

$\mu = 750 \text{ cm}^{-1}$ angegeben wurde. In ² wurde außerdem gezeigt, daß die Stickstoffstrahlung Beimischungen von O_2 mit großer Ausbeute ionisieren kann. Dieser Sachverhalt wird verständlich, wenn man beachtet, daß im Stickstoffspektrum (Abb. 1) im Bereich zwischen 800 \AA und 1000 \AA viele Linien auftreten, die O_2 ($\lambda_i \approx 1027 \text{ \AA}$), H_2O ($\lambda_i \approx 980 \text{ \AA}$) etc. ionisieren können. Die Intensität dieser Komponenten ist wegen der niedrigen Einsatzzpotentiale (siehe

Abb. 4 und 5 sowie Tab. 1) in stromschwachen Gasentladungen wesentlich größer als die der gasionisierenden Strahlung.

Herrn Professor Dr. H. RAETHER möchte ich für die Themenstellung und die ständige Förderung der Arbeit herzlich danken. Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. W. LEGLER für viele wertvolle Diskussionsbeiträge. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Schwingungsspektren und Kraftkonstanten der Hexahalogeno-Komplexe des Technetium(IV) und Rhenium(IV) *

KLAUS SCHWOCHAU

Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

und WOLFGANG KRASSER

Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. **24 a**, 403—407 [1969] ; eingegangen am 28. November 1968)

The Raman and infrared spectra of the potassium and caesium salts of $[\text{TeX}_6]^{--}$ and $[\text{ReX}_6]^{--}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) have been measured in the range from 1000 to 45 cm^{-1} . The force constants are determined in the valence force field and in the standard Urey-Bradley field on the basis of the O_h -symmetry. The fundamental vibration ν_6 is calculated from the force constants. Apart from the fluoro-compounds the bond-stretching force constants of the technetium complexes are shown to be smaller than those of the analogous rhenium complexes. Except for the iodo-compounds a distortion of the octahedral structure progressive in degree towards $\text{X}=\text{F}$ can be concluded from the splitting of degeneracies.

Die Hexahalogeno-Komplexe des Radioelements Technetium mit der Elektronenkonfiguration d^3 zeichnen sich durch Beständigkeit und gutes Kristallisationsvermögen aus und eignen sich vorzüglich für vergleichende koordinationschemische Untersuchungen mit den analogen Verbindungen des Rheniums. Nach Stabilitätskonstantenbestimmungen und Ligandenaustauschmessungen an Hexachloro- und Hexabromotechnetaten(IV) und -rhenaten(IV) sind die Komplexe des Technetiums thermodynamisch und kinetisch labiler als die des Rheniums¹. Die Interpretation der Absorptionsspektren² ergab u. a. für $[\text{TeX}_6]^{--}$ eine etwas größere Tendenz zur kovalenten Bindung als für $[\text{ReX}_6]^{--}$ sowie eine mögliche Verzerrung der Oktaedersymmetrie, die auch Suszeptibilitätsmessungen³ und EPR-Spektren⁴ nahelegen.

Symmetrieverzerrungen sollten sich in den Schwingungsspektren durch Bandenaufspaltungen bemerkbar machen. Insbesondere war jedoch festzustellen, ob die unterschiedliche Stabilität der Technetium- und Rhenium-Komplexe in den Valenzkraftkonstanten zum Ausdruck kommt.

Unter Annahme der Oktaederstruktur der Punktgruppe O_h für die Komplexionen werden die Grundschwingungen nach den irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + F_{2g} + 2 F_{1u} + F_{2u}$$

klassifiziert, von denen A_{1g} , E_g und F_{2g} zu den ramanaktiven, $2 F_{1u}$ zu den infrarotaktiven Schwingungen gehören. Die Grundschwingung der Symmetrieklasse F_{2u} ist raman- und infrarotverboten. A_{1g} , E_g und $F_{1u}^{(1)}$ sind Streckschwingungen, F_{2g} und $F_{1u}^{(2)}$ Deformationsschwingungen zuzuordnen.

* Auszugsweise vorgetragen von W. KRASSER auf der Tagung des Deutschen Arbeitskreises für Spektroskopie am 26. 9. 1968 in Wiesbaden.

¹ K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **20 a**, 1286 [1965].

² C. K. JØRGENSEN u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **20 a**, 65 [1965].

³ K. SCHWOCHAU, A. KNAPPWOST, E. BURKARD u. T. S. B. NARASA RAJU, Z. Naturforsch. **19 a**, 1128 [1964].

⁴ G. RÖMELT u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **22 a**, 519 [1967].



Experimentelles

Die Aufnahme der Spektren erfolgte an den kristallinen Kalium- und Cäsiumsalzen der Fluoro-, Chloro-, Bromo- und Jodo-Komplexe. Die Halogeno-Komplexe des $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$ wurden wie bereits beschrieben⁵ dargestellt, die Kaliumsalze und die schwerer löslichen Cäsiumsalze ausgefällt und durch Umkristallisieren gereinigt. Die Präparation der Komplexsalze des Rheniums ist hinlänglich bekannt.

Die Kristallgitter analoger Halogeno-Komplexe der beiden Elemente sind isotyp⁶. Die Fluorverbindungen kristallisieren trigonal im $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$ -Typ, die Chloro- und Bromosalze kubisch flächenzentriert im $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Gitter. Die Kaliumsalze der Jodo-Komplexe sind niedriger symmetrisch, wahrscheinlich rhombisch oder monoklin, während die Cäsiumsalze wieder ein kubisch flächenzentriertes Gitter bilden.

Die Farbintensität und der kovalente Bindungsanteil nehmen von den Fluor- zu den Jodverbindungen erheblich zu; die Fluoro-Komplexe absorbieren im sichtbaren Spektralbereich nur schwach, die Jodo-Komplexe dagegen äußerst stark und erscheinen tiefschwarz².

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 1000 bis 200 cm^{-1} nach Einbettung der Komplexsalze in Cäsiumjodid-Preßlingen mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 225 aufgenommen, im längerwelligen IR von 200 bis 45 cm^{-1} mit dem Spektrometer 301 von Perkin-Elmer. Zur Messung unterhalb von 200 cm^{-1} wurden etwa 3 mg der Proben mit 80 mg pulverisiertem Polyäthylen gemischt und bei ca. 140°C und einem Druck von etwa 10 t/cm^2 zu durchsichtigen Tabletten gepreßt. Die thermische Zersetzung der Komplexsalze beginnt nach DTA-Messungen⁷ erst oberhalb von 400°C . Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte mit dem

Perkin-Elmer-Gerät LR-1, das von uns mit dem He-Ne-Laser 125 von Spectra-Physics ausgerüstet worden war; seine Wellenlänge ist 6328 \AA , die Leistung 50 mW . Die Anwendung dieses Lasers hatte sich mehrfach zur Messung der Raman-Spektren gefärbter anorganischer Verbindungen bewährt⁸. Etwa 10 mg der Proben befanden sich in der Bohrung eines Metallblocks, die für den Laserstrahl als Lichtfalle wirkte, während das Raman-Streulicht unter 90° zur Bohrungsachse durch einen mit einem Quarzfenster abgedeckten Spalt austreten konnte. Der Fehler der Raman-Frequenzen beträgt ungefähr $\pm 5\text{ cm}^{-1}$, der der IR-Frequenzen etwa $\pm 1\text{ cm}^{-1}$.

Spektren

Außer bei den stark absorbierenden Jodverbindungen konnten von allen Halogeno-Komplexen sämtliche Banden der raman- und infrarotaktiven Schwingungen beobachtet werden. Die Frequenzen der inaktiven Schwingung der Symmetrieklasse F_{2u} wurden aus den Kraftkonstanten des vollständigen Schwingungsspektrums berechnet (Abb. 1).

Von den Fluoro- zu den Jodo-Komplexen rücken die Banden der verschiedenen Symmetrieklassen in Richtung abnehmender Wellenzahlen enger zusammen, wobei besonders der Sprung von den Fluor- zu den Chlorverbindungen groß ist. Im Raman-Spektrum der Jodo-Komplexe konnten wegen starker Absorption lediglich Bandenandeutungen zwischen 150 und 160 cm^{-1} beobachtet werden, die vielleicht der totalsymmetrischen Metall-Jod-Schwin-

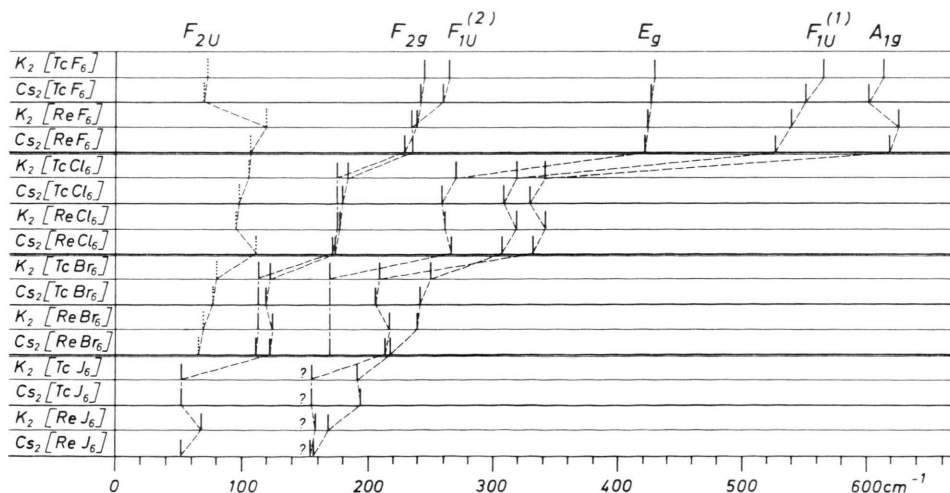


Abb. 1. Strichdiagramm der Schwingungsspektren der Kalium- und Cäsium-hexahalogenotechnetate(IV) und -rhenate(IV). Die berechneten Bandenlagen sind punktiert eingezeichnet.

⁵ K. SCHWOCHAU, Angew. Chem. **76**, 9 [1964].

⁶ K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **19a**, 1237 [1964].

⁷ K. SCHWOCHAU, unveröffentlicht.

⁸ W. KRASSER u. H. W. NÜRNBERG, Naturwiss. **54**, 134 [1967].

gung zugeordnet werden dürfen und in Abb. 1 mit einem Fragezeichen versehen sind. Die Banden der Cäsiumsalze liegen meistens längerwellig als die der analogen Kaliumsalze, was auf Grund des größeren Ionenradius des Cs^+ und der daraus folgenden geringeren Wechselwirkung — einerseits zwischen den Komplexionen, andererseits zwischen Cäsiumionen und Komplexionen — zu erwarten ist. Die Frequenzen analoger Komplexsalze des Technetiums und Rheniums unterscheiden sich oft nur geringfügig voneinander; selbst bei den Fluoro-Komplexen betragen die Differenzen weniger als 30 cm^{-1} , so daß auch in den Spektren die nahe Verwandtschaft der beiden Elemente zum Ausdruck kommt.

Die Schwingungsintensitäten können weitgehend unabhängig von der Art des Komplexsalzes in der Reihenfolge $\nu_1 \gg \nu_5 \geq \nu_2$ angegeben werden; allerdings war ν_5 der Chloro-Komplexe bemerkenswert intensiv (Abb. 2).

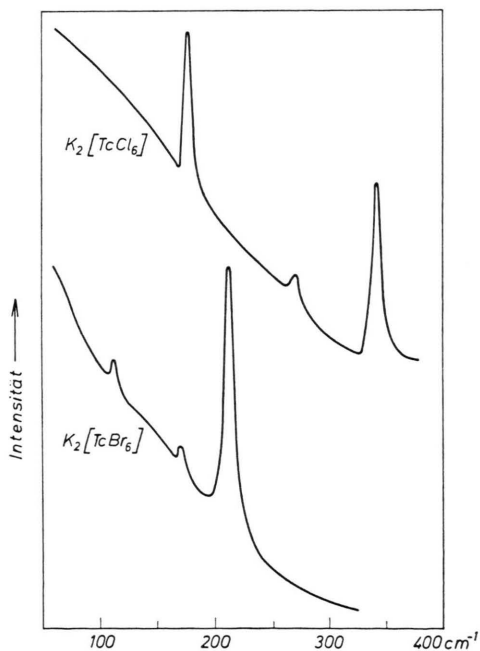


Abb. 2. Raman-Spektren der stark gefärbten Komplexsalze $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$ (gelb) und $\text{K}_2[\text{TcBr}_6]$ (rotbraun).

In den IR-Spektren (Abb. 3) erschien die Streckschwingungsbande ν_3 ausnahmslos stärker als die Deformationsschwingungsbande ν_4 . Kombinationsbanden konnten nicht festgestellt werden.

Neben den für vollkommene Oktaedersymmetrie zu erwartenden Schwingungen treten in den IR-Spek-

tren der Kalium- wie der Cäsiumsalze der Fluoro-, Chloro- und Bromo-Komplexe des Technetiums und Rheniums weitere Banden bzw. Bandenschultern auf, die in Abb. 3 am Beispiel der Cäsium-halogenotechnetate(IV) veranschaulicht sind.

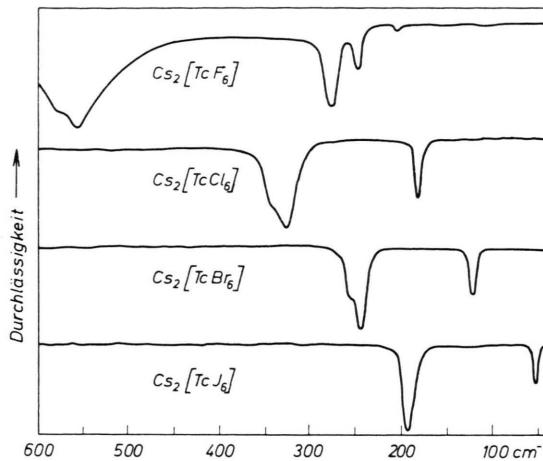


Abb. 3. IR-Spektren der Cäsium-hexahalogenotechnetate(IV).

Abgesehen von den Jodo-Komplexen ist bei den $\text{F}_{1u}^{(1)}$ -Streckschwingungsbanden jeweils eine Schulter zu beobachten. Außerdem ist die $\text{F}_{1u}^{(2)}$ -Deformationsschwingungsbande der Fluorverbindungen in zwei Komponenten aufgespalten; daneben zeigt sich bei etwa 200 cm^{-1} noch die Andeutung einer weiteren Bande.

Kraftkonstanten

Unter Vernachlässigung der Symmetrieverzerrungen, die die Bandenaufspaltungen der IR-Spektren nahelegen, wurden die Kraftkonstanten der Halogeno-Komplexe für ideale Oktaederstruktur nach dem Kopplungsstufenverfahren von FADINI⁹ auf der Basis des Valenzkraftfeldes berechnet (Tab. 1). Für die Jodo-Komplexe ließ sich die Berechnung nach dem Valenzkraftmodell allerdings nicht durchführen, da hier nur IR-Banden, nicht aber eindeutige Raman-Linien gefunden wurden. Um einen Vergleich aller gemessenen Halogenokomplexe zu ermöglichen, werden im folgenden auch auf der Basis des einfachen Urey-Bradley-Modells die Kraftkonstanten ermittelt. Bei Linienaufspaltungen wurde der Mittelwert der Bandenlagen eingesetzt.

⁹ A. FADINI, Z. Angew. Math. Mech. **44**, 506 [1964].

	f_r	f_z	f_{rr}	f_{rz}	f_{zz}	$f_{rr'}$		f_r	f_z	f_{rr}	f_{rz}	f_{zz}	$f_{rr'}$
K ₂ [TcF ₆]	3,063	0,168	0,361	0,025	0,069	0,273	K ₂ [ReF ₆]	2,764	0,161	0,404	0,003	0,041	0,074
Cs ₂ [TcF ₆]	2,946	0,161	0,351	0,024	0,067	-0,214	Cs ₂ [ReF ₆]	2,668	0,161	0,382	0,003	0,037	0,106
K ₂ [TcCl ₆]	1,508	0,164	0,153	0,033	0,023	0,321	K ₂ [ReCl ₆]	1,683	0,160	0,166	0,012	0,030	0,194
Cs ₂ [TcCl ₆]	1,441	0,153	0,130	0,033	0,025	0,341	Cs ₂ [ReCl ₆]	1,624	0,156	0,148	0,012	0,013	0,228
K ₂ [TcBr ₆]	1,390	0,161	0,115	0,057	0,005	0,266	K ₂ [ReBr ₆]	1,416	0,161	0,146	0,040	0,023	0,237
Cs ₂ [TcBr ₆]	1,312	0,153	0,112	0,054	0,005	0,257	Cs ₂ [ReBr ₆]	1,353	0,153	0,112	0,040	0,025	0,216

Tab. 1. Kraftkonstanten [$\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$] der Kalium- und Cäsiumsalze der Fluoro-, Chloro- und Bromotechnetate(IV) und -rhenate (IV) berechnet unter Zugrundelegung des Valenzkraftfeldes.

Der Rhenium-Halogen-Atomabstand beträgt im [ReF₆]²⁻ 2,0 Å¹⁰, im [ReCl₆]²⁻ 2,4 Å¹¹ und im [ReBr₆]²⁻ 2,5 Å¹². Aus den Kovalenzradien der Halogene¹³ und dem Oktaederradius des Re von 1,4 Å folgt näherungsweise ein Atomabstand von 2,7 Å im [ReJ₆]²⁻. Über Atomabstände in den Technetium-Halogeno-Komplexen liegen bisher keine Daten vor. Auf Grund der nahezu übereinstimmenden Gitterkonstanten⁶ analoger Halogenotechnetate(IV) und -rhenate(IV) dürfen jedoch für Technetium-Halogen die gleichen Atomabstände angenommen werden.

Zunächst wird auf die Berechnung nach dem Valenzkraftfeld eingegangen. Von sieben möglichen Kraftkonstanten sind sechs bestimmbar; auf die vermutlich kleine Konstante $f_{aa'}$, die die Wechselwirkung zwischen zwei Deformationsschwingungen beschreibt, wurde verzichtet. Die Valenzkraftkonstanten f_r der Komplexsalze des Technetiums und Rheniums nehmen von den Fluor- zu den Bromverbindungen ab; wie auf Grund des starken Frequenzsprunges zu erwarten war, ist besonders die Kraftkonstantendifferenz zwischen Fluoro- und Chloro-Komplexen erheblich. Die Deformationskonstanten f_a ändern sich bemerkenswerterweise nur geringfügig.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, sind alle Kraftkonstanten der Kaliumsalze entsprechend der kürzerwelligen Bandenlage größer als die der Cäsiumsalze. Hervorzuheben ist jedoch die Feststellung, daß mit Ausnahme der Fluoro-Komplexe die Valenzkraftkonstanten der Technetiumverbindungen kleiner als die der analogen Rheniumverbindungen sind, die der Chloro-Komplexe über 10%, die der Bromo-Komplexe nur etwa um 2%.

Das einfache Urey-Bradley-Kraftfeld besteht aus drei Kraftkonstanten, der Streckschwingungskraftkonstanten K , der Deformationskraftkonstanten H und einer Wechselwirkungskraftkonstanten F , die von sämtlichen Komplexsalzen ermittelt wurden. Die Jodverbindungen können nun ebenfalls in den Kraftkonstantenvergleich mit einbezogen werden (Tab. 2). Wegen der bei diesem Kraftfeld bestehenden Überbestimmtheit sind diejenigen Kraftkonstanten K angegeben, die den nach dem Valenzkraftfeld berechneten f_r -Werten am nächsten kamen.

Die Streckschwingungskraftkonstanten K nehmen mit wachsender Masse der Halogen-Liganden stärker ab als die Konstanten f_r des Valenzkraftmodells. Die Deformationskonstanten H variieren im Unterschied zu f_a merklich. Den numerischen Werten der

	K	H	F		K	H	F
K ₂ [TcF ₆]	3,237	0,271	0,055	K ₂ [ReF ₆]	2,680	0,240	0,006
Cs ₂ [TcF ₆]	3,063	0,250	0,053	Cs ₂ [ReF ₆]	2,552	0,230	0,006
K ₂ [TcCl ₆]	1,055	0,253	0,074	K ₂ [ReCl ₆]	1,441	0,206	0,027
Cs ₂ [TcCl ₆]	0,967	0,244	0,074	Cs ₂ [ReCl ₆]	1,350	0,288	0,027
K ₂ [TcBr ₆]	0,898	0,198	0,126	K ₂ [ReBr ₆]	1,019	0,273	0,089
Cs ₂ [TcBr ₆]	0,838	0,188	0,120	Cs ₂ [ReBr ₆]	0,977	0,269	0,089
K ₂ [TcJ ₆]	0,747	0,022	0,037	K ₂ [ReJ ₆]	0,784	0,060	0,049
Cs ₂ [TcJ ₆]	0,731	0,068	0,035	Cs ₂ [ReJ ₆]	0,825	0,034	0,023

Tab. 2. Kraftkonstanten [$\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$] der Kalium- und Cäsium-hexahalogenotechnetate(IV) und -rhenate(IV) berechnet nach dem einfachen Urey-Bradley-Kraftfeld.

¹⁰ E. WEISE, Z. Anorg. Allg. Chem. **283**, 377 [1956].

¹¹ B. AMINOFF, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. Abt. A **94**, 246 [1936].

¹² D. H. TEMPLETON u. C. H. DAUBEN, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4492 [1951].

¹³ L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 213.

nach dem einfachen Urey-Bradley-Kraftfeld bestimmten Konstanten kommt zwar weniger Bedeutung zu, doch besteht mit den Ergebnissen der Tab. 1 insofern prinzipielle Übereinstimmung, als die Kraftkonstanten K der Technetium-Verbindungen mit Ausnahme der Fluoro-Komplexe kleiner als die der entsprechenden Rhenium-Verbindungen sind und sich für die Kaliumsalze durchweg größere Konstanten als für die Cäsiumsalze ergeben.

Diskussion

Bisher waren nur Raman- und IR-Spektren des $[\text{ReCl}_6]^{--}$ und $[\text{ReBr}_6]^{--}$ bekannt^{14, 15} sowie für $[\text{ReF}_6]^{--}$ die Frequenz der infrarotaktiven Streckschwingung¹⁶. Die Übereinstimmung mit den aus Abb. 1 zu entnehmenden Bandenlagen ist zufriedenstellend. Auf Grund der Frequenzdaten von WOODWARD und WARE¹⁴ für Chloro- und Bromorhenat(IV) berechneten KRYNAUW und PISTORIUS¹⁷ Kraftkonstanten nach dem Valenzkraftmodell, YERANOS¹⁸ Kraftkonstanten auf der Basis des Urey-Bradley-Feldes. Soweit vergleichbar stimmen sie mit den von uns errechneten Konstanten annähernd überein, insbesondere die des $[\text{ReCl}_6]^{--}$.

Die in Abb. 3 erkennbaren Schultern bzw. Aufspaltungen der IR-Banden der Fluoro-, Chloro- und Bromo-Komplexe, die in gleicher Weise unabhängig von der Art des Kations sowohl bei den Technetium- als auch bei den Rhenium-Verbindungen festzustellen sind, können durch Verzerrungen der Oktaedersymmetrie erklärt werden, wenn auch die hier vorliegenden d_e^3 -Komplexe nach JAHN-TELLER^{19, 20} stabil sind. Symmetrieverzerrungen der Hexahalogentechnetate(IV) waren bereits nach EPR-Hyperfeinstruktur-Spektren⁴ und auf Grund magnetischer Bahnmomentbeiträge zu erwarten³.

Potentiometrische Bestimmungen der individuellen Bildungskonstanten k_6 ergaben für $[\text{TcCl}_6]^{--}$ und $[\text{TcBr}_6]^{--}$ in 3 m HClO_4 bei 15 °C die Näherungswerte $4,6 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$ bzw. $3,8 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$, während die unter den gleichen Bedingungen für die analogen Rhenium-Komplexe gefundenen Werte etwa

50-mal größer sind¹. Wenn auch kein einfacher, unmittelbarer Zusammenhang zwischen Bildungs- und Kraftkonstanten bestehen muß, so ist doch festzustellen, daß auch die Valenzkraftkonstanten f_r bzw. K der Chloro- und Bromotechnetate(IV) nach Tab. 1 und 2 kleiner als die der Rhenium-Verbindungen sind. Ursache dieses konformen Verlaufs wird eine etwas kleinere Bindungsenergie für Technetium-Halogen als für Rhenium-Halogen sein. Da die Elektronenkonfiguration gleich und die Radien der Zentralatome sehr ähnlich sind⁶, können unterschiedliche Bindungsenergien wenigstens zum Teil auf verschiedenen Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien beruhen, die für die Technetium-Komplexe wegen des kleineren Feldstärkenparameters Δ niedriger sind. In Übereinstimmung damit wurden nach Tab. 2 auch für die Jodo-Komplexe des Technetiums kleinere Streckschwingungskraftkonstanten K gefunden.

Entgegen den Erwartungen sind jedoch f_r bzw. K bei den Fluoro-Komplexen des Technetiums größer. Aus den Übergängen $^4T_2 \rightarrow ^4T_5$ der Absorptionsspektren² folgt für $[\text{TcF}_6]^{--}$ $\Delta = 28,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, für $[\text{ReF}_6]^{--}$ $\Delta = 32,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, so daß die Stabilisierungsenergie mit $-\frac{6}{5} \Delta$ etwa 98 bzw. 113 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt und $[\text{ReF}_6]^{--}$ eine um 15 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ höhere Stabilisierungsenergie besitzt.

Zur Klärung dieser Diskrepanz sind für Fluorotechnetate(IV) und -rhenate(IV) Kraftkonstantenbestimmungen auf der Basis der Punktgruppe D_{4h} vorgesehen, da wegen der nach Abb. 3 stärkeren Verzerrung dieser Komplexionen die Annahme der idealen Oktaederstruktur eine unzureichende Näherung sein kann.

Dem II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln möchten wir für die freundliche Bereitstellung des Perkin-Elmer-Spektrometers 301 verbindlich danken. — Dem Zentralinstitut für Angewandte Mathematik der Kernforschungsanlage Jülich GmbH danken wir für die Ausarbeitung des Programms und die Berechnung der Matrizen mit der Rechenanlage IBM-360/75. — Herrn Prof. Dr. W. HERR und Herrn Priv.-Doz. Dr. H. W. NÜRNBERG danken wir für die freundliche Förderung dieser Arbeit.

¹⁴ L. A. WOODWARD u. M. J. WARE, Spectrochim. Acta **20**, 711 [1964].

¹⁵ D. M. ADAMS u. H. A. GEBBIE, Spectrochim. Acta **19**, 925 [1963].

¹⁶ R. D. PEACOCK u. D. W. A. SHARP, J. Chem. Soc. **1959**, 2762.

¹⁷ G. N. KRYNAUW u. F. T. PISTORIUS, Z. Phys. Chem. Frankfurt **43**, 113 [1964].

¹⁸ W. A. YERANOS, Z. Phys. Chem. Frankfurt **45**, 77 [1965].

¹⁹ H. A. JAHN u. E. TELLER, Proc. Roy. Soc. London A **161**, 220 [1937].

²⁰ H. A. JAHN, Proc. Roy. Soc. London A **164**, 117 [1938].