit wachsendem n . So werden die Orbitals a_{2u} und a_{2u}^* im Fall $n = 7$ und 8 praktisch nichtbindend, ähnlich den Orbitals a'_{1g} und e_{2u} für nahezu sämtliche n . Aus der Verschiebung der $H_{ii}^n(e_1)$ -, $H_{ii}^n(e_2)$ - und $G_{ij}(e_{2g})$ -Werte mit zunehmendem n ist qualitativ zu ersehen, daß etwa ab $n = 7$ der Beitrag zur Komplexstabilisierung trotz günstiger $G_{ij}(e_{1g})$ -Werte abnehmen, der e_{2g} -Anteil jedoch wachsen wird. Die Stabilität von Komplexen mit größeren Ringen hängt daher u. a. von der Energiebilanz der e_{2g} -Anteile einerseits und der e_{1g} - sowie auch der a_{1g} -, a_{2u} - und e_{1u} -Anteile andererseits ab.

6. Zur relativen Ladungsverteilung

Drückt man die e_{2g} -Wellenfunktion als Linearkombination ihrer Ausgangsorbitals aus:

$$e_{2g}(\text{Kompl.}) = \alpha \cdot e_{2g}(\text{Ringe}) + \beta \cdot d_{xy, x^2-y^2}(\text{Metall}) \quad (10)$$

$$\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta G(e_{2g}) = 1,$$

so ist gemäß dem zuvor gesagten mit wachsendem n eine Zunahme des Koeffizienten α und eine Abnahme von β zu erwarten. Dies sollte qualitativ einer zunehmenden Überführung von e_{2g} -Elektronen vom Metallatom in Richtung auf die Ligan-

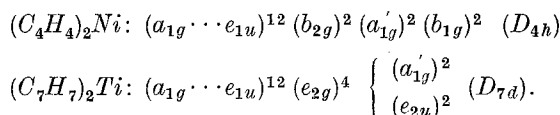
den hin entsprechen. Der Anstieg der durch $(C_nH_n^{-\delta/2})_2Me^{+\delta}$ definierten Ladungszahl δ von $n = 5$ nach $n = 6$ gemäß Tab. 7 stimmt mit dem erwarteten Verhalten von e_{2g} gut überein. In gleicher Richtung, wenn auch vielleicht schwächer, dürften Änderungen der Orbitals a_{1g} , a_{2u} , e_{1g} und e_{1u} auf δ wirken, nicht zuletzt wegen zunehmender Differenzen $H_{ii} - H_{jj}$ (vgl. Tab. 1 und 2). — Es sei bemerkt, daß die Diskussion der ν -C-O-Frequenzen von Komplexen des Typs $C_nH_nMe(CO)_3$ [18] einen entgegengesetzten Gang der δ -Werte vermuten läßt.

Tabelle 7
Zur Ladungsverteilung in $(C_5H_5)_2Fe$ und $(C_6H_6)_2Cr$

	n	δ (theoret.)	δ (exper.)
$(C_5H_5)_2Fe$	5	+0,682	+0,60
$(C_6H_6)_2Cr$	6	+1,47	+1,10
Lit.		[44]	[4]

7. Zur relativen Stabilität von $(C_4H_4)_2Ni$ und $(C_7H_7)_2Ti$

Die beiden hypothetischen Komplexe $(C_4H_4)_2Ni$ und $(C_7H_7)_2Ti$ sollten formal wie Ferrocen eine elektronische „Edelgaskonfiguration“ besitzen. Jedoch unterscheiden sich ihre Einelektronen-Schemata schon aus gruppentheoretischen Gründen:



Außerdem besteht für $(C_7H_7)_2Ti$ noch die Möglichkeit eines Triplett-Grundzustands (vgl. S. 422). Das b_{1g} -Orbital von $(C_4H_4)_2Ni$, das zwei Elektronen aufnehmen muß, ist nichtbindend, da kein Liganden-Orbital mit der sich nach b_{1g} transformierenden $3d_x^2 - y^2$ -Funktion des Ni -Atoms zu kombinieren vermag. Zugleich dürften die MO's b_{2g} und a'_{1g} nur schwach bindend bis nichtbindend sein. Ähnliches gilt für a'_{1g} und a_{2u} von $(C_7H_7)_2Ti$. In Tab. 8 sind die wesentlichen, für $(C_4H_4)_2Ni$

Tabelle 8. Verteilung von je 18 (20) Bindungselektronen auf Orbitals von $(C_4H_4)_2Ni$ und $(C_7H_7)_2Ti$ bzw. eingeklammert für $(C_8H_8)_2Ti$

Erwartete relative Bindungsstärke	$(C_4H_4)_2Ni$		$(C_7H_7)_2Ti$ [$(C_8H_8)_2Ti$]	
	Orbitals	Elektronen	Orbitals	Elektronen
Nicht bis schwach bindend	b_{2g}, a'_{1g}, b_{1g}	6	$a_{2u}, a'_{1g}, (e_{2u})$	4 (6)
Schwach bis gut bindend	a_{2u}, a_{1g}, e_{1u}	8	a_{1g}, e_{1u}, e_{2g}	10 (10)
Gut bindend	e_{1g}	4	e_{1g}	4 (4)
b/a	—	2,0	—	3,5 (2,3)

und $(C_7H_7)_2Ti$ zu erwartenden Unterschiede schematisch zusammengefaßt. Das Zahlenverhältnis b/a von bindenden zu nichtbindenden Elektronen spricht zusammen mit dem großen Unterschied der $G(e_{1g})$ -Werte beider Verbindungen für die besseren Aussichten auf Stabilisierung von $(C_7H_7)_2Ti$.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß der Cyclobutadien-Komplex $C_4(CH_3)_4NiCl_2$ [11] in Lösung formal nur 16 Valenzelektronen aufweist.

D. Zur Stabilität von Komplexen mit dem ebenen Liganden C_8H_8

Für die Möglichkeit der Ausbildung eines ebenen, regelmäßigen Ringliganden C_8H_8 in Komplexen vom Sandwich-Typ können folgende Beobachtungen sprechen:

1. IR- und PMR-spektroskopische Anzeichen für D_{8h} -Symmetrie des C_8H_8 -Systems a) in lösungsmittelfreien Salzen $Me_2(C_8H_8)$ [21], b) im Komplex $C_8H_8[Co(C_5H_5)]_2$ [22, 23];

2. die dem Idealfall des ebenen C_8H_8 genau entsprechende sterische Anordnung von sechs benachbarten Ring-C-Atomen im Komplex $C_8H_8Fe(CO)_3$ [13];

3. die relativ ähnlichen Werte der Überlappintegrale von $(C_6H_6)_2V$, $(C_7H_7)_2Ti$ und $(C_8H_8)_2Ti$ (Tab. 6);

4. ein eventueller, zusätzlicher Energiegewinn infolge Mitbeteiligung von f -Orbitals schwererer Zentralmetalle. Die Existenz eines ungewöhnlich stabilen π -Tricyclopentadienyls von Uran [26] unterstreicht diese Möglichkeit [33].

Andererseits vermag gerade das System C_8H_8 einige spannungsfreie, nicht-planare Konfigurationen auszubilden [13], die energetisch mit dem ebenen C_8H_8 konkurrieren. Auch dürfte die bei Achtringkomplexen bereits beträchtliche Energiedifferenz $H_{ii} - H_{jj}$ im Fall der e_{1g} - und e_{1u} -Orbitals (etwa 5 bzw. 9 eV nach Tab. 1 und 2) die Komplexstabilisierung durch diese Orbitals merklich herabsetzen. Da gemäß Tab. 8 nicht weniger als 6 der 20 Valenzelektronen von $(C_8H_8)_2Ti$ nichtbindend sind, sollten allgemein „unsymmetrischen“ Sandwichtypen mit ≤ 4 nichtbindenden Elektronen, z.B. $[C_5H_5CrC_8H_8]^+$, $C_5H_5VC_8H_8$ oder $C_6H_6TiC_8H_8$, relativ bessere Aussichten auf hinreichende Stabilität zukommen.

Eine Mitbeteiligung von f -Funktionen erfordert die Mitberücksichtigung mehrerer zusätzlicher MO's. Bei Sandwich-Komplexen kommen im wesentlichen die Orbitals a'_{1u} , e'_{1u} , e_{2u} und e_{3u} mit den folgenden Gruppen-Überlappintegralen in Frage (hinsichtlich der Indizes s. S. 425):

$$\begin{aligned}
 G(a'_{2u}) &= \frac{\sqrt{2n}}{4} \left\{ \sqrt{6} \sin^2 \omega (4 - 5 \sin^2 \omega) \int [f_{yz}]_a [p_y]_b d\tau + \right. \\
 &\quad \left. + 2 \cos^2 \omega (2 - 5 \sin^2 \omega) \int [f_{z^2}]_a [p_z]_b d\tau \right\} \\
 G(e'_{1u}) &= \frac{\sqrt{n}}{4} \sin \omega \cos \omega \left\{ (4 - 15 \sin^2 \omega) \int [f_{yz}]_a [p_y]_b d\tau - \right. \\
 &\quad \left. - \sqrt{6} (4 - 5 \sin^2 \omega) \int [f_{z^2}]_a [p_z]_b d\tau \right\} \\
 G(e_{2u}) &= \frac{\sqrt{5n}}{4} \sin^2 \omega \left\{ \sqrt{2} (1 - 3 \cos^2 \omega) \int [f_{yz}]_a [p_y]_b d\tau + \right. \\
 &\quad \left. + 2 \sqrt{3} \cos^2 \omega \int [f_{z^2}]_a [p_z]_b d\tau \right\} \\
 G(e_{3u}) &= \frac{\sqrt{5n}}{4} \sin^3 \omega \cos \omega \left\{ \sqrt{3} \int [f_{yz}]_a [p_y]_b d\tau - \sqrt{2} \int [f_{z^2}]_a [p_z]_b d\tau \right\}
 \end{aligned} \tag{11}$$

Mit $n = 8$, $\omega = 50,2^\circ$, den Koeffizienten A_{sj} von Tab. 5 und den Abkürzungen:

$$\int [f_{yz}]_a [p_y]_b d\tau = S_\pi; \quad \int [f_{z^2}]_a [p_z]_b d\tau = S_\sigma$$

folgt aus (11) z. B. für den hypothetischen Komplex $(C_8H_8)_2U$:

$$\begin{aligned} G(a'_{2u}) &= 0,779 (1,557 S_\pi - 0,758 S_\sigma) \\ G(e'_{1u}) &= 0,864 (1,642 S_\pi + 0,932 S_\sigma) \\ G(e_{2u}) &= 1,035 (1,332 S_\sigma - 0,332 S_\pi) \\ G(e_{3u}) &= 1,250 (0,784 S_\pi - 0,608 S_\sigma) \end{aligned} \quad (12)$$

Aus (12) ergibt sich unter der Annahme $S_\sigma \sim S_\pi$ (vgl. Tab. 9) die Reihenfolge:

$$0 \approx G(e_{3u}) < G(a'_{2u}) < G(e_{2u}) < G(e'_{1u}).$$

Einsetzen der von BELFORD und BELFORD [5] für die $U-O$ -Bindungen des UO_2^+ -Ions angegebenen Werte S_σ und S_π (Tab. 9, links) in (12) liefert bei einem Kernabstand von 3,15 at.E. z. B. $G(e'_{1u}) = 0,108$ und $G(e_{2u}) = 0,056$.

Tabelle 9. Zweizentren-Überlappintegrale
Rechts: zwischen Uran und Wasserstoff [9]
Links: zwischen Uran und Sauerstoff [5]

Kernabstand in at. E.	$S(5f_{z^2}, 2p_z)$	$S(5f_{y^2}, 2p_y)$	$S(5f_{y^2}, 1s)$	$S(6f_{z(x^2-3y^2)}, 1s)$	$S(6f_{y^2}, 1s)$
3,15	0,066	0,075	—	—	—
3,30	—	—	0,041	0,231	0,179
3,62	0,052	0,047	—	—	—
4,64	—	—	—	0,296	0,229

Mit den Schätzwerten für die Coulombenergien H_{ii}^8 (Tab. 1), der relativen Reihenfolge:

$$H_{jj}(5f) \approx H_{jj}(7s) < H_{jj}(6d) < H_{jj}(7p)$$

für die Orbital-Energien von Uran im Grundzustand [32] und der Annahme: $H_{jj}(6d) \approx -4$ eV, entsprechend dem 1. Ionisierungspotential von U , ergibt sich im Sinne der W.H.-Näherung folgendes Besetzungsschema für $(C_8H_8)_2U$:

$$(a_{1g})^2 (a_{2u})^2 (e_{1g})^4 (e_{1u})^4 (e_{2g})^4 \begin{cases} (e_{2u})^4 (e'_{1u})^2; H_{jj}(5f) \leq H_{jj}(7s) \\ (e_{2u})^4 (a'_{1g})^2; H_{jj}(5f) > H_{jj}(7s). \end{cases}$$

Im ersten Fall beteiligen sich zwar die beiden zusätzlichen MO's mit den größtmöglichen Überlappintegralen an der Bindung, doch dürfte ihr Beitrag zur Stabilisierung des Komplexes bei 5f-Beteiligung kaum nennenswert sein.

Zugleich erscheint es wenig sinnvoll, auch nur einen schwachen Einfluß der noch sehr stark „kontrahierten“ 4f-Funktionen [20] auf die Bindung in 4d- und 5d-Sandwich-Komplexen anzunehmen.

COULSON und LESTER haben indessen auf die Möglichkeit einer 6f-Beteiligung in Uranverbindungen hingewiesen [9]: Berechnungen der $S(f_{yz^2}, 1s)$ -Werte einer fiktiven $U-H$ -Bindung führten z. B. bei einem Kernabstand von 4,36 at. E. zu dem Verhältnis $S(6f, 1s)/S(5f, 1s) = 4,36$ (vgl. Tab. 9, rechts). Zugleich soll die Differenz $H_{jj}(6f) - H_{jj}(5f) < 0,5$ eV sein [53].

Wenn diese Betrachtungen auch augenblicklich noch keine sicheren Voraussetzungen zulassen, so dürften sie doch weitere präparative Arbeiten über den C_8H_8 -Liganden rechtfertigen.

Herrn Prof. Dr. C. J. BALLHAUSEN sei herzlich gedankt für wertvolle Anregungen und Diskussionen sowie für die Durchsicht des Manuskripts. — Herr Dr. J. VOIHLÄNDER stellte uns freundlicherweise noch unveröffentlichte Ergebnisse zur Verfügung. — Der Deutsche Akademische Austauschdienst ermöglichte die Arbeit durch die Vermittlung eines NATO-Forschungsstipendiums.

Literatur

- [1] ALLEGRA, G., e G. PEREGO: *Ricerca sci.*, Ser. 2, **1**, 362 (1961).
- [2] BALLHAUSEN, C. J.: *Introduction to Ligand Field Theory*, S. 174ff. New York, London: McGraw Hill 1962.
- [3] —, and H. B. GRAY: *Inorg. Chem.* **1**, 411 (1962).
- [4] BARINSKI, R. L.: *J. strukt. Chim. (russ.)* **1**, 200 (1960).
- [5] BELFORD, R. L., and G. BELFORD: *J. chem. Physics* **34**, 1330 (1961).
- [6] BERRY, R. S.: *J. chem. Physics* **35**, 29 (1961).
- [7] BROWN, D. A.: *J. inorg. nucl. Chem.* **10**, 39 (1959).
- [8] COTTON, F. A., W. A. DOLLADE and J. S. WOOD: *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1543 (1963).
- [9] COULSON, C. A., and G. R. LESTER: *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 3650.
- [10] vgl. COULSON, C. A., and H. L. STRAUSS: *Proceed. Roy. Soc. [London]* **269 A**, 443 (1963).
- [11] CRIEGEL, R., u. G. SCHRÖDER: *Angew. Chem.* **71**, 70 (1959).
- [12] DAHL, J. P., and C. J. BALLHAUSEN: *Kong. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd.* **33**, No. 5 (1961).
- [13] DICKENS, B., and W. N. LIPSCOMB: *J. chem. Physics* **37**, 2084 (1962).
- [14] DJATKINA, M. E.: *Iswest. Akad. Nauk SSSR Otd. chim. Nauk* **1959**, 1025.
- [15] DUNITZ, J. D., H. C. MEZ, O. S. MILLS und H. M. M. SHEARER: *Helv. chim. Acta* **45**, 647 (1962).
- [16] vgl. DUNITZ, J. D., and L. E. ORGEL: *J. chem. Physics* **23**, 954 (1955).
- [17] ENGBRETSON, G., and R. E. RUNDLE: *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 482 (1963).
- [18] FISCHER, R. D.: *Dissertation Univ. München* 1961.
- [19] FISCHER, E. O., u. F. RÖHRSCHEID: *Z. Naturforschg.* **17b**, 483 (1962).
- [20] FREEMAN, A. J., and R. E. WATSON: *Physic. Rev.* **127**, 2058 (1962).
- [21] FRITZ, H. P., u. H. KELLER: *Vortrag Südwestdtsch. Chem.-Doz.-Tagung München* 1961.
- [22] — — *Chem. Ber.* **95**, 158 (1962).
- [23] — — *Z. Naturforschg.* **16b**, 348 (1961).
- [24] *Handbook of Chemistry and Physics*, 39. Aufl., Cleveland 1957.
- [25] HARRISON, A. G., L. R. HONNEN, H. J. DAUBEN jr. and F. P. LOSSING: *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5593 (1960).
- [26] HRISTIDU, Y.: *Dissert. Univ. München* 1962.
- [27] HÜCKEL, E.: *Z. Physik* **70**, 204 (1931).
- [28] JAFFÉ, H. H., and G. O. DOAK: *J. chem. Physics* **21**, 196, 258 (1953); sowie nach zusammen mit J. P. DAHL neu aufgestellten Tabellen für die Integrale $S(2p\sigma, 4s\sigma)$, $S(2p\sigma, 4p\sigma)$ und $S(2p\pi, 4p\pi)$.
- [29] JELLINEK, F.: *Nature [London]* **187**, 871 (1960).
- [30] KURODA, Y., and K. ITO: *J. chem. Soc. Japan* **76**, 766 (1955).
- [31] LEVY, D. A., and L. E. ORGEL: *Mol. Physics* **3**, 583 (1960).
- [32] MCGLYNN, S. P., and J. K. SMITH: *J. mol. Spectr.* **6**, 164 (1961).
- [33] MOFFITT, W., in: REYNOLDS, L. T., and G. WILKINSON: *J. inorg. nucl. Chem.* **2**, 246 (1956).
- [34] MULLIKEN, R. S.: *J. chem. Physics* **23**, 1841 (1955).
- [35] —, C. A. RIEKE, D. ORLOFF and H. ORLOFF: *J. chem. Physics* **17**, 1248 (1949).
- [36] PARR, R. G.: *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*. New York: W. A. Benjamin Publ. 1963.
- [37] —, D. P. CRAIG and I. A. ROSS: *J. chem. Physics* **18**, 1561 (1950).
- [38] RICHARDSON, J. W., W. C. NIEUWPOORT, R. R. POWELL and W. F. EDGELL: *J. chem. Physics* **36**, 1057 (1962).
- [39] —, R. R. POWELL and W. C. NIEUWPOORT: *J. chem. Physics* **38**, 796 (1963).
- [40] ROBERTSON, R. E., and H. M. MCCONNELL: *J. physic. Chem.* **64**, 70 (1960).
- [41] ROOTHAAN, C. C. J.: *Revs. mod. Physics* **23**, 69 (1951).
- [42] RUCH, E.: *Tagungsber. Chem. Ges. DDR, Hauptjahrestgg. 1955*. Berlin: Akademie-Verlag 1956. — *Z. Elektrochem.* **61**, 913 (1957).

- [43] SCHNEIDER, R.: Dissertation Univ. München 1962.
- [44] SCHUSTOROWITSCH, E. M., und M. E. DJATKINA: Doklady Akad. Nauk SSSR **128**, 1234 (1959).
- [45] — — J. strukt. Chim. (russ.) **1**, 109 (1960).
- [46] — — J. strukt. Chim. (russ.) **3**, 345 (1962).
- [47] SEIBOLD, E. A., and L. E. SUTTON: J. chem. Physics **23**, 1967 (1955).
- [48] VOITLÄNDER, J.: private Mitteilung an C. J. BALLHAUSEN.
- [49] WATANABE, K.: J. chem. Physics **22**, 1564 (1954).
- [50] WATSON, R. E.: Physic. Rev. **119**, 1934 (1960).
- [51] WILKINSON, G., and F. A. COTTON: Progr. inorg. Chem. **1**, 1. New York: Interscience Publ. 1959.
- [52] WOLFSBERG, M., and L. HELMHOLZ: J. chem. Physics **20**, 837 (1952).
- [53] WU, T. Y.: Physic. Rev. **44**, 727 (1933).
- [54] YAMATERA, H.: J. Inst. Polytechn., Osaka City Univ., **5**, 163 (1956).
- [55] YAMAZAKI, M.: J. chem. Physics **24**, 1260 (1956).
- [56] ZENER, C.: Physic. Rev. **36**, 51 (1930).

(Eingegangen am 24. Juni / 23. September 1963)