

Die Uran(IV)-Liganden Wechselwirkungen in den Paramagnetischen Tetra- und (Tris-Cyclopentadienyl) -Halogeniden

Clemens Aderhold, Franz Baumgärtner, Ernst Dornberger und Basil Kanellakopulos
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie, Karlsruhe

Z. Naturforschung. 33a, 1268–1280 (1978); eingegangen am 17. August 1978

Uranium(IV)-ligand Interaction in Paramagnetic Tetra- and (Tris-cyclopentadienyl)-halides

The magnetic susceptibilities of the uranium tetrahalides and of the tris-cyclopentadienyl-uranium-halides were measured from 1 to 300 K by using a Faraday magnetic balance at six applied magnetic fields between 3.50 and 13.1 kOe.

It is found that these compounds do not obey a Curie-Weiß law. Their effective magnetic moments at room temperature show maximally 70% of the moment calculated for the free U^{4+} -ion.

By taking into account spectroscopic data the experimental magnetic susceptibilities can be described by using a modified Van Vleck theory.

Die molare Suszeptibilität der Lanthanoidverbindungen besitzt bei Raumtemperatur meistens recht genau denjenigen Wert [1, 2], der nach der Theorie von Van Vleck [3] für die freien Seltenerdionen zu erwarten ist.

Auch beschränkt sich die Feinstruktur der Multipletts in den Festkörperspektren der genannten Verbindungen bei Raumtemperatur auf ein Intervall der Größenordnung kT (210 cm^{-1}) [4]. Die 4f-Elektronen, Träger der magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften, sind demnach in molekularen Verband an elektronischen Prozessen wie Kovalenz, Überlappung der Orbitale und Konfigurationswechselwirkung kaum beteiligt.

Dagegen zeigen die Absorptionspektren von Komplexen der Actinoide, speziell der leichteren Actinoide in höheren Oxidationsstufen, Termverschiebungen gegenüber den Eigenwerten der freien Ionen, die bei Raumtemperatur das zehnfache von kT ($\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$) betragen können [5, 6]. Auch weisen die neueren magnetochemischen Daten von Verbindungen mit ein- und demselben Zentralion der Actinoidenserie ausgeprägte ligandspezifische Variationen auf [7, 11, 18, 32]. Offenbar liegt hier eine merkliche Wechselwirkung der 5f-Elektronen mit der kristallinen Umgebung vor. In diesem Zusammenhang wird in der vorliegenden Arbeit der Einfluß der Koordinationssymmetrie und der Ligandennatur auf den Paramagnetismus des Uran(IV)-Ions in den binären Halogeniden UX_4 und den Tris-(cyclopentadienyl)halogeniden $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$

($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) untersucht. Dazu wurden erstmals die magnetische Suszeptibilität von UJ_4 , $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UBr}$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UJ}$ im Temperaturbereich zwischen 0,98 bzw. 4,2 und 300 K bestimmt. Die übrigen Verbindungen wurden auch vermessen, weil die betreffenden Literaturdaten erheblich streuen (vgl. Tabelle 1).

Experimentelles

a) Die Probenvorbereitung

Wegen der kleinen magnetischen Momente der Uran(IV)-Verbindungen sind Proben von höchstmöglichen Reinheitsgrad erforderlich, denn geringste ferromagnetische Verunreinigungen verfälschen insbesondere bei tiefen Temperaturen die absoluten Meßdaten.

So wurde das UF_4 der Güte „nuklearrein“ der Firma E. Merck zusätzlich mehrere Stunden im Hochvakuum bei 350°C von den letzten Feuchtigkeitsspuren befreit*. Die übrigen Tetrahalogenide stellten wir nach bekannten Methoden dar; UCl_4 durch Chlorieren von UO_2 bzw. U_3O_8 mit einem $\text{Cl}_2/\text{CCl}_4/\text{Argon}$ -Gemisch [8], UBr_4 durch thermische Zersetzung von UBr_5 [9] und UJ_4 durch die Reaktion von J_2 mit metallischem Uran [10].

* Unsere eigene Präparation von UF_4 erfolgte durch Reduktion von Uranylchlorid mit Hadraziniumhydroxid und anschließende Umsetzung mit konzentriertem HF in einem Teflonbehälter. Das entstandene UF_4 wurde zentrifugiert und der Niederschlag mit 1-proz. NH_4F mehrmals gewaschen bis kein Cl^- mehr nachweisbar war. Das UF_4 wurde bei 120 – 150°C getrocknet und unter langsamer Temperaturerhöhung bis auf 300°C im Hochvakuum vollends entwässert. Das analysenreine Produkt wird in einem Schlenkrohr unter Argon aufbewahrt.

Reprint requests to Prof. Dr. Basil Kanellakopulos, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie, Postfach 3640, 7500 Karlsruhe, BRD.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Literaturübersicht der magnetischen Suszeptibilitäten (umgerechnet in μ_{eff}^2 -Werten (BM^2) bei 80 und 300 K.

| Verbindung | UF ₄ | | UCl ₄ | | UBr ₄ | | (C ₅ H ₅) ₃ UCl | | (C ₅ H ₅) ₃ UF | |
|--|-----------------|-------------------|------------------|------------------------|------------------------|-------------------|---|-------------------|--|----------|
| | T (K) | 80 | 300 | 80 | 300 | 80 | 300 | 80 | 300 | 80 |
| μ_{eff}^2 (BM) ² | 3,83 | 7,30 [37] | — | 8,97 [38] | 6,77 | 8,71 [38] | 3,86 | 7,88 [44] | 2,20 | 6,10 [9] |
| | — | 8,18 [38, 39] | 6,56 | 8,63 [40] | 6,75 [32] ^b | — | 3,98 [45] | — | — | — |
| | 4,38 | 7,75 [38] | — | 9,01 [45] | 7,40 | 9,23 ^c | 3,75 | 7,31 ^c | — | — |
| | — | 8,33 [29] | — | 9,48 [42] ^a | — | — | — | — | — | — |
| | 4,12 | 7,75 ^c | 6,70 [33] | — | — | 9,52 [43] | — | — | — | — |
| | | | | 7,04 | 8,82 [32] | — | — | — | — | — |
| | | | | 7,80 | 9,94 ^c | — | — | — | — | — |

^a bei 298 K. ^b bei 58,3 K. ^c diese Arbeit.

Die drei letzteren Verbindungen wurden im Hochvakuum mehrmals umsublimiert, bis die Analyse einen konstanten Uran- bzw. Halogenidgehalt aufwies. Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten dann keine Linien von Oxidhalogeniden oder von Uranhalogeniden einer anderen Oxidationsstufe. Zur Darstellung der Uran(triscyclopentadienyl)-halogenide setzten wir die größtenteils im hiesigen Laboratorium entwickelten Verfahren ein [11], wobei analysenreine Produkte anfallen.

Die magnetische Anisotropie aller beschriebenen Verbindungen verlangt ein sorgfältiges Pulverisieren des kristallinen Materials, um innerhalb der Probe eine Orientierung der Kristallite zu vermeiden. Diese Operation, sowie das Beschicken der Probenbehälter, führten wir nach der Schlenkrohr-Technik unter Ar- bzw. He-Atmosphäre aus.

b) Die Meßmethoden

Die effektiven magnetischen Momente bestimmen wir nach der Faraday-Methode aus der Kraft, die die Proben in einem statischen, inhomogenen Magnetfeld erfahren. Übertragen wird die Kraft auf eine elektronische Mikrowaage der Fa. Sartorius vom Typ 4102 mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \mu\text{p}$. Die apparative Größe von $\mathbf{H}(\partial H/\partial z)$ des eingebauten Forschungsmagneten B-E 25 C 8 der Fa. Bruker-Physik mit Polschuhen vom Henry-Typ bestimmten wir sowohl durch Absolutbestimmungen der Magnetfeldstärke \mathbf{H} mittels einer Hall-Sonde als auch indirekt aus den mittleren Molsuszeptibilitäten der Eichsubstanzen $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$, $\text{Ni}(\text{en})_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [12]. Durchgeführt wurden die Messungen bei sechs verschiedenen Magnetfeldstärken zwischen 3,50 und 13,10 kOe, die durch

Stabilisation der Spulenstromstärke auf 10/00 konstant gehalten werden.

Zur Einstellung der gewünschten Temperaturen zwischen 0,98 K und Raumtemperatur dient ein kombiniertes He/N₂-Dewarsystem in Verbindung mit einer vakuumisolierten Heizwicklung. Die Regelung und Kontrolle der Temperatur erfolgt durch je zwei unabhängige Cu-Konstantan und Au(Fe)-Chromel-Thermoelemente der Fa. Häraeus. Unterhalb der Siedetemperatur des Heliums, zwischen 0,98 und 4,2 K ($\pm 0,02$ K) wird neben dem Au(Fe)-Chromel-Element zusätzlich noch der He-Dampfdruck zur absoluten Temperaturbestimmung herangezogen. Um in diesem Bereich den Fehler zuverlässig abzuschätzen, verglichen wir die mit Hilfe eines Pt/Ir- bzw. Ge-Widerstandes absolut geeichte Temperaturcharakteristik der Thermoelemente mit der reziproken Grammsuszeptibilität von $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [13], die unterhalb von 10 K eine strenge lineare Temperaturabhängigkeit besitzen. Damit gelang, wie aus Abb. 1 ersichtlich, die absolute Temperaturbestimmung zwischen 0,98 und 9 K auf $\pm 0,02$ K genau.

Die optischen Absorptionsspektren wurden mit einem Cary-14-Spektralphotometer aufgenommen. Dabei wandten wir die schon früher beschriebene Technik der Teflonpreßlinge an, zusammen mit dem dort erwähnten Dewarsystem für die Messungen bei 77 K [14].

Ein Krystalloflex-IV-Gerät von Siemens & Halske mit einer Cu-K α -Röntgenstrahlung als Quelle und einem Ni-Filter wurde für die Debye-Scherrer-Aufnahme und für die Goniometerdiagramme eingesetzt.

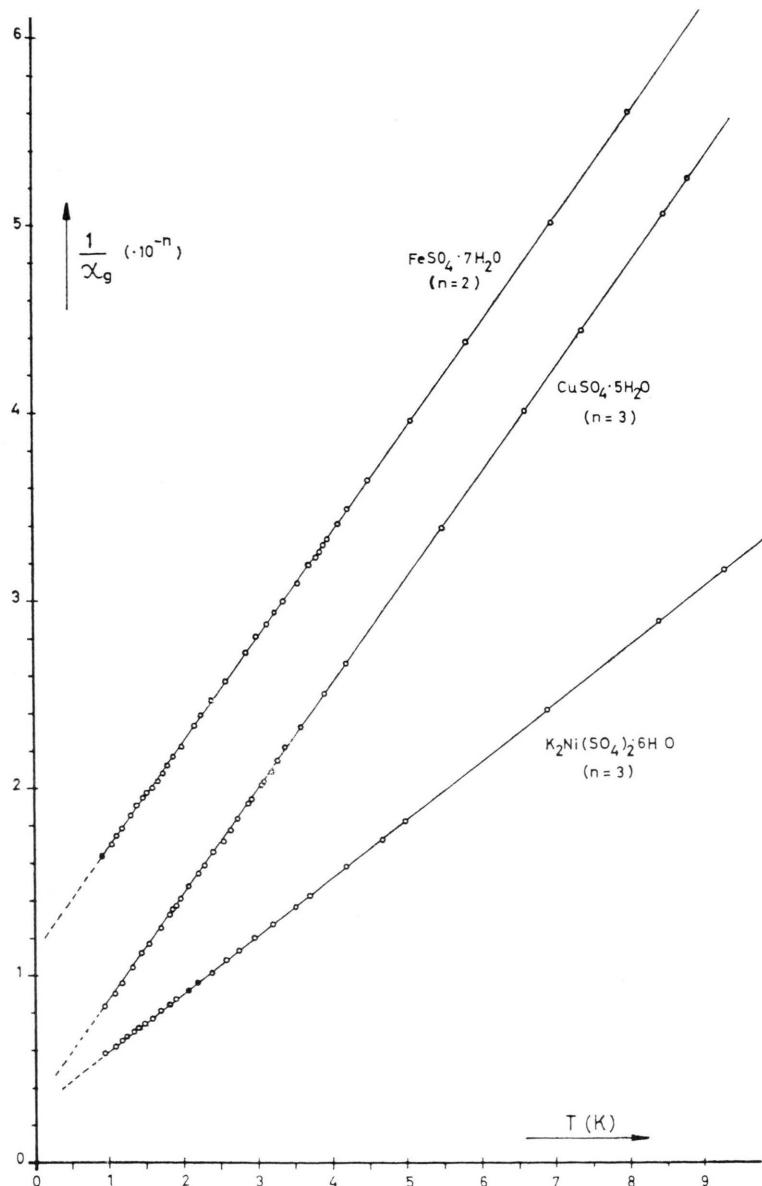


Abb. 1. Reziproke Grammsuszeptibilität der Eichsubstanzen im Temperaturbereich 0,98 bis 10 K.

Ergebnisse

Die in Abb. 2 als Funktion der Temperatur aufgetragenen mittleren Molsuszeptibilitäten sind korrigiert sowohl bezüglich des Diamagnetismus von Probenbehälter und -aufhängung (dieser wurde jeweils durch eine separate Messung der Leerkräfte im gesamten Temperaturbereich bestimmt), als auch bezüglich der folgenden bekannten diamagnetischen Beiträge von Anionen und Kationen in 10^{-6} cgs-Einheiten [15]: UF_4 , -79 ; UCl_4 , -139 ; UBr_4 , -179 ; UJ_4 , -227 ; $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UF}$,

-250 ; $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$, -265 ; $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UBr}$, -275 ; $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UJ}$, -277 .

Bei allen untersuchten Verbindungen war keine Feldstärkenabhängigkeit der mittleren Grammsuszeptibilität festzustellen, was eine ferromagnetische Verunreinigung der Substanzen ausschließt. Weiterhin stützt der zwischen 3,5 und 13,1 kOe konstante Meßwert die Annahme idealer Paramagneten, in denen keine Wechselwirkung der magnetisch aktiven Zentren untereinander auftritt.

Pro Verbindung wurden mindestens drei unabhängige Meßreihen ausgeführt, deren maximale

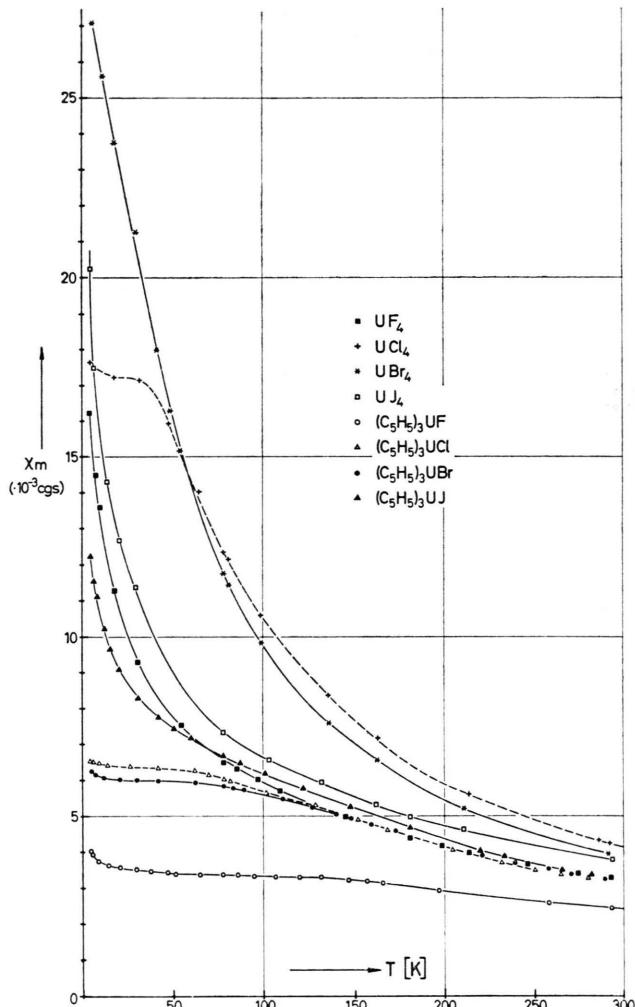


Abb. 2. Mittlere Molsuszeptibilität der untersuchten Verbindungen als Funktion der Temperatur.

Differenz innerhalb unserer absoluten experimentellen Genauigkeit von $\pm 2\%$ lag. Die relative Abweichung der korrigierten Molsuszeptibilität innerhalb jeder Serie betrug bei einer durchschnittlichen Einwaage von 150 mg weniger als $\pm 0,5\%$.

In der graphischen Darstellung χ_m vs. T der Abb. 2 fallen die deutlichen Unterschiede der magnetischen Eigenschaften des U(IV)-Zentralions bei $T < 100$ K auf; festzustellen sind zwei Kurventypen: UF_4 , UBr_4 , UJ_4 und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UJ}$ beschreiben annähernd eine Exponentialfunktion, während UCl_4 , $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UF}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UBr}$ einen temperaturunabhängigen Kurvenast besitzen, bevor sie dem ersten Funktionstyp folgen. Mit ansteigender Temperatur mittelt sich

offensichtlich der spezifische Einfluß des einzelnen Ligandensystems heraus, was auf die zunehmende „Unschärfe“ der Boltzmannverteilung über das gleiche Grundmultiplett zurückzuführen ist.

Keine der vorliegenden Verbindungen gehorcht in seinem magnetischen Verhalten im Temperaturbereich zwischen 0,98 bzw. 4,2 und 300 °K einem Curie-Weiss-Gesetz, woraus sich ein permanentes magnetisches Moment angeben ließe.

Daher wurde das Quadrat des von Van Vleck definierten effektiven magnetischen Momentes $\mu_{\text{eff}}^{T^2} = (2,828)^2 \cdot \chi_n^{\text{korr}} \cdot T$ zur Charakterisierung herangezogen (Tab. 1), und dessen Temperaturverlauf in der Abb. 3 dargestellt. Dieses Diagramm erlaubt sofort die Aussage, daß die Elektronen der untersuchten Verbindungen einen Grundzustand besitzen, dessen magnetische Spin- und Bahnmomente sich vollständig kompensieren; erst bei höheren Temperaturen werden fortschreitend Zustände mit einem resultierenden Moment besetzt.

Diskussion

Experimentelle Daten über das resultierende Gesamtmoment des gasförmigen Uran(IV)-Ions liegen nicht vor. Jedoch lassen sich die Festkörperspektren seiner Verbindungen unter der Annahme einer $[\text{Rn}]5\text{f}^2$ -Grundkonfiguration mit dem „intermediären Kopplungsschema“ [16] sinnvoll parametrisieren. Betrachtet man von den bekannten Elektronenabstoßungsparametern und Spin-Bahn-Kopplungsparametern F_2 und ζ in Tab. 2 diejenigen

Tab. 2. Experimentell bestimmte Elektronenabstoßungsparameter F_2 und Spin-Bahn-Kopplungsparameter ζ_{5f} in cm^{-1} .

| Verbindung | F_2 | ζ_{5f} | Lit. |
|----------------|-------|--------------|------|
| UF_4 | 206 | 1870 | [17] |
| | 193 | 1805 | [5] |
| UCl_4 | 206 | 1638 | [32] |
| | 200 | 1660 | [46] |
| | 172,6 | 1666 | [47] |

des ionischen UF_4 als repräsentativ für das freie Zentralion, so folgt nach simultaner Diagonalisierung der Spin-Bahn-Kopplungs- und Elektronenabstoßungsmatrix die Eigenfunktion des energieärmsten Multipletts:

$$|\psi_0\rangle = \sqrt{0,877} |^3\text{H}_4\rangle - \sqrt{0,010} |^3\text{F}_4\rangle + \sqrt{0,113} |^1\text{G}_4\rangle.$$

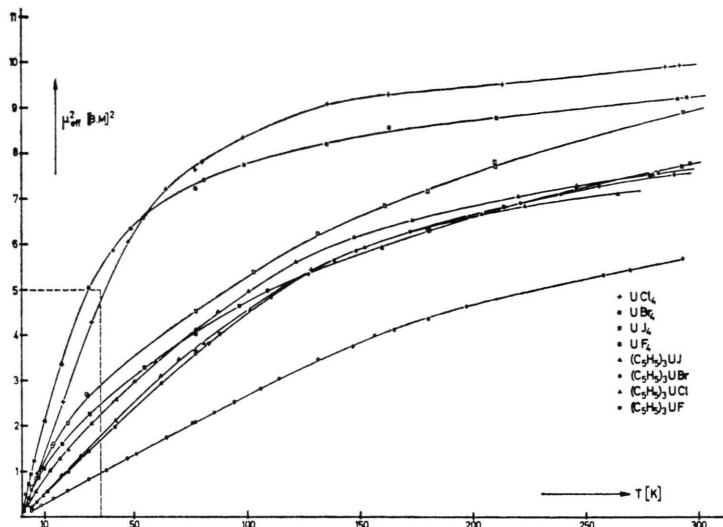


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Quadrates des effektiven magnetischen Momentes der untersuchten Verbindungen (μ_{eff}^2 -vs.- T -Diagramm).

Die Anwendung des Magnetfeldoperators \hat{H}_m auf diese Linearkombination ergibt einen Landéschen Aufspaltungsfaktor $g = 0,826$ gegenüber $g_L = 0,800$ des reinen Hundschens Grundmultipletts ${}^3\text{H}_4$. Berücksichtigt man in der Matrix des \hat{H}_m noch die Nichtdiagonalelemente (NDE) zwischen dem $J = 4$ und dem ca. 5870 cm^{-1} darüber liegenden reinen $J = 5$ [17], so errechnet sich das effektive magnetische Moment zu $(\mu_{\text{eff}}^{300})_{\text{theor}}^2 = 13,74 (\text{BM})^2$.

Alle verfügbaren Meßwerte von paramagnetischen U(IV)-Komplexen erreichen bei Normaltemperatur höchstens 70% des hier semiempirisch abgeleiteten Moments für das freie Ion [18]. Diese erhebliche

Differenz ist eine allgemeine Eigenschaft der Actinoidverbindungen und beweist den gegenüber den homologen Lanthanoidionen gesteigerten Ligandenfeldeinfluß auf die 5f-Elektronen [2].

Die bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit von $(\mu_{\text{eff}}^T)^2$ in Abb. 3 gibt direkt die energetische Aufspaltung des obigen entarteten Multipletts durch das elektrische Feld der kristallinen Umgebung des Zentralions wieder. Die Anzahl und die verbleibende Entartung der in Frage kommenden Kristallfeldniveaus (KFN) lässt sich aufgrund von gruppentheoretischen Überlegungen sofort angeben, wenn die Punktsymmetrie des „Molekülkomplexes“ der

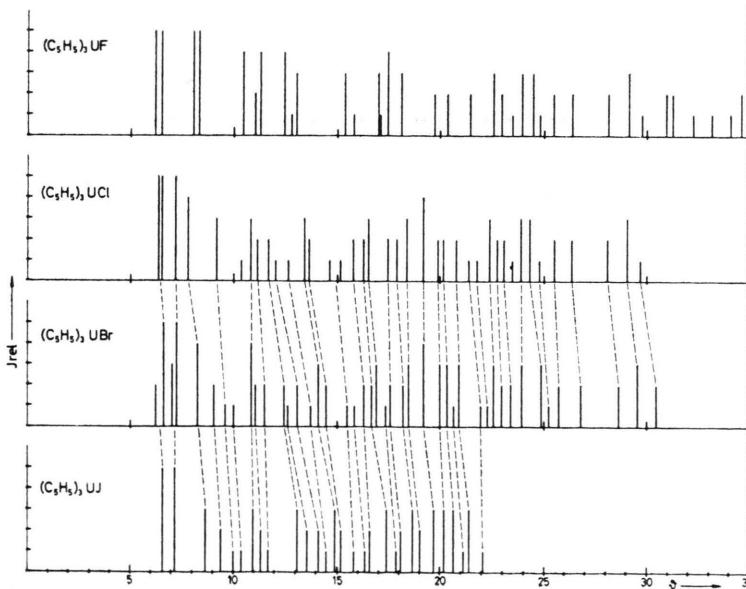


Abb. 4. Strichdiagramme der $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ -Verbindungen.

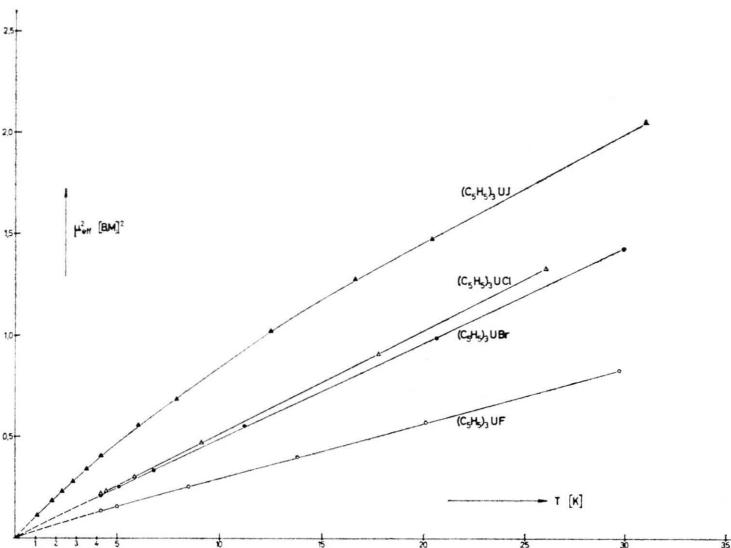
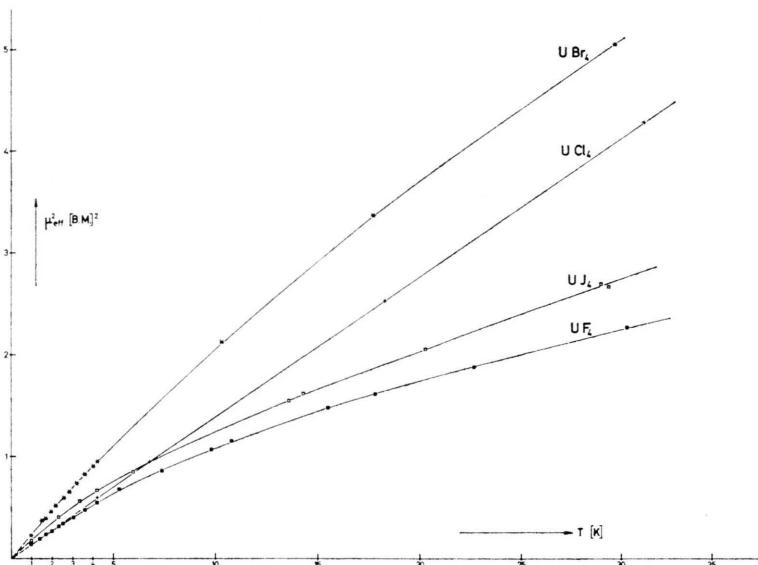


Abb. 5. $(\mu_{\text{eff}}^2)_{\text{exp}}$ -Werte bei tiefen Temperaturen, extrapoliert auf $T = 0$.



betrachteten Verbindungen bekannt ist [19]. Die Kristallstruktur und die Symmetrien des UF_8^{4-} - bzw. UCl_8^{4-} -Koordinationspolyeders im UF_4 und UCl_4 sind röntgenographisch exakt bestimmt [20, 21]: Die F^- -Ionen, im UF_4 , bilden zwei Typen von mehr oder weniger verzerrten quadratischen Antiprismen. Die U-F-Abstände variieren zwischen 2,249 und 2,318 Å.

Im UCl_8^{4-} sind die ersten vier Cl^- -Ionen ca. 2,41 Å vom Uran entfernt und bilden mit ihm ein

fast planares Tetraeder; der U-Cl-Abstand der übrigen vier Cl^- -Ionen beträgt ca. 3,09 Å.

Die Punktsymmetrie von UBr_4 wurde in der Dampfphase identifiziert [22]. Sie wird unten auch zur Analyse der magnetischen Eigenschaften im Festkörper herangezogen. Über UJ_4 liegen keine eindeutigen strukturchemischen Aussagen vor, jedoch legt die signifikante Ähnlichkeit des magnetischen Verhaltens von UF_4 und UJ_4 (Abb. 2, 3, 5) nahe, beiden Verbindungen ein ähnliches Koordi-

nationspolyeder zuzuschreiben. In der Tat formen die J^- -Ionen im analogen ThJ_4 [23] ein gering verzerrtes archimedisches Antiprisma, wie es auch im UJ_4 angenommen werden muß. Zusätzlich konnten wir eine Isomorphie der Tetrajodide des Th^{4+} und U^{4+} durch vergleichende Goniometeraufnahmen an polykristallinen Proben bestätigen.

Röntgenographisch charakterisiert ist von den metallorganischen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ -Komplexen bisher nur die Chloridverbindung [24]. Es ist monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$. Die drei Cyclopentadienylringe bilden mit dem Uran ein leicht verzerrtes Tetraeder. Der Abstand U-Cl beträgt 2,559 Å und U-C 2,74 Å. Die Ring-Uran-Ring-Winkel betragen 101° , 100° und 101° und weichen damit weniger als 10% vom idealen Tetraederwinkel ab. Unsere Debye-Scherrer-Aufnahmen der Verbindungen dieser Klasse (Abb. 4) weisen ebenso wie die nahezu identischen optischen Absorptionsspektren auf eine gewisse Isomorphie der homologen Bromid- und Jodidverbindungen hin.

Demnach sind die divergierenden magnetischen Daten der drei letzten Komplexe in den Abb. 2, 3 und 5 auf die variierende Ligandenfeldstärke des Cl^- , Br^- und J^- -Ions bezüglich der beiden 5f-Elektronen zurückzuführen, während die Punktsymmetrie des $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]^+$ -Kations offensichtlich erhalten bleibt. Nicht einbezogen wurde die analoge Fluoridverbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UF}$, weil sie in inerten Lösungsmitteln assoziiert und vermutlich auch im Festkörper eine geringere Symmetrie des Ligandfeldes als C_{3v} besitzt [9].

Dies wird auch durch das von den übrigen drei Verbindungen abweichende Debye-Scherrer-Diagramm deutlich. Eine vollständige Kristallstrukturermittlung [48] zeigte, daß das $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UF}$ eine rhomboedrische Struktur besitzt mit hexagonalen Dimensionen $a = 13,698$ und $c = 5,980$ Å. Während die Moleküleinheit eine C_{3v} -Symmetrie aufweist,

sind die durch die c-Länge (5,980 Å) benachbarten Uranatome durch ein Fluoratom separiert, das stark asymmetrisch zwischen den beiden Uranatomen sitzt. Der kurze Uran-Fluor-Abstand beträgt 2,11 Å, der lange 3,87 Å. Der Ring-Uran-Ring-Winkel beträgt $117,2^\circ$ und ist größer als in der entsprechenden Cl-Verbindung ($116,7^\circ$).

Dagegen ist der Ring-Uran-Fluor-Winkel mit $99,7^\circ$ kleiner als derjenige der Cl-Verbindung (101°), was auf eine Abflachung des $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]^+$ -Tetraeders hindeutet.

Alle in Tab. 3 angegebenen idealisierten Punktsymmetrien erzeugen mindestens drei Terme in der Reihenentwicklung ihres Kristallfeldpotentials V . Demnach müssen wenigstens vier Eigenwerte des energieärmsten Multipletts innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches angetroffen werden, um die Temperaturabhängigkeit von $(\mu_{\text{eff}}^T)^2$ in Abb. 3 eindeutig als Funktion der Parameter $B_q k$, g_{exp} und T beschreiben zu können ($B_q k$ = empirische Entwicklungskoeffizienten von V ; g_{exp} = mittlerer Aufspaltungsfaktor im Magnetfeld, der eine Reduktion des Landéschen Faktors g_L berücksichtigt).

Die metallorganischen Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$

Die verglichen mit $(\mu_{\text{eff}}^{300\text{ K}})^2_{\text{theor}} = 13,74$ (BM)² niedrigen Meßwerte der metallorganischen Komplexe machen eine thermische Besetzung von 4 der möglichen 6 Kristallfeldniveaus (KFN) unwahrscheinlich:

$$\begin{aligned} (\mu_{\text{eff}}^{300\text{ K}})^2_{\text{exp}} & \text{ für } (\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UF} = 5,680; \\ (\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl} & = 7,097; \\ (\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UBr} & = 7,506; \\ (\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UJ} & = 7,551 \text{ (BM)}^2. \end{aligned}$$

Infolgedessen wurden die Parameter \bar{p}_i , \bar{q}_i und E_i der Van Vleck-Beziehung [Gl. (1)] als freie Variablen

Tab. 3. Symmetriotyp und Anzahl der Kristallfeldniveaus des gestörten Grundmultipletts $J = 4$ [19].

| Verbindung | UF_4 | UCl_4 | UBr_4 | UJ_4 | $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ (X = Cl, Br, J) | $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UF}$ |
|------------------------------|-------------------|---|---|-------------------|--|-------------------------------------|
| Punktsymmetrie | D_{4d} | D_{2d} | D_{2v} | D_{4d} | C_{3v} | niedriger als C_{3v} |
| Irreduzible Darstellung | $A_1, 4 \times E$ | $2 \times A_1, A_2,$ $B_1, B_2,$ $2 \times E$ | $3 \times A_1,$ $2 \times A_2,$ $2 \times B_1,$ $2 \times B_2$ | $A_1, 4 \times E$ | $2 \times A_1, A_2,$ $3 \times E$ | — |
| Anzahl der Energieniveaus | 5 | 7 | 9 | 5 | 6 | > 6 |

betrachtet und der Funktion $\mu_{\text{eff}}^2 = f(T)$ (Abb. 2) angepaßt [25].

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{3,0025 \left[\sum_{i=1}^n (\bar{p}_i)^2 - (2\bar{q}_i \cdot T) \exp(-E_i/T) \right]}{\sum_{i=1}^n \exp(-E_i/T)} \times (\text{BM})^2. \quad (1)$$

(Die Koeffizienten \bar{p}_i , \bar{q}_i und E_i sind die Faktoren der Reihenentwicklung für die Energie eines Zustandes im äußeren Magnetfeld \mathbf{H} :

$$E(\mathbf{H}) = E_i + \bar{p}_i \beta \mathbf{H} + \bar{q}_i (\beta \mathbf{H})^2 [\text{K}]$$

(β = Bohrsches Magneton).

Bezieht man die Energiewerte der angeregten KFN auf den Grundzustand $E_1 = 0$ (cm^{-1}), so lassen sich dessen magnetische Aufspaltungsfaktoren $(\bar{p}_1)^2$ und \bar{q}_1 graphisch ermitteln, wie Gl. (1) für $T \rightarrow 0$ zeigt:

$$(\bar{p}_1)^2 = \frac{(\mu_{\text{eff}})^2_{T \rightarrow 0}}{3,0025};$$

$$q_1 = -\frac{1}{2 \cdot 3,0025} \cdot \left(\frac{\Delta(\mu_{\text{eff}})^2}{\Delta T} \right)_{T \rightarrow 0}.$$

Durch Extrapolation der in Abb. 3 aufgetragenen Meßdaten im Tieftemperaturbereich bis 35 K auf $T = 0$ ergibt sich Abbildung 5. Die magnetische Suszeptibilität unterhalb 4,2 K wurde nur von denjenigen Verbindungen bestimmt, deren $(\mu_{\text{eff}})^2$ -Funktion im Tieftemperaturbereich oberhalb 4,2 K keine Linearität aufweisen.

In der Tab. 4 sind die Ergebnisse dieser Auswertung bis 300 K für die metallorganischen Komplexe zusammengefaßt. Danach liegen vom Multiplett $J = 4$ im $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UF}$ nur der Grundzustand (GZ), im $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UBr}$ jeweils noch das erste angeregte KFN und allein im $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UJ}$ auch das zweite angeregte KFN innerhalb des experimentell erfaßten Temperaturintervalls bis 300 K vor.

Obwohl nach Tab. 3 in der Punktsymmetrie C_{3v} drei Dubletts erwartet werden, wird der Verlauf

von $(\mu_{\text{eff}}^T)^2$ der $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ -Verbindungen in Abb. 3 und 5 am besten durch nicht entartete KFN ohne lineare Aufspaltungsfaktoren ($\bar{p}_i^2 = 0$) reproduziert. Bevor jedoch definierte J_z -Linearkombinationen, die mit den irreduziblen Darstellungen unter der betrachteten Symmetrie korrelieren [26], den beobachteten „quadratischen Zeeman-Verschiebungen“ \bar{q}_i zugeordnet wurden, prüften wir die angegebenen Energieseparationen ($E_2 - E_1$) der Tab. 5 anhand von unabhängigen spektroskopischen Daten. Denn die KFN des Grundmultipletts sind, soweit sie thermisch besetzt werden, mit Hilfe der Temperatur-induzierten Absorptionsbanden zu erfassen. Diese Banden erscheinen im gesamten Spektralbereich auf der langwelligen Seite der Basisabsorptionslinien. In Abb. 6 sind diese Banden im vis.-Spektrum des $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ durch Pfeile gekennzeichnet.

a) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$

Sowohl die vergleichbare Intensität der energieärmeren Trabanten, als auch die Tatsache, daß sie auf der kurzweligen Seite der Basislinie nicht erscheinen, sichert ihre Indizierung als elektronische Übergänge; gekoppelte Schwingungsübergänge sind meistens schwach und symmetrisch zu den Basisabsorptionen [27] wie es im Tieftemperaturspektrum der Abb. 6 der Fall ist. Die eingeklammerten Werte E_i in der Tab. 4 sind aus den Absorptionsspektren ermittelt und entsprechen mit dem angegebenen Fehler $\pm 5\%$ genau den magnetochemisch bestimmten Eigenwerten.

Aus den Absorptionsspektren lassen sich auch die höheren Multipletts des U^{4+} -Ions mit Hilfe ihrer vom Kristallfeld bedingten Aufspaltungsmustern erfassen. Die Indizierung der Multipletts in Abb. 6 bestätigt die Zuordnung der Absorptionsmaxima zwischen 450 und 700 μm durch Anderson et al. [28] im Raumtemperaturspektrum des $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$. Die unabhängige spektroskopische Bestimmung der

Tab. 4. Die mittleren Zeeman-Effekte \bar{p}_i und \bar{q}_i in den Uran-tris-(cyclopentadienyl)-halogeniden.

| Verbindung | $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UF}$ | $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ | $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UBr}$ | $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UJ}$ |
|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| \bar{q}_1 (K^{-1}) | $-4,50 \cdot 10^{-3}$ | $-8,56 \cdot 10^{-3}$ | $-8,14 \cdot 10^{-3}$ | $-16,32 \cdot 10^{-2}$ |
| E_2 (cm^{-1}) | 311 (-) | 191 (179 \pm 9) | 200 (205 \pm 10) | 12,5 (-) |
| $(\bar{p}_2)^2$ | (0) | (0) | (0) | (0) |
| \bar{q}_2 | $+2,3 \cdot 10^{-3}$ | $+6,6 \cdot 10^{-3}$ | $+5,4 \cdot 10^{-3}$ | $-1,81 \cdot 10^{-3}$ |
| E_3 | (-) | (-) | (-) | 164 (161 \pm 8) |
| \bar{q}_3 | (-) | (-) | (-) | $+17,2 \cdot 10^{-3}$ |

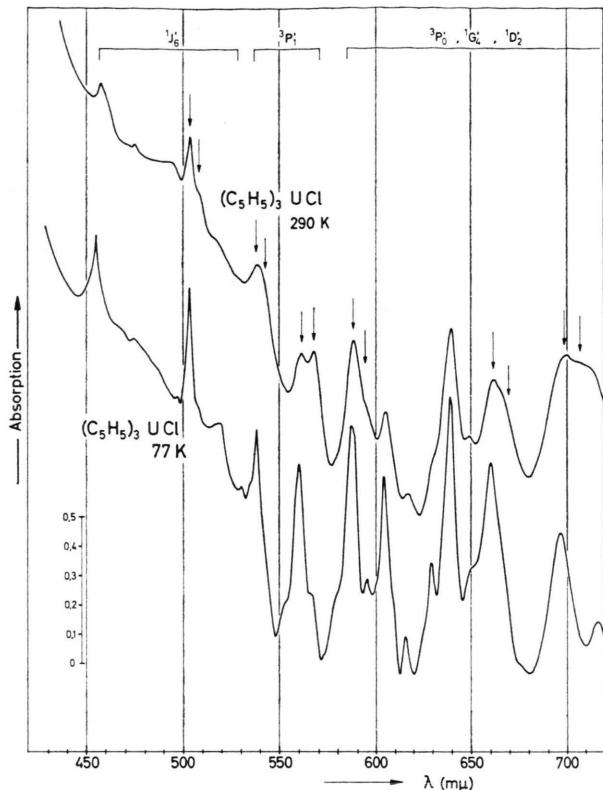


Abb. 6. Absorptionsspektren von Tris-(Cyclopentadienyl)-Uranchlorid bei Raum- und fl. N₂-Temperatur.

Eigenwerte der metallorganischen [Rn]5f²-Systeme unterhalb 210 cm⁻¹ beseitigt die Unsicherheit bezüglich des in Tab. 4 verwendeten Parametersatzes E_i , \tilde{p}_i und \tilde{q}_i für die Beschreibung der Funktion (μ_{eff}^T)² = $f(T)$.

Wegen $\tilde{p}_1 = \tilde{p}_2 = 0$ in (C₅H₅)₃UCl und (C₅H₅)₃UBr resultieren offensichtlich die gefundenen „quadratischen Zeeman-Verschiebungen“ \tilde{q}_i der Tab. 4 aus den nichtdiagonalen Matrixelementen des \hat{H}_m zwischen den einfachen irreduziblen Darstellungen 2 × A₁, A₂ der Punktgruppe C_{3v} für $J = 4$, die mit den Linearkombinationen (LK)

$$\sqrt{0,50} |4, +3\rangle \pm \sqrt{0,50} |4, -3\rangle \text{ und } |4, 0\rangle$$

korrelieren. Da A₁ und A₂ im Magnetfeld miteinander nicht wechselwirken, müssen die Eigenfunktionen des GZ und des ersten angeregten KFN im wesentlichen aus den ersten LK bestehen. Jedoch erhielt man im (C₅H₅)₃UCl mit den LK und dem daraus abgeleiteten Aufspaltungs faktor $g = 0,826$ ein mittleres $(\tilde{q}_1)_{\text{theor}} = -7,48 \cdot 10^{-3}$ [K⁻¹] bzw. $(\tilde{q}_2)_{\text{theor}} = +7,48 \cdot 10^{-3}$ [K⁻¹], so daß entweder für

die Zustände 2 × A₁ eine Bahnreduktion [29] des Drehimpulses $(1 - k) = 4,3\%$ anzunehmen ist oder eine Zumischung der Komponente $|4, 0\rangle$ in den GZ durch das Kristallfeld.

Die Linearkombinationen, die den experimentellen Wert $(\tilde{q}_2)_{\text{exp}} = +6,6 \cdot 10^{-3}$ [K⁻¹] mit $g = 0,826$ wiedergeben, lauten:

$$\begin{aligned} \sqrt{0,50} |4, +3\rangle - \sqrt{0,50} |4, -3\rangle &\quad \text{für } E_2, \\ \sqrt{0,44} |4, +3\rangle + \sqrt{0,44} |4, -3\rangle \\ - \sqrt{0,12} |4, 0\rangle &\quad \text{für } E_1. \end{aligned}$$

Die Differenz

$$\begin{aligned} (\tilde{q}_1)_{\text{exp}} - (\tilde{q}_{1/2})_{\text{theor}} &= -8,56 \cdot 10^{-3} + 6,60 \cdot 10^{-3} \\ &= -1,96 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

trägt den Nichtdiagonalelementen des \hat{H}_m zwischen dem GZ und den oberhalb von 210 cm⁻¹ liegenden Doublets $|4, \pm 2\rangle$ und $|4, \pm 4\rangle$ Rechnung, die neben $|4, \pm 1\rangle$ den irreduziblen Darstellungen E entsprechen.

Berücksichtigt man jeweils nur die Wechselwirkung eines Doublets ($|4, \pm 2\rangle$ bzw. $|4, \pm 4\rangle$), so ergeben sich im (C₅H₅)₃UCl folgende Energieabstände:

$$\begin{aligned} E_{\text{dublett}(|1 \pm 2\rangle)} - E_{\text{GZ}} &= 998 \text{ cm}^{-1} \text{ bzw.} \\ E_{\text{dublett}(|1 \pm 4\rangle)} - E_{\text{GZ}} &= 570 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

b) (C₅H₅)₃UBr

Mit dem Eigenwert E_2 des (C₅H₅)₃UBr und den Eigenfunktionen $\sqrt{0,50} |4, +3\rangle \pm \sqrt{0,50} |4, -3\rangle$ errechnet sich ein

$$(\tilde{q}_1)_{\text{theor}} = -(\tilde{q}_2)_{\text{theor}} = -7,14 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}],$$

was wiederum die Alternative zwischen einer Bahnreduktion $(1 - k) = 9,3\%$ und den LK

$$\begin{aligned} \sqrt{0,50} |4, +3\rangle - \sqrt{0,50} |4, -3\rangle, \\ \sqrt{0,38} |4, +3\rangle + \sqrt{0,38} |4, -3\rangle \\ - \sqrt{0,24} |4, 0\rangle, \end{aligned}$$

als Eigenfunktion des GZ und ersten angeregten KFN offen lässt. Die Energiewerte der höheren Doublets betragen aufgrund der Differenz

$$\begin{aligned} (\tilde{q}_1)_{\text{exp}} - (\tilde{q}_{1/2})_{\text{theor}} &= -8,14 \cdot 10^{-3} + 5,45 \cdot 10^{-3} \\ &= -2,69 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}]: \end{aligned}$$

$$E_{\text{dublett}(|1 \pm 2\rangle)} - E_{\text{GZ}} = 629 \text{ cm}^{-1} \text{ bzw.}$$

$$E_{\text{dublett}(|1 \pm 4\rangle)} - E_{\text{GZ}} = 359 \text{ cm}^{-1}.$$

c) $(C_5H_5)_3UF$

Setzt man versuchsweise auch im $(C_5H_5)_3UF$ LK der Komponenten $|4, \pm 3\rangle$ für den Grundzustand und das nächst höhere KFN an, wären nach dem reinen ionischen Modell die „quadratischen Verschiebungen“ $(\tilde{q}_1)_{\text{theor}} = -(\tilde{q}_2)_{\text{theor}} = -4,59 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}]$ zu erwarten. Abgesehen von den bisher erörterten Möglichkeiten, eine Bahnreduktion mit dem ungewöhnlich hohen Wert von $(1-k) = 20,6\%$ oder die „geeigneten“ LK

$$\begin{aligned} & \sqrt{0,50}|4, + 3\rangle - \sqrt{0,50}|4, - 3\rangle, \\ & \sqrt{0,25}|4, + 3\rangle + \sqrt{0,25}|4, - 3\rangle - \sqrt{0,50}|0\rangle, \end{aligned}$$

weist die nahe Übereinstimmung zwischen $(\tilde{q}_1)_{\text{exp}}$ und $(\tilde{q}_1)_{\text{theor}}$ auf eine weitere Möglichkeit hin, daß im Gegensatz zu $(C_5H_5)_3UCl$ und $(C_5H_5)_3UBr$ die Eigenfunktion

$$\sqrt{0,50}|4, + 3\rangle - \sqrt{0,50}|4, - 3\rangle$$

den GZ charakterisiert und die Differenz

$$\begin{aligned} (\tilde{q}_2)_{\text{exp}} - (\tilde{q}_{1/2})_{\text{theor}} &= +2,30 \cdot 10^{-3} - 4,59 \cdot 10^{-3} \\ &= -2,29 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

der Wechselwirkung des ersten angeregten KFN mit den weiteren angeregten Komponenten $|4, + 4\rangle$; $|4, - 4\rangle$; $|4, + 2\rangle$ und $|4, - 2\rangle$ zuzuschreiben ist.

Die Entscheidung, welche LK die „wahre“ Eigenfunktion des GZ im $(C_5H_5)_3UF$ repräsentiert, kann nicht anhand der Meßdaten in Tab. 4 getroffen werden. Denn einerseits geben die Ergebnisse an fein pulverisierten Proben keinen Aufschluß über den Anteil der „quadratischen Verschiebungen“ gemessen mit einem Feld parallel und senkrecht (q_1^{\parallel} und q_1^{\perp}) zur magnetischen Hauptachse des Komplexes* und andererseits ermöglicht erst die Kenntnis der \tilde{p}_i und \tilde{q}_i von höheren angeregten Komponenten des $J=4$, die im Magnetfeld mit den thermisch populierten KFN wechselwirken, die Wahl zwischen dem rein elektrostatischen Modell ohne Berücksichtigung einer Bahnreduktion und dem Ligandenfeldmodell.

d) $(C_5H_5)UJ$

Sowohl die im Vergleich zum $(C_5H_5)_3UCl$ merklich energetische Stabilisierung der Doublets im $(C_5H_5)_3UBr$, die offenbar mit sinkender Liganden-

* Bei der dritten der genannten Möglichkeiten setzt sich der Mittelwert $(\tilde{q}_1)_{\text{theor}}$ zusammen aus $q_1^{\parallel} = -13,68 \cdot 10^{-3}$ und $q_1^{\perp} = \pm 0 [\text{K}^{-1}]$ bei den beiden ersten aus $q_1^{\parallel} = -6,90 \cdot 10^{-3}$ und $q_1^{\perp} = -3,43 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}]$.

feldstärke des Halogenidions ausgeprägter wird, als auch der fehlende temperaturunabhängige Kurvenast in der χ_m - vs. T -Darstellung (Abb. 2), legen für die Elektronenstruktur des $(C_5H_5)_3UJ$ einen doppelt entarteten GZ nahe. Die Extrapolation der Funktion $(\mu_{\text{eff}}^T)^2$ auf $T \rightarrow 0$ in Abb. 5 beweist eindeutig die Aufhebung der Entartung des angenommenen Doublets. Dieser Befund wird ohne weiteres verständlich, wenn man die Fünfzähligkeit der (C_5H_5) -Liganden berücksichtigt. Greift man die sterisch günstigste Anordnung der drei C_5H_5 -Ringe heraus, wobei die Spitzen zweier Ringe aufeinander zeigen, während der dritte mit seinen Kanten auf die Spitzen der beiden ersten weist und sich der Winkel zwischen den Flächennormalen der ersten Ringe geringfügig aufweitet, so erniedrigt sich die reale Punktsymmetrie des Molekülkomplexes auf C_s .

Die verhältnismäßig kleine Aufspaltung des tiefsten Energiezustandes im $(C_5H_5)_3UJ$ von $12,5 \text{ cm}^{-1}$ könnte demnach auf einer geringen Störung des $V_{C_{3v}}$ durch die zusätzlichen $C_2(K)$ -Tensoroperatoren in der Potentialentwicklung für die Punktsymmetrie C_s beruhen. Der Satz der experimentellen Parameter in Tab. 4 kann durch die Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} & |4, 0\rangle, \\ & \sqrt{0,03}|4, + 4\rangle + \sqrt{0,47}|4, + 1\rangle \\ & \quad + \sqrt{0,47}|4, - 1\rangle \\ & \quad + \sqrt{0,03}|4, - 4\rangle, \\ & \sqrt{0,03}|4, + 4\rangle + \sqrt{0,47}|4, + 1\rangle \\ & \quad - \sqrt{0,47}|4, - 1\rangle \\ & \quad - \sqrt{0,03}|4, - 4\rangle \end{aligned}$$

und eine Bahnreduktion des Drehimpulses von $(1-k) = 3,3\%$ folgendermaßen reproduziert werden:

$$\begin{aligned} (\tilde{q}_1)_{\text{theor}} &= -16,32 \cdot 10^{-3}; \\ (\tilde{q}_2)_{\text{theor}} &= -1,51 \cdot 10^{-3} \text{ und} \\ (\tilde{q}_3)_{\text{theor}} &= +17,83 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}]. \end{aligned}$$

Anzumerken bleibt, daß der angegebene Reduktionsfaktor einen Minimalwert darstellt, da sich auch ein höherer Anteil der Komponenten $|4, \pm 4\rangle$ im GZ durch eine stärkere Reduktion des Bahn-drehimpulses kompensieren läßt, während eine geringere Beimischung die erzielte Übereinstimmung zwischen experimentellem und theoretischem q_i -Wert aufhebt.

Die Tetrahalogenide, UX_4

Trotz der vergleichsweise zahlreichen experimentellen Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität der Tetrahalogenide UF_4 , UCl_4 und UBr_4 (Tab. 1) liegt nur für den Tieftemperaturbereich des UF_4 eine eingehende Analyse der Funktion $f(T) = \chi_m \cdot T$ von Leask et al. [30] vor, jedoch ohne eine röntgenographisch gesicherte Kenntnis des Koordinationspolyeders. Diese Tatsache, ebenso wie die erfolgreiche Bestimmung der Eigenwerte in den metallorganischen Komplexen innerhalb des Meßbereiches, führte zu dem Versuch, auch das $(\mu_{eff})^2$ der Tetrahalogenide mit Hilfe der Gl. (1) direkt zu parametrisieren. Die Ergebnisse, die die Temperaturabhängigkeit von $(\mu_{eff})^2$ mit einem mittleren Fehler $\pm 1,5\%$ beschreiben, sind in Tab. 5 aufgeführt.

Tab. 5. Die mittleren Zeeman-Parameter in den Uran-tetrahalogeniden.

| Verbindung | UF_4 | UCl_4 | UBr_4 | UJ_4 |
|--------------------------|----------------------|-----------------------|----------|---------|
| \bar{q}_1 (K^{-1}) | - 21,9 | - 22,9 | - 37,5 | - 28,7 |
| E_2 (cm^{-1}) | 10,7 10,7 [30] | 96 (109,7) [31] | 11,6 (-) | 7,6 (-) |
| \bar{q}_2 | + 2,1 | + 22,0 | - 17,0 | + 6,0 |
| E_3 | 81,6 | - | 59,4 | 68,4 |
| \bar{q}_3 | + 11,1 | - | + 52,5 | + 12,0 |
| E_4 | (310) | - | - | (330) |
| \bar{q}_4 | (± 0) | - | - | (+ 4,0) |

a) UCl_4

Der umfangreichste Satz von unabhängigen spektroskopischen Daten existiert für das UCl_4 , dessen Basisspektrum bei 4,2 K von Me Laughlin zwischen 445 und 1165 $m\mu$ gefüllt wurde [31]. Jedoch erlauben die dort rückberechneten Eigenwerte des Multipletts $J = 4$, $E_2 = 551$, $E_3 = 676$, $E_4 = 954,1\text{ cm}^{-1}$ usw. nicht, die magnetischen Eigenschaften des UCl_4 zu reproduzieren, gleichgültig welche der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe D_{2d} als GZ bzw. angeregte KFN gewählt werden. Andererseits haben schon Hendricks [32] und Yoshimura et al. [33] darauf hingewiesen, daß der ausgeprägte temperaturunabhängige Paramagnetismus unterhalb 40 K für eine Energieseparation zwischen GZ und ersterem KFN kleiner als 210 cm^{-1} spricht (nach Hendricks $109,7\text{ cm}^{-1}$).

Der rasche Anstieg von $(\mu_{eff})^2$ in Abb. 3, sowie dessen hoher absoluter Wert bei Raumtemperatur

läßt die Funktionen $|4, + 4\rangle$ und $|4, - 4\rangle$ als Komponenten des GZ bzw. erstes KFN vermuten. Die LK

$$\begin{aligned} & \sqrt{0,50}|4, + 4\rangle - \sqrt{0,50}|4, - 4\rangle, \\ & \sqrt{0,42}|4, + 4\rangle + \sqrt{0,42}|4, - 4\rangle - \sqrt{0,16}|4, 0\rangle, \end{aligned}$$

beschreiben die Temperaturfunktion $f(T) = (\mu_{eff})^2$ mit dem Aufspaltungsfaktor $g = 0,826$ exakt.

Analog den Verbindungen $(C_5H_5)_3UCl$ und $(C_5H_5)_3UBr$ läßt sich auch hier der Eigenwert des mit der Komponente $|4, 0\rangle$ wechselwirkenden Dubletts $|4, \pm 1\rangle$ aus der Differenz $(\bar{q}_1)_{exp} - (\bar{q}_1)_{theor}$ schätzen, d.h. die von Laughlin gefundenen Energieseparationen über 500 cm^{-1} sind mit den magnetischen Daten vereinbar, jedoch nicht zwischen GZ und erstem KFN.

b) UBr_4

Während der ähnliche Temperaturverlauf des effektiven magnetischen Momentes von UBr_4 in Abb. 3 auf eine dem UCl_4 entsprechende Elektronenstruktur hinweist, fehlt in Abb. 2 der temperaturabhängige Ast der $\chi_{mol}\text{-vs.-}T$ -Kurve vollständig. Dieser Befund, zusammen mit der geringeren Differenz der Eigenwerte $E_2 - E_1 = 11,6\text{ cm}^{-1}$, führt zu der Annahme nahezu quasi entarteter KFN unter dem \hat{H}_m , der bei gegebenen $|4, \pm 4\rangle$ -Komponenten ausschließlich mit den Zuständen $|4, \pm 3\rangle$ Matrixelemente erzeugt. Mit den „Eigenvektoren“

$$\begin{aligned} & \sqrt{0,50}|4, + 4\rangle - \sqrt{0,50}|4, - 4\rangle, \\ & \sqrt{0,50}|4, + 4\rangle + \sqrt{0,50}|4, - 4\rangle, \\ & \sqrt{0,33}|4, + 3\rangle + \sqrt{0,33}|4, - 3\rangle \\ & \quad + \sqrt{0,17}|4, + 1\rangle \\ & \quad + \sqrt{0,17}|4, - 1\rangle, \end{aligned}$$

ergeben sich die quadratischen Zeeman-Verschiebungen zu

$$\begin{aligned} (\bar{q}_1)_{theor} &= - 36,5 \cdot 10^{-3}; \\ (\bar{q}_2)_{theor} &= - 16,7 \cdot 10^{-3}; \\ (\bar{q}_3)_{theor} &= + 53,2 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

ohne Berücksichtigung einer Bahnreduktion. Die Differenz

$$\begin{aligned} (\bar{q}_1)_{exp} - (\bar{q}_1)_{theor} &= - 37,5 \cdot 10^{-3} + 36,50 \cdot 10^{-3} \\ &= - 1,00 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

findet den Eigenwert des mit dem GZ korrespondierenden KFN

$$\sqrt{0,50}|4, + 3\rangle - \sqrt{0,50}|4, - 3\rangle \text{ zu } 1231\text{ cm}^{-1}.$$

c) UF_4 und UJ_4

Im Gegensatz zum UBr_4 sind vom UF_4 wieder unabhängige Kontroldaten der Elektronenstruktur bekannt: Die Auswertung der spez. Wärme von UF_4 ergibt eine Energieséparation von

$$E_2 - E_1 = 10,7 \text{ cm}^{-1}$$

die nach Tab. 5 auch genau die magnetischen Eigenschaften bei Temperaturen unter 20 K wiedergibt. Zusätzlich konnte von Chosh et al. im Temperaturbereich zwischen 300 und 450 K eine breite paramagnetische Resonanz beobachtet werden mit einem isotropen g_{ESR} -Faktor = 2,15 [34], die bei den Temperaturen des flüssigen N_2 nicht mehr zu beobachten war. Da der experimentell bestimmte g_{ESR} -Faktor zwischen den Werten liegt, die für die E -Zustände $|4, \pm 1\rangle$ und $|4, \pm 2\rangle$ des U^{4+} -Ions zu erwarten sind, kann diese Information nicht entscheiden, welche Komponenten den GZ charakterisieren. Aber Mulack et al. [35] haben die Aufspaltung des Multipletts $J=4$ in einem elektrostatischen Feld mit der Symmetrie eines quadratischen Antiprismas mit den Koordinaten (a, a, c) , $(-a, -a, c)$, $(-a, a, -c)$, $(a, -a, c)$, $(a\sqrt{2}, 0, -c)$, $(0, -a\sqrt{2}, -c)$, $(-a\sqrt{2}, 0, -c)$, $(0, a\sqrt{2}, -c)$ als Funktion des Verhältnisses c/a untersucht. Danach erscheint für $c/a = 0,92$ der A_1 -Zustand energetisch am günstigsten, gefolgt von den Dubletts $|4, \pm 1\rangle$ und $|4, \pm 2\rangle$. Berechnet man mit einem mittleren U^{4+} -F- bzw. Th^{4+} -J-Abstand und einem mittleren F-F- bzw. J-J-Abstand der vierseitigen Flächen der röntgenographischen Untersuchungen [36] das Verhältnis c/a , resultiert in beiden Fällen ein Wert $< 0,9$. Diese axiale Verzerrung des regulären archimedischen Antiprismas lässt eine Aufhebung der Entartung des Dubletts $|4, \pm 1\rangle$ erwarten, sowie erhebliche energetische Verschiebungen des A_1 -Zustandes durch das Hineinmischen des $|4, \pm 2\rangle$ -Niveaus. Danach erscheinen die folgenden LK

$$\begin{aligned} &\sqrt{0,389}|4, + 2\rangle + \sqrt{0,389}|4, - 2\rangle \\ &\quad - \sqrt{0,222}|4, 0\rangle, \\ &\sqrt{0,50}|4, + 2\rangle - \sqrt{0,50}|4, - 2\rangle, \\ &\sqrt{0,778}|0\rangle - \sqrt{0,111}|4, + 2\rangle \\ &\quad - \sqrt{0,111}|4, - 2\rangle, \\ &\sqrt{0,49}|4, + 1\rangle + \sqrt{0,49}|4, - 1\rangle \\ &\quad + \sqrt{0,01}|4, + 3\rangle \\ &\quad + \sqrt{0,01}|4, - 3\rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\sqrt{0,49}|4, + 1\rangle - \sqrt{0,49}|4, - 1\rangle \\ &\quad + \sqrt{0,01}|4, + 3\rangle \\ &\quad - \sqrt{0,01}|4, - 3\rangle, \end{aligned}$$

sinnvoll, die mit den Eigenwerten des UF_4 die quadratischen Verschiebungen

$$\begin{aligned} (\bar{q}_1)_{\text{theor}} &= - 21,7 \cdot 10^{-3}, \\ (\bar{q}_2)_{\text{theor}} &= + 3,4 \cdot 10^{-3} \quad \text{und} \\ (\bar{q}_3)_{\text{theor}} &= + 11,6 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

liefern, mit den Eigenwerten des UJ_4 die Werte

$$\begin{aligned} (\bar{q}_1)_{\text{theor}} &= - 27,9 \cdot 10^{-3}, \\ (\bar{q}_2)_{\text{theor}} &= + 8,0 \cdot 10^{-3} \quad \text{und} \\ (\bar{q}_3)_{\text{theor}} &= + 13,6 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}]. \end{aligned}$$

Die Daten E_4 und \bar{q}_4 in Tab. 5 werden zwar benötigt, um die $(\mu_{\text{eff}}^T)^2$ -Funktion im Falle des UJ_4 oberhalb von 160 K und im Falle des UF_4 oberhalb von 200 K innerhalb des angegebenen Fehlers zu beschreiben, aber die Information der genannten Kurvenzüge bis 300 K reicht nicht aus, um die Aufspaltung des ursprünglichen Dubletts $|4, \pm 2\rangle$ abzuschätzen. Die Aufhebung der Entartung dieses E -Zustandes folgt aus der Reduktion des theoretischen (isotropen) g_{ESR} -Faktors = 2,92 für obige Dubletts mit den Komponenten $|4, \pm 2\rangle$ auf den experimentellen Wert $g_{ESR} = 2,15$.

Schlußfolgerung

Sowohl der magnetochemische Befund, daß bei allen acht U^{4+} -Verbindungen bei 300 K maximal 3 Kristallfeldniveaus vollständig besetzt sind, als auch die berechneten Eigenwerte der höheren Kristallfeldniveaus bestätigen die Ergebnisse der spektroskopischen Termanalysen an leichteren Actinoidverbindungen, wonach ein Störpotential des Ligandenfeldes in der Größenordnung von 2000 cm^{-1} vorliegt. Infolgedessen sind die 5f-Elektronen gegenüber der Ligandennatur außerordentlich sensibel, was in der Reihe $(C_5H_5)_3UX$ ($X = Cl, Br, J$) offensichtlich ist. Ob in den untersuchten Verbindungen die maximalen Bahnreduktionsfaktoren von 10–20% vorliegen, wie sie von kubischen Komplexen der leichteren Actinoide in hohen Oxidationsstufen bekannt sind, muß durch weitere Untersuchungen, beispielsweise Suszeptibilitätsmessungen an Einkristallen und unter beträchtlicher Erweiterung des Temperaturintervales geklärt werden.

- [1] Landolt-Börnstein-Tabellen, 6. Aufl., Bd. II, Teil 9, Section 293, Springer-Verlag, Berlin 1962.
- [2] B. Kanellakopulos u. C. Aderhold, Magnetic Properties of 4f- and 5f-Systems, 10th Rare Earth Research Conference, April 30—May 3, 1973, Carefree, Arizona.
- [3] J. H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, 1965 (First Edition 1932).
- [4] G. H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Intersci. Publ., New York, London, Sydney, Toronto 1968.
- [5] R. A. Satten, G. L. Schreiber, and E. Y. Wong, *J. Chem. Phys.* **42**, 162 (1965).
- [6] J. D. Axe, Report UCRL-9293 (1960).
- [7] E. Henrich, Dissertation, Universität Heidelberg 1971.
- [8] H. Parthey, *Nukleonik* **7**, 473 (1965); vgl. dazu H. Parthey u. B. Kanellakopulos, *Nukleonik* **8**, 363 (1966); *ibid* **12**, 1 (1968).
- [9] R. D. Fischer, R. v. Ammon u. B. Kanellakopulos, *J. Organomet. Chem.* **25**, 123 (1970); vgl. dazu F. Lux u. G. Wirth, *Chem. Ber.* **103**, 3755 (1970).
- [10] D. Brown, Halides of the Lanthanides and Actinides, S. 123. J. Wiley, New York 1968.
- [11] B. Kanellakopulos, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg 1972.
- [12] B. N. Figgis in H. Jonassen and A. Weissberger (Editors): Technique of Inorganic Chemistry, Vol. IV, Interscience, Publ. New York 1965.
- [13] Landolt-Börnstein-Tabellen, Neue Serie, Band 2, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- [14] H. Schmieder, E. Dornberger u. B. Kanellakopulos, *Appl. Spectrosc.* **24**, 499 (1970).
- [15] L. N. Muley, Magnetic Susceptibility, Interscience Publ. New York 1963; W. Haberditzl, Magnetochemie, Akademie-Verlag, Berlin 1968.
- [16] B. Kanellakopulos u. R. D. Fischer, in Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk z. Auflage, 8, A 2, 1 (1973).
- [17] J. G. Conway, *J. Chem. Phys.* **31**, 1002 (1959).
- [18] C. Aderhold, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1972.
- [19] J. L. Prather, Atomic Energy Levels in Crystals, NBS-Monographie **19** (1961).
- [20] A. C. Larson, R. B. Roof Jr. u. D. T. Cromer, *Acta Cryst.* **17**, 555 (1964).
- [21] R. C. L. Mooney, *Acta Cryst.* **2**, 189 (1949).
- [22] N. G. Rambidi, A. Akiskin u. E. Z. Zasorin, *Russ. J. Phys. Chem.* **35**, 575 (1961). Vgl. dazu J. C. Taylor u. P. W. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.* **15**, 598 (1974).
- [23] A. Zalkin, J. D. Forrester u. D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **3**, 639 (1964).
- [24] C.-H. Wong, J. M. Yen u. T. H. Lee, *Acta Cryst.* **18**, 340 (1965).
- [25] B. Schneider, *Z. Phys.* **177**, 179 (1964); *ibid* **183**, 504 (1964).
- [26] K. H. Hellwege, *Ann. Phys. Ser. 6*, **4**, 95 (1948).
- [27] A. M. Hellwege u. K. H. Hellwege, *Z. Phys.* **133**, 174 (1952).
- [28] M. L. Anderson u. L. R. Crisler, CRDL 940327-2 (1968); *J. Organomet. Chem.* **17**, 345 (1969).
- [29] W. Low u. R. S. Rubins, *Phys. Rev.* **131**, 2527 (1963).
- [30] M. J. M. Leask, D. W. Osborne u. W. P. Wolf, *J. Chem. Phys.* **34**, 2090 (1961).
- [31] R. McLaughlin, *J. Chem. Phys.* **36**, 2699 (1962).
- [32] M. E. Hendricks, Dissertation, Aiken, South Carolina 1971.
- [33] T. Yoshimura, C. Miyake u. S. Imoto, *J. Nucl. Sci. Techn.* **8**, 498 (1971).
- [34] S. N. Chosh, W. Gordy u. D. G. Hill, *Phys. Rev.* **96**, 36 (1954).
- [35] J. Mulak u. A. Czopnik, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **20**, 209 (1972).
- [36] P. Rigny, A. J. Dianoux u. P. Plurien, *J. Phys. Chem. Sol.* **32**, 1175 (1971).
- [37] N. Elliot, *Phys. Rev.* **74**, 498 (1948); *ibid* **76**, 431 (1949).
- [38] J. K. Dawson, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2889.
- [39] J. K. Dawson, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1185.
- [40] R. Stoenner u. N. Elliot, *J. Chem. Phys.* **19**, 950 (1951).
- [41] H. Bommer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1941**, 249.
- [42] W. Sucksmith, *Philosophical Magazine* **14**, 1115 (1932).
- [43] W. Trzebiatowski u. J. Mulak, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **18**, 121 (1970).
- [44] L. T. Reynolds u. G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 246 (1956).
- [45] D. G. Karraker u. J. A. Stone, *Inorg. Chem.* **11**, 1742 (1972).
- [46] W. A. Hargreaves, *Phys. Rev. B*, **2**, 2273 (1970).
- [47] H. G. Hecht u. J. B. Gruber, *J. Chem. Phys.* **60**, 4872 (1974).
- [48] R. R. Ryan, R. A. Penneman u. B. Kanellakopulos, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 4258 (1975).