

Untersuchungen der paramagnetischen Elektronenresonanz an Tris-2.2'-Dipyridyl-Komplexen der Konfiguration d^5 des Zentralions*

Von EDGAR KÖNIG **

Mellon Institute, Pittsburgh 13, Pennsylvania, USA

(Z. Naturforschg. 19 a, 1139—1147 [1964]; eingegangen am 26. Juni 1964)

Paramagnetic resonance has been studied on the ions $[\text{Cr}^{\text{I}} \text{dip}_3]^+$, $[\text{V}^0 \text{dip}_3]$ and $[\text{Ti}^{\text{I}} \text{dip}_3]^-$ in the polycrystalline state and in solution. The spectra arising from the odd isotopes gave

$$g = 1.9973 \pm 0.0002 \quad \text{and} \quad |A| = (21.8 \pm 0.5) \text{ gauss for } \text{Cr}^{53};$$

$$g = 1.9831 \pm 0.0002 \quad \text{and} \quad |A| = (83.5 \pm 1.0) \text{ gauss for } \text{V}^{51}.$$

The splitting constants of the additional HFS due to ligand N^{14} nuclei were found to be $|A_N| = (3.05 \pm 0.05) \text{ gauss}$ and $|A_N| = (2.3 \pm 0.1) \text{ gauss}$, respectively. For the titanium compound only the resonance due to the even-even isotopes was observed giving $g = 2.0074 \pm 0.0002$.

It is shown that the results for $[\text{Cr}^{\text{I}} \text{dip}_3]^+$ and $[\text{V}^0 \text{dip}_3]$ are consistent with an A_1 ground state with 5.47% and 1.09% 4s-admixture, respectively. Further, it is shown that the results suggest strong σ -bonding between metal 4s and ligand Σ_0^+ orbitals increasing in the order $\text{Ti}^{\text{I}}, \text{V}^0, \text{Cr}^{\text{I}}$. Two other possibilities to explain the observed HFS are ruled out.

Als Ausgangspunkt zur Interpretation der von uns aufgenommenen Elektronenspektren von Tris-2.2'-Dipyridyl-Komplexen niedriger Oxydationsstufen des Zentralions¹ haben wir die paramagnetische Elektronenresonanz (PER) dieser Komplexe untersucht. Die Verbindungen weisen sämtlich die Molekülsymmetrie D_3 auf und gehören der Konfiguration $3d^n$ ($n = 3, 4, 5$) des Zentralions an.

Während Tris-2.2'-Dipyridyl-Komplexe der Konfiguration d^4 einen nichtentarteten Grundzustand F_1^{tr} besitzen und daher keinen Anlaß zum Auftreten eines PER-Signals geben², konnte die paramagnetische Resonanz von Systemen der Konfiguration d^3 und d^5 beobachtet werden³. Die Verhältnisse sind besonders einfach bei den Komplexen $[\text{Cr}^{\text{I}} \text{dip}_3]^+$, $[\text{V}^0 \text{dip}_3]$ und $[\text{Ti}^{\text{I}} \text{dip}_3]^-$, die zur Konfiguration d^5 gehören und nach Ausweis magnetischer Suszeptibilitätsmessungen⁴ ein ungepaartes Elektron besitzen. An diesen Komplexen liegen orientierende PER-Messungen von ELSCHNER und HERZOG⁵ vor, die wir bestätigen und erweitern konnten.

I. Experimentelles

Präparatives. Chrom(I)-tris-2.2'-dipyridyl-perchlorat $[\text{Cr}^{\text{I}} \text{dip}_3]\text{ClO}_4$ wurde nach bekannter Methode über die analoge Chrom(II)-Verbindung dargestellt⁶. Die Reinheit des Präparates wurde analytisch kontrolliert. Chrom wurde komplexometrisch, C, H, N nach den Methoden der organischen Elementaranalyse bestimmt. Die erhaltenen Werte stimmten mit den theoretischen Werten sehr gut überein.

Tris-2.2'-dipyridyl-vanadin(0) $[\text{V}^0 \text{dip}_3]$ und das Tetrahydrofuranat des Lithium-tris-2.2'-dipyridyl-titanats(-I) $\text{Li}[\text{Ti}^{\text{I}} \text{dip}_3] \cdot 3,7 \text{ THF}$ wurden in analysenreinem Zustand von Herrn Prof. S. HERZOG, Greifswald, zur Verfügung gestellt.

Herstellung der Lösungen. Für die Messungen wurden Lösungen von Tris-2.2'-Dipyridyl-Komplexen benutzt, die unter Ausschluß von Sauerstoff angesetzt wurden. Dazu wurden die verwendeten Lösungsmittel nach sorgfältiger Reinigung sowie Sättigung mit Stickstoff in einer vollkommen zugeschmolzenen Apparatur von einer Probe der zu messenden Substanz auf eine neue Einwaage derselben Substanz abdestilliert. Dies geschah unter Verwendung des in Abb. 1 skizzierten Apparateiles⁷ in folgender Weise:

* Teilweise vorgetragen auf der VIII International Conference on Coordination Chemistry, Wien, September 1964.

** Visiting Fellow, 1963—1964.

¹ S. HERZOG, E. KÖNIG u. H. L. SCHLÄFER, Proc. VII Int. Conf. on Coordination Chemistry, Stockholm 1962, p. 21, und Z. Naturforschg., in Vorbereitung.

² E. KÖNIG, H. FISCHER u. S. HERZOG, Z. Naturforschg. 18 b, 432 [1963].

³ Über PER-Messungen an Tris-2.2'-Dipyridyl-Komplexen der Konfiguration d^3 des Zentralions wird gesondert berichtet.

⁴ R. PERTHEL, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 211, 74 [1959].

⁵ B. ELSCHNER u. S. HERZOG, Arch. Sci., Genf 11, fasc. spéc. 160 [1958].

⁶ F. HEIN u. S. HERZOG, Z. Anorg. Allg. Chem. 267, 337 [1952].

⁷ E. KÖNIG, H. L. SCHLÄFER u. S. HERZOG, Z. Chem. 4, 95 [1964].



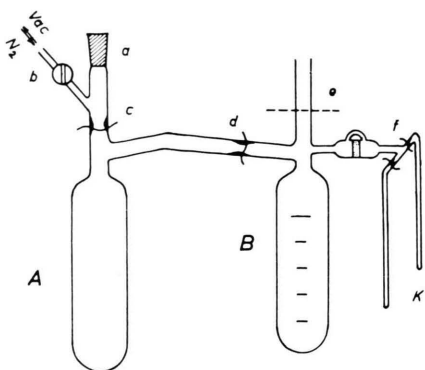


Abb. 1. Apparateteil zur Herstellung von Lösungen extrem sauerstoffempfindlicher Substanzen.

Die Gefäße A und B wurden zunächst mit je einer leicht zerbrechlichen Ampulle der zu messenden Substanz beschickt, wobei die in B eingebrachte Ampulle die eigentliche Einwaage enthielt. Darauf wurde bei e abgeschmolzen. Nach Verbindung mit der zur Vorreinigung des Lösungsmittels dienenden Destillationsanlage mittels Schliffes a wurde über b sekuriert und anschließend ausgeheizt. Das Lösungsmittel wurde in A eingelassen, mittels eines Kältebades eingefroren, die Apparatur evakuiert und bei c abgeschmolzen. Die Ampulle in A wurde zertrümmert und die benötigte Lösungsmittelmenge nach B überdestilliert, worauf bei d erneut abgeschmolzen wurde. Die Lösung wurde schließlich durch Zertrümmern der in B befindlichen Ampulle angesetzt, in die Meßröhrchen K filtriert und diese bei f abgeschmolzen. Die so angesetzten Lösungen waren unbegrenzt haltbar.

Messung der paramagnetischen Resonanzabsorption. Zur Aufnahme der PER-Spektren wurde ein Varian-Spektrometer Modell V 4500 mit 100 kHz-Modulation des Magnetfeldes benutzt. Das Magnetfeld wurde mit Protonenresonanz kalibriert, die g -Faktoren wurden gegen DPPH vermessen.

II. g -Faktoren und Aufspaltungskonstanten der HFS

Da der Grundzustand der vorliegenden d^5 -Systeme vom low-spin-Typ ein aus dem 2A_1 bei Einschalten der Spin-Bahn-Wechselwirkung hervorgehendes KRAMERSches Dublett Γ_6^{tr} darstellt⁸, können die erhaltenen PER-Spektren mittels eines effektiven Spin-HAMILTON-Operators axialer (trigonal) Symmetrie

der Form

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{axial}}^s = & \beta [g_{\parallel} H_r S_r + g_{\perp} (H_p S_p + H_q S_q)] + A_{\parallel} S_r I_r \\ & + A_{\perp} (S_p I_p + S_q I_q) + \sum_N A_{\parallel}^N S_r I_r^N \\ & + \sum_N A_{\perp}^N (S_p I_p^N + S_q I_q^N) \end{aligned} \quad (1)$$

interpretiert werden. Dabei bedeuten β das BOHRsche Magneton, H_j ($j = p, q, r$) die Komponenten der Magnetfeldstärke, S_j und I_j die Komponenten des Elektronen- bzw. Kernspindrehimpulsoperators; g_{\parallel} und g_{\perp} sind die spektroskopischen Aufspaltungsfaktoren parallel bzw. senkrecht zur Symmetrieachse, A_{\parallel} und A_{\perp} die entsprechenden Aufspaltungskonstanten der Hyperfeinstruktur des Zentralions. Die A_{\parallel}^N sowie A_{\perp}^N enthaltenden Glieder beschreiben die durch die Stickstoffkerne der Liganden hervorgerufene HFS. Vom Einfluß des Kernquadrupolmomentes sowie von der Wechselwirkung des Kernspins mit dem äußeren Feld wurde dabei abgesehen.

Transformiert man (1) vom systemfesten Koordinatensystem p, q, r auf ein ortsfestes Koordinatensystem x, y, z , wobei die z -Richtung der Richtung des Magnetfeldes entsprechen soll⁹, so erhält man für den zeitunabhängigen Teil des Spin-HAMILTON-Operators

$$\mathcal{H}^s = g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + A \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + \sum_N A^N \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}^N, \quad (2)$$

wenn zugleich über alle Orientierungen des Systems gemittelt wird, d. h.

$$\begin{aligned} g &= \frac{1}{3} (g_{\parallel} + 2 g_{\perp}), \\ A &= \frac{1}{3} (A_{\parallel} + 2 A_{\perp}), \\ A^N &= \frac{1}{3} (A_{\parallel}^N + 2 A_{\perp}^N) \end{aligned} \quad (3)$$

gesetzt wird.

In Abb. 2 ist die Stickstoff-Hyperfeinstruktur der dem Hauptisotop Cr^{52} ($I=0$; natürliche Häufigkeit 83,76%) zukommenden Linie aus dem PER-Spektrum von $[\text{Cr}^{\text{I}} \text{dip}_3] \text{ClO}_4$ gezeigt. Das Verhältnis der Intensitäten zwischen der äußersten und der mittleren der 13 zu erwartenden Stickstoff-HFS-Linien sollte 1 : 141 betragen. Es ist daher verständlich, daß die zwei äußersten schwachen Linien ($m_I^N = +6$ und -6) von der Stickstoff-HFS zweier sich nach außen anschließender HFS-Linien des Isotops Cr^{53} ($I=3/2$; natürliche Häufigkeit 9,55%) überdeckt

⁸ Zur Bezeichnungsweise vgl. a) E. FICK u. G. JOOS, Handbuch der Physik, Band XXVIII, Spektroskopie II, Springer, Berlin 1957, p. 205; b) A. D. LIEHR, J. Phys. Chem. **64**, 43 [1960].

⁹ H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **25**, 709 [1956].

werden (vgl. Abb. 3). Diese Cr^{53} -HFS-Linien entsprechen $m_I = +3/2$ und $-3/2$, während die zu $m_I = +1/2$ sowie $-1/2$ gehörenden mittleren Linien nicht erkennbar sind. Die aus dem Spektrum entnommenen g -Faktoren und Aufspaltungskonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

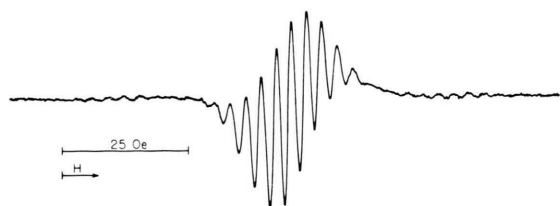


Abb. 2. N^{14} -HFS der Cr^{52} -Linie im PER-Spektrum von $[\text{Cr}^{\text{I}} \text{dip}_3] \text{ClO}_4$. $c \approx 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$, $|A_{\text{N}}| = (3,05 \pm 0,05) \text{ Gauss}$.

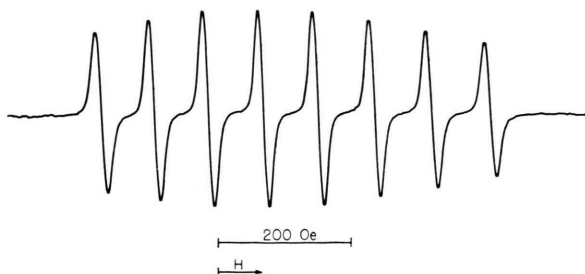


Abb. 4. Hyperfeinstruktur des Kerns V^{51} im PER-Spektrum von $[\text{V}^0 \text{dip}_3]$. $c \approx 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$, $|A| = (83,5 \pm 1,0) \text{ Gauss}$.

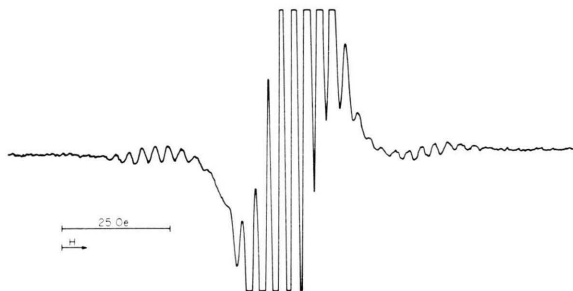


Abb. 3. N^{14} -HFS der Cr^{52} - sowie der zwei Cr^{53} -HFS-Linien $m_I = \pm 3/2$ im PER-Spektrum von $[\text{Cr}^{\text{I}} \text{dip}_3] \text{ClO}_4$.

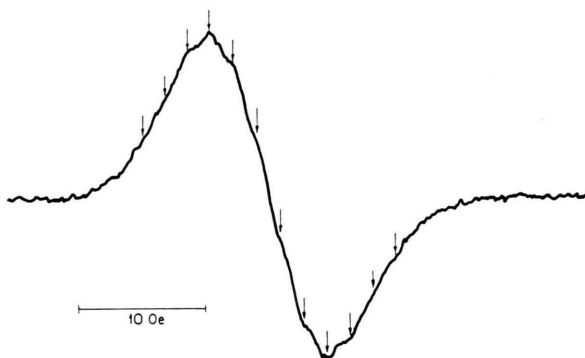


Abb. 5. N^{14} -HFS einer Hyperfeinlinie des Kerns V^{51} im PER-Spektrum von $[\text{V}^0 \text{dip}_3]$. $c \approx 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$, $|A_{\text{N}}| = (2,3 \pm 0,1) \text{ Gauss}$.

$[\text{V}^0 \text{dip}_3]$ zeigt in fester Phase eine Einzellinie der Halbwertsbreite¹⁰ $(40,2 \pm 1,0) \text{ Gauss}$ bei $g = 1,9834 \pm 0,0002$. In Lösung wird diese Linie in 8 HFS-Komponenten aufgelöst, die infolge Wechselwirkung mit dem Kernspin des V^{51} ($I = 7/2$; natürliche Häufigkeit 100%) zustande kommen (Abb. 4). Jede einem bestimmten Wert m_I entsprechende Linie zeigt eine Stickstoff-HFS von 13 Linien (Abb. 5).

Die Verbindung $\text{Li}[\text{Ti}^{\text{I}} \text{dip}_3]$ zeigt in Lösung eine einzelne Resonanzlinie bei $g = 2,0074 \pm 0,0002$. Die Linienbreite beträgt $(11,5 \pm 0,8) \text{ Gauss}$. Eine Stickstoff-HFS ist nicht zweifelsfrei zu erkennen.

Verbindung	Lösungsmittel-Konzentration (Mol Liter ⁻¹)	g	$ A_{\text{Me}} $ (Gauss)	$ A_{\text{N}^{14}} $ (Gauss)
$[\text{Cr}^{\text{I}} \text{dip}_3] \text{ClO}_4$	$\text{CH}_3\text{OH}/5,8 \cdot 10^{-4}$	$g_{\text{Cr}^{52}} = 1,9971 \pm 0,0002$ $g_{\text{Cr}^{53}} = 1,9973 \pm 0,0002$	$A_{\text{Cr}^{53}} = 21,8 \pm 0,5$	$3,05 \pm 0,05$
$[\text{V}^0 \text{dip}_3]$	$\text{THF}/5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9831 \pm 0,0002$	$A_{\text{V}^{51}} = 83,5 \pm 1,0$	$2,3 \pm 0,1$
$\text{Li}[\text{Ti}^{\text{I}} \text{dip}_3]$	$\text{THF}/2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0074 \pm 0,0002$		

Tab. 1. g -Faktoren und Aufspaltungskonstanten der HFS von Tris-2,2'-Dipyridyl-Komplexen des Cr^{I} , V^0 und Ti^{I} .

¹⁰ Halbwertsbreiten wurden zwischen Punkten maximaler Steigung gemessen.

III. Ursprung der isotropen HFS

Die Wechselwirkung des Kerns mit einem einzelnen Elektron wird durch den HAMILTON-Operator

$$\mathcal{H} = -g g_I \beta \beta_N \left\{ \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}) \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + r^{-3} \mathbf{I} \cdot (\mathbf{L} - \mathbf{S}) + 3 r^{-5} (\mathbf{I} \cdot \mathbf{r}) (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) \right\} \quad (4)$$

beschrieben. Darin bedeutet \mathbf{L} den Operator des Elektronenbahndrehimpulses, g_I den spektroskopischen Aufspaltungsfaktor des Kerns und β_N das Kernmagneton. Die Hyperfeinaufspaltung, deren Ursache diese Wechselwirkung ist, setzt sich daher im allgemeinen aus einem isotropen und einem anisotropen Anteil zusammen¹¹. Bei Untersuchungen an Lösungen mittelt sich jedoch der anisotrope Anteil zu Null aus¹². Die beobachtete HFS kann daher allein auf den isotropen Anteil zurückgeführt werden, der durch das erste Glied in (4), den FERMI- oder Kontakt-Term¹³, dargestellt wird. Da dieser nur für s-Elektronen ungleich Null ist, sollten Atome und Ionen, die keine ungepaarten s-Elektronen besitzen, auch keine isotrope HFS zeigen. In Wirklichkeit wurde vielfach, insbesondere bei Salzen und Komplexverbindungen der Übergangsmetalle, eine HFS beobachtet, die durch Einführung des Begriffes der Austauschpolarisation erklärt wurde¹⁴⁻¹⁸. Demnach werden s-Elektronen des Rumpfes durch Wechselwirkung mit ungepaarten Außenelektronen polarisiert. Die dadurch erzeugte Spindichte am Kernort wird mittels (4) Ursache einer HFS.

In diesem Zusammenhang wurde jedoch bisher die Möglichkeit symmetriebedingter Spindichte im 4s-Orbital sowie der Einfluß kovalenter Bindung wenig untersucht¹⁹. Da wir es mit Verbindungen zu tun haben, bei denen beide Einflüsse wirksam werden können, werden wir im folgenden sowohl den Fall reiner Austauschpolarisation als auch die gleichzeitige Berücksichtigung von Austauschpolarisation, 4s-Elektronendichte und Elektronen-Transfer diskutieren.

a) Austauschpolarisation

Ist die Austauschpolarisation allein wirksam, so muß die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron mit Spin α am Kernort anzutreffen, verschieden sein von der, ein Elektron mit Spin β dort anzutreffen. Der Unterschied dieser Wahrscheinlichkeiten kann zweckmäßig durch den von ABRAGAM et al.²⁰ eingeführten Parameter χ ausgedrückt werden

$$\chi = \frac{4\pi}{S} \left\langle \sum_k \delta(\mathbf{r}_k) s_{kz} \right\rangle_{S_z=S}. \quad (5)$$

Die Aufspaltungskonstante A der HFS ist mit χ verknüpft durch

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{A}{g g_I \beta \beta_N}. \quad (6)$$

Um χ in atomaren Einheiten zu erhalten, hat man A in Gauss und die Konstante $3/4 \beta \beta_N = 0,044$ zu setzen. Damit erhält man aus der beobachteten Zentrifugation-HFS

$$\begin{aligned} V^0 \text{ in } [V^0 \text{ dip}_3]: \quad \chi &= -2,51 \text{ at. E.}, \\ \text{Cr}^+ \text{ in } [\text{Cr}^I \text{ dip}_3]^+: \quad \chi &= -3,05 \text{ at. E.} \end{aligned}$$

Diese Werte liegen durchaus innerhalb des Bereiches der χ -Werte, die ABRAGAM et al.²⁰ aus der HFS von Atomspektren sowie aus PER-Messungen an Salzen von Übergangsmetallen abgeleitet haben.

Der gleiche Mechanismus der Austauschpolarisation bedingt, daß auch Ligandenorbitale verschieden beeinflusst werden können, je nachdem ihr Spin parallel oder antiparallel zu dem des ungepaarten 3d-Elektrons orientiert ist²¹. Die dadurch resultierende Spindichte von s-Elektronen der Ligandenatome wird als Ursache einer eventuell beobachteten Liganden-HFS angesehen.

Das Ausmaß der Entkopplung wird bestimmt durch S^2 , wenn S das Gruppenüberlappungsintegral zwischen dem 3d-Orbital des ungepaarten Elektrons und den 2s-Orbitalen der Liganden ist^{21, 22}. In dem von uns studierten Fall ist dieses Integral praktisch gleich Null. Eine Wechselwirkung der hier diskutier-

¹¹ A. ABRAGAM u. M. H. L. PRYCE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **205**, 135 [1951].

¹² S. I. WEISSMAN u. D. BANFILL, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2534 [1953].

¹³ E. FERMI, Z. Phys. **60**, 320 [1930].

¹⁴ R. M. STERNHEIMER, Phys. Rev. **86**, 316 [1952].

¹⁵ R. E. WATSON u. A. J. FREEMAN, Phys. Rev. **123**, 2027 [1961].

¹⁶ J. H. WOOD u. G. W. PRATT, Phys. Rev. **107**, 995 [1957].

¹⁷ V. HEINE, Phys. Rev. **107**, 1002 [1957].

¹⁸ R. E. WATSON u. A. J. FREEMAN, Phys. Rev. **120**, 1125, 1134 [1960].

¹⁹ Vgl. jedoch J. S. VAN WIERINGEN, Disc. Faraday Soc. **19**, 118 [1955].

²⁰ A. ABRAGAM, J. HOROWITZ u. M. H. L. PRYCE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **230**, 169 [1955].

²¹ A. MUKHERJI u. T. P. DAS, Phys. Rev. **111**, 1479 [1958]. — G. BENEDEK u. T. KUSHIDA, Phys. Rev. **118**, 46 [1960]. — W. MARSHALL u. R. STUART, Phys. Rev. **123**, 2048 [1961].

²² R. E. WATSON u. A. J. FREEMAN, Phys. Rev. Letters **6**, 277 [1961]. — A. J. FREEMAN u. R. E. WATSON, Phys. Rev. Letters **6**, 343 [1961].

ten Art kann dennoch stattfinden, indem ein bindendes π -Elektronenpaar des Liganden eine teilweise Entkopplung erfährt. Nähert man das höchste besetzte π -Orbital des 2,2'-Dipyridyls durch die senkrecht zu seiner Ebene orientierten p-Orbitale der N-Atome an, so erhält man für das Überlappungsintegral²³

$$S = \langle \Pi_0^+ | t_{2g}^0 \rangle = \sqrt{2} \langle 2p_\pi | 3d_\pi \rangle$$

mit dem $a_1(3d)$ -Orbital des ungepaarten Elektrons 0,108 für $[V^0 \text{ dip}_3]$ und 0,071 für $[\text{Cr}^I \text{ dip}_3]^+$. Diese Werte lassen eine teilweise Entkopplung der π -Elektronen erwarten. Die damit induzierte Spindichte kann schließlich durch einen dem McCONNELLschen Mechanismus²⁴ analogen Vorgang in 2s-Orbitals der N-Atome gelangen und damit Anlaß einer Liganden-HFS. werden. Es ist jedoch zu erwarten, daß durch diesen Mechanismus erzeugte HFS-Aufspaltungen vergleichsweise klein sein würden.

b) Austauschpolarisation, 4s-Elektronendichte und Elektronen-Transfer zwischen Zentralion und Liganden

Die geringe Abweichung der g -Faktoren in den Komplexen $[\text{Cr}^I \text{ dip}_3]^+$ und $[V^0 \text{ dip}_3]$ vom g -Faktor des freien Elektrons zeigt, daß das ungepaarte Elektron einen nichtentarteten Zustand besetzt. Als solcher steht unter der Bedingung der Symmetrie D_3 nur der Zustand

$$a_1(3d) = t_{2g}^0 = \frac{1}{\sqrt{3}} (d_{xy} + d_{xz} + d_{yz})$$

zur Verfügung. Da er mit dem energetisch benachbarten $a_1(4s)$ -Orbital in Wechselwirkung steht, liegt es nahe, eine Beteiligung des letzteren an dem Zustandekommen der isotropen HFS anzunehmen. Außerdem ist seit den Arbeiten von STEVENS²⁵ und OWEN²⁶ die Beobachtung einer Liganden-HFS als Zeichen für eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an den Liganden angesehen worden. Wie im folgenden gezeigt wird, ist jedoch im vorliegenden Fall ein solcher Elektronen-Transfer nur bei einer Beteiligung von 4s-Orbitals möglich.

Wir erwarten daher, daß sich die Aufspaltungskonstante $|A|$, die durch den FERMI-Term des HAMILTON-Operators (4) bestimmt wird, aus zwei Anteilen zusammensetzt: einem positiven, wenn das ungepaarte Elektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im 4s-Orbital aufweist; und einem negativen, wenn sie von der Austauschpolarisation unvollständig kompensierter Spins in 1s-, 2s- oder 3s-Orbitals herrührt¹⁵.

Der Beitrag der Austauschpolarisation zur Aufspaltungskonstante A_p wurde durch Extrapolation aus den Ergebnissen der Rechnungen entnommen, die WATSON und FREEMAN unter Benutzung spinpolarisierter SCF-Funktionen für die freien Atome und Ionen der Übergangsmetalle ausgeführt haben^{15, 18, 27}. Die erhaltenen Werte von $\chi = -4,02$ bzw. $-3,68$ für die Konfiguration $(3d)^5$ des V^0 bzw. Cr^+ ergeben mittels (6) unmittelbar $A_p = -134$ bzw. $+26,4$ Gauss. Dies bedingt einen Beitrag der 4s-Elektronen zur Aufspaltungskonstante $A_{4s} = +50,5$ bzw. $-4,6$ Gauss, da

$$A_p + A_{4s} = A_{Me} \quad (7)$$

und $A_{Me} = -83,5$ bzw. $+21,8$ Gauss sein soll. Bezüglich der Genauigkeit dieser Werte ist zu beachten, daß in der Näherung von WATSON und FREEMAN die Konfigurationswechselwirkung mit energetisch höherliegenden Zuständen nicht berücksichtigt worden ist.

Zur Erklärung der beobachteten isotropen N^{14} -HFS können zwei Möglichkeiten diskutiert werden. Im einfachsten Fall kann Spindichte in 2s-Orbitals der Liganden-N-Atome via σ -Bindung gelangen. Diese Annahme wird weiter unten ausführlicher untersucht. Andererseits kann man davon ausgehen, daß ein Transfer von Spindichte aus dem t_{2g}^0 -Orbital in antibindende π -Orbitals der Liganden via π -Bindung stattfinden kann. Von dort kann Spindichte durch den Mechanismus der Austauschwechselwirkung²⁴ in 2s-Orbitals der N-Atome gelangen. CARRINGTON und SANTOS-VEIGA haben nämlich gezeigt²⁸, daß die Aufspaltungskonstante A_N der N^{14} -HFS in freien Radikalen von N-Heterocyclen der Spindichte f_N im ersten antibindenden π -Orbital am N-Atom

²³ Zur Bezeichnungsweise vgl. weiter unten. Die Berechnung des Überlappungsintegrals wurde ebenso vorgenommen wie dort für 4s-Orbitals des Zentralions angegeben.

²⁴ H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **24**, 764 [1956]. — H. M. McCONNELL u. D. B. CHESNUT, J. Chem. Phys. **28**, 107 [1958].

²⁵ K. W. H. STEVENS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **219**, 542 [1953].

²⁶ J. OWEN, Disc. Faraday Soc. **19**, 127 [1955]; **26**, 53 [1958].

²⁷ A. J. FREEMAN u. R. E. WATSON, Phys. Rev. Letters **5**, 498 [1960].

²⁸ A. CARRINGTON u. J. DOS SANTOS-VEIGA, Mol. Phys. **5**, 21 [1962].

proportional ist,

$$A_N = -|Q_N|f_N, \quad |Q_N| \approx 25 \text{ Gauss.} \quad (8)$$

Da unter den hier gemachten Voraussetzungen Spindichte in dasselbe π -Orbital überführt würde, liegen analoge Verhältnisse vor wie bei freien Radikalen. Nimmt man an, daß durch die Komplexbildung die π -Orbitale der Liganden nur leicht verschoben werden²⁹, so bleibt (8) näherungsweise gültig, und man erhält aus der beobachteten N^{14} -HFS von $A_N = 2,3$ Gauss beim $[V^0 \text{ dip}_3]$ eine Spindichte am N-Atom des 2,2'-Dipyridylliganden von $f_N = 0,092$. Für $[\text{Cr}^I \text{ dip}_3]^+$ folgt analog aus $A_N = 3,05$ Gauss eine Spindichte $f_N = 0,122$. Diese Werte liegen der Spindichte $f_N = 0,106$ nahe, die am N-Atom des freien Radikals $[\text{dip}]^-$ gefunden wurde³⁰.

Die Annahme, daß die beobachtete N^{14} -HFS auf einen Transfer des ungepaarten Elektrons an die Liganden via π -Bindung zurückzuführen sei, führt demnach zu dem Ergebnis, daß die hier untersuchten Verbindungen mehr oder weniger vollständig aus höher geladenen Zentralionen und 2,2'-Dipyridyl-Anionen aufgebaut seien. Dementsprechend hätte man sie als $[\text{V}^{III}(\text{dip}^-)_3]$ bzw. $[\text{Cr}^{IV}(\text{dip}^-)_3]^+$ zu formulieren. Eine solche Annahme wurde bereits von ORGEL geäußert³¹ und von COATES und GREEN auf das paramagnetische $[\text{Be dip}_2]$ angewandt³². Der Vergleich des Absorptionsspektrums des 2,2'-Dipyridyl-Anions³³ mit den Absorptionsspektren¹ von $[\text{Cr}^I \text{ dip}_3]^+$, $[\text{V}^0 \text{ dip}_3]$ und entsprechend $[\text{Ti}^{II} \text{ dip}_3]^-$ zeigt jedoch, daß diese Verbindungen mit Sicherheit kein $[\text{dip}]^-$ als Liganden enthalten.

Daraus folgt, daß der Transfer des ungepaarten Elektrons an die Liganden im wesentlichen via σ -Bindung über das $a_1(4s)$ -Orbital stattfindet. Damit können die aus (7) abgeschätzten Beiträge der 4s-Elektronen zur Aufspaltungskonstante sowie die gemessenen Aufspaltungskonstanten der N^{14} -HFS zur näherungsweisen Ermittlung des Elektronen-Transfers herangezogen werden.

Die Aufspaltungskonstante A der isotropen HFS eines Kernes X steht nämlich mit dem Bruchteil der Dichte des ungepaarten Elektrons (Spindichte) f_i in

einem Orbital i in dem Zusammenhang

$$A = A_0 \cdot f_i. \quad (9)$$

Aus (4) ergibt sich für A_0 , die Aufspaltungskonstante der HFS für ein Elektron, das sich in demselben Orbital i in einem freien Atom X aufhält³⁴,

$$A_0 = \frac{8\pi}{3} g g_I \beta \beta_N |\varphi_i(0)|^2. \quad (10)$$

Verwendet man die für die Konfiguration $3d^3 4s^2$ des V⁰ von WATSON³⁵ berechnete 4s-SCF-Radikalfunktion, so erhält man $\varrho_{4s}(0) = 14,86 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ und damit $A_{0, V^0} = 923,1$ Gauss. Für die Dichte eines 2s-Elektrons am N-Atom erhält man mittels der SCF-Funktion von HARTREE und HARTREE³⁶

$$\varrho_{2s}(0) = 31,98 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3},$$

und damit wird $A_{0, N} = 546,1$ Gauss. Zur Berechnung der Aufspaltungskonstanten eines 4s-Elektrons des Cr^I hat man von spektroskopischen Ergebnissen auszugehen, da keine geeigneten Eigenfunktionen verfügbar sind. Nach der Formel von GOUDSMIT³⁷ bzw. von FERMI und SEGRÈ³⁸ erhält man für die Konfiguration $3d^4(a^5D) 4s$ des Cr^I:

$$A_{0, \text{Cr}^I} = 422,5 \text{ Gauss.}$$

Damit ergeben sich schließlich mittels (9) aus den angegebenen Aufspaltungskonstanten A die folgenden Näherungswerte für die Dichte des ungepaarten Elektrons $f_{4s, M}$ in einem 4s-Orbital am Zentralmetall und für die Dichte $f_{2s, N}$ in einem 2s-Orbital an einem Stickstoffatom des 2,2'-Dipyridylliganden

	$f_{4s, M}$	$f_{2s, N}$
$[\text{V}^0 \text{ dip}_3]$	0,0547	0,0042
$[\text{Cr}^I \text{ dip}_3]^+$	0,0109	0,0056.

Für $[\text{Ti}^{II} \text{ dip}_3]^-$ können keine entsprechenden Angaben gemacht werden, da eine Hyperfeinstruktur nicht beobachtet worden ist.

Da es nicht möglich war, das Vorzeichen der Aufspaltungskonstanten A_{Me} experimentell zu bestimmen, könnte man annehmen, daß es im Gegensatz zum Normalfall positiv für V⁰ und negativ für Cr^I sei. Der Beitrag der 4s-Elektronen zur Aufspaltungskonstanten

²⁹ H. L. SCHLÄFER, Z. Phys. Chem., N.F. **8**, 373 [1956]. — H. L. SCHLÄFER u. E. KÖNIG, Z. Phys. Chem., N.F. **19**, 265 [1959].

³⁰ E. KÖNIG u. H. FISCHER, Z. Naturforschg. **17 a**, 1063 [1962].

³¹ L. E. ORGEL, J. Chem. Soc. **1961**, 3683.

³² G. E. COATES u. S. I. E. GREEN, J. Chem. Soc. **1962**, 3340.

³³ E. KÖNIG, Publikation in Vorbereitung.

³⁴ A_0 ist durch (10) in erg gegeben, wenn $\beta = 9,2732 \cdot 10^{-21}$ erg Gauss⁻¹, $\beta_N = 5,0504 \cdot 10^{-24}$ erg Gauss⁻¹ und $\varphi_i(0)$ in cm⁻³ eingesetzt werden; um A_0 in Gauss zu erhalten, hat man durch $g \beta$ zu dividieren.

³⁵ R. E. WATSON, Phys. Rev. **119**, 1934 [1960].

³⁶ D. R. HARTREE u. W. HARTREE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **193**, 299 [1948].

³⁷ S. GOUDSMIT, Phys. Rev. **43**, 636 [1933].

³⁸ E. FERMI u. E. SEGRÈ, Z. Phys. **82**, 729 [1933].

ergibt sich dann zu +217,5 Gauss beim $[V^0 \text{ dip}_3]$ bzw. -48,2 Gauss beim $[Cr^I \text{ dip}_3]^+$. Daraus folgt für die Dichte des ungepaarten Elektrons im 4s-Orbital, $f_{4s, M} = 0,2355$ beim $[V^0 \text{ dip}_3]$ bzw. $f_{4s, M} = 0,1140$ beim $[Cr^I \text{ dip}_3]^+$. Wie weiter unten gezeigt wird, machen jedoch diese hohen Werte eine derartige Erklärungsmöglichkeit wenig wahrscheinlich.

c) 4s-Elektronen

Die gesamte isotrope Zentralion-HFS kann auch allein auf die Anwesenheit des ungepaarten Elektrons im 4s-Orbital zurückgeführt werden. Unter Annahme desselben Vorzeichens wie oben erhält man aus der Aufspaltungskonstanten $A = 83,5$ Gauss beim $[V^0 \text{ dip}_3]$ bzw. $A = 21,8$ Gauss beim $[Cr^I \text{ dip}_3]^+$ die Spindichten $f_{4s, M} = 0,0905$ bzw. $f_{4s, M} = 0,0516$.

Von dieser Erklärungsmöglichkeit wurde zur Interpretation der Messungen von ELSCHNER⁵ Gebrauch gemacht³⁹. Wie weiter unten gezeigt wird, erscheint sie jedoch ebenfalls unwahrscheinlich.

IV. MO des ungepaarten Elektrons

Das Auftreten zweier Zustände der Rasse A_1 , zwischen denen eine Wechselwirkung vermöge des Nichtdiagonalelementes $\langle t_{2g}^0 | V_{\text{trig}} | 4s \rangle$ möglich ist, sowie die Beobachtung einer Liganden-HFS zeigen, daß eine Beschreibung des ungepaarten Elektrons mittels eines Molekülorbitals der Form

$$a_1 = \sin \Theta [\beta t_{2g}^0 - \beta' \Pi_0^+] - \cos \Theta [\alpha (4s) - \alpha' \Sigma_0^+] \quad (11)$$

sinnvoll erscheint. Dabei ist

$$\tan 2\Theta = - \frac{2\langle t_{2g}^0 | V_{\text{trig}} | 4s \rangle}{E\{a_1(4s)\} - E\{t_{2g}^0\}}, \quad (12)$$

und die σ - bzw. π -bindenden Linearkombinationen der Ligandenorbitale lauten

$$\Sigma_0^+ = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{j=1}^6 \sigma^j, \quad (13)$$

$$\sigma^j = n \cdot s^j + (1 - n^2)^{1/2} \cdot p_{\sigma k}^j \quad (14)$$

und

$$\Pi_0^+ = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{j=1}^6 \pi^j. \quad (15)$$

Die einsamen Elektronenpaare der N-Atome der 2,2'-Dipyridylliganden werden in (14) durch sp^2 -Hybride aus 2s- und 2p-Funktionen der Stickstoffatome angenähert. Für die π -bindenden Molekülzustände π^j der Liganden kann man näherungs-

weise die senkrecht zur Molekülebene orientierten p-Zustände der Stickstoffatome setzen

$$\pi^j = \pm p_{\pi k}^j. \quad (16)$$

Die durch $k=x, y, z$ gegebene Orientierung der Funktionen $p_{\sigma k}^j$ und $p_{\pi k}^j$ kann leicht der Abb. 6 entnommen werden. In (14) steht das negative Vorzeichen für $j=1, 2, 3$, in (16) für $j=4, 5, 6$; ansonsten steht das positive Vorzeichen.

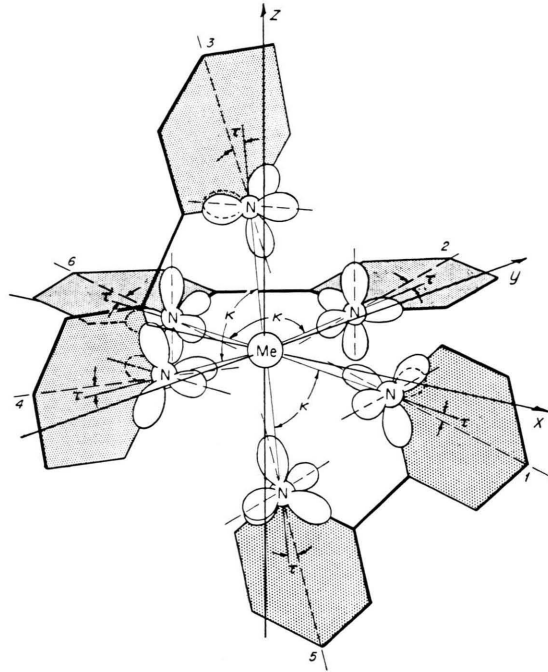


Abb. 6. Geometrische Anordnung der 2,2'-Dipyridyl-Liganden sowie der σ - und π -bindenden Ligandenzustände an den N-Atomen von $[V^0 \text{ dip}_3]$. $\kappa = 73,6 \pm 1,5^\circ$; $\tau \approx 6,8^\circ$.

Die Normierung von (11) ergibt

$$\alpha^2 + \alpha'^2 - 2\alpha\alpha'S = 1, \quad (17)$$

wobei S das Überlappungsintegral $S = \langle 4s | \Sigma_0^+ \rangle = \sqrt{6} \langle 4s | \sigma^j \rangle$ bedeutet. Entsprechendes gilt für β und β' .

Die oben ermittelten Spindichten können nunmehr benutzt werden, um einen Teil der in dem Molekülorbital (11) enthaltenen Parameter zu berechnen. Unter Benutzung der Zusammenhänge

$$f_{4s, M} = \alpha^2 \cos^2 \Theta \quad \text{sowie} \quad f_{2s, N} = \frac{1}{6} n^2 \alpha'^2 \cos^2 \Theta$$

erhält man:

	α	α'	$\cos \Theta$
(I) $[V^0 \text{ dip}_3]$	0,906	1,066	0,2580
$[Cr^I \text{ dip}_3]^+$	0,394	1,200	0,2647

³⁹ G. WEBER, Z. Phys. Chem., Lpz. **218**, 204, 217 [1961].

	α	α'	$\cos \Theta$
(II) $[V^0 \text{ dip}_3]$	0,990	0,844	0,4902
$[Cr^I \text{ dip}_3]^+$	0,975	0,917	0,3464
(III) $[V^0 \text{ dip}_3]$	0,980	0,896	0,3070
$[Cr^I \text{ dip}_3]^+$	0,825	1,152	0,2755

Dabei bedeuten (I), (II), (III) die oben diskutierten Möglichkeiten für das Zustandekommen der Zentralion-HFS:

- (I) Austauschpolarisation und 4s-Elektronen-Beitrag von +50,5 bzw. -4,6 Gauss,
- (II) Austauschpolarisation und 4s-Elektronen-Beitrag von +217,5 bzw. -48,2 Gauss,
- (III) 4s-Elektronen allein.

Es wurde $n^2 = \frac{1}{3}$, d. h. reine sp^2 -Hybridisierung angenommen. Für das Gruppenüberlappungsintegral S erhält man damit

$$S = \sqrt{2} \langle 4s | s^j \rangle + 2 \cos \tau \langle 4s | p_{ok}^j \rangle, \quad (18)$$

wobei $\cos \tau$ der Abweichung σ -bindender Orbitals an den N-Atomen von der Verbindungslinie Me-N Rechnung trägt (vgl. weiter unten sowie Abb. 6). Zur numerischen Berechnung wurden für die 4s-Funktionen des Zentralions die Darstellungen der WATSONSchen SCF-Funktionen³⁵ nach RICHARDSON et al.⁴⁰ benutzt. Für die 2s- und 2p-Funktionen des N-Atoms wurden SLATER-Radialanteile⁴¹ verwendet, deren Maxima an denselben Stellen wie die der SCF-Funktionen von HARTREE³⁶ lagen. Damit wurde S auf die konventionellen Überlappungsintegrale zurückgeführt, die Tabellen⁴² entnommen wurden. Das Überlappungsintegral pro Bindung $S/\sqrt{6}$ wurde für $[V^0 \text{ dip}_3]$ zu 0,289, für $[Cr^I \text{ dip}_3]^+$ zu 0,290 gefunden.

Grundsätzlich wäre es möglich, $\cos \Theta$ auch aus (12) zu ermitteln, da

$$E\{a_1(4s)\} - E\{t_{2g}^0\} = E_{4s}^0 - E_{3d}^0 + 6q e^2 \{G_{0,4s} - G_{0,3d}\} + 4Dq - \frac{2}{3}v \quad (19)$$

ist, wobei E_{4s}^0 sowie E_{3d}^0 die Energien der entsprechenden Zustände des freien Atoms und $G_{0,4s}$ sowie $G_{0,3d}$ die kugelsymmetrischen Anteile der Wechselwirkung mit einem Ligandenfeld von sechs Punktladungen $-qe$ bedeuten. Während

$$G_{0,4s} = \frac{1}{a_0} \int_0^{r_0} \frac{1}{r_0} R_{4s}^2(r) r^2 dr + \frac{1}{a_0} \int_{r_c}^{\infty} \frac{1}{r_0} R_{4s}^2(r) r^2 dr \quad (20)$$

und entsprechend $G_{0,3d}$ sowie die in (19) enthaltenen Größen E^0 bekannt sind^{43, 44}, bereitet jedoch die Be-

stimmung des Ligandenfeldparameters Dq und der trigonalen Aufspaltung⁴⁵ v Schwierigkeiten, da die Elektronenspektren der hier diskutierten Verbindungen offenbar reine Charge-transfer-Spektren darstellen¹. Wir haben es daher vorgezogen, $\cos \Theta$ aus den experimentellen Daten zu entnehmen.

V. Diskussion und Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß der Paramagnetismus der hier untersuchten Verbindungen durch ein ungepaartes Elektron⁴ hervorgerufen wird, das in erster Näherung das a_1 -Orbital (11) besetzt.

Zur näheren Bestimmung von a_1 wurde zunächst die beobachtete Hyperfeinaufspaltung herangezogen. Da die isotrope Zentralion-HFS des Mn^{2+} -Ions ($3d^5$) von -97,5 Gauss vollständig auf Austauschpolarisation zurückgeführt worden ist¹⁵⁻¹⁷, ist kaum anzunehmen, daß ihr Beitrag bei den zur gleichen Konfiguration gehörenden Ionen Cr^+ , V^0 und Ti^- völlig verschwindet. Eine Erklärung der HFS durch den Beitrag von $a_1(4s)$ allein (Abschnitt III c sowie³⁹) erscheint daher unbegründet. Andererseits zeigen die Werte von $\chi = -2,51$ und $-3,05$ für V^0 bzw. Cr^I , daß man zwar mit Austauschpolarisation auskommt, doch müßte man zur Erklärung der Liganden-HFS auf komplizierte Mechanismen zurückgreifen (Abschnitt III a). In Wirklichkeit sind daher wahrscheinlich an der Zentralion-HFS beide Ursachen beteiligt, während die Liganden-HFS mittels Elektronen-Transfers über das $a_1(4s)$ -Orbital erklärt werden kann (Abschnitt III b).

Eine genauere Abschätzung des Beitrages von $a_1(4s)$ wird erschwert, weil man einerseits bezüglich des Vorzeichens der Aufspaltungskonstante nur auf Vergleiche mit anderen Verbindungen angewiesen ist, andererseits weil auch die Größe der Austauschpolarisation von V^0 und Cr^I nur unter Vernachlässigung der Konfigurationswechselwirkung ermittelt worden ist¹⁵. Die Folgerungen aus den in Abschnitt IV erhaltenen Werten der Parameter α , α' und $\cos \Theta$ können daher nur qualitativer Art sein.

Die Annahme eines positiven Vorzeichens von A_{Me} für V^0 bzw. eines negativen für Cr^I führt zu einer Beimischung des 4s-Orbitals von 23,6% beim

⁴⁰ J. W. RICHARDSON, W. C. NIEUWPOORT, R. R. POWELL u. W. F. EDGELL, J. Chem. Phys. **36**, 1057 [1962].

⁴¹ J. C. SLATER, Phys. Rev. **36**, 57 [1930].

⁴² R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE, D. ORLOFF u. H. ORLOFF, J. Chem. Phys. **17**, 1248 [1949]. — H. H. JAFFÉ u. G. DOAK, J. Chem. Phys. **21**, 196 [1953]. — H. H. JAFFÉ, J. Chem. Phys. **21**, 258 [1953].

⁴³ C. J. BALLHAUSEN u. E. M. ANCMON, Table of Ligand Field Integrals, Vorabdruck 1957; teilweise publiziert in Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-fys. Medd. **31**, Nr. 9 [1958].

⁴⁴ C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Standards Circ. 467, vol. 1 [1949]; vol. 2 [1952]; vol. 3 [1958].

⁴⁵ M. H. L. PRYCE u. W. A. RUNCIMAN, Disc. Faraday Soc. **26**, 34 [1958].

$[V^0 \text{ dip}_3]$ bzw. 11,4% beim $[\text{Cr}^I \text{ dip}_3]^+$ (Fall II). Diese Werte liegen eindeutig zu hoch; denn zieht man zum Vergleich mit $[V^0 \text{ dip}_3]$ die PER-Untersuchungen am $V^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ heran, die eine V^{51} -HFS mit $A = 63,5$ Gauss ergaben⁴⁶, so erhält man nur eine Beimischung des 4s-Orbitals zum t_{2g}^0 -Orbital von $\approx 7,6\%$. Die Cr^{53} -HFS des $[\text{Cr}^I(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ wurde von HAUSSER aufgelöst⁴⁷. Die Aufspaltungskonstante von $A = 17,0$ Gauss entspricht einer 4s-Beimischung von 2,2%. (Beide Dibenzol-Verbindungen besitzen je ein ungepaartes Elektron, gehören also ebenfalls zum low-spin-Typ.)

Die einzige der von uns diskutierten Erklärungs-möglichkeiten der HFS, die mit den experimentellen Ergebnissen im Einklang steht (Fall I), führt daher zu einer 4s-Beimischung von 5,47% beim $[V^0 \text{ dip}_3]$ sowie 1,09% beim $[\text{Cr}^I \text{ dip}_3]^+$. Eine Nachprüfung dieser Werte unter Heranziehung der gemessenen g-Faktoren ist erschwert durch die Kompliziertheit der Ausdrücke für g_{\parallel} und g_{\perp} . WEBER³⁹ hat Näherungen für die g-Faktoren in den Grenzfällen $v/\zeta \ll 1$ und $\zeta/v \ll 1$ abgeleitet, jedoch treffen diese hier nicht zu. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ wurde nämlich für die Konfiguration $3d^5$ des V^0 zu 95 cm^{-1} , für Cr^I zu 190 cm^{-1} extrapoliert⁴⁸; v wurde aus magnetischen Messungen⁴⁹ an $[\text{Fe}^{III} \text{ dip}_3]^{3+}$ zu 600 cm^{-1} ermittelt, während der Diamagnetismus⁵⁰ von $[\text{Ti}^0 \text{ dip}_3]$ bei T_Z ein $v > 200 \text{ cm}^{-1}$ nahelegt. Es ist daher zu erwarten, daß bei den behandelten Verbindungen ζ und v in der gleichen Größenordnung liegen.

Die erhaltenen Werte für die Dichteverteilung des ungepaarten Elektrons deuten auf vergleichsweise starke σ -Bindung zwischen dem 4s-Orbital des Zentralions und dem Σ_0^+ -Orbital der Liganden, die in der Reihenfolge (Ti^-), V^0 , Cr^+ zunimmt. Dieses Ergebnis steht offenbar in Übereinstimmung mit älteren PER³⁹, sowie mit Strukturuntersuchungen⁵¹. Die aus den Elektronendichten erhaltenen Werte der Koeffizienten α und α' lassen sich verstehen, wenn man annimmt, daß die beteiligten Ligandenorbitale energetisch höher liegen als die 4s-Orbitale des Zentralions. Diese Annahme ist offenbar einzusehen, da dadurch ein größerer Abfluß von Elektronen von

dem in einer ungewöhnlich tiefen Oxydationsstufe vorliegenden Zentralion verhindert wird. Die Größe der Konfigurationswechselwirkung zwischen den t_{2g}^0 - und 4s-Orbitalen wird durch $\cos \Theta = 0,258$ bzw. 0,265 beschrieben.

Schließlich sei auf die Geometrie der Ligandenanordnung in den untersuchten Verbindungen hingewiesen, die in Abb. 6 schematisch dargestellt ist. Die N-Atome besetzen nicht genau Oktaederpositionen und schließen beim $[V^0 \text{ dip}_3]$ und $[\text{Ti}^I \text{ dip}_3]^-$ Winkel $\alpha = 73,6^\circ$ bzw. $\alpha \approx 65^\circ$ ein⁵¹, was auf relativ hohe Werte der trigonalen Aufspaltung v hinweist. Das Auftreten optischer Aktivität legt außerdem in Analogie zu anderen, genauer untersuchten Verbindungen die Annahme nahe, daß die Achsenrichtung der Ligandenfunktionen σ^i [vgl. (14)] von der Verbindungslinie N-Atom – Zentralion um den Winkel τ abweicht⁵². Dies bedeutet, daß zwischen Zentralion und den Liganden gekrümmte Bindungen (bent bonds⁵³) vorliegen, vorausgesetzt man hält an der Vorstellung fest, daß eine Bindung den Bereich maximaler Überlappung durchsetzt. Die gegenseitige Verwindung der beiden Pyridylringe⁵¹ von $\approx 7^\circ$ äußert sich analog der Wirkung des Verkantungswinkels τ in einer zusätzlichen Verringerung der Überlappung.

Die vorliegende Untersuchung gewährt damit Einsicht in die Eigenschaften der σ -Bindung zwischen Zentralion und den Liganden in den Ionen $[\text{Cr}^I \text{ dip}_3]^+$, $[V^0 \text{ dip}_3]$ und $[\text{Ti}^I \text{ dip}_3]^-$. Um auch Aussagen über die Stärke der π -Bindung machen zu können, wäre eine Kenntnis der anisotropen HFS erforderlich, die im allgemeinen aus PER-Messungen an Einkristallen gewonnen werden kann.

Der Autor verdankt diese Arbeit der großzügigen Mithilfe von Herrn Dr. H. FISCHER, Darmstadt, bei der Aufnahme der PER-Spektren. Zugleich möchte er Herrn Prof. Dr. K. H. HELLWEGE, Darmstadt, an dessen Institut die hier publizierten Messungen ausgeführt wurden, seinen Dank ausdrücken. Herr Prof. Dr. S. HERZOG, Greifswald, hat durch die Überlassung von Substanzproben, Herr Dr. A. D. LIEHR, Pittsburgh, durch die bei zahlreichen Diskussionen über theoretische Fragen gegebenen Anregungen wesentlich zu dieser Arbeit beigesteuert.

⁴⁶ K. H. HAUSSER, Z. Naturforschg. **16 a**, 1190 [1961].

⁴⁷ K. H. HAUSSER, Naturwiss. **48**, 666 [1961].

⁴⁸ T. M. DUNN, Trans. Faraday Soc. **57**, 1441 [1961].

⁴⁹ B. N. FIGGIS, Trans. Faraday Soc. **57**, 204 [1961].

⁵⁰ S. HERZOG u. R. TAUBE, Z. Anorg. Allg. Chem. **306**, 159 [1960].

⁵¹ G. ALBRECHT, Z. Chem. **3**, 32, 182 [1963]; Dissertation, Jena 1961.

⁵² A. D. LIEHR, Vortrag anlässlich der VI. Int. Conf. on Coordination Chemistry, Detroit, Mich., USA 1961; J. Phys. Chem. **68**, 665 [1964]; Progr. Transition Metal Chemistry, Vol. 1, M. Dekker, New York 1964.

⁵³ W. H. FLYGARE, Science **140**, 1179 [1963].