

führt⁵. Um die Schwierigkeiten von Absolutmessungen zu vermeiden, wurden die relativen Intensitäten $I_{(1370)}/I_{(1463)}$ für alle 4 Moleküle und die relativen Intensitäten $I_{(2851)}/I_{(1463)}$ und $I_{(2919)}/I_{(1463)}$ für die beiden langen Ketten gemessen. Die Klammerindizes

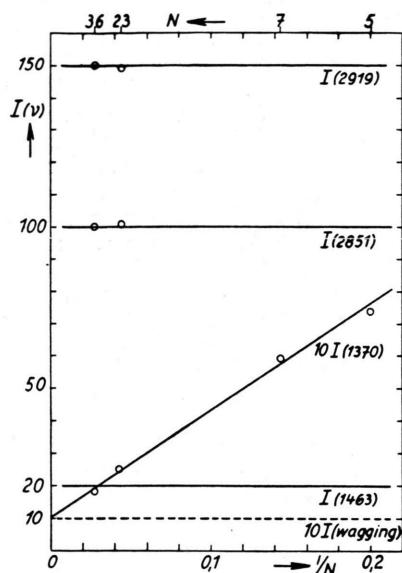


Abb. 1. Die Intensitäten von ultraroten Absorptionsbanden langer Kohlenwasserstoff-Ketten in willkürlichen Einheiten.

Die Spinnmomente der Ionen der Übergangsmetalle in ihren oktaedrischen Komplexverbindungen

Von HERMANN HARTMANN

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt
(Z. Naturforschg. **11a**, 884—885 [1956]; eingeg. am 21. September 1956)

Nach einer vor langer Zeit ausgesprochenen Vermutung von VAN VLECK¹ sollte es unter Umständen möglich sein, die bei den Komplexverbindungen der Übergangsmetalle beobachteten anomalen Spinnmomente im Rahmen des elektrostatischen Komplexmodells zu verstehen, das wir der Theorie der Absorptionsspektren dieser Verbindungen zugrunde gelegt haben² und dessen weitreichende Bedeutung und Zweckmäßigkeit durch den Erfolg dieser Theorie besonders deutlich

¹ I. H. VAN VLECK, J. Chem. Phys. **3**, 803 [1935].

² F. E. ILSE u. H. HARTMANN, Z. phys. Chem. **179**, 239 [1951]. — H. HARTMANN u. H. L. SCHLÄFER, Z. phys. Chem. **197**, 116 [1951]. — H. HARTMANN u. F. E. ILSE, Z. Naturforsch. **6a**, 751 [1951]. — H. HARTMANN u. H. L. SCHLÄFER, Z. Naturforschg. **6a**, 754 [1951]; Z. angew. Chem. **66**, 748 [1954]. — H. HARTMANN u. H. FISCHER-WASELS, Z. phys. Chem., N. F. **4**, 297 [1955]. — H. HARTMANN u. H. H. KRUSE, Z. phys. Chem., N. F. **5**, 9 [1955]. — H. HARTMANN, Z. phys. Chem., N. F. **4**, 376 [1955]. — H. HARTMANN, H. L. SCHLÄFER u. K. H. HANSEN, Z. anorg. allg. Chem. **284**,

an den Intensitäten geben die Frequenzen der Bezugssbanden, die zu den Valenz- und Deformationsschwingungen der Methylengruppen gehören. Die Meßergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Die Intensitäten lassen sich als Funktion des (CH)-Bindungsmoments μ^H und der Länge der (C)-Bindung r^H darstellen⁵:

$$I_{(\text{wagging})} \sim (\mu^H/r^H)^2, \quad I_{(2851)} \sim 1,2 (\partial\mu^H/\partial r^H)^2, \\ I_{(2919)} \sim 0,24 (\partial\mu^H/\partial r^H)^2.$$

Mit den Werten¹ $\partial\mu^H/\partial r^H = 0,7 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ sec}^{-1}$ und $r^H = 1,1 \text{ \AA}$ findet man durch Vergleich der wagging- und der (CH)-Valenzintensitäten

$$\mu^H = 0,085 \text{ DEBYE aus } I_{(2851)},$$

$$\mu^H = 0,085 \text{ DEBYE aus } I_{(2919)},$$

$$\mu^H = 0,09 \pm 0,01 \text{ DEBYE; Mittelwert.}$$

Dieser Wert ist kleiner und genauer als die Ergebnisse früherer Untersuchungen¹. Die Hauptursache für diesen Unterschied ist darin zu sehen, daß die Intensität von (CH)-Deformationsschwingungen i. a. nicht durch das oszillierende, permanente Dipolmoment erzeugt wird, sondern auch noch durch Zusatzmomente, die nur in speziellen Fällen aus Symmetriegründen verschwinden. In älteren Untersuchungen, bei denen diese Zusatzmomente unberechtigterweise vernachlässigt wurden, erhielt man an ihrer Stelle natürlich ein vergrößertes, scheinbares Dipolmoment.

geworden ist. Die Vermutung von VAN VLECK ist inzwischen von einigen Autoren weiter diskutiert worden³. Wir haben ebenfalls darauf hingewiesen⁴, daß die Erklärung des anomalen Magnetismus durch die Theorie von SIDGWICK und PAULING keineswegs eindeutig die Grundannahme dieser Theorie, die im Widerspruch zum elektrostatischen Modell steht, beweist. Außerdem haben wir in einer eingehenden quantitativen Untersuchung über Nickelkomplexe mit FISCHER-WASELS⁵ zeigen können, daß die VAN VLECKSche Vermutung in bezug auf die diamagnetischen planaren Nickelkomplexe zu Recht besteht.

Da nun vor kurzem TANABE und SUGANO⁶ im Rahmen unserer Theorie der Absorptionsspektren die Termsysteme der Zentralionen in oktaedrischen Komplexen für alle Elektronenkonfigurationen d^n ($n = 1, 2, \dots, 9$) soweit ausgerechnet haben, daß der jeweils tiefste Term jeder Termrasse in der Näherung der Störungstheorie vollständig bekannt ist, eröffnet sich jetzt die Möglich-

153 [1956]. — H. HARTMANN, C. FURLANI u. A. BÜRGER, Z. phys. Chem., N. F. **9**, 62 [1956]. — H. HARTMANN u. C. FURLANI, Z. phys. Chem., N. F. **9**, [1956] (im Druck).

³ I. W. v. SANTEN u. I. S. v. WIERINGEN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **71**, 420 [1952].

⁴ H. HARTMANN u. H. L. SCHLÄFER, Z. angew. Chem. **66**, 748 [1954].

⁵ H. HARTMANN u. H. FISCHER-WASELS, Z. phys. Chem., N. F. **4**, 297 [1955].

⁶ Y. TANABE u. S. SUGANO, J. Phys. Soc. Japan **9**, 753, 766 [1954].



keit, die Aussagen der elektrostatischen Modelltheorie der Komplexe mit der Gesamtheit der über oktaedrische Komplexe bekannten magnetischen Daten zu vergleichen.

1. Aussagen der Theorie über die Spinnmomente

Die Rechnungen haben ergeben, daß in einigen Fällen unabhängig von der Intensität des Komplexfeldes immer dieselbe Term Grundterm bleibt. In anderen Fällen findet bei hinreichend intensivem Komplexfeld eine Termüberschreitung statt, so daß sich die Multiplizität des Grundzustandes ändert. Die Ergebnisse der Theorie⁷ sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Konfiguration	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹
Schwaches Feld	² T _{2g}	³ T _{1g}	⁴ A _{2g}	⁵ E _g	⁶ A _{1g}	⁵ T _{2g}	⁴ T _{1g}	³ A _{2g}	² E _g
Starkes Feld	² T _{2g}	³ T _{1g}	⁴ A _{2g}	³ T _{1g}	² T _{2g}	¹ A _{1g}	² E _g	³ A _{2g}	² E _g

Tab. 1. Grundterme in oktaedrischen Komplexen.

Multiplizitätswechsel findet also bei den Konfigurationen d⁴, d⁵, d⁶ und d⁷ statt. Bei d⁴ und d⁷ erniedrigt sich die Multiplizität um zwei, bei d⁵ und d⁶ dagegen um vier. Bei d⁷ kommen alle denkbaren Multiplizitäten beim Grundzustand vor, bei d⁵ und d⁶ fehlt der mittlere und bei d⁴ der tiefste Wert.

2. Die magnetisch gemessenen Spinnmomente und der Vergleich mit der Theorie

Wir legen unserem Vergleich die in dem Artikel von KLEMM in den Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN⁸ zusammengestellten magnetochemischen Daten

⁷ Zur Erklärung der Termsymbole vgl. F. E. ILSE u. H. HARTMANN, Z. phys. Chem. **179**, 239 [1951].

über oktaedrische Komplexe zugrunde. Unter experimentellem Spinnmoment (bzw. experimenteller Multiplizität) verstehen wir denjenigen der überhaupt möglichen Werte, der dem gemessenen effektiven Momentenwert am nächsten liegt. Lediglich bei den Normalkomplexen des zweiwertigen Kobalts wurde (in Übereinstimmung mit der herrschenden Auffassung) die Multiplizität abweichend von der Regel zu vier angenommen.

In Tab. 2 sind die beobachteten Multiplizitäten und die Forderungen der Theorie nebeneinander dargestellt.

d ¹	Th.	Ti ³⁺	d ²	Th.	V ³⁺	d ³	Th.	Cr ³⁺			
2	+	+	3	+	+	4	+	+			
			1	—	—	2	—	—			
d ⁴	Th.	Mn ³⁺	Cr ²⁺	d ⁵	Th.	Fe ³⁺	Mn ²⁺	d ⁶	Th.	Co ³⁺	Fe ²⁺
5	+	+	+	6	+	+	+	5	+	+	+
3	+	+	+	4	—	—	—	3	—	—	—
1	—	—	—	2	+	+	+	1	+	+	+
d ⁷	Th.	Co ²⁺	d ⁸	Th.	Ni ²⁺	d ⁹	Th.	Cu ²⁺			
4	+	+	3	+	+	2	+	+			
2	+	+	1	—	—						

Tab. 2. Das Vorkommen der verschiedenen Multiplizitäten bei den Grundzuständen oktaedrischer Komplexe (Th. = Theorie).

Es sind also Vertreter von allen dreizehn von der Theorie geforderten Komplextypen bekannt, und es ist kein Vertreter der sechs von der Theorie verbotenen Typen bekannt.

⁸ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., I. Band, 3. Teil (Moleküle II), S. 521 ff., 1951.

BESPRECHUNGEN

Meteors. Von T. R. KAISER. Verlag Pergamon Press Ltd., London 1955. VI, 204 S. mit mehreren Abb.; Preis geb. 55 s.net.

Das Buch enthält die Vorträge einer internationalen Tagung, die im Juli 1954 in der Forschungsstation Jodrell Bank der Universität Manchester stattfand. Die Tagung verfolgte den Zweck, die Vertreter der verschiedenen neuen Methoden auf dem Gebiete der Meteorforschung in Kontakt und zum Meinungsaustausch zu bringen, und die 39 Vorträge geben einen recht vollständigen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Methoden und Ergebnisse. Die Vorträge sind zum Teil vollständig, zum Teil nur auszugsweise abgedruckt, den meisten sind ausführliche Literaturhinweise beigefügt.

Zahlreiche Vorträge befassen sich mit den physikalischen Vorgängen, die beim Eindringen meteoritischer Partikel in die Erdatmosphäre ablaufen und das Ver-

dampfen, das Leuchten und die Ionisation längs der Spur hervorrufen. Einen breiten Raum nehmen die Zusammenhänge mit der Ionosphärenforschung ein, z. B. der Beitrag der Meteore zur nächtlichen Ionisation in der E-Schicht und die Bestimmungen des Druckes, der Skalenhöhe und der Luftströmungen in den Höhen um 90 bis 100 km. Auch die astronomischen Gesichtspunkte der Meteorforschung sind in mehreren Vorträgen vertreten: die Geschwindigkeiten, Bahnen, Massen und Anzahlen der in die Erdatmosphäre eindringenden Partikel sowie ihr Zusammenhang mit der diffusen Materie im Sonnensystem. Den Abschluß des für Physiker, Astronomen und Geophysiker gleich interessanten Tagungsberichtes bilden die Schilderungen der in verschiedenen Ländern laufenden Forschungsprogramme und der für das Internationale Geophysikalische Jahr geplanten Arbeiten.

H. SIEDENTOPF, Tübingen.