

KfK 4623  
Oktober 1989

**Zusammenhänge zwischen der  
Molekülstruktur und  
Ladungsverteilung an  
metallorganischen Komplexen  
der Lanthanoide und Actinoide**

**R. Maier**  
Institut für Heiße Chemie

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

KfK 4623

Zusammenhänge zwischen der Molekülstruktur und  
Ladungsverteilung an metallorganischen Komplexen  
der Lanthanoide und Actinoide.

R. Maier

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

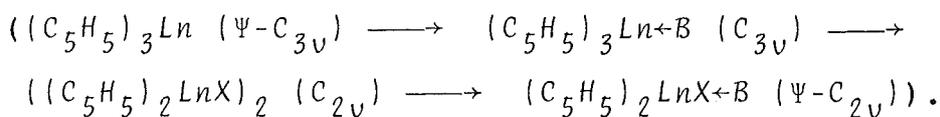
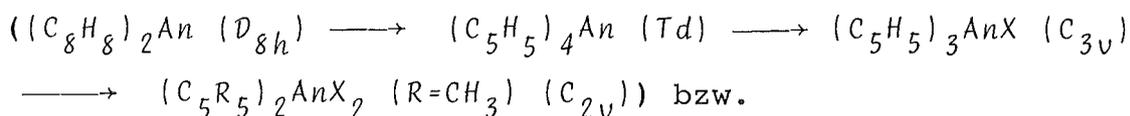
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Zusammenhänge zwischen der Molekülstruktur und der Ladungsverteilung wurden an metallorganischen Komplexen der Lanthanoide und Actinoide mit mehreren Cyclopentadienylliganden untersucht. Solche Komplexe eignen sich aufgrund ihrer molekularen Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und der kontinuierlichen Variation des Ionenradius des Zentralions innerhalb der Lanthanoiden- bzw. Actinoidenreihe.

Die Berücksichtigung verschiedener Verbindungsklassen unterschiedlicher Molekülsymmetrie ermöglicht die Aufklärung des Einflusses einer Molekülsymmetrierniedrigung auf die makroskopische Ladungsverteilung der Moleküle:



Durch die Erniedrigung der Molekülsymmetrie nimmt die Anisotropie der Ladungsverteilung im Molekül und damit die Dipolmomente zu.

Es wurde gezeigt, daß die Molekülgeometrie in erster Näherung keine Funktion sterischer Wechselwirkung ist, wie vielfach postuliert wurde, sondern durch die Coulomb-Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Liganden untereinander und zwischen den Liganden und dem Zentralion entsteht.

Anhand verschiedener Modelle, die sowohl der Molekülgeometrie als auch der Ladungsverteilung gerecht werden gelang die Berechnung zahlreicher Partialmomente zwischen Ligand und Zentralion, die als Maß für die Bindungsstärke des Liganden ans Zentralion angesehen werden kann. Damit kann die Bildung verschiedener Verbindungen aus einem Reaktionsgemisch und deren ungefähres Mengenverhältnis untereinander vorausgesagt werden.

Die Unabhängigkeit der partiellen Ladungsverteilung von der Mole-

külsymmetrie erlaubt die Übertragung der berechneten Partialmomente in metallorganischen Komplexen auf rein anorganische Verbindungen, die in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich sind und in polaren Lösungsmitteln dissoziieren und damit experimentellen Untersuchungen nicht zugänglich sind.

Die kontinuierliche Variation des Zentralions innerhalb der Lanthanoiden- bzw. Actinoidenreihe unter Konstanzhaltung der Art und Anzahl der Liganden ermöglicht die relative Berechnung der Elektronenakzeptorfunktion des Zentralions als Funktion der Ordnungszahl  $Z$ .

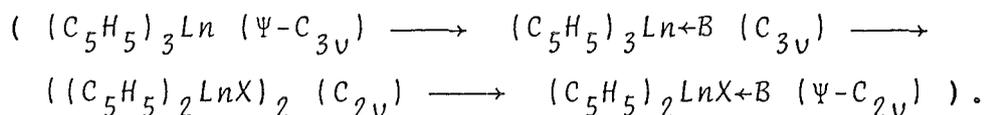
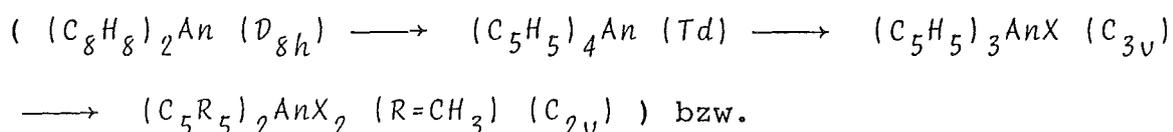
Die Beiträge der  $f$ -Elektronen an der Gesamtladungsverteilung des Moleküls als Funktion der Elektronenkonfiguration des Zentralions wurde anhand der Molekülelektronenpolarisierbarkeit, der Ladungsverteilung im Molekül und unter Berücksichtigung geeigneter diamagnetischer Referenzsubstanzen eindeutig nachgewiesen und quantitativ erfaßt.

CORRELATIONS BETWEEN MOLECULAR STRUCTURE AND  
CHARGE DISTRIBUTION IN ORGANOMETALLIC COMPLEXES  
OF LANTHANOIDS AND ACTINOIDS

ABSTRACT

The correlation between molecular structure and charge distribution was investigated in organometallic compounds of the lanthanoid (4f-) and actinoid (5f-) elements. These compounds are suitable models for two reasons: a) *they are soluble in non-polar solvents and b) in both series, there is a possibility for continuous variation of the ionic size of the central ion.*

Detailed investigation of several compound-classes with different molecular symmetry, has given important informations concerning the influence of the molecular structure on the macroscopic charge distribution in the molecule:



The anisotropy of the charge distribution in the molecule increases with decreasing of the molecular symmetry. Contrary to predictions previously discussed in the literature, it has been shown, that the molecular symmetry primerly does not depend on sterical interactions, but on the coulomb-interaction between the central ion and the ligand.

Using different models which take into account the molecular geometry and the charge distribution, it was possible to calculate the partial electrical moments between ligand and central ion for several coordinating atoms of the used ligands. These partial moments correlate to the strength of the ligand-central ion bond; thus, predictions for unknown molecules can be made.

Because the partial charge distribution is practically independent of the molecular symmetry, it is possible to use the data from the organometallics and apply then to the pure ionic compounds, which are insoluble in nonpolar solvents and dissociate in polar organic reagents.

The continuous variation possibility of the central ion in actinoid- and / or lanthanoid-series in homologous compounds, yields important informations on the dependence of the charge distribution on the proton number of the central ion.

The contribution of the f-electrons to the total charge distribution around the central ion can be quantitatively calculated from the molecular polarizability and the total charge distribution of the investigated molecule.

# INHALTSVERZEICHNIS

I.	EINLEITUNG	1
II.	ZIELSETZUNG	5
III.	PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN	8
III.1.	<i>Verwendete Apparaturen und Messtechniken</i>	8
III.1.1.	IR-Spektroskopie	8
III.1.2.	FIR-Spektroskopie	8
III.1.3.	Optische Spektren	9
III.1.4.	Molekulargewichtsbestimmungen	10
III.1.5.	Refraktometer	12
III.1.6.	Prinzip der Dielektrizitätskonstanten	13
III.1.6.1.	Das Dipolmeter	13
III.1.6.2.	Messzellen	14
III.2.	<i>Theoretische Grundlagen</i>	17
III.2.1.	Definition von $\epsilon$ und der Polarisierbarkeit	17
III.2.2.	Verschiebungspolarisation (nach Clausius-Mosotti)	19
III.2.3.	Orientierungspolarisation (nach Debye)	20
III.2.4.	Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes	23
III.2.5.	Lösungsmittelabhängigkeit des Dipolmomentes	25
III.3.	<i>Messfehler, Varianz und Standardabweichung</i>	26
III.3.1.	Standardabweichung des Dipolmomentes	26
III.3.2.	Mittelwertberechnung bei der Molekulargewichtsbestimmung	28
III.3.3.	Problematik der Zersetzung der zu messenden Verbindung	29
IV.	SYNTHESE UND REINIGUNG DER VERBINDUNGEN	31
IV.1.	$(C_5H_5)_3Ln$ und $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$	31
IV.2.	$((C_5H_5)_2LnX)_2$	32
IV.3.	$(C_5H_5)_3AnX$	32

IV.4.	$(C_5H_5)_2ZrX_2$ und $(C_5H_5)_2TiX_2$	32
IV.4.1.	Synthese von $(C_5H_5)_2MX_2$ (X=F, Cl, Br, I)	35
IV.4.2.	Synthese von $(C_5H_5)_2MY_2$ aus wässrigen Lösungen (Y = NCO, NCS, N <sub>3</sub> , F)	35
IV.4.3.	Synthese von $(C_5H_5)_2MR_2$	36
IV.4.4.	Synthese von $(C_5H_5)_2M(OR)_2$	36
V.	VERBINDUNGEN DER LANTHANOIDE	38
V.1.	<i>Triscyclopentadienyle</i> , $(C_5H_5)_3Ln$	38
V.1.1.	Kristallstrukturen	40
V.1.2.	Die Molekülsymmetrie in Lösung; Ladungsverteilung	43
V.1.3.	Voraussagen	50
V.2.	<i>Die 1:1 Addukte der <math>(C_5H_5)_3Ln</math>-Verbindungen mit Lewis Basen</i>	53
V.2.1.	Das Modell	53
V.2.1.1.	Prüfung des Modells in den $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow C_4H_8O^-$ Addukten	56
V.2.1.2.	Voraussagen	61
V.2.2.	Die Molekülstruktur der 1:1 Addukte $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$	66
V.2.2.1.	Kristallographische Daten	66
V.2.2.2.	Einfluß des Dipolmomentes der freien Base auf das Dipolmoment des 1:1 Adduktes	72
V.2.2.3.	Die C≡N-Schwingung der Base B als Sonde	78
V.2.2.4.	Einfluß des Bindungsmomentes zwischen Ln und der Base auf das Dipolmoment des Adduktes	86
V.3.	<i>Elektronenpolarisierbarkeit</i>	107
V.3.1.	Die Elektronenpolarisierbarkeit der $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen und ihrer 1:1 Addukte mit Basen	107
V.3.2.	Der Tetradeneffekt	111
V.4.	$(C_5H_5)_2LnX$ - Verbindungen	121
V.4.1.	Die Molekülstruktur; Kristallographische Daten	121
V.4.2.	Die Molekülstruktur in Lösung; Assoziation	123

V.4.3.	Das Modell; Dipolmoment der Verbindungen und Berechnung der Partialmomente	125
V.4.4.	$(C_5H_5)_2LnX$ - Verbindungen des Ytterbiums	128
V.4.5.	$(C_5H_5)_2LnX$ - Verbindungen von Er, Dy, Gd, Sm	137
V.4.6.	Abschätzung des Beitrages der 4f-Elektronen zum Dipolmoment der $(C_5H_5)_2LnX$ - Verbindungen	142
V.5.	<i>Die 1:1 Addukte der <math>(C_5H_5)_2YbX</math>-Verbindungen mit Cyclohexylisonitril (<math>X = F, Cl, Br, I</math>)</i>	146
V.5.1.	Die Molekülstruktur von den 1:1 Addukten, $(C_5H_5)_2YbX+B$ ( $B = CN-C_6H_{11}$ )	146
V.5.2.	Die Parameter	148
	a) der Abstand Yb-cent	148
	b) der Winkel $\psi$ (cent,i-Yb-cent,j ( $i \neq j$ ))	148
	c) der Winkel $\phi$ (X-Yb-B)	149
	d) der Abstand Yb-X	149
V.5.3.	Die Ladungsverteilung in den $(C_5H_5)_2YbX+CN-C_6H_{11}$ Molekülen	150
V.5.4.	Das Bindungsmoment des Cyclohexylisonitrilmoleküls an das Zentralion	156
V.5.5.	Die effektive Ladung des Liganden X (= F, Cl, Br, I)	161
VI.	VERBINDUNGEN DER ACTINOIDE	166
VI.1.	<i>Tetrakis(cyclopentadienyl)-Verbindungen,</i>	166
	$(C_5H_5)_4An$	
VI.1.1.	$(C_5H_5)_4U$	166
VI.1.2.	$(C_5H_5)_4Th$	169
VI.1.3.	$(C_5H_5)_4Np$	171
VI.1.4.	$(CH_3-C_5H_4)_4Th$ und $(CH_3-C_5H_4)_4U$	172
VI.2.	<i>Tris(cyclopentadienyl)-Verbindungen, <math>(C_5H_5)_3AnX</math></i>	175
VI.2.1.	Kristallstrukturen der Verbindungen des Typs, $(C_5H_5)_3AnX$	175
VI.2.2.	Das Modell zur Berechnung des Dipolmomentes	178
VI.2.3.	Vergleich der experimentell gemessenen mit den aus kristallographischen Daten berechneten Dipolmomenten	181

VI.2.4.	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> UX-Verbindungen mit X = N <sub>3</sub> , NCO und NCS	193
VI.2.5.	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> UOR-Verbindungen (Alkoxide)	197
VI.2.5.1.	Das Modell zur Berechnung der Dipolmomente	197
VI.2.5.2.	Berechnung des Bindungsmomentes $ \vec{\mu}_{O-R} $ der Alkoxyverbindungen	197
VI.2.5.3.	Berechnung der Uran Sauerstoff-Abstände aus den Partialmomenten	201
VI.2.6.	Thorium-Verbindungen	205
VI.2.6.1.	Molekülsymmetrie und Dipolmomente der (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ThX-Verbindungen	205
VI.2.6.2.	Der Einfluß der Bindungslänge Th-X auf das Dipolmoment der (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ThX-Verbindungen	207
VI.2.7.	Neptunium-Verbindungen	210
VI.2.7.1.	Molekülstruktur und Dipolmomente der (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NpX-Verbindungen	210
VI.2.8.	Der Einfluß der 5f-Elektronen des paramagnetischen Zentralions auf das Dipolmoment der (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> AnX-Verbindungen	214
VI.3.	<i>Trigonal bipyramidal koordinierte metallorganische Komplexe des vierwertigen Urans</i>	220
VI.3.1.	Verbindungen des Typs (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> UX+NC-CH <sub>3</sub> mit X = NCS, NCO und C≡CH (Molekül: neutral)	220
VI.3.1.1.	Die Molekülgeometrie	220
VI.3.1.2.	Berechnung der Ladungsverteilung	221
VI.3.2.	Verbindungen des Typs [(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> U(NC-CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (kationische Form)	228
VI.3.2.1.	Die Molekülgeometrie	228
VI.3.2.2.	Berechnung der Ladungsverteilung	229
VI.3.3.	Verbindungen des Typs [(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> UXY] <sup>-</sup> [R <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> mit X, Y = NCS, NCBH <sub>3</sub> (anionische Form)	232
VI.3.3.1.	Die Molekülgeometrie	232
VI.3.3.2.	Berechnung der Ladungsverteilung, Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten	233

VI.4.	Die Verbindungen des Typs $(C_5R_5)_2AnX_2$ mit $R=CH_3$	241
VI.4.1.	Die Molekülgeometrie der $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Verbindungen mit $R = CH_3$	242
VI.4.2.	Ermittlung der Dipolmomente und Berechnung der Partialmomente der Verbindungen $(C_5R_5)_2MX_2$ ( $R = H, CH_3; M = Ti, Zr, An; X = F, Cl, Br, I$ )	248
VI.4.2.1.	Das Modell	248
VI.4.3.	Ladungsverteilung in den $(C_5H_5)_2MX_2^-$ ( $M = Ti, Zr; X = F, Cl, Br, I$ ) und $(C_5R_5)_2MX_2^-$ -Verbindungen ( $R = CH_3; M = Zr, Th, U, Np; X = Cl, Br$ )	251
VI.4.3.1.	Ladungsverteilung in den $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ und $(C_5R_5)_2ZrCl_2$ -Molekülen	251
VI.4.3.2.	Ladungsverteilung in den $(C_5H_5)_2TiX_2^-$ und $(C_5H_5)_2ZrX_2^-$ -Verbindungen ( $X = F, Cl, Br, I$ )	253
VI.4.3.3.	Ladungsverteilung in den $(C_5R_5)_2AnX_2^-$ -Verbindungen ( $R = CH_3$ )	261
VII.	ZUSAMMENFASSUNG	270
VIII.	ANHANG	282
IX.	LITERATURVERZEICHNIS	323

## I. EINLEITUNG

In den letzten 20 Jahren wurden im Rahmen der aufsteigenden Einkristallröntgenstrukturanalyse nur sporadisch über Molekülstrukturen metallorganischer Komplexe der Lanthanoide und Actinoide berichtet. So stand die Ermittlung von Molekülstrukturen bis heute nicht im Blickwinkel von systematischen Untersuchungen unterschiedlicher Verbindungsklassen. Jedoch entstand im Laufe der Zeit aus einzelnen Daten ein zwar lückenhafter jedoch interessanter Überblick über die Molekülstrukturen metallorganischer Komplexe der f-Elemente

Die geschichtliche Entwicklung der Molekülstrukturaufklärung von metallorganischen Verbindungen der 4f- und 5f-Elementen mit Cyclopentadienylliganden wird durch die Betrachtung einiger Verbindungsklassen deutlich:

### a) $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen:

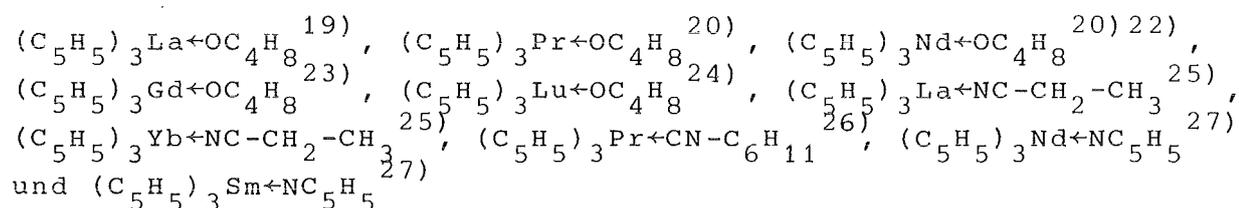
$(C_5H_5)_3Sm$	1969	C. Wong <sup>1)</sup>
$(C_5H_4-CH_3)_3Nd$	1974	J.H. Burns <sup>2)</sup>
$(C_5H_5)_3Pr$	1983	W. Hinrichs <sup>3)</sup>
$(C_5H_5)_3La$	1986	S.H. Eggers <sup>4)</sup>
$(C_5H_5)_3Er$	1986	S.H. Eggers <sup>5)</sup>
$(C_5H_5)_3Tm$	1986	S.H. Eggers <sup>5)</sup>
$(C_5H_5)_3Lu$	1986	S.H. Eggers <sup>6)</sup>
$(C_5H_5)_3Yb$	1987	S.H. Eggers <sup>7)</sup>
$(C_5H_5)_3La$	1988	J. Rebizant <sup>8)</sup>

### b) $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen:

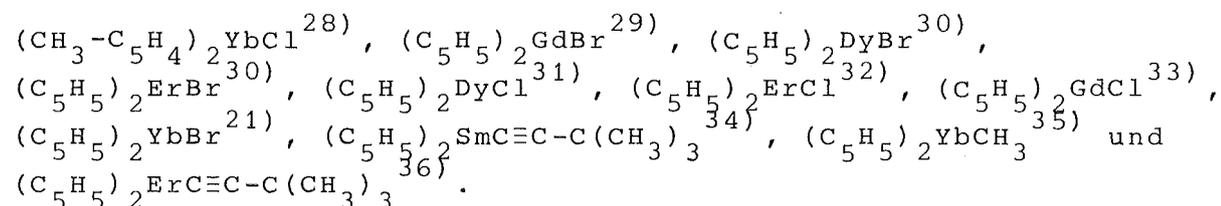
$(C_5H_5)_3UCl$	1965	C. Wong <sup>9)</sup>
$(C_5H_5)_3U-C\equiv C-C_6H_5$	1973	J.L. Atwood <sup>10)</sup>
$(C_5H_5)_4U$	1974	J.H. Burns <sup>11)</sup>
$(C_5H_5)_3UF$	1975	R.R. Ryan <sup>12)</sup>
$(C_5H_5)_3U-C\equiv CH$	1976	J.L. Atwood <sup>13)</sup>
$(C_5H_5)_3U-nC_4H_9$	1976	G. Perego <sup>14)</sup>
$(C_5H_5)_3UCl$	1986	J. Rebizant <sup>15)</sup>
$(C_5H_5)_3UBr$	1986	J. Rebizant <sup>16)</sup>

$(C_5H_5)_3UJ$	1986	J. Rebizant <sup>16)</sup>
$(C_5H_5)_3UNCS$	1987	J. Rebizant <sup>17)</sup>
$(C_5H_5)_3UOC_6H_5$	1988	J. Rebizant <sup>18)</sup>

Eine analoge Entwicklung in der Molekülstrukturaufklärung ist auch für die Addukte der Triscyclopentadienyl-Lanthanoide mit Lewis-Basen zu verzeichnen. Die Strukturen der folgenden Verbindungen sind inzwischen aufgeklärt worden:



Neuerdings wurde in verschiedenen Laboratorien ansatzweise versucht an den  $(C_5H_5)_2LnX$ -Molekülen eine Molekülstrukturaufklärung innerhalb der Lanthanoidenreihe durchzuführen. Folgende Verbindungen sind inzwischen röntgenographisch untersucht worden:



Neben den Einkristallröntgenstrukturanalysen besteht die Möglichkeit anhand der aus NMR-Daten ermittelten Geometriefaktoren  $G = \cos^2\theta/r^3$  homologe Verbindungsklassen zu erkennen. So weisen die Geometriefaktoren der Cyclopentadienylringprotonen der  $(C_5H_5)_3UX$ -Moleküle mit  $X =$  Halogenide, Alkoxyate, Alkyle und  $BH_4$  auf die gleiche Molekülgeometrie hin<sup>37-42)</sup>.

Dipolmomentmessungen wurden bei fehlenden Röntgenstrukturanalysen häufig als Hinweis für postulierte Molekülstrukturen, teilweise zusammen mit NMR-Daten herangezogen. Die Dipolmomentmessungen der  $(C_5H_5)_4U$ <sup>43)</sup>- und  $(C_5H_5)_3Lu$ -Moleküle<sup>44)</sup>, die im Ar-

beitskreis von E.O. Fischer durchgeführt worden sind, stellen klassische Beispiele für Molekülstrukturvorschläge dar.

Untersuchungen einer Verbindungsklasse in Bezug auf Molekülgeometrie und Ladungsverteilung wurden bisher nicht durchgeführt. Die Lewis-Basen-Addukte der Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide und -actinoide lassen systematische Untersuchungen solcher Moleküleigenschaften innerhalb der Lanthanoiden- bzw. Actinoidenreihe, sowie Querverbindungen zu. Die breite Variation der elektronischen Konfiguration ( $4f^q$ ) der dreiwertigen Lanthanoide und der dreiwertigen sowie der vierwertigen Actinoide ( $5f^q$ ) bieten die Möglichkeit einer systematischen Untersuchung homologer Verbindungen der beiden Serien in erwähnter Hinsicht.

Während Untersuchungen der Ladungsverteilung von ionischen Verbindungen in wässrigen Lösungen wegen ihrer völligen Dissoziation unmöglich sind, bieten sich Lösungen von metallorganischen Verbindungen in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln als hervorragende Untersuchungsmodelle an. Besonders geeignet sind metallorganische Komplexe mit mehreren Cyclopentadienylringen als Liganden. Sie zeichnen sich durch ihre hohe Löslichkeit und ihr molekulares Verhalten in unpolaren Lösungsmitteln aus. Dazu gehören die am Anfang erwähnten Verbindungsklassen.

Innerhalb der Lanthanoiden- und Actinoidenreihe besteht die Möglichkeit strukturbestimmende Variablen kontinuierlich zu verändern und ihren Einfluß auf die Ladungsverteilung zu studieren. Eine solche Variable ist unter anderem der Ionenradius der  $4f$ - bzw.  $5f$ -Metallionen. Er nimmt kontinuierlich mit wachsender Kernladungszahl, als Folge der Lanthanoidenkontraktion, ab (Abbildung I/1.).

Die homologe Reihe der Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide,  $(C_5H_5)_3Ln$ , sowie deren 1:1 Addukte mit Lewis-Basen (B),  $(C_5H_5)_3Ln+B$  (mit Ausnahme des  $Pm^{3+}$ ) wurden im Rahmen dieser Arbeit durch neue Synthesen vervollständigt und untersucht.

In der Actinoidenreihe sind die Tetrakis(cyclopentadienyl)komplexe,  $(C_5H_5)_4An$ , für die leichten Elemente (Th, Pa, U, Np) bekannt. Komplexe des Typs  $(C_5H_5)_3AnX$  mit einer breiten Variation des Anions X können leicht synthetisiert werden.

Damit steht eine große Anzahl von Verbindungsklassen mit jeweils ähnlichem Molekülaufbau zur Verfügung, um systematische Untersuchungen über Korrelationen zwischen der Ladungsverteilung in den Molekülen und verschiedenen mit der Molekülstruktur zusammenhängenden Parametern durchführen zu können.

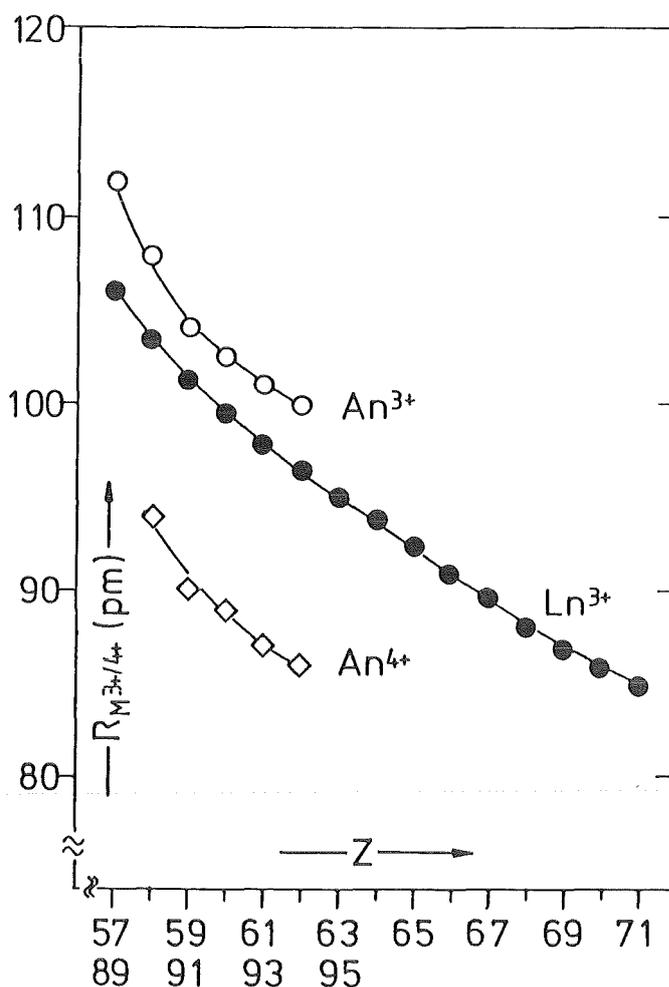


Abbildung I/1.: Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoide ( $O \hat{=} Ln^{3+}$ ), der dreiwertigen Actinoide ( $\bullet \hat{=} An^{3+}$ ) sowie der vierwertigen Actinoide ( $\blacksquare \hat{=} An^{4+}$ ) in der Koordinationszahl 6 als Funktion der Ordnungszahl<sup>45)</sup>.

## II. ZIELSETZUNG

Obwohl in den letzten fünfundzwanzig Jahren eine große Anzahl von metallorganischen Verbindungen der 4f- und 5f-Elemente synthetisiert und weitgehend untersucht wurden, sind Zusammenhänge zwischen der Molekülstruktur und der Ladungsverteilung im Molekül, sowie Abhängigkeitsverhältnisse dieser beiden molekularen Eigenschaften bisher nicht diskutiert worden.

Aufgrund der zu erwartenden Informationen ist es deswegen angebracht unter Berücksichtigung bekannter Molekülstrukturdaten anhand von systematischen Untersuchungen der makroskopischen Ladungsverteilung an homologen Verbindungsreihen der  $4f^q$ - und  $5f^q$ -Ionen die Ladungsverteilung in den Molekülen sowie Partial- und Bindungsmomente zu erfassen.

Die Ermittlung, der für die Ladungsverteilung relevanten Molekülgeometrievariablen (Winkel und Abstände zwischen Zentralion und Liganden) sollte aus den bestimmbareren Partial- und Bindungsmomenten der partiellen Molekülstruktureinheit möglich sein.

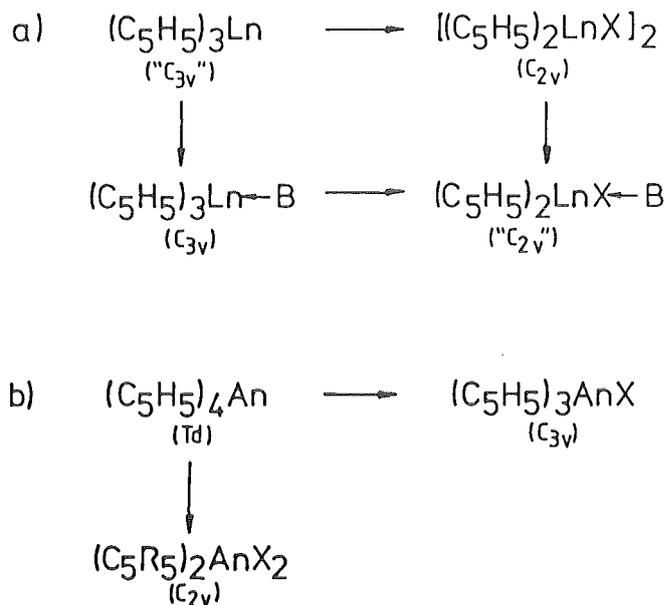
Es wird erwartet, daß die Bindungsmomente zwischen einer Lewis-Base und dem Zentralion die Bindungsstabilitätsverhältnisse in den jeweiligen Lewis-Base-Addukten in bisher nicht erfasster Korrelation zu anderen physikochemischen Methoden stehen.

Die experimentell erfassbare Ladungsverteilung eröffnet weiterhin die Möglichkeit die effektiven Ladungen der Liganden bzw. des Zentralions eines chemischen Komplexes zu bestimmen und sie in Verbindung mit anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu bringen. Solche Korrelationsvariablen können zum einen die aus UV-Spektren ermittelten Energie für den Ladungsübergang vom Liganden ans Zentralion, und zum anderen die Elektronegativität des Liganden sein.

Ferner wird erwartet, daß Untersuchungen an Verbindungsklassen unterschiedlicher Molekülgeometrien, den Einfluß der Symmetriereduktion auf die partielle und makroskopische Ladungsvertei-

lung in den Molekülen widerspiegeln.

Dabei soll, ausgehend von einer Stammverbindungsklasse mit hoher Molekülsymmetrie, durch Substitution von Liganden bzw. Addition von Basen stufenweise die Molekülsymmetrie erniedrigt werden, wie an folgenden zwei Beispielen verdeutlicht wird:



Die quantitative, experimentelle Erfassung eines eventuellen Einflusses der 4f bzw. 5f-Elektronen auf die Ladungsverteilung Molekülgeometrie und Elektronenpolarisierbarkeit soll weiterhin untersucht werden. Die schon erwähnte breite Variationsmöglichkeit der Elektronenkonfiguration der 4f<sup>q</sup>- und 5f<sup>q</sup>-Ionen in verschiedenen Verbindungsklassen bietet sich dazu als Grundlage an. Für die dreiwertigen Lanthanoide stehen als Referenzsubstanzen ohne direkten f-Elektroneneinfluss die diamagnetischen Lanthan- und Luthetiumkomplexe (La<sup>3+</sup>: [Xe]f<sup>0</sup>; Lu<sup>3+</sup>: [Xe]f<sup>14</sup>), sowie die homologen Komplexe der Übergangsmetalle Yttrium und Scandium (Y<sup>3+</sup>: [Kr]4d<sup>0</sup>; Sc<sup>3+</sup>: [Ar]3d<sup>0</sup>) zur Verfügung.

Bei den vierwertigen Actinoidkomplexen können als Referenz die Komplexe des Thoriums (Th<sup>4+</sup>: [Rn]5f<sup>0</sup>) herangezogen werden.

Um weitere Informationen und Daten zu erhalten, die den Einfluß der f-Elektronen auf die Ladungsverteilung und die Molekülstruktur untermauern, können auch metallorganische Komplexe

der diamagnetischen vierwertigen Übergangsmetalle Zirkon ( $[\text{Kr}]4d^0$ ) und Titan ( $[\text{Ar}]3d^0$ ) untersucht werden.

Weiterhin soll im Rahmen dieser Arbeit versucht werden anhand der experimentell bestimmten Ladungsverteilung, Molekülstrukturdaten (wie z.B. Abstände und Winkel zwischen Zentralion und Liganden) für homologe Verbindungen, deren Strukturen nicht bekannt sind, vorauszusagen.

### III. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

#### III. 1. VERWENDETE APPARATUREN UND MESSTECHNIKEN

In diesem Abschnitt wird eine kurze Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Geräte und angewandte Meßtechniken gegeben.

##### III. 1. 1. IR-SPEKTROSKOPIE

Die IR-Spektren der Verbindungen wurden mit einem Perkin Elmer 283 Spektralphotometer aufgenommen. Im gesamten Bereich von 4000 bis  $200\text{ cm}^{-1}$  hat sich KBr als Matrix für luftinstabile Verbindungen bestens bewährt.

Für die Addukte mit Nitrilen bzw. Isonitrilen ist die Verschiebung der charakteristischen  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Stretchschwingungsfrequenzen gegenüber der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Stretchschwingungsfrequenz der freien, nicht koordinierten Base von besonderem Interesse. Sie ist ein Maß für die Koordinationsstärke der Base an die jeweilige Lewis-Säure. Zur Ermittlung der genauen Bandenlage wurde der Bereich zwischen  $2400$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$  mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von  $120$  bzw.  $300\text{ min}$  ( dies entspricht  $40$  bzw.  $16\text{ cm}^{-1}/\text{min}$  ) und einer  $10$  fachen Abszissenexpansion aufgenommen. Als Referenz wurde ein Preßling aus reinem KBr verwendet.

##### III. 1. 2. FIR-SPEKTROSKOPIE

FIR-Spektren im Bereich von  $400$  bis  $40\text{ cm}^{-1}$  wurden an Polyethylen-Preßlingen mit einem Beckmann-Fourier-Spektrometer FS 72C aufgenommen.

Im Energiebereich unterhalb  $400\text{ cm}^{-1}$  werden die Gerüstschwingungen der Komplexe angeregt. FIR-Spektren geben somit eine

erste zuverlässige Auskunft über die Gerüstgeometrie der Verbindungen. Zwei Informationen, die aus den FIR-Spektren entnommen werden können, sind zur Festlegung der Molekülstruktur besonders wichtig:

- a) Aus der Anzahl und der Lage der IR-aktiven Skelettschwingungen kann auf die Molekülgeometrie geschlossen werden.
- b) Ähnliche Bandenstrukturen der FIR-Spektren homologer Verbindungen einer Verbindungsklasse deutet auf ähnlichen Molekülaufbau hin.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die FIR-Spektren zur Festlegung der Molekülstruktur ( -symmetrie ), bei fehlenden Einkristallröntgenstrukturanalysen von homologen Verbindungsklassen herangezogen.

### III. 1. 3. OPTISCHE SPEKTREN (NIR/VIS/UV)

Die optischen Absorptionsspektren der Substanzen im NIR/VIS/UV-Bereich wurden an Lösungen in Quarzküvetten oder an festen Teflon- bzw. KBr-Preßlingen mit einem Carry 17 bzw. Perkin-Elmer Lambda 9 Spektralphotometer aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden Benzol (  $\lambda > 280 \text{ nm}$  ) bzw. THF und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (  $\lambda > 220 \text{ nm}$  ) verwendet.

Die Banden der Absorptionsspektren der Lanthanoid- und Actinoidkomplexe lassen sich in zwei Klassen einteilen:

- a) In der ersten Klasse werden die Absorptionsbanden im Naheninfrarot-Bereich (NIR) mit kleiner Intensität zusammengefaßt. Diese Banden entsprechen Elektronenübergängen zwischen Bahnfunktionen, die vorwiegend den Charakter von Lanthanoid- bzw. Actinoidorbitalen haben. Die Ladungsverteilung im Komplex ist sowohl im Grundzustand als auch in den angeregten Zuständen für diese f→f-Übergänge nahezu gleich.
- b) Die zweite Klasse von Absorptionsbanden ist von größerem Interesse. Diese Absorptionsbanden besitzen eine hohe

Intensität und treten im UV/VIS-Bereich des Absorptionsspektrums auf. Es sind Elektronenübergänge aus einem Molekülorbital des Liganden in ein Orbital des Zentralions. Für solche Übergänge weicht die Ladungsverteilung im Grundzustand erheblich von der des angeregten Zustandes ab. Sie werden als Charge-Transfer-Übergänge bezeichnet. Die energetische Lage der Charge-Transfer-Bande steht in Korrelation zur Fähigkeit des Liganden Ladung ans Zentralion abzugeben und damit seine effektive Ladung zu verringern.

### III. 1. 4. MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNG

Die Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen in benzolischen Lösungen erfolgten mit einem Kryoskopie- und Präzisions-Temperatur-Meßgerät der Fa. Knauer, Berlin.

Die kryoskopische Methode zur Molmassenbestimmung beruht auf der Erniedrigung des Gefrierpunktes der Lösung gegenüber desjenigen des reinen Lösungsmittels. Mit Hilfe des Präzisions-Temperatur-Meßgerätes kann die Temperatur mit einem Auflösungsvermögen besser als 0.001 °C bestimmt werden.

Die Gefrierpunktserniedrigung ist proportional der Molalität der Lösung ( $\hat{c}_2$  (mol/kgLM) ). Die Proportionalitätskonstante ( $k_f$ ), kryoskopische Konstante genannt, ist für das jeweilige Lösungsmittel spezifisch.

$$\Delta T = k_f \cdot \hat{c}_2 = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M_2}{\Delta H_f} \cdot \hat{c}_2 \quad (\text{Gl. III/1.1.})$$

- mit :  $k_f$  = kryoskopische Konstante von Benzol  
 $T_0$  = Gefrierpunkt von Benzol  
 $\Delta H_f$  = Schmelzenthalpie von Benzol  
 $M_2$  = Molekulargewicht von Benzol

Zur Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung luftinstabiler Substanzen unter einer Argonschutzgasatmosphäre mußte die 0.1ml Lösung enthaltende Meßzelle entsprechend umgebaut werden. Als

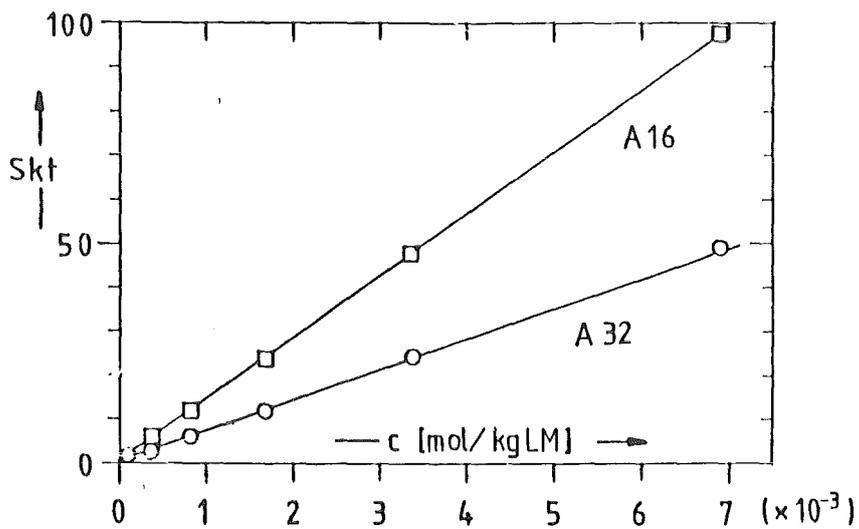
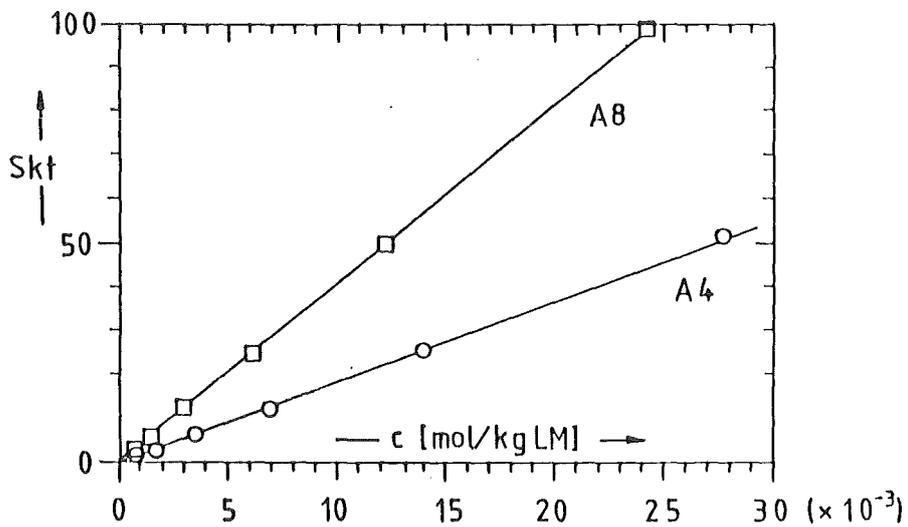
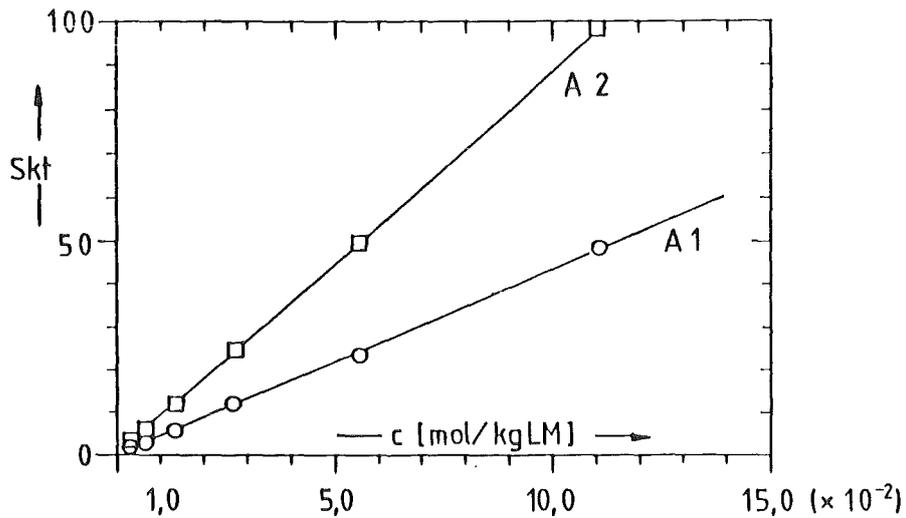


Abbildung III/1.1.: Eichgeraden zur kryoskopischen Molmassenbestimmung metallorganischer Verbindungen. Eichsubstanz:  $(C_5H_5)_2Fe$ ; Lösungsmittel:  $C_6H_6$ .

Referenzsubstanz zur Ermittlung der Eichgeraden diene die luftstabile metallorganische Verbindung  $(C_5H_5)_2Fe$  (= Ferrocen). Für den Konzentrationsbereich zwischen  $2 \cdot 10^{-1}$  mol/kgLM und  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/kgLM wurden Eichgeraden aufgenommen (Abb. III/1.1.). Zur experimentellen Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz wurden mehrere Lösungen verschiedener Konzentrationen hergestellt. Für jede Lösung wurde die Gefrierpunktserniedrigung mehrmals in verschiedenen Empfindlichkeitsbereichen aufgenommen. Mit Hilfe der Molekulargewichtsbestimmungen können wichtige Informationen über die Molekülstruktur in Lösung erhalten werden. Die zwei wichtigsten Aussagen sind:

- a) Liegt das Molekül monomer oder als dimeres Assoziat vor?
- b) Liegt eine Verbindung adduktfrei oder als Basenaddukt vor?

### III. 1. 5. DAS REFRAKTOMETER

Zur Messung der Brechungsindizes der Lösungen und des reinen Lösungsmittels wurde ein Präzisionsrefraktometer der Fa. Zeiss benutzt. Es standen 10 Durchflußmeßprismen mit Thermostatisierung zur Verfügung. Diese Meßprismen erlaubten den Brechungsindex bis in die fünfte Dezimalstelle exakt zu bestimmen.

Zur Handhabung extrem luftinstabiler Substanzen wurde der Zellenkopf umkonstruiert. Als Lichtquelle wurde das monochromatische Licht der D-Linie einer Natriumlampe verwendet.

Die Brechungsindizes werden zur experimentellen Ermittlung der Molrefraktion (R), d.h. der Elektronenpolarisation ( ${}_D P_E$ ) benötigt.

$$R = {}_D P_E = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (\text{Gl. III/1.2.})$$

Aus der Molrefraktion kann ferner die Elektronenpolarisierbarkeit  $\alpha$  der Moleküle berechnet werden:

$$\alpha = \frac{3 \cdot R}{4 \cdot \pi \cdot N_L} \quad (\text{Gl. III/1.3.})$$

### III. 1. 6. PRINZIP DER DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTENBESTIMMUNG

#### III. 1. 6. 1. DAS DIPOLMETER

Die statische Dielektrizitätskonstanten von Lösungen der zu untersuchenden Verbindungen und der reinen Lösungsmittel wurden in einem Dipolmeter des Modells DM 01 der Fa. WTW bestimmt.

Das Gerät arbeitet nach der Überlagerungsmethode, bei der die Schwingungen zweier hochfrequenter Oszillatoren, in einem Mischungsteil zur Überlagerung gebracht werden. Die entstehenden Schwebungen werden nach anschließender Verstärkung auf dem Leuchtschirm einer Braun'schen Röhre angezeigt. Den Kern des Dipolmeters bilden die zwei Schwingungsgeneratoren, der Mischungsteil, der Verstärker und der Anzeigeteil (Schematischer Aufbau des Dipolmeters siehe Abbildung III/1.2.).

Der erste Schwingungsgenerator besteht aus der Meßzelle und einem dazu parallel geschalteten Meßdrehkondensator. Der zweite Schwingungsgenerator schwingt mit einer konstanten Frequenz. Die Signale beider Schwingungsgeneratoren werden im Mischungsteil überlagert und durch die Variation der Kapazität des Meßdrehkondensators so eingestellt, daß beide Schwingungsgeneratoren mit der gleichen Frequenz schwingen.

Das Dipolmeter DM 01 verfügt über eine eingebaute temperierte Eichkontrolle, die unabhängig von der Stellung des Meßdrehkondensators jederzeit eine Überprüfung der DK-Eichung zuläßt. Die doppelt übersetzte Präzisionsskala mit 4500 vollen Teilstrichen gestattet die Stellung des Meßdrehkondensators mit einer Ablesegenauigkeit von 0.1 Skalenteilen zu erfassen. Damit kann die fünfte Dezimalstelle der Dielektrizitätskonstante meßtechnisch erfaßt werden.

Zur Durchführung der Messung wird die Meßzelle mit dem Dipolmeter über einen Bajonett-Verschluß verbunden. Zur Messung von  $\alpha$ -aktiven Substanzen in einer Handschuhbox wurde zwischen Dipolmeter und Meßzelle eine gasdichte Hochfrequenzbrücke eingebaut. Je nach Meßzelle stehen die Meßbereiche MI, D1 und D2 zur Verfügung.

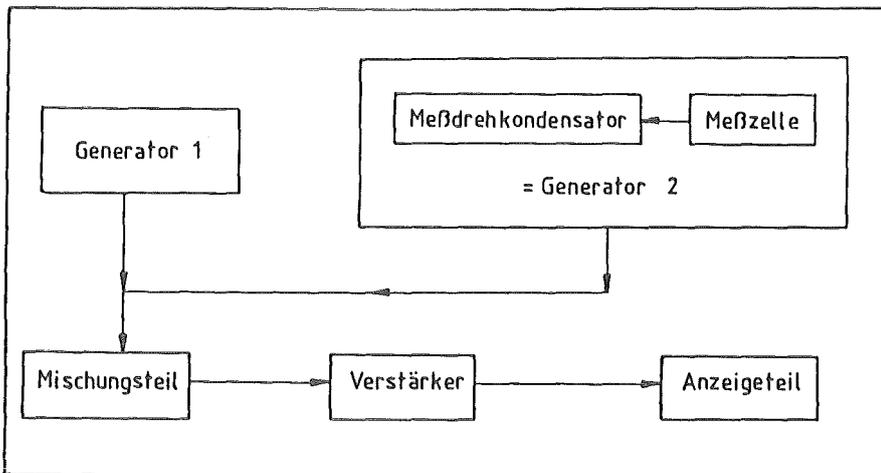


Abbildung III/1.2.: Schematischer Aufbau des Dipolmeters DM 01 der Fa. WTW, Weinheim.

### III. 1. 6. 2. DIE MESSZELLEN UND DEREN EICHUNG

Es stehen vier Meßzellen zur Verfügung. Die Hochpräzisionsmeßzelle DFL 1 für unpolare und die Präzisionsmeßzellen MFL 1, MFL 2 und MFL 3 für polare Lösungsmittel.

*Die Meßzelle DFL 1:* Sie ist ein Zylinderkondensator. Die Zelle ist mit einem Thermostatmantel zur Temperierung der Meßlösung ausgerüstet. Der Meßraum der Zelle ist vergoldet, alle anderen Oberflächen sind vernickelt. Das Meßvolumen der Zelle DFL 1 beträgt 20 cm<sup>3</sup>. Als Isolation des Innenraumes wird Keramik und als Dichtungsmaterial Teflon verwendet.

Für die Zelle DFL 1 stehen zwei Meßbereiche zur Verfügung D1 und D2. Der Zelle sind die beiden folgenden DK-Bereiche zugeordnet.

Meßzelle	Meßbereich ( $\epsilon$ in DK-Einheiten)
DFL 1	D1 : 1.000 - 2.769
DFL 1	D2 : 1.736 - 3.696

Die Meßzellen MFL 1, MFL 2 und MFL 3: Die einzelnen Meßzellen bestehen aus Meßkondensatoren mit Doppelmantel für den Anschluß eines Umlaufthermostaten. Diese Zellen haben ein Meßvolumen von jeweils 50 cm<sup>3</sup>. Die Meßbereiche sind unterschiedlich groß und überlappen sich.

Meßzelle	Meßbereich ( ε in DK-Einheiten )
MFL 1	MI : 1.430 - 9.710
MFL 2	MI : 4.390 - 31.680
MFL 3	MI : 15.400 - 122.500

Die Eichung der Meßzellen: Zur Eichung der aus 4500 Skalenteilen bestehenden Skala für die jeweilige Meßzelle werden extrem reine Eichsubstanzen mit sehr genau bekannten Dielektrizitätskonstanten verwendet. Dazu zählen:

Pentan <sup>47)</sup>	: ε = 1.8440
Cyclohexan <sup>46)</sup>	: ε = 2.0228
Benzol <sup>48)</sup>	: ε = 2.2825
n-Dibutylether <sup>49)</sup>	: ε = 3.0890
Chlorbenzol <sup>47)</sup>	: ε = 5.6895
1,2 Dichloroethan <sup>47)</sup>	: ε = 10.6630
Aceton <sup>47)</sup>	: ε = 21.400
Nitrobenzol <sup>47)</sup>	: ε = 35.150
Wasser <sup>47)</sup>	: ε = 80.360

Die Reinheit der Eichsubstanzen ist von fundamentaler Wichtigkeit. Es werden Lösungsmittel in p.a. Qualität als Ausgangsubstanzen verwendet. Sie wurden unter Ausschluß von Luft mehrere Tage mit metallischem Kalium bzw. Calciumhydrid bei Siedehitze gekocht und kurz vor ihrer Anwendung unter Argon destilliert.

Zur Meßung von α-aktiven Substanzen mußte, wie bereits erwähnt wurde, zwischen der jeweiligen Meßzelle und dem Dipolmeter als Boxendurchführung eine Hochfrequenzbrücke eingebaut werden.

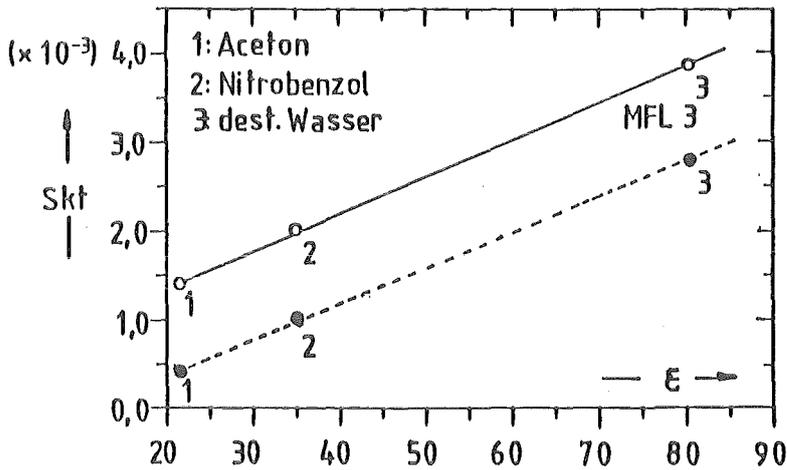
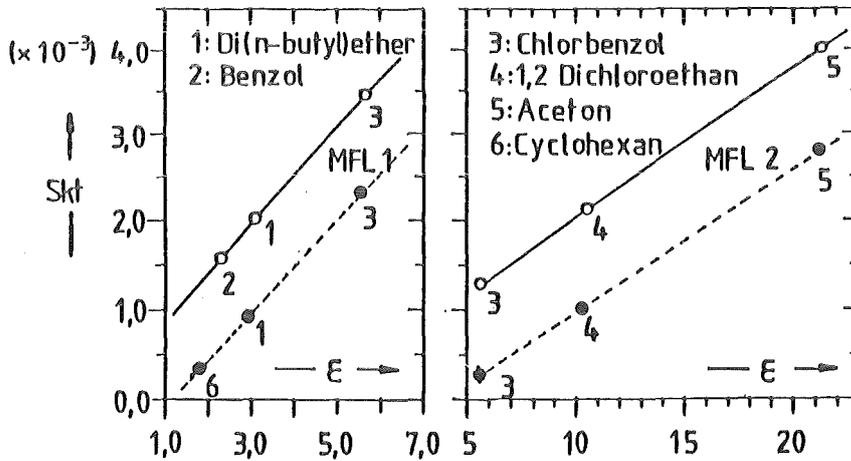
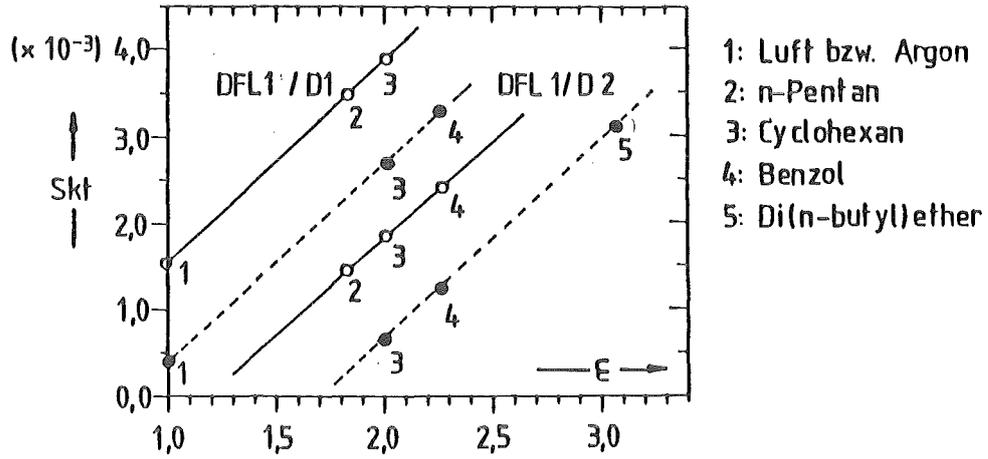


Abbildung III/1.3.: Eichgeraden der Dipolmeterzellen (DFL 1, MFL 1, MFL 2 und MFL 3); a) gestrichelte Linie und ausgezeichnete Punkte gelten für Zellen mit eingebauter Hochfrequenzbrücke zur Durchführung von Messungen  $\alpha$ -aktiver Substanzen, b) durchgezogene Geraden und leere Punkte gelten für Zellen ohne Hochfrequenzbrücke.

Diese verschiebt den Meßbereich infolge ihrer zusätzlichen Kapazität. Deshalb mußten Eichgeraden sowohl für die Meßzellen innerhalb der Handschuhbox, als auch für die Meßzellen außerhalb der Handschuhbox aufgenommen werden. Die Abbildung III/1.3. gibt die Eichgeraden der Meßzellen wieder. Die Meßdaten sind der Tabelle A 2 und A 3 im Anhang zu entnehmen.

### III. 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN ÜBER DIE ELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN DER MOLEKÜLE.

#### III. 2. 1. DEFINITION DER DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE UND DER POLARISATION.

Die experimentell, mit Hilfe des Dipolmeters, bestimmbare physikalische Größe ist die Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon$ ), die als Kapazitätsquotient aus der Kapazität eines Kondensators mit einem Dielektrikum ( $C_m$ ) und der Kapazität des gleichen Kondensators ohne Dielektrikum ( $C_0$ ) definiert ist:

$$\epsilon = \frac{C_m}{C_0} \quad 1 \quad (\text{Gl. III/2.1.})$$

Die Kapazitätserhöhung kann molekular gedeutet werden.

#### Deutung der Kapazitätserhöhung bei unpolaren Molekülen:

Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Ladungsschwerpunkte eines unpolaren Moleküls gegeneinander verschoben, wodurch im Molekül ein Dipolmoment induziert wird. Dies bezeichnet man als Verschiebungspolarisation ( $\vec{P}_{\text{Ver}}$ ). Sie setzt sich aus zwei Beträgen zusammen: der Elektronenpolarisation ( $\vec{P}_E$ ) und der Atompolarisation ( $\vec{P}_A$ ).

$$\vec{P}_{\text{Ver}} = \vec{P}_E + \vec{P}_A \quad (\text{Gl. III/2.2.})$$

Die Elektronenpolarisation entspricht der Verschiebung der Elektronen gegenüber dem Kern, während die Atompolarisation die Verschiebung der Atome bzw. der Atomgruppen (bezüglich ihrer Bindungslängen und -winkel) gegeneinander beinhaltet.

Die Verschiebungspolarisation ist temperaturunabhängig, da die Wärmebewegung gegenüber der Verschiebungsgeschwindigkeit von Elektronen und Molekülschwingungen klein ist.

Deutung der Kapazitätserhöhung bei polaren Molekülen:

Ein polares Molekül stellt einen permanenten Dipol dar, dessen Größe durch das Dipolmoment ( $\vec{\mu}$ ) gegeben ist. Das Dipolmoment ist eine vektorielle Größe und wird als das Skalarprodukt aus der Ladung ( $q$ ) und dem Verbindungsvektor ( $\vec{r}$ ) zwischen positivem und negativem Ladungsschwerpunkt definiert.

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r} \quad (\text{Gl.III/2.3.})$$

Ohne äußeres Feld sind die Dipole der Moleküle rein statistisch verteilt, so daß sie sich makroskopisch aufheben. Erst als Folge eines angelegten Feldes richten sich die Moleküle mit ihrem permanenten Dipolmoment längs der Vorzugsrichtung des Feldes aus. Diesen Vorgang nennt man Orientierungspolarisation ( $\vec{P}_{\text{Or}}$ ). Die Ausrichtung der permanenten Dipolmomente im elektrischen Feld steht im Gleichgewicht mit der thermischen Bewegung der Moleküle. Je kleiner die thermische Energie  $k \cdot T$  ist, umso größer ist die Ausrichtung im Feld. Die Orientierungspolarisation ist deshalb stark temperaturabhängig.

Bei polaren Molekülen wird neben der Orientierungspolarisation auch die Verschiebungspolarisation wirksam. Die Gesamtpolarisation ( $\vec{P}_{\text{ges}}$ ) eines polaren Moleküls setzt sich aus der Orientierungspolarisation und der Verschiebungspolarisation zusammen.

$$\vec{P}_{\text{ges}} = \vec{P}_{\text{Or}} + \vec{P}_{\text{Ver}} = \vec{P}_{\text{Or}} + \vec{P}_{\text{E}} + \vec{P}_{\text{A}} \quad (\text{Gl.III/2.4.})$$

### III. 2. 2. BERECHNUNG DER VERSCHIEBUNGSPOLARISATION NACH CLAUSIUS MOSOTTI.

Die Verschiebungspolarisation ist gleich den in Folge des angelegten elektrischen Feldes induzierten Dipolmomentes ( $\vec{\mu}_{ind}$ ) multipliziert mit der Molekühlzahl (N) pro Volumeneinheit.

$$\vec{P}_{Ver} = \frac{N}{V} \cdot \vec{\mu}_{ind} \quad (Gl.III/2.5.)$$

Das induzierte Dipolmoment ist proportional dem effektiven elektrischen Feld am Molekülort ( $\vec{E}_{eff}$ ). Die Proportionalitätskonstante wird als Polarisierbarkeit ( $\alpha$ ) bezeichnet.

$$\vec{P}_{Ver} = 4 \cdot \pi \cdot \frac{N}{V} \cdot \alpha \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E}_{eff} \quad (Gl.III/2.6.)$$

Im allgemeinen wird als effektives Feld ein von Lorentz vorgeschlagenes idealisiertes Feld eingesetzt<sup>50)</sup>.

$$E_{eff} = \frac{\vec{P}_{Ver}}{\epsilon_0 \cdot (\epsilon - 1)} + \frac{\vec{P}_{Ver}}{3 \cdot \epsilon_0} \quad (Gl.III/2.7.)$$

Damit ergibt sich die Verschiebungspolarisation zu:

$$|\vec{P}_{Ver}| = 4 \cdot \pi \cdot \frac{N}{V} \cdot \alpha \cdot \epsilon_0 \cdot \left( \frac{|\vec{P}_{Ver}|}{\epsilon_0 \cdot (\epsilon - 1)} \right) + \left( \frac{|\vec{P}_{Ver}|}{3 \cdot \epsilon_0} \right) \quad (Gl.III/2.8.)$$

Aus Gl.III/2.8. ergibt sich durch einfaches Umformen:

$$\frac{4 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot N}{3} \cdot \frac{1}{V} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (Gl.III/2.9.)$$

Weiterhin gilt:

$$\frac{N}{V} = N_L \cdot \frac{\rho}{M} \quad (Gl.III/2.10.)$$

Wird Gl.III/2.10. in die Gl. III/2.9. eingesetzt, dann resultiert daraus die Clausius Mosotti-Gleichung (Gl.III/2.11.).

$$|\vec{P}_E| = \frac{4 \cdot \pi \cdot N_L \cdot \alpha}{3} = \frac{\epsilon - 1 \cdot M}{\epsilon + 2 \cdot \rho} \quad (Gl.III/2.11.)$$

Mit Hilfe der Maxwell-Beziehung der elektromagnetischen Strahlung kann die Dielektrizitätskonstante für unpolare Moleküle aus dem Brechungsindex bestimmt werden. Sie ist gleich dem Quadrat des Brechungsindex.

$$\epsilon = \eta^2 \quad (\text{Gl.III/2.12.})$$

Eingesetzt in die Clausius Mosotti-Gleichung erhält man den Ausdruck für die Molrefraktion (R):

$$|\vec{P}_E| = R = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (\text{Gl.III/2.13.})$$

### III. 2. 3. BERECHNUNG DER ORIENTIERUNGSPOLARISATION NACH P. DEBYE<sup>51)</sup>,

Für Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment besteht in einem angelegten elektrischen Feld eine Gleichgewichtseinstellung zwischen der Ausrichtung der Dipole und der thermischen Bewegung der Moleküle. Die Dipole nehmen einen mittleren Winkel zur Richtung der Feldlinien ein. Der Durchschnittswinkel für die Orientierung des elektrischen Momentes berechnet sich nach dem gleichen Formalismus, wie er für die magnetischen Momente von Langevin<sup>52)</sup> verwendet wurde. Der Durchschnittswinkel berechnet sich zu:

$$\overline{(\cos \theta)} = \frac{|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}_{\text{eff}}|}{3 \cdot k \cdot T} \quad (\text{Gl.III/2.14.})$$

Die Orientierungspolarisation berechnet sich aus dem Betrag des Dipolmomentes in Feldrichtung und der Molekülzahl pro Volumeneinheit:

$$|\vec{P}_{\text{Or}}| = 4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot |\vec{\mu}| \cdot \overline{(\cos \theta)} \quad (\text{Gl.III/2.15.})$$

bzw. aus Gl.III/2.14.

$$|\vec{P}_{\text{Or}}| = \frac{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot |\vec{\mu}|^2}{3 \cdot k \cdot T} \cdot \frac{N}{V} \cdot |\vec{E}_{\text{eff}}| \quad (\text{Gl.III/2.15a.})$$

$$|\vec{P}_{2\infty}| = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_1} \cdot M_2 + \frac{3 \cdot M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \cdot \frac{1}{\rho_1} \cdot \frac{\epsilon_{12} - \epsilon_1}{x_2}$$

$$|\vec{P}_{2\infty}| = A \cdot M_2 + B \cdot \frac{\Delta \epsilon}{x_2} \quad (\text{Gl. III/2.19.})$$

wobei : A, B = Lösungsmittelspezifische Konstanten

z.B. für Benzol : A = 0.3407 cm<sup>3</sup>/g

B = 14.5376 cm<sup>3</sup>/mol

Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ermöglicht die Ermittlung der Elektronenpolarisierbarkeit auch für polare Moleküle. Nur bis zu einer Frequenz von 10<sup>9</sup> Hz können die permanenten Dipole dem Wechselfeld folgen und sich entsprechend ausrichten. Bei sehr hohen Frequenzen (≥10<sup>14</sup> Hz) können selbst Molekülschwingungen dem angelegten Wechselfeld nicht mehr folgen. In diesem Frequenzbereich, der dem sichtbaren Licht entspricht, können sich nur noch die Elektronen mit dem elektrischen Feld ausrichten. Es gilt jedoch die Maxwell'sche Beziehung zwischen dem Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstante. Der Brechungsindex wird im sichtbaren Frequenzbereich bestimmt ( für die D-Linie einer Natriumlampe (Index D) ). Der Brechungsindex gibt somit direkt die Dielektrizitätskonstante an, welche ausschließlich der Elektronenpolarisation entspricht (Gl. III/2.12.).

$$\epsilon_e = \eta_D^2 \quad (\text{Gl. III/2.12.})$$

Wird in der Gl. III/2.19.  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_{12}$  durch das Quadrat der Brechungsindizes der Lösung  $\eta_{12}^2$  und des reinen Lösungsmittels  $\eta_1^2$  ersetzt, so ergibt sich die Elektronenpolarisation zu:

$$|\vec{P}_E| = \frac{\eta_1^2 - 1}{\eta_1^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_1} \cdot M_2 + \frac{3 \cdot M_1}{(\eta_1^2 + 2)^2} \cdot \frac{1}{\rho_1} \cdot \frac{\eta_{12}^2 - \eta_1^2}{x_2}$$

$$|\vec{P}_E| = C \cdot M_2 + D \cdot \frac{\Delta \eta^2}{x_2} \quad (\text{Gl. III/2.20.})$$

wobei : C, D = Lösungsmittelspezifische Konstanten

z.B. für Benzol C = 0.3350 cm<sup>3</sup>/g

D = 14.7508 cm<sup>3</sup>/mol

Die Gesamtpolarisation ist die Summe aus der Verschiebungspolarisation und der Orientierungspolarisation. Als Verschiebungspolarisation wird der Ausdruck aus der Clausius Mosotti-Gleichung (Gl.III/2.11.) eingesetzt.

$$|\vec{P}_{ges}| = |\vec{P}_{Or}| + |\vec{P}_{Ver}|$$

$$|\vec{P}_{ges}| = 4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{N}{V} \cdot \left( \alpha + \frac{|\vec{\mu}|^2}{3 \cdot k \cdot T} \right) \cdot |\vec{E}_{eff}| \quad (\text{Gl.III/2.16.})$$

Als effektives Feld wird das von Lorentz abgeleitete Feld (Gl.III/2.7.) eingesetzt. Das Ergebnis lautet:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot N_L \cdot \left( \alpha + \frac{|\vec{\mu}|^2}{3 \cdot k \cdot T} \right) \quad (\text{Gl.III/2.17.})$$

Die Debye-Gleichung (Gl.III/2.17.) ermöglicht die Berechnung der permanenten Dipolmomente  $|\vec{\mu}|$  der Moleküle.

G. Hedestrand zog die Debye-Gleichung (Gl.III/2.17.) zur Berechnung der Dipolmomente in verdünnten Lösungen heran. Für eine binäre Mischung berechnet sich die Gesamtpolarisation ( $|\vec{P}_{1,2(ges)}|$ ) zu:

$$|\vec{P}_{1,2(ges)}| = x_1 \cdot |\vec{P}_1| + x_2 \cdot |\vec{P}_2|$$

$$|\vec{P}_{1,2(ges)}| = \frac{\epsilon_{12}-1}{\epsilon_{12}+2} \cdot \frac{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2}{\rho_{12}} \quad (\text{Gl.III/2.18.})$$

mit :

- Index 1 für das Lösungsmittel
- Index 2 für die gelöste Substanz
- Index 12 für die Lösung
- $x_i$  für den jeweiligen Molenbruch
- $M_i$  für das entsprechende Molekulargewicht

Durch Umformen der Gleichung und unter Berücksichtigung, daß stark verdünnte Lösungen vorliegen ergibt sich die Gesamtpolarisation ( $|\vec{P}_{2\infty}|$ ) der gelösten Substanz folgender Ausdruck:

Die Atompolarisation  $|\vec{P}_A|$  beträgt nur zwischen 5 und 10% der Elektronenpolarisation. Sie kann nur abgeschätzt werden, was jedoch aufgrund des kleinen Betrages keinen nennenswerten Fehler verursacht.

Mit dem Ausdruck für die Gesamt- und Elektronenpolarisation kann aus der Debye-Gleichung (Gl.III/2.17.) das permanente Dipolmoment berechnet werden.

$$|\vec{\mu}| = \left( \frac{9 \cdot k \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot N_L} \left( |\vec{P}_{2\infty}| - |\vec{P}_E| - (0.05 \cdot |\vec{P}_E|) \right) \right)^{1/2}$$

(Gl.III/2.21.)

### III. 2. 4. DIE KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER DIPOLMOMENTE

Die Berechnungsgleichungen von G. Hedestrand für die Gesamt- und Elektronenpolarisation gelten streng nur für unendlich verdünnte Lösungen; d.h. zwischen den einzelnen Molekülen der gelösten Substanz dürfen keine Wechselwirkungen herrschen. Die im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung der Dipolmomente verwendeten Lösungen lagen im Konzentrationsbereich zwischen  $5 \cdot 10^{-4}$  und  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Es konnte gezeigt werden, daß in diesem Konzentrationsbereich keine nennenswerte Wechselwirkungen zwischen neutralen Molekülen vorliegen. Dazu wurde das Dipolmoment von Acetonitril zum einen in Benzol und zum anderen in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel als Funktion der Konzentration aufgenommen (Kurve B und D; Abbildung III/2.4.). Bis zu Konzentrationen von  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/l sind keine Wechselwirkungen festzustellen. Das  $(C_5H_5)_3UCl$  wurde exemplarisch zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes eines metallorganischen neutralen Komplexes herangezogen. Im Konzentrationsbereich von  $1 \cdot 10^{-4}$  bis  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l ist keine Konzentrationsabhängigkeit festzustellen (Kurve C; Abbildung III/2.4.). In Abbildung III/2.4. ist der Verlauf des experimentell bestimmten Dipolmomentes in Abhängigkeit der Konzentration für die oben genannten und einige aus der Literatur bekannten Verbindungen wiedergegeben.

Metallcarbonyle und metallorganische Verbindungen der Übergangsmetalle zeigen bei Konzentrationen bis  $1 \cdot 10^{-1}$  mol/l keinerlei Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes<sup>54) 55)</sup>

(Kurven A, E, F und G; Abbildung III/2.4.).

Demnach kann angenommen werden, daß Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen  $1 \cdot 10^{-4}$  und  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l, für die Dipolmomentbestimmungen von neutralen Molekülen als unendlich verdünnte Lösungen angesehen werden dürfen.

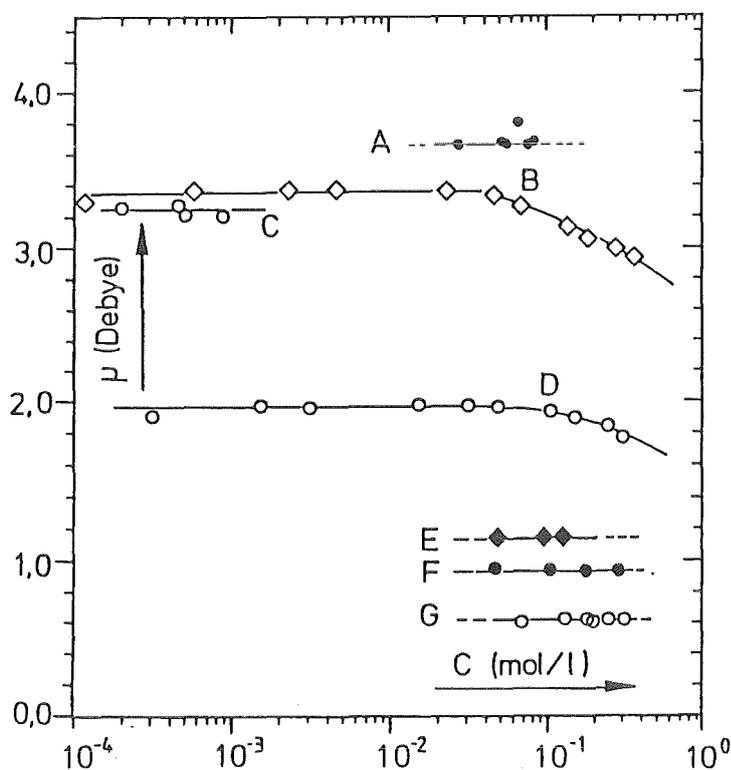


Abbildung III/2.4.: Dipolmomente einiger Verbindungen als Funktion der Konzentration: A :  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>54)</sup>, B :  $\text{CH}_3\text{CN}$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , C :  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , D :  $\text{CH}_3\text{CN}$  in  $\text{OC}_4\text{H}_8$ , E :  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>54)</sup>, F :  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>55)</sup> und G :  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>54)</sup>.

Dieser Sachverhalt gilt nicht oder nur stark eingeschränkt für ionische Verbindungen sprich Ionenpaare. Schon J.A. Geddes und C.A. Kraus<sup>56)</sup> zeigten, daß das Dipolmoment der ionischen Verbindung  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})(\text{ClO}_4)$  stark konzentrationsabhängig ist. Die Ursache liegt in der Bildung höherer Assoziate einzelner

Ionenpaare bei höheren Konzentrationen, während für kleine Konzentrationen ( $c < 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l) ausschließlich monomere Ionenpaare in Lösung vorliegen. Ein homologes Verhalten konnten wir für das  $((n-C_4H_9)_4N)(TcO_4)$  nachweisen<sup>57)</sup>. Selbst die ionischen metallorganischen Verbindungen des Urans vom Typ  $((C_5H_5)_3UXY)((n-C_4H_9)_4N)$  zeigen eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes im Konzentrationsbereich von  $1 \cdot 10^{-6}$  bis  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l (näheres siehe Abschnitt VI.3.).

Die Assoziatbildung solcher Ionenpaare als Funktion der Konzentration kann mit Hilfe der Molekulargewichtsbestimmungen erfaßt werden. Zusammen stellen Molekulargewichts- und Dipolmomentbestimmungen eine sehr gute Informationsquelle zur Strukturbestimmung in Lösung dar.

### III. 2. 5. DIE LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGKEIT DER DIPOLMOMENTE

Gewöhnlich werden unpolare Lösungsmittel zur Dipolmomentbestimmung verwendet. Das gebräuchlichste Lösungsmittel zur Bestimmung der Dipolmomente metallorganischer Verbindungen ist aufgrund der guten Solvatationseigenschaften das Benzol. Die Dipolmomente sind praktisch lösungsmittelunabhängig, sofern unpolare Lösungsmittel verwendet werden. In der Tabelle III/2.1. sind für einige organische Moleküle und metallorganische Komplexe die Dipolmomente unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel zusammengefaßt. Es ist leicht festzustellen, daß in der Regel die Dipolmomente sich kaum unterscheiden.

Bei der Verwendung von polaren Lösungsmitteln ist eine starke Abhängigkeit des Dipolmomentes vom Lösungsmittel festzustellen. Moleküle, die sich gegenüber dem polaren Lösungsmittel inert verhalten, d.h. die mit dem Lösungsmittel keine Addukte bilden, zeigen in polaren Lösungsmitteln deutlich kleinere Dipolmomente als in unpolaren Lösungsmitteln. Die Differenz beider Dipolmomente entspricht dem Dipolmoment des polaren Lösungsmittels. Durch Dipolmomentbestimmungen an zahlreichen metallorganischen Komplexen des vierwertigen Urans und Zirkons in verschiedenen polaren Lösungsmitteln konnten diese Feststellungen empirisch verdeutlicht werden<sup>59)</sup>.

Tabelle III/2.1.: Dipolmomente (in Debye) einiger organischer Moleküle und metallorganischer Verbindungen gemessen in verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln.

Substanzen	Lösungsmittel			
	$C_6H_6$	$CCl_4$	$C_4H_8O_2$	n- $C_6H_{14}$ / *) $C_6H_{12}$
$CH_3CN$ <sup>58)</sup>	3.47	3.43	3.56	3.34
$CH_3CN$ <sup>e)</sup>	3.35			
$C_6H_5NO_2$ <sup>58)</sup>	3.97	3.92	3.91	4.04
$C_6H_5Cl$ <sup>58)</sup>	1.58	1.65	1.65	1.61
$(CH_3)_3CCl$ <sup>58)</sup>	2.14	2.06	2.20	2.17
$(C_5H_5)_3UCl$ <sup>e)</sup>	3.24	3.23	3.22	3.22*)
$(C_5H_5)_3Tb$ <sup>e)</sup>	2.67	2.71	2.66	2.65*)

e)  $\hat{=}$  eigene Messungen

\*)  $\hat{=}$  Cyclohexan als Lösungsmittel

### III. 3. MESSFEHLER, VARIANZ UND STANDARDABWEICHUNGEN

#### III. 3. 1. STANDARDABWEICHUNG DES DIPOLMOMENTES

Die Dipolmomentbestimmung ist mit mehreren meßtechnischen Fehlerquellen verbunden. Die Genauigkeit der Messung hängt von den Bestimmungsfehlern der experimentell zu bestimmenden Variablen ab. Die Gleichung zur Berechnung des Dipolmomentes enthält drei experimentelle Größen:

$$|\vec{\mu}|^2 = \frac{9 \cdot k \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot N_L} \cdot \left( A \cdot M_2 + B \cdot \frac{\Delta \epsilon}{x_2} - C \cdot M_2 - D \cdot \frac{\Delta \eta^2}{x_2} \right)$$

(Gl. III/2.21a.)

Dies sind:

- 1)  $\Delta\varepsilon$  : die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante der Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel.

Wie bereits erwähnt wurde, kann die Dielektrizitätskonstante mit einer Genauigkeit von  $4.375 \cdot 10^{-5}$  DK-Einheiten ( $\cong 0.1$  Skalenteile) in unpolaren Lösungsmittel bestimmt werden.

$$\Delta\Delta\varepsilon = 4.375 \cdot 10^{-5} \text{ DK-Einheiten}$$

- 2)  $\Delta\eta^2$ : die Erhöhung bzw. Erniedrigung des Brechungsindex  $\eta_{12}$  der Lösung gegenüber dem des reinen Lösungsmittels  $\eta_1$ .

Der Brechungsindex einer Lösung bzw. eines Lösungsmittels kann mit Hilfe des Präzisionsrefraktometers der Fa. Zeiss mit einer Genauigkeit von  $1 \cdot 10^{-5}$  Einheiten gemessen werden. Dies ergibt für benzolische Lösungen eine Genauigkeit bei Brechungsindexbestimmungen von:

$$\Delta\Delta\eta^2 = 3.00 \cdot 10^{-5} \text{ Einheiten}$$

- 3)  $X_2$  : der Molenbruch der gelösten Substanz.

Der Molenbruch der gelösten Substanz wird durch Einwiegen der Substanz ( $m_2$ ) und des Lösungsmittels ( $m_1$ ) in einen Kolben bestimmt. Die Genauigkeit, mit welcher der Molenbruch angegeben werden kann, ist durch den Wiegefehler bei der Einwaage der Substanz, aufgrund deren sehr kleinen Masse ( $m_2 < 0.06$  g) gegenüber der Masse des Lösungsmittels ( $m_1 > 35.0$  g) festgelegt. Der Wägefehler liegt bei 0.0005 g. Die Genauigkeit des Molenbruchs  $\Delta x_2$  beträgt:

$$\Delta x_2 = \frac{m_2/M_2}{m_2/M_2 + m_1/M_1} \cong 2 \cdot 10^{-6}$$

Die Standardabweichung des Dipolmomentes berechnet sich zu:

$$\Delta\mu^2 = \frac{9 \cdot k \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot N_L} \cdot \left| \left( \frac{\partial \mu^2}{\partial x_2} \right) \right| \cdot \Delta x_2 + \left| \left( \frac{\partial \mu^2}{\partial \Delta\varepsilon} \right) \right| \cdot \Delta\Delta\varepsilon + \left| \left( \frac{\partial \mu^2}{\partial \Delta\eta^2} \right) \right| \cdot \Delta\Delta\eta^2$$

$$\begin{aligned} \text{mit : } \left| \left( \frac{\partial \mu^2}{\partial x_2} \right) \right| &= \left| \frac{B \cdot \Delta \epsilon}{x_2^2} \right| + \left| \frac{D \cdot \Delta \eta^2}{x_2^2} \right| \\ \left| \left( \frac{\partial \mu^2}{\partial \Delta \epsilon} \right) \right| &= \left| \frac{B}{x_2} \right| \\ \left| \left( \frac{\partial \mu^2}{\partial \Delta \eta^2} \right) \right| &= \left| \frac{D}{x_2} \right| \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Bestimmungsterme in die obige Gleichung ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta \mu^2 &= \frac{9 \cdot k \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot N_L} \cdot \left| \left( \frac{B \cdot \Delta \epsilon \cdot \Delta x_2}{x_2^2} \right) \right| + \left| \left( \frac{D \cdot \Delta \eta^2 \cdot \Delta x_2}{x_2^2} \right) \right| + \\ &+ \left| \left( \frac{B \cdot \Delta \Delta \epsilon}{x_2} \right) \right| + \left| \left( \frac{D \cdot \Delta \Delta \eta^2}{x_2} \right) \right| \quad (\text{Gl. III/2.22.}) \end{aligned}$$

Das Dipolmoment und dessen Standardabweichung wird folgendermaßen angegeben:

$$|\vec{\mu} \pm| = |\vec{\mu}| \pm (|\vec{\mu}|^2 - (|\vec{\mu}|^2 - \Delta \mu^2))^{1/2} \quad (\text{Gl. III/2.23.})$$

Damit ergibt sich ein Gesamtfehler von maximal  $\pm 0.1$  bis  $0.2$  Debye.

### III. 3. 2. DIE MITTELWERTBERECHNUNG BEI DER MOLEKULARGEWICHTS-BESTIMMUNG

Im Gegensatz zur Dipolmomentmessung wird bei der Molekulargewichtsbestimmung einer Lösung nur ein Skalenwert, dem über die Eichgeraden ein Konzentrationswert zugeordnet ist, ermittelt. Für die jeweilige Lösung werden zahlreiche Messungen durchgeführt. Der arithmetische Wert  $\bar{y}$  berechnet sich aus den Einzelmessungen  $y$  nach:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N Y_i}{N} \quad (\text{Gl. III/2.24.})$$

Zusätzlich zum Mittelwert  $\bar{y}$  wird die aus der Varianz berechnete

Standardabweichung S des Datenfeldes Y mit N-1 Gewichtungen (Stichprobenabweichung) berechnet.

$$\text{var} = \frac{\sum_{i=1}^N Y_i}{N} - \frac{(\sum_{i=1}^N Y_i)^2}{N^2} \quad (\text{Gl. III/2.25.})$$

$$S = \left(\text{var} \cdot \frac{N}{N-1}\right) \quad (\text{Gl. III/2.26.})$$

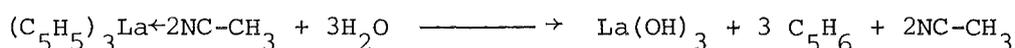
Das Molekulargewicht einer Substanz wird in der Form

$$\text{MG} = \bar{y} \pm S$$

angegeben.

### III. 3. 3. DIE PROBLEMATIK EINER GERINGFÜGIGEN ZERSETZUNG

Die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden metallorganischen Verbindungen der Actinoide und der Lanthanoide sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Spuren von Sauerstoff oder Wasser führen zu einer unkontrollierten Zersetzung der Substanz. Entstehen mehrere Zersetzungsprodukte mit hohen Dipolmomenten, die in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind, so werden stark erhöhte Dipolmomente ermittelt. Bereits eine 5% ige Zersetzung kann zu Dipolmomenten führen, die bis zu 2 Debye überhöht sind. Beispielsweise kann die Zersetzung des  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La} \leftarrow 2\text{NC}-\text{CH}_3$ -Komplexes, infolge eines Feuchtigkeitseinbruches nach folgender Reaktionsgleichung ablaufen:



Der unzersetzte Komplex besitzt aufgrund einer Struktur (trigonal bipyramidal) kein Dipolmoment, während die einzelnen Zersetzungsprodukte, mit Ausnahme des unlöslichen  $\text{La}(\text{OH})_3$ , hohe Dipolmomente besitzen. Eine 5% ige Zersetzung des Komplexes in Lösung würde deshalb zu einem Dipolmoment zwischen 1.0 und 1.5 Debye führen.

Diese Problematik stellt deshalb sehr hohe Ansprüche an die Reinheit der isolierten Substanzen (>>99%) und an die durchzuführenden Manipulationen.

Sowohl bei der Probenpräparation, als auch bei den Messungen im Dipolmeter und Refraktometer sind unter größter Sorgfalt Sauerstoff- und Feuchtigkeitseinbrüche zu vermeiden.

#### IV. SYNTHESES UND REINIGUNG DER UNTERSCHIEDLICHEN METALLORGANISCHEN KOMPLEXE

Alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten bzw. untersuchten Verbindungen der Lanthanoide und der Actinoide sind ohne Ausnahme feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich. Deshalb erfolgten sämtliche Umsetzungen und Manipulationen in einer sehr reinen Argonatmosphäre unter strengstem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff und in geschlossenen Systemen, die mit einem Quecksilber-Überdruckventil versehen waren.

Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig über metallischem Kalium oder Calciumhydrid getrocknet und unter Argon vor jeder Umsetzung frisch destilliert. Die verschiedenen Lösungsmittel waren p.a. Chemikalien der Fa. Merck.

##### IV. 1. SYNTHESE DER VERBINDUNGEN DES TYPES $(C_5H_5)_3Ln$ UND $(C_5H_5)_3Ln \cdot B$ MIT AUSNAHME DES Pm UND Eu.

Die Synthese der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen erfolgte über die Umsetzung des entsprechenden wasserfreien Trichlorids mit drei Äquivalenten  $K(C_5H_5)$ <sup>60), 61)</sup>.



Der gesamte Ablauf der Synthese ist der Abbildung IV.1.1. in Form eines Flußdiagramms zusammen mit den Reinigungsschritten zu entnehmen. Die genaue Synthesevorschrift mit Mengenangaben und der Syntheseweg zur Darstellung von reinen  $(C_5H_5)_3Eu$ -Verbindungen sind im Anhang zusammengefaßt.

Ausgehend von den  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen können durch die Addition einer Lewis-Base (B) (B = Ether, Nitrile, Isonitrile usw.) die Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_3Ln \cdot B$  erhalten werden. Dazu werden die adduktfreien  $(C_5H_5)_3Ln$ -Moleküle mit der jeweiligen Base im Molverhältnis 1:1 bis 1:1.5 in n-Pentan bei Raumtemperatur umgesetzt<sup>44), 62)</sup>. Bei den leichten Lanthanoiden (La, Ce, Pr) muß das Molverhältnis 1:1 streng eingehalten werden,

da ansonsten Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_3Ln+2B$  teilweise entstehen<sup>64),65)</sup>. Die Reinigung erfolgt durch Extraktion mit n-Pentan. Der Syntheseverlauf ist in der Abbildung IV/1.1. schematisch dargestellt.

#### IV. 2. SYNTHESE DER $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -VERBINDUNGEN

Die Verbindungen des Typs  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ , die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, waren im Arbeitskreis vorhanden. Eine Reinigung mittels Benzol- bzw. n-Pentanextraktion war jedoch notwendig. Trotzdem soll zur Vollständigkeit der Syntheseweg solcher Verbindungen anhand des Flußdiagramms der Abbildung IV/1.1. aufgezeigt werden<sup>66),67)</sup>.

#### IV. 3. SYNTHESMÖGLICHKEITEN UND REINIGUNGSSCHRITTE DER $(C_5H_5)_3AnX$ -VERBINDUNGEN (An = Th, U UND Np).

Mehrere untersuchte Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_3AnX$  mit X = Halogenide, Pseudohalogenide, Alkyle, Alkoxyrate und Acetylide waren im Arbeitskreis vorhanden. Sie mußten jedoch frisch mit n-Pentan extrahiert werden um sie von Spuren von Zersetzungsprodukten zu befreien. Die Neptuniumverbindungen, die in Bezug auf ihre Ladungsverteilung untersucht wurden, sind von R.Bohlander im Rahmen seiner Dissertationsarbeit<sup>68)</sup> isoliert worden. Die möglichen Synthesewege solcher Verbindungen werden anhand eines zusammenfassenden Flußdiagramms veranschaulicht (Abbildung IV/3.1.)...

#### IV. 4. SYNTHESE DER $(C_5H_5)_2TiX_2$ - UND $(C_5H_5)_2ZrX_2$ -VERBINDUNGEN

Die quasi tetraedrischen diamagnetischen Verbindungen der Übergangsmetalle Titan und Zirkon stellen eine wichtige Informationsquelle zur Untersuchung der Zusammenhänge zwischen der Ladungsverteilung und der Molekülstruktur dar, da die Molekülstrukturen

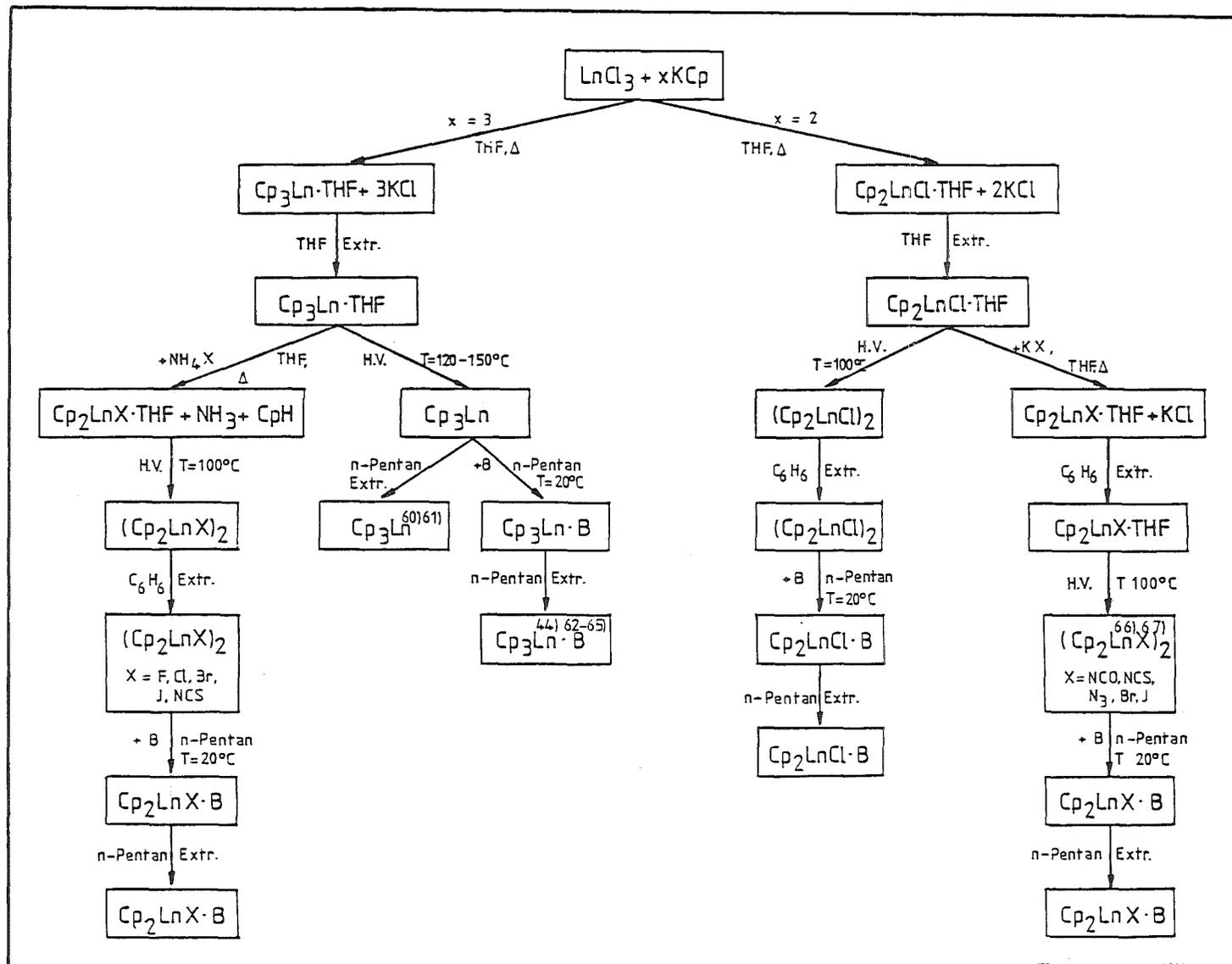


Abbildung IV/1.1.: Flußdiagramm zur Darstellung der  $(C_5H_5)_3Ln$ ,  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ ,  $(C_5H_5)_2LnX \leftarrow B$  und  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen.

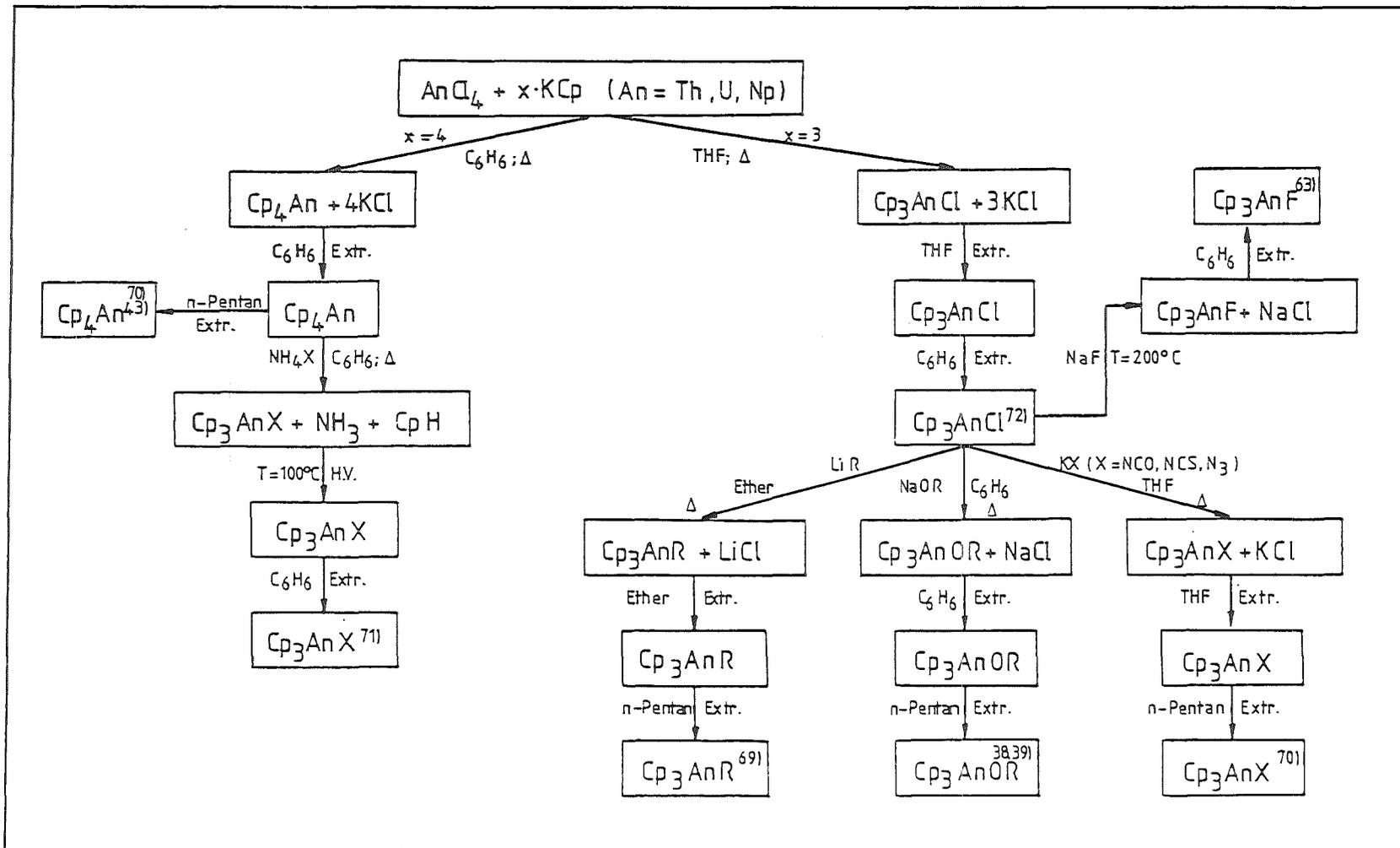
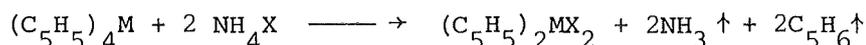


Abbildung IV/3.1.: Flußdiagramm zur Darstellung der  $(C_5H_5)_3AnX$ -Verbindungen.

zahlreicher Verbindungen aus röntgenographischen Untersuchungen recht genau bekannt sind. Die Erkenntnisse können auf die ebenfalls tetraedrisch koordinierten Actinoidkomplexe teilweise übertragen werden. Deshalb wurden zahlreiche Komplexe des Typs  $(C_5H_5)_2MX_2$  synthetisiert und in reiner Form isoliert.

#### IV. 4. 1. SYNTHESE DER $(C_5H_5)_2MX_2$ (X = F, Cl, Br UND I) VERBINDUNGEN.

Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_2MX_2$  lassen sich sehr leicht aus den  $(C_5H_5)_4M$ -Verbindungen durch Ligandenaustausch herstellen, falls deren Ammoniumsalz existiert<sup>71)</sup>. Die entsprechenden Zirkonverbindungen wurden von E. Mastaroudi im Rahmen ihrer Diplomarbeit<sup>73)</sup> synthetisiert. In dieser "Eintopf-Reaktion" entstehen meist direkt die analysenreine Produkte:



mit: X = Cl, Br und I

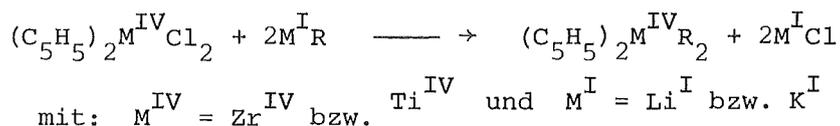
Eine weitere Möglichkeit zur Synthese dieser Verbindungen besteht in einer Festkörperreaktion zwischen den  $(C_5H_5)_2MCl_2$ -Verbindungen und den KX-Salzen unter einer Argonatmosphäre bei 200°C. Diese Reaktion wurde zur Darstellung des  $(C_5H_5)_2ZrF_2$ , des  $(C_5H_5)_2TiBr_2$  und des  $(C_5H_5)_2TiI_2$  angewandt. Zur Reinigung der Verbindungen wurde eine Benzol und anschließend eine n-Pentan-Extraktion angeschlossen<sup>74)</sup>.

#### IV. 4. 2. SYNTHESE DER $(C_5H_5)_2MY_2$ -VERBINDUNGEN MIT Y = NCS, NCO, N<sub>3</sub> UND F.

Ausgehend von den  $(C_5H_5)_2MCl_2$ -Verbindungen lassen sich die  $(C_5H_5)_2M(NCS)_2$ <sup>75)</sup>,  $(C_5H_5)_2M(NCO)_2$ <sup>74), 75)</sup>,  $(C_5H_5)_2M(N_3)_2$ <sup>74), 76)</sup> und die  $(C_5H_5)_2TiF_2$ <sup>77), 78)</sup>-Verbindungen aus wässrigen Lösungen mit den entsprechenden KNCO, KNCS, KN<sub>3</sub> und KF-Salzen herstellen. Nach dem Trocknen der Substanzen bei 80°C bis 100°C wurden sie mit Benzol und anschließend noch einmal mit n-Pentan extrahiert.

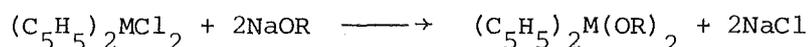
#### IV. 4. 3. SYNTHESE DER $(C_5H_5)_2MR_2$ -VERBINDUNGEN MIT $R = CH_3$ UND $C_5H_5$

Ausgehend von den  $(C_5H_5)_2MCl_2$ -Verbindungen lassen sich mit Alkalimetallalkylen im geeigneten Lösungsmittel (Ether) die Verbindungen  $(C_5H_5)_2MR_2$  erhalten, wobei das ausfallende Alkalichlorid das Reaktionsgleichgewicht nach rechts verschiebt<sup>73), 79-82)</sup>:



#### IV. 4. 4. SYNTHESE DER $(C_5H_5)_2M(OR)_2$ -VERBINDUNGEN MIT $R = C_2H_5$ UND $C_6H_{11}$

Die Synthese der  $(C_5H_5)_2M(OR)_2$ -Verbindungen erfolgt analog der Alkylverbindungen ausgehend vom  $(C_5H_5)_2MCl_2$  mit dem entsprechenden Natriumalkoholat in benzolischer Lösung.



Während die entsprechenden Zirkonverbindungen  $(C_5H_5)_2Zr(OC_2H_5)_2$  und  $(C_5H_5)_2Zr(OC_6H_{11})_2$  bekannt sind<sup>73) 83-88)</sup>, gelang erstmals in Zusammenarbeit mit Herrn Y. Zhang die Synthese eines Alkoholates mit einem aliphatischen Rest des Typs  $(C_5H_5)_2Ti(OR)_2$  wobei  $R = C_2H_5$  und  $C_6H_{11}$  war<sup>74)</sup>.

Mit Hilfe der Absorptionsspektren und der Ladungsverteilung konnten die rotbraunen  $(C_5H_5)_2Ti(OR)_2$ -Verbindungen eindeutig nachgewiesen werden.

Abbildung IV/4.1. faßt die einzelnen Synthesewege der  $(C_5H_5)_2MX_2$ -Verbindungen ( $M = Ti$  und  $Zr$ ) anhand eines Flußdiagramms zusammen.

Die genaue Beschreibung der Darstellungsverfahren, der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, neuen Verbindungen sind dem Anhang zu entnehmen.

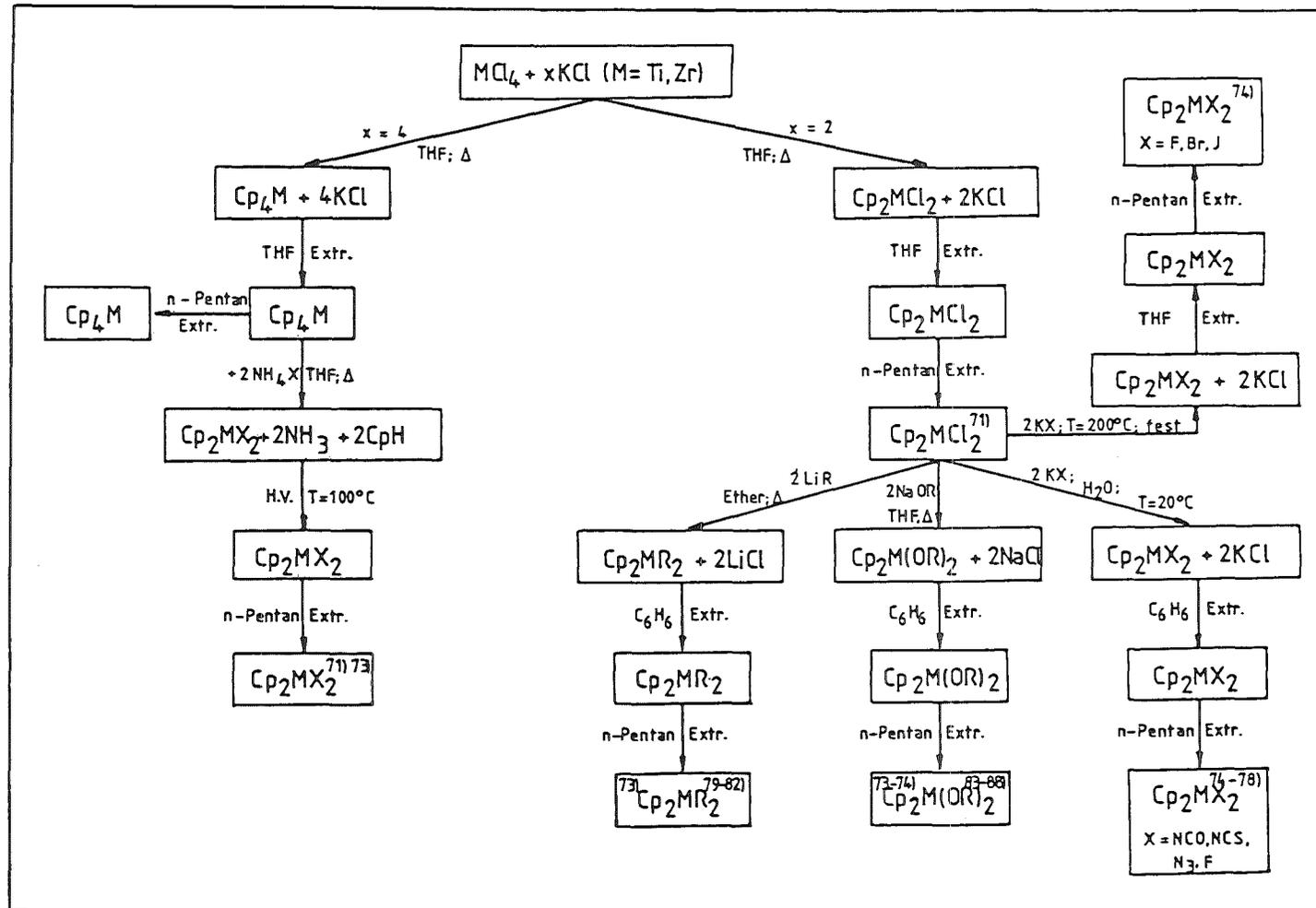


Abbildung IV/4.1.: Flußdiagramm zur Darstellung der  $(C_5H_5)_2MX_2$ ,  $(C_5H_5)_2MY_2$ ,  $(C_5H_5)_2MR_2$  und  $(C_5H_5)_2M(OR)_2$ -Verbindungen.

## V, VERBINDUNGEN DER LANTHANOIDE

### V, 1. TRIS(CYCLOPENTADIENYL)LANTHANOID(III)-VERBINDUNGEN (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ln

Die Dipolmomente dieser Verbindungsklasse (mit Ausnahme der Pm-Verbindung) wurden an kurz vor der Messung umkristallisierten Proben experimentell bestimmt. Ihre Beträge sind der Tabelle V/1.1. zusammen mit den Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoide<sup>45)</sup> zu entnehmen (ausführliche Beschreibung der Meßdaten im Anhang; Tabelle A 4.).

Tabelle V/1.1.: Dipolmomente der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ln-Verbindungen und Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoide<sup>45)</sup>

Ln	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln} $ (Debye)	$r_{Ln^{3+}}$ (pm) <sup>(45)</sup>
La	4.22 ± 0.36	106.1
Ce	4.03 ± 0.15	103.4
Pr	4.16 ± 0.06	101.3
Nd	4.06 ± 0.06	99.5
Pm	-- ± --	97.9
Sm	3.15 ± 0.15	96.4
Eu	3.09 ± 0.14	95.0
Gd	2.80 ± 0.12	93.8
Tb	2.67 ± 0.08	92.3
Dy	2.03 ± 0.27	90.8
Ho	1.59 ± 0.15	89.4
Er	1.50 ± 0.16	88.1
Tm	1.13 ± 0.22	86.9
Yb	0.35 ± 0.75	85.8
Lu	0.20 ± 0.40	84.8

Die Ionenradien nehmen vom La<sup>3+</sup> ( $|\vec{r}_{La^{3+}}| = 106.1$  pm) zum Lu<sup>3+</sup> ( $|\vec{r}_{Lu^{3+}}| = 84.8$  pm) streng monoton ab. Als Folge der fallenden Ionenradien erhöht sich die effektive Ladung des Zentralions mit zunehmender Ordnungszahl; damit nimmt der Abstand zwischen

Lanthanoidion und dem Ringzentrum des Cyclopentadienylanions ( $|\vec{r}_{\text{Ln-cent}}|$ ) mit zunehmendem Z ab.

Das Dipolmoment einer  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Verbindung in einer verdünnten Lösung setzt sich vektoriell aus den drei Partialmomenten zwischen Zentralion  $\text{Ln}^{3+}$  und den drei aromatischen Ringen ( $|\vec{\mu}_{\text{Ln-cent},i}|$ ) zusammen:

$$|\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}}| = \sum_{i=1}^3 |\vec{\mu}_{\text{Ln-cent},i}| \quad (\text{Gl.V/1.1.})$$

Als Partialmoment  $|\vec{\mu}_{\text{Ln-cent},i}|$  ist per Definition das Produkt aus der Ladungstrennung  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent},i}|$  und der Ladung  $q_i$  zu verstehen.

$$|\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}}| = q_i \cdot |\vec{r}_{\text{Ln-cent},i}| \quad (\text{Gl.V/1.2.})$$

Die Abhängigkeit des Dipolmomentes vom Abstand Ringzentrum-Lanthanoidion und damit vom Ionenradius des Zentralions wird aus den Gl.V/1.1. und V/1.2. deutlich. In Analogie zu dem mit zunehmendem Z abnehmenden Ionenradius, sollte auch das Dipolmoment vom  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}$  zum  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}$  hin abnehmen. Wie aus der Tabelle V/1.1. zu entnehmen ist, kann dieses Ergebnis durch die experimentell bestimmten Dipolmomente bestätigt werden. Sie nehmen vom  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}$  ( $|\vec{\mu}_{\text{La}}| = 4.22 \text{ Debye}$ ) zum  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}$  ( $|\vec{\mu}_{\text{Lu}}| = 0.20 \text{ Debye}$ ) monoton ab (Abbildung V/1.1.).

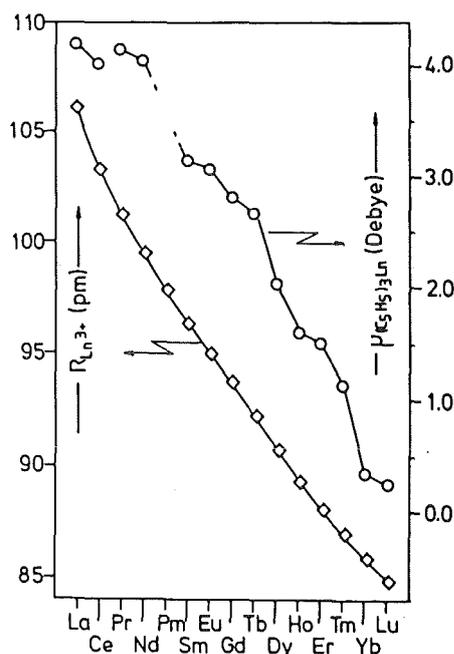


Abbildung V/1.1.: Dipolmomente der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Verbindungen (rechte Ordinate) neben Ionenradien der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen (linke Ordinate) als Funktion der Ordnungszahl.

## V. 1. 1. KRISTALLSTRUKTUREN

Von den  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen sind inzwischen die Molekülstrukturen der Triscyclopentadienyle von  $La^{4), 8)}$ ,  $Pr^{3)}$ ,  $Nd^{*2)}$ ,  $Sm^{1)}$ ,  $Er^{5)}$ ,  $Tm^{5)}$ ,  $Yb^{7)}$  und  $Lu^{6)}$  - ( $Nd^* \hat{=} (CH_3-C_5H_4)_3Nd$ ) - aufgeklärt worden.

Die röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen haben gezeigt, daß die unterschiedlichen Verbindungen verschiedene Strukturen besitzen:

$(C_5H_5)_3La$  und  $(C_5H_5)_3Pr$  weisen eine Kettenstruktur auf. Jedes Molekül ist zu drei Cyclopentadienylringen pentahapto gebunden, ferner besteht eine  $\mu$ -Brücke zu einem Cyclopentadienylring des benachbarten  $(C_5H_5)_3La$  bzw.  $(C_5H_5)_3Pr$ -Moleküls wobei die Koordination zu diesem benachbarten Ring nur noch dihapto ist<sup>3), 4)</sup>. Durch die Brückenbindung entsteht eine Kettenstruktur (Abbildung V/1.2a.).

Eine neuere Untersuchung der La-Verbindung zeigte, daß die  $\mu$ -Brücke zum benachbarten Ring in diesem Fall nur monohapto ist<sup>8)</sup>. Dies demonstriert die Labilität der Struktur in der festen Phase, die von den Kristallisationsbedingungen abhängt (Abbildung V/1.2b.).

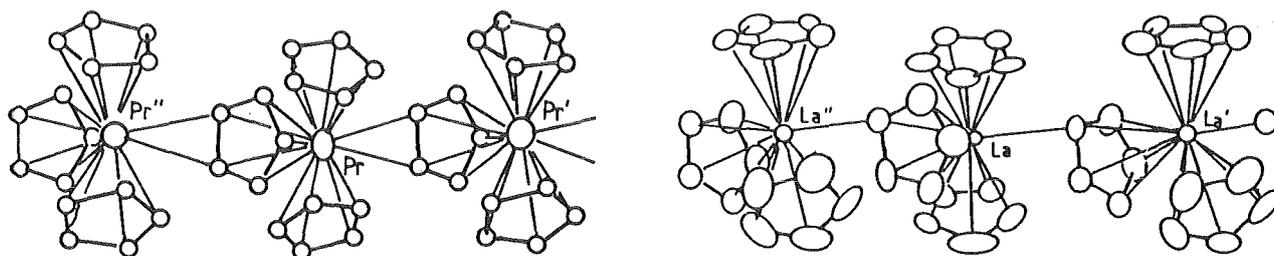


Abbildung V/1.2.: a) Molekülstruktur von  $(C_5H_5)_3La^{4)}$  und  $(C_5H_5)_3Pr^{3)}$ ; b) Molekülstruktur von  $(C_5H_5)_3La^{8)}$ .

Die Molekülstruktur von  $(CH_3-C_5H_4)_3Nd$  besteht aus tetrameren Einheiten. Die einzelnen Moleküle sind über monohapto koordinierte

Bindungen zu einem Cyclopentadienylring des benachbarten Moleküls verbrückt. Zu den eigenen drei Cyclopentadienylringen liegt eine  $\eta^5$ -Koordinations vor (Abbildung V/1.3.).

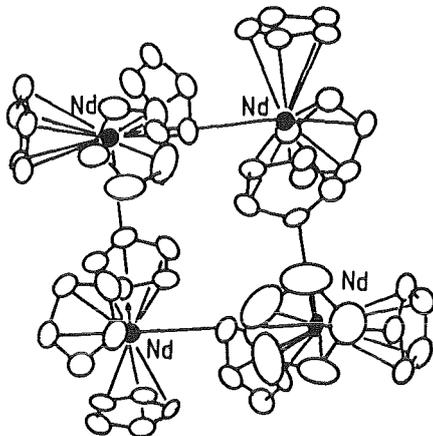


Abbildung V/1.3.: Molekülstruktur von  $(\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)_3\text{Nd}$ .

Die Molekülstruktur von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm}$  ist nicht eindeutig festgelegt. C. Wong, T.E.Lee et al. geben zwei verschiedene Strukturen an<sup>1)</sup>. Im Folgenden wird nur die Struktur A berücksichtigt. Das  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm}$  besitzt eine Kettenstruktur analog zum  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}$ <sup>4)</sup> und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Pr}$ <sup>3)</sup> mit dem Unterschied, daß die Brückenbindung zum benachbarten Cyclopentadienylring nicht wie bei den homologen Lanthan- und Praseodym-Verbindungen dihapto, sondern nur noch monohapto wie beim  $(\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)_3\text{Nd}$ <sup>2)</sup> oder  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}$ <sup>8)</sup>, koordiniert ist.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Er}$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Tm}$  sind isostrukturell. Sie unterscheiden sich jedoch sehr stark von den vorangegangenen Strukturen. Es handelt sich hier um isolierte  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Er}$ - und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Tm}$ -Moleküle. Die drei Cyclopentadienylringe sind jeweils pentahapto gebunden. Zwischen den einzelnen Moleküleinheiten sind ausschließlich van der Waals-Kräfte wirksam. In der Abbildung V/1.4. wird exemplarisch für die Verbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Er}$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Tm}$  die Molekülstruktur von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Tm}$  dargestellt.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Yb}$  ist isostrukturell mit den entsprechenden Er- und Tm-Verbindungen.

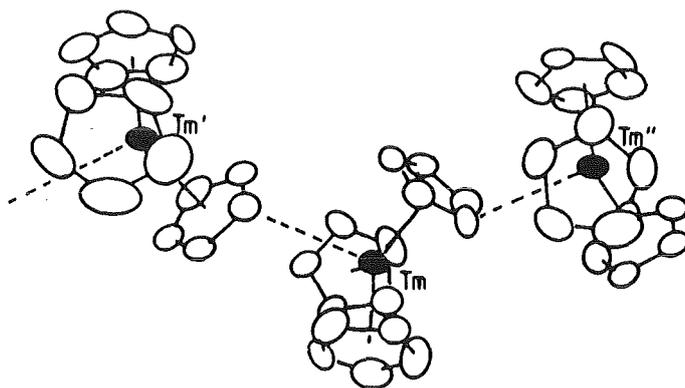


Abbildung V/1.4.: Molekülstruktur von  $(C_5H_5)_3Tm$ .

$(C_5H_5)_3Lu$  besitzt wiederum eine andere Molekülstruktur. Hier liegt eine Kettenstruktur vor. Von den drei Cyclopentadienylringen sind nur zwei pentahapto gebunden, während der dritte Ring monohapto gebunden ist. Dieser monohapto gebundene Ring ist zu einem benachbarten Luthetiumatom ebenfalls monohapto gebunden und wirkt deshalb als Brücke zwischen den einzelnen  $(C_5H_5)_3Lu$ -Einheiten. Dadurch entsteht die in Abbildung V/1.5. dargestellte Kettenstruktur.

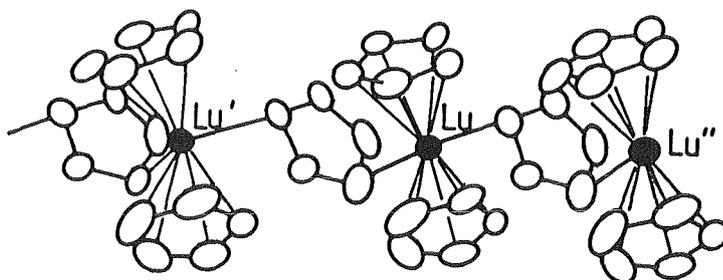


Abbildung V/1.5.: Molekülstruktur von  $(C_5H_5)_3Lu$ .

Obwohl die Molekülstrukturen der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen verschieden sind und die Packung in der Elementarzelle von Verbindung zu Verbindung Variationen aufweist, weicht die Anordnung der drei aromatischen Ringe um das Zentralion stets von einer  $D_{3h}$ -Symmetrie ab. Es herrscht immer eine pseudo-tetraedrische Anordnung, die den Grund für einen von Null verschiedenen Wert für das Dipolmoment in Lösung ist.

## V. 1. 2. MOLEKÜLSYMMETRIE IN LÖSUNG; DIE LADUNGSVERTEILUNG

Wie bereits erwähnt besitzen die beschriebenen Molekülstrukturen nur in fester Phase Gültigkeit. In Lösungen liegen andere Molekülstrukturen vor.  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$  (Ln = Ho, Tm und Yb)-Lösungen zeigen jedoch bei Raumtemperatur für die Ringprotonen nur ein einziges Signal, was daraufhin deutet, daß die drei Cyclopentadienyrringe äquivalent sind<sup>89)</sup>. Demnach ist bei verdünnten Lösungen keine intermolekulare Wechselwirkung zu beobachten, d.h. in Lösung liegen einzelnen Moleküle vor. Dies wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen an  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$  (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy und Lu) -Verbindungen bestätigt (Abbildung V/1.6.).

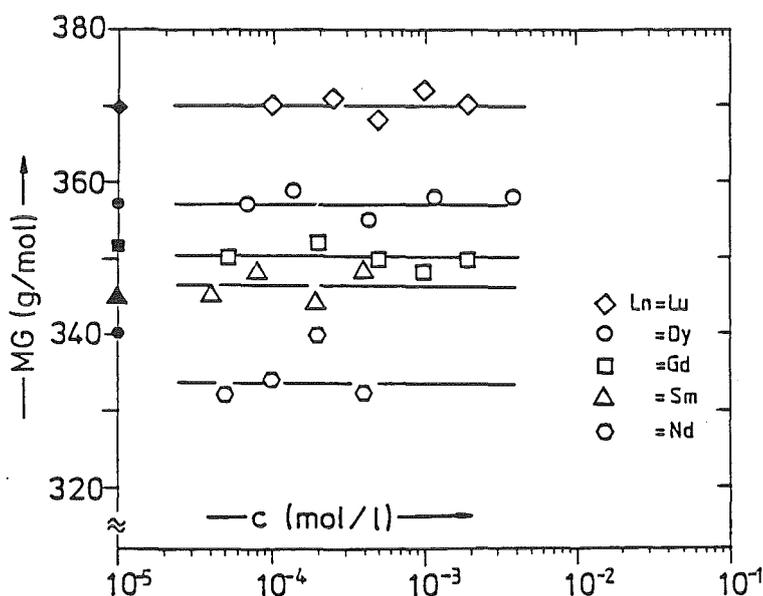


Abbildung V/1.6.: Molekulargewichte der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$  (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy und Lu) -Verbindungen als Funktion der Konzentration; auf die Ordinate bei  $10^{-5}$  mol/l sind die theoretischen Molekulargewichte eingezeichnet.

Als Modell für die folgenden Betrachtungen des Moleküls in Lösung, wird eine pseudo-tetraedrische Geometrie angenommen, die durch ein Aufklappen der  $\text{cent}, i\text{-Ln-cent}, j$  ( $i \neq j$ )-Winkel in eine  $D_{3h}$ -Symmetrie übergehen kann. Im  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Molekül ist demnach eine  $C_3$ -Achse enthalten (Abbildung V/1.7.).

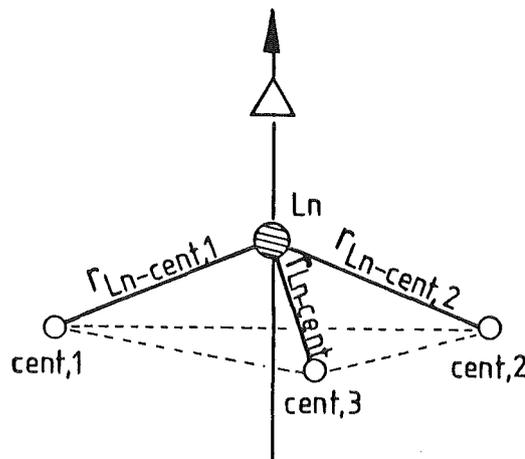


Abbildung V/1.7.: Modell für die Geometrie der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Moleküle in unendlich verdünnten Lösungen.

Mit Hilfe der postulierten Geometrie soll anhand der experimentell bestimmten Ladungsverteilung ( $\hat{=}$  Dipolmoment) die Abweichung von einer idealen  $D_{3h}$ -Symmetrie der jeweiligen  $(C_5H_5)_3Ln$ -Moleküle aufgezeigt werden. Als Maß wird der Winkel  $\phi_i$  zwischen Ringzentrum-Lanthanoidion-Verbindungsvektor und der  $C_3$ -Molekülachse (Abbildung V/1.3.) herangezogen. Zur Berechnung dieser Winkel werden die folgenden drei Annahmen getroffen:

- a) Das Punktladungsmodell sei gültig; d.h. in den Ringzentren sitzt eine negative Elementarladung

$$q_{cent,i} = 1 e^-$$

Die Realität dieser Annahme wird durch die Hückeltheorie über aromatische Systeme bestätigt. Sie fordert für ein aromatisches System  $(4 \cdot n + 2)$   $\pi$ -Ringelektronen. Der Cyclopentadienylring, der im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Verbindungen, ist wie aus Röntgenstrukturanalysen hervorgeht vollkommen planar gebaut, was seinen aromatischen Charakter beweist. Er muß somit  $6\pi$ -Elektronen besitzen und demnach einfach negativ geladen sein.

- b) Als Abstände  $|\vec{r}_{Ln-cent,i}|$  werden die kristallographischen Daten für die pentahapto gebundenen Cyclopentadienylringe eingesetzt.

c) Die Dipolmomente ( $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}|$ ) der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen wurden experimentell bestimmt.

Die kristallographischen Abstände und Winkel (soweit kristallographisch untersucht), sowie die experimentell bestimmten Dipolmomente sind in der Tabelle V/1.2. zusammengefaßt.

Tabelle V/1.2.: Experimentell bestimmte Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen, deren Kristallstruktur ermittelt worden ist.

Ln <sup>3+</sup>	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln} $ (Debye)	kristallographische Daten	
		$ \vec{r}_{Ln-cent} $ (pm)	$\psi_{i,j} \hat{=} \text{cent},i-Ln-cent,j$ (°)
La <sup>4)</sup> *)	4.22	254.7	114.8
La <sup>8)</sup> **)	4.22	258.0	116.4
Pr <sup>3)</sup>	4.16	254.0	115.9
Nd <sup>2)</sup> +	4.03	250.5	
Sm <sup>1)</sup>	3.15	249.0	116.5
Er <sup>5)</sup>	1.50	242.0	117.0
Tm <sup>5)</sup>	1.13	240.0	118.0
Yb <sup>7)</sup>	0.35	235.2	119.9
Lu <sup>6)</sup>	0.20	230.0	126.9

\*) Einkristalle durch Sublimation      \*\*) Einkristalle durch n-Pentan-Extraktion

+)  $(C_5H_4-CH_3)_3Nd$

Das Dipolmoment eines  $(C_5H_5)_3Ln$ -Moleküls mit der in Abbildung V/1.7. beschriebenen Geometrie berechnet sich zu :

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| = \sum_{i=1}^3 q_i \cdot |\vec{r}_{Ln-cent,i}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ) \quad (\text{Gl.V/1.3.})$$

Als Vereinfachung wird anstelle von  $|\vec{r}_{Ln-cent,i}|$  der mittlere Abstand für die pentahapto gebundenen Cyclopentadienylringe eingesetzt. Damit vereinfacht sich die Gleichung V/1.3. zu:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| = 3 \cdot q_i \cdot |\vec{r}_{Ln-cent}| \cdot \sin(\phi - 90^\circ) \quad (\text{Gl.V/1.3a.})$$

Daraus läßt sich der mittlere Winkel  $\phi$  rechnerisch ermitteln:

$$\sin(\phi - 90^\circ) = \frac{|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}|}{3 \cdot q_i \cdot |\vec{r}_{Ln-cent}|} \quad (\text{Gl.V/1.4.})$$

Der durch Gl.V/1.4. berechnete Winkel  $\phi$  ist der Winkel, den der Verbindungsvektor zwischen dem Ringzentrum und Lanthanoidion zur  $C_3$ -Molekülachse einnehmen muß, damit das Molekül das experimentell bestimmte Dipolmoment besitzt. Der Winkel nimmt vom  $(C_5H_5)_3La$  ( $\phi_{La} = 96.6^\circ$ ) zum  $(C_5H_5)_3Lu$  ( $\phi_{Lu} = 90.3^\circ$ ) kontinuierlich ab.

Die starke Abflachung des Tetraeders beim Lu bewirkt eine annähernde  $D_{3h}$ -Symmetrie des Moleküls, was ein sehr kleines Dipolmoment als Folge hat (Tabelle V/1.2.).

Aus den bisher zugänglichen kristallographischen Daten ist zu entnehmen, daß die  $(C_5H_5)_3Ln$ -Moleküleinheit in der jeweiligen Kristallstruktur in der festen Phase immer eine pseudo-tetraedrische Koordinationsgeometrie besitzt. Dies geht aus den Winkeln cent,i-Ln-cent,j ( $i \neq j$ ), die stets kleiner als  $120^\circ$  sind (Ausnahme: Lu), hervor.

Mit Hilfe der Abstände  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$ , der Winkel cent,i-Ln-cent,j ( $i \neq j$ ) für die pentahapto gebundenen Ringe und der Projektion der Ringschwerpunkte auf die das Zentralion enthaltende Ebene senkrecht zur  $C_3$ -Achse können die Winkel zwischen dem jeweiligen Ringschwerpunkt-Lanthanoidion-Verbindungsvektor und der  $C_3$ -Molekülachse ( $\phi_{krist.}$ ) berechnet werden. Die Geometrie des Moleküls und die oben beschriebenen Winkel und Abstände sind der Abbildung V/1.8. zu entnehmen.

mit:

$$\begin{aligned}
 |\vec{r}_{Ln-cent,i}| &= |\vec{r}_{Ln-cent,j}| = a \\
 |\vec{r}'_{Ln-cent,i}| &= |\vec{r}'_{Ln-cent,j}| = a' \\
 |\vec{r}_{cent,i-cent,j}| &= d \\
 |\vec{r}'_{cent,i-cent,j}| &= d' = d \\
 \\ 
 cent,i-Ln-cent,j &= \psi_{i,j} \\
 cent,i'-Ln-cent,j' &= \psi'_{i,j} \\
 cent,i-Ln-C_3\text{-Achse} &= \phi_i \\
 cent,i'-Ln-C_3\text{-Achse} &= \phi'_i
 \end{aligned}$$

$$(i \neq j) \quad \text{und} \quad (i' \neq j')$$

Größen, die mit einem Apostroph gekennzeichnet sind stehen für die projizierten Größen.

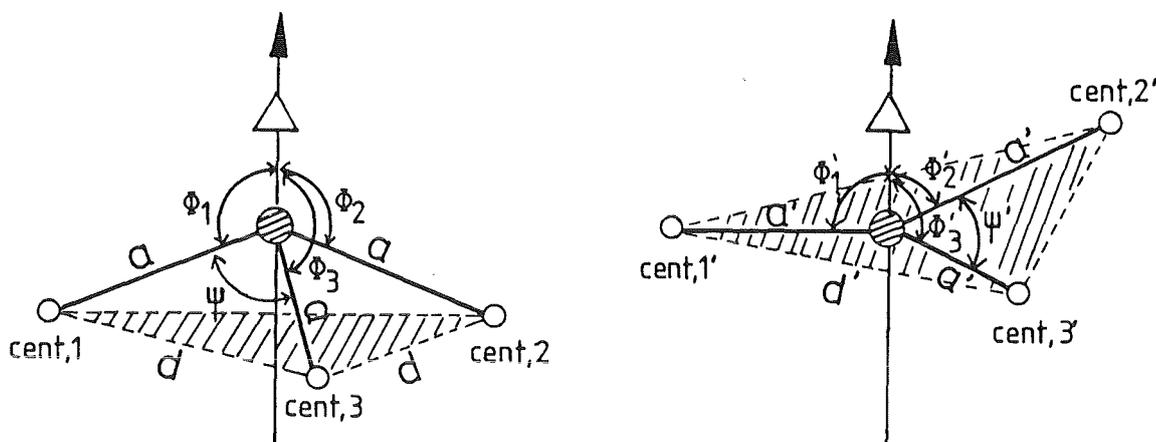


Abbildung V/1.8.:  $(C_5H_5)_3Ln$ -Moleküle mit den entsprechenden Abständen und Winkel.

Der Abstand  $d$  berechnet sich mit Hilfe des Kosinus-Satzes zu:

$$d^2 = a^2 + b^2 - 2 \cdot a \cdot b \cdot \cos \psi \quad \text{mit: } a = b$$

bzw.  $d^2 = 2 \cdot a^2 - 2 \cdot a^2 \cdot \cos \psi = 2 a^2 (1 - \cos \psi)$

(Gl.V/1.5.)

Analog läßt sich für die projizierten Dreiecke der Kosinus-Satz anwenden:

$$d'^2 = d^2 = a'^2 + b'^2 - 2 \cdot a' \cdot b' \cdot \cos \psi' \quad \text{mit: } a' = b'$$

bzw.  $d'^2 = d^2 = 2 \cdot a'^2 - 2 \cdot a'^2 \cdot \cos \psi' = 2 \cdot a'^2 \cdot (1 - \cos \psi')$

(Gl.V/1.6.)

Gl.V/1.6. wird nach  $a'^2$  aufgelöst und für  $d^2$  den aus der Gl.V/1.5. berechnete Wert eingesetzt.

$$a'^2 = b'^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2}{1 - \cos \psi'} \quad \text{(Gl.V/1.7.)}$$

Der Winkel zwischen dem Verbindungsvektor des Cyclopentadienylringes und dem Lanthanoidion und der  $C_3$ -Achse berechnet sich mit

dem kristallographischen Abstand  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent}}| = a$  und dessen Projektion  $a'$ , die aus der Gl.V/1.7. berechnet werden kann, zu:

$$\cos(\phi-90^\circ) = \frac{a'}{a} \quad (\text{Gl.V/1.8.})$$

Die aus Kristallstrukturdaten berechneten Winkel  $\phi_{i,\text{krist.}}$  sind zusammen mit den mittleren kristallographischen Abständen  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent}}|$  und den Winkeln  $\psi_i = \text{cent},i\text{-Ln-cent},j$  ( $i \neq j$ ) in der Tabelle V/1.3. zusammengefaßt. In dieser Tabelle sind auch die Winkel  $\phi_{i,\text{Lad.}}$  enthalten, die wie bereits erwähnt aus der Ladungsverteilung in den gelösten  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Molekülen berechnet werden können.

Tabelle V/1.3.: Mittlere Abstände  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent}}|$ , Winkel  $\text{cent},i\text{-Ln-cent},j$  ( $i \neq j$ )  $\cong \psi_i$ , aus der Kristallstruktur berechnete Winkel  $\phi_{i,\text{krist.}}$  und aus der Ladungsverteilung berechnete Winkel  $\phi_{i,\text{Lad.}}$  für die  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Verbindungen, deren Kristallstruktur bekannt ist.

Ln	$ \vec{r}_{\text{Ln-cent}} $ (pm)	$\psi_i$ (°)	$\phi_{i,\text{krist.}}^{**}$ (°)	$\phi_{i,\text{Lad.}}^{***}$ (°)	
La <sup>4)</sup>	254.5	114.8	103.3	96.6	"Td" C <sub>3v</sub>
La <sup>8)</sup>	258.0	116.4	101.1	96.6	
Pr <sup>3)</sup>	254.0	115.9	101.9	96.5	
Nd <sup>2)*)</sup>	250.5			96.4	
Sm <sup>1)</sup>	249.0	116.5	100.9	95.0	
Er <sup>5)</sup>	242.0	117.0	100.0	92.4	
Tm <sup>5)</sup>	240.0	118.0	98.2	91.8	
Yb <sup>7)</sup>	235.2	119.9	93.4	90.6	
Lu <sup>6)</sup>	230.0	126.9	91.9	90.3	↓ "D <sub>3h</sub> "

\*)  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_3)_3\text{Nd}$  ;

\*\*) aus kristallographischen Daten in fester Phase berechnet (siehe Text);

\*\*\*) aus dem Dipolmoment der gelösten Verbindung berechnet.

Diese Winkel werden ausgehend vom  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}$  ( $\phi_{i,\text{krist.}} = 103.3^\circ$ ) zum  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}$  ( $\phi_{i,\text{krist.}} = 91.9^\circ$ ) immer kleiner. Analog dazu verringern sich die entsprechenden Winkel  $\phi_{i,\text{Lad.}}$ , welche aus der Ladungsverteilung gelöster Moleküle berechnet wurden, ausgehend

vom  $(C_5H_5)_3La$  ( $\phi_{i,Lad.} = 96.6^\circ$ ) zum  $(C_5H_5)_3Lu$  ( $\phi_{i,Lad.} = 90.3^\circ$ ). Trägt man sowohl die aus der Kristallstruktur ermittelten, als auch die aus der Ladungsverteilung berechneten Winkel als Funktion des Abstandes  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$  auf, dann erhält man zwei parallel verlaufende Geraden (Abbildung V/1.9.), die nur um eine Konstante  $\Delta\phi = 6.5^\circ$  gegeneinander verschoben sind.

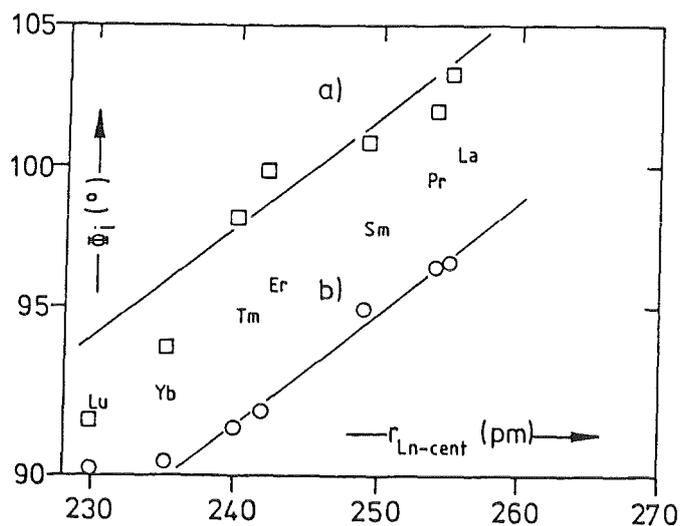


Abbildung V/1.9.: Die Winkel  $\phi_{i,krist.}$  und  $\phi_{i,Lad.}$  als Funktion des Abstandes  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$  in den  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen.

Aus der gleichen Abhängigkeit der Winkel  $\phi_{i,krist.}$  und  $\phi_{i,Lad.}$  vom Abstand  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$  wird deutlich, daß die postulierte Struktur der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Moleküle in Lösung der Realität entsprechen muß (Abbildung V/1.10.).

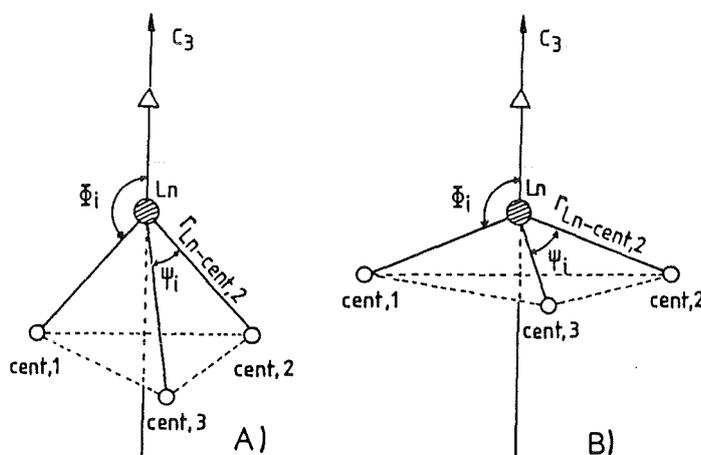


Abbildung V/1.10.: Schematische Darstellung des  $(C_5H_5)_3Ln$ -Moleküls; (A) in fester Phase, (B) in Lösung.

Die Differenz zwischen den Winkeln  $\phi_{i,krist.}$  und  $\phi_{i,Lad.}$  hat ihre Ursache in der Koordination des Lanthanoidions des  $(C_5H_5)_3Ln$ -Moleküls zu einem benachbarten Cyclopentadienylring in der festen Phase. Diese zusätzliche Koordination drückt die drei moleküleigenen Cyclopentadienylringe aufeinander zu, wodurch sich der Winkel  $\phi_{i,krist.}$  vergrößern muß.

### V. 1. 3. VORAUSSAGE VON KRISTALLOGRAPHISCHEN DATEN FÜR DIE VERBINDUNGEN $(C_5H_5)_3Ln$ MIT $Ln = Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$ UND $Yb^*$ ).

Die experimentell ermittelte Ladungsverteilung der Verbindungen  $(C_5H_5)_3Ln$  mit  $Ln = Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$  und  $Yb^*$ ), deren Kristallstrukturen noch ausstehen gestattet die Voraussage der kristallographischen Daten für die pentahapto gebundenen Cyclopentadienylringe der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Klasse in der festen Phase.

Dazu werden für die  $(C_5H_5)_3Ln$ -Moleküle, deren Struktur aus der Literatur bekannt sind ( $La, Pr, Sm, Er, Tm, Yb^*$ ) und  $Lu$ ) die Dipolmomente zum einen als Funktion der Abstände  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$  (Abbildung V/1.11.) und zum anderen als Funktion der Winkel  $\psi_{i,cent,i-Ln-cent,j} (i \neq j) \hat{=} \psi_i$  und  $\phi_{i,krist.}$  aufgetragen (Abbildung V/1.12.). Mit Hilfe der Geraden der Abbildung V/1.11. und V/1.12. können Voraussagen über die Abstände  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$  und die Winkel  $\psi_i$  und  $\phi_{i,krist.}$  gemacht werden.

---

\*) Nachdem dieser Abschnitt fertiggestellt wurde (Herbst 1987) wurde die Kristallstruktur der  $Yb$ -Verbindung ermittelt. Die Übereinstimmung zwischen den zwei letzten Zeilen von Tabelle V/1.4. demonstriert die Gültigkeit der hier gemachten theoretischen Ansätze (Vergleiche Tabelle V/1.4.; Seite 52 ).

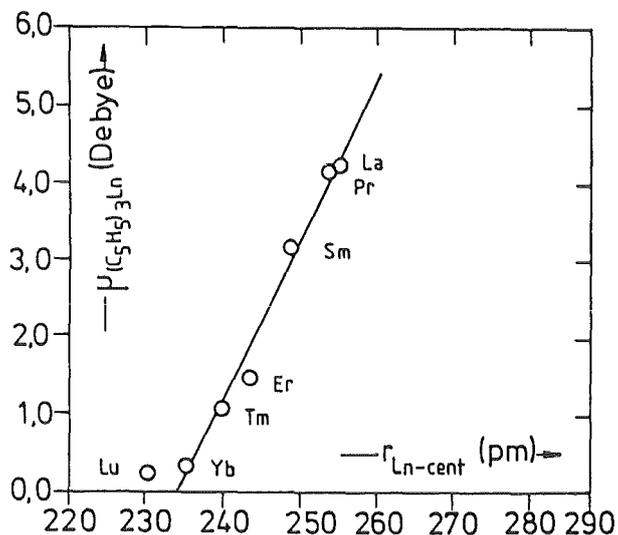


Abbildung V/1.11.: Die Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen als Funktion des Abstandes  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$ .

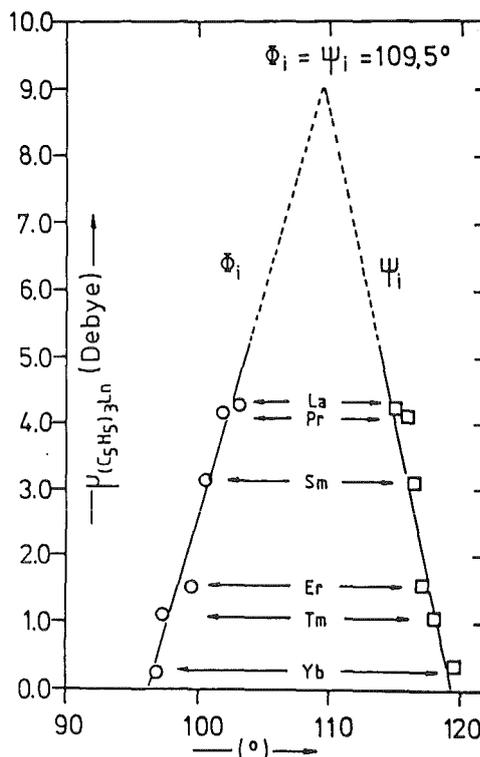


Abbildung V/1.12.: Die Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen als Funktion der Winkel:  
a)  $\Phi_{i,krist.}$  und b)  $\Psi_i$ .

Bestimmung der Abstände  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$ : Auf der Ordinate der Abbildung V/1.11. wird der Betrag des experimentell bestimmten Dipolmomentes abgelesen. Die Abszissenparallele von diesem Punkt aus schneidet die Gerade für  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$ . Durch diesen Schnittpunkt wird eine Ordinatenparallele gezogen. Der Schnittpunkt der Ordinatenparallele mit der Abszisse liefert den entsprechenden Abstand  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$ . Diese Werte sind zusammen mit den experimentell bestimmten Dipolmomente in der Tabelle V/1.4. zusammengefaßt.

Bestimmung der Winkel  $\Psi_i$  und  $\Phi_{i,krist.}$ : Es wird analog der Bestimmung des Abstandes verfahren. Der Schnittpunkt mit der Geraden a) liefert den jeweiligen Winkel  $\Phi_{i,krist.} \hat{=} \text{cent},i\text{-Ln-C}_3\text{-Achse}$  und der Schnittpunkt mit der Geraden b) gibt den Winkel  $\Psi_i \hat{=} \text{cent},i\text{-Ln-cent},j$  ( $i \neq j$ ) wieder. Die ermittelten Winkel sind in der Tabelle V/1.4. zu entnehmen.

Die Extrapolation der beiden Geraden a) und b) führt zu einem Schnittpunkt, der bei  $109,5^\circ$  liegt. Dieser Winkel entspricht dem Tetraederwinkel. In einer idealen tetraedrischen Anordnung der Liganden fallen die Winkel  $\psi_i$  und  $\phi_i$  zusammen. Das Dipolmoment im Punkt  $\psi_i = \phi_i$  entspricht dem Dipolmoment eines fiktiven  $(C_5H_5)_3Ln$ -Moleküls, dessen drei Cyclopentadienylringe in den Ecken eines idealen Tetraeders liegen und eine Ecke unbesetzt ist.

Tabelle V/1.4.: Vorausgesagte Abstände  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$  und Winkel  $\psi_i$ ,  $\phi_{i,krist.}$  der Verbindungen  $(C_5H_5)_3Ln$  mit  $Ln = Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$  und  $Yb^*)$ .

$Ln^{3+}$	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln} $ (Debye)	$ \vec{r}_{Ln-cent} $ (pm)	$\psi_i$ (°)	$\phi_{i,krist.}$ (°)
Ce	4.03	254.0	114.8	102.0
Nd	4.06	254.0	114.9	102.2
Eu	3.09	248.3	116.0	100.7
Gd	2.80	248.0	116.2	100.6
Tb	2.67	247.5	116.4	100.4
Dy	2.03	245.0	117.1	99.6
Ho	1.59	243.0	117.6	99.2
Yb	0.35	237.0	119.4	97.3
Yb <sup>*)</sup>	0.35	235.2	119.9	93.4

\*) Kristallographische Daten; siehe Fußnote Seite 50

V. 2. DIE 1:1 ADDUKTE DER  $(C_5H_5)_3Ln$ -VERBINDUNGEN MIT LEWIS-BASEN,  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$

V. 2. 1. MODELL ZUR BERECHNUNG DER BINDUNGSMOMENTE DER VERBINDUNGEN DES TYPUS  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ .

Einkristalluntersuchungen verschiedener 1:1 Addukte mit Lewis-Basen,  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Gd, Lu$ ), sowie der Yttriumverbindungen zeigen eine pseudo tetraedrische Koordination der Liganden um das Zentralion. Die Ecken des Tetraeders, in dessen Mitte das Zentralion (= Lanthanoidion) sitzt, werden durch die Schwerpunkte der drei Cyclopentadienylringe und durch das Koordinationsatom der Base B gebildet. Das Molekül besitzt eine  $C_3$ -Molekülachse, die durch den Verbindungsvektor zwischen Lanthanoidion und Koordinationsatom der Base festgelegt ist. Wie aus der Äquivalenz der Absorptionsspektren in fester und flüssiger Phase zu belegen ist, bleibt die  $C_{3v}$ -Molekülsymmetrie der kristallinen Phase auch in Lösung erhalten. Die Molekülgeometrie mit den für die Rechnung verwendeten Parametern ist in der Abbildung V/2.1. dargestellt.

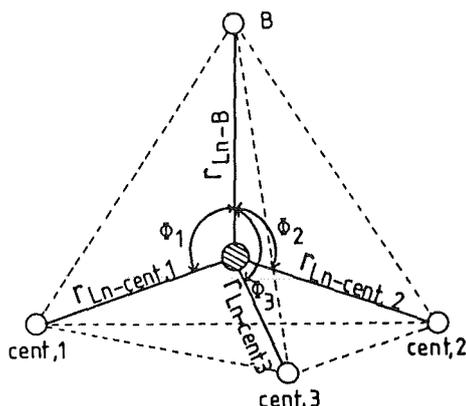


Abbildung V/2.1.: Geometrie eines  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -Moleküls.

Auch hier, wie im Fall der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen ( Kapitel V.1.2.), wird vorausgesetzt daß:

- a) An den Schwerpunkten der Cyclopentadienylringen eine negative Elementarladung sitzt:

$$q_{\text{cent},i} = 1 e^{-}$$

- b) Die Abstände zwischen:

- Lanthanoidion und Schwerpunkt des Cyclopentadienylringes  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent},i}|$  und
- Lanthanoidion und dem Koordinationsatom der Base  $|\vec{r}_{\text{Ln-B}}|$  aus den kristallographischen Daten entnommen werden,

- c) Die Winkel zwischen:

- Schwerpunkt des Cyclopentadienylringes, Lanthanoidion und Schwerpunkt des benachbarten Cyclopentadienylringes,  $\text{cent},i\text{-Ln-cent},j$  ( $i \neq j$ ), und
- Schwerpunkt des Cyclopentadienylringes, Lanthanoidion und Koordinationsatom der Base,  $\text{cent},i\text{-Ln-B}$ , ebenfalls aus den kristallographischen Daten entnommen werden und

- d) Das Dipolmoment der Verbindung experimentell bestimmt wird.

Das Dipolmoment einer Verbindung des Typs  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^{\leftarrow}\text{B}$  setzt sich aus drei Termen zusammen:

$$\begin{aligned} |\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^{\leftarrow}\text{B}}| &= \sum_{i=1}^3 q_{\text{cent},i} \cdot |\vec{r}_{\text{Ln-cent},i}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ) + \\ &+ |\vec{\mu}_{\text{B}}| - |\vec{\mu}_{\text{Ln-B}}| \end{aligned} \quad (\text{Gl.V/2.1.})$$

mit :  $q_{\text{cent},i} \cdot |\vec{r}_{\text{Ln-cent},i}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ)$

$\hat{=}$  dem Partialmoment zwischen dem Cyclopentadienylring (i) und dem Lanthanoidion.

$|\vec{\mu}_{\text{Ln-B}}|$   $\hat{=}$  Bindungsmoment zwischen dem Lanthanoidion und dem Koordinationsatom der Base B.

$|\vec{\mu}_{\text{B}}|$   $\hat{=}$  Dipolmoment der freien Base

Durch Abkürzung des ersten Terms der Gl.V/2.1.

$$\sum_{i=1}^3 q_{\text{cent},i} \cdot |\vec{r}_{\text{Ln-cent},i}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ) = |\vec{\mu}_{\text{''}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}\text{''}}|$$

(Gl.V/2.2.)

ergibt sich:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B}| = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| + |\vec{\mu}_B| - |\vec{\mu}_{Ln-B}| \quad (Gl.V/2.1a.)$$

" $(C_5H_5)_3Ln$ " bedeutet die aufgrund des Baseneinflusses gegenüber dem adduktfreien  $(C_5H_5)_3Ln$ -Molekül geänderte räumliche Anordnung der drei Ringe um das Zentralion.

In der Gl.V/2.1a. sind  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B}|$  und  $|\vec{\mu}_B|$  experimentell bestimmbare Größen. Die Partialmomente zwischen den Schwerpunkten der Cyclopentadienylringen und dem Lanthanoidion können unter Berücksichtigung der gemachten Voraussetzungen a) bis c) berechnet werden. Als Unbekannte bleibt das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  das wiederum mittels der Gl.V/2.1a. berechnet werden kann. Dazu wird sie nach  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  aufgelöst:

$$|\vec{\mu}_{Ln-B}| = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| + |\vec{\mu}_B| - |\vec{\mu}_{Ln-B}| \quad (Gl.V/2.3.)$$

Das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  entsteht durch die effektive Ladung der Base

$$|\vec{\mu}_{Ln-B}| = q_{eff,B} \cdot |\vec{r}_{Ln-B}| \quad (Gl.V/2.4.)$$

Der Abstand  $|\vec{r}_{Ln-B}|$  zwischen Zentralion und koordiniertem Atom der Base kann aus den kristallographischen Daten entnommen werden. Aus Gl.V/2.3. und Gl.V/2.4. kann nun die effektive Ladung am Koordinationsatom der Base berechnet werden:

$$q_{eff,B} = \frac{|\vec{r}_{Ln-B}|}{|\vec{\mu}_{Ln-B}|} \quad (e^-) \quad (Gl.V/2.5.)$$

Das berechnete Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  ist ein Maß für die Bindungsstärke zwischen dem Lanthanoidion und der Base. Je größer das Bindungsmoment, und damit je größer die effektive Ladung am Koordinationsatom der Base ist, umso stärker ist die Base an das Lanthanoidion gebunden. An den Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow OC_4H_8$  wird im Folgenden die Gültigkeit des Modells demonstriert.

V. 2. 1. 1. ANWENDUNG DES MODELLS ZUR BERECHNUNG DER BINDUNGS-  
MOMENTE AM BEISPIEL DER VERBINDUNGEN DES TYP  
 $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow OC_4H_8$ .

Die Molekülstrukturdaten der kristallinen 1:1 Addukte der reinen Triscyclopentadienylen mit Tetrahydrofuran,  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow OC_4H_8$ , (Ln = Y, La, Pr, Nd, Gd und Lu) sind aus kristallographischen Einkristalluntersuchungen genau bekannt. Die charakteristischen Abstände und Winkel, sowie die im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmten Dipolmomente der Verbindungsklasse sind in der Tabelle V/2.1. zusammengefaßt.

Tabelle V/2.1.: Kristallographische Daten und experimentell bestimmte Dipolmomente der 1:1 Addukte der  $(C_5H_5)_3M$ -Verbindungen der dreiwertigen Y, La, Pr, Nd, Gd, Lu und U-Ionen mit Tetrahydrofuran als Base.

$(C_5H_5)_3M \leftarrow OC_4H_8$		M = Y <sup>19)</sup>	M = La <sup>19)</sup>	M = Pr <sup>20)</sup>	M = Nd <sup>20)</sup>	M = Gd <sup>23)</sup>	M = Lu <sup>24)</sup>	M = U <sup>90)</sup>
$R_{M3+}$	(pm)	88.0	106.1	101.3	99.5	93.8	84.8	102.5
M-cent(1)	(pm)	243.8	257.5	254.0	251.0	247.0	240.0	251.0
M-cent(2)	(pm)	245.4	257.5	255.0	251.0	249.0	242.0	252.0
M-cent(3)	(pm)	245.4	257.6	251.0	251.0	249.0	243.0	254.0
M-O	(pm)	245.1	257.1	255.5	254.1	249.4	239.2	255.1
M-C( $\eta^5$ )	(pm)	271.0	282.4	280.0	278.0	274.0	269.0	279.0
cent(1)-M-cent(2)	(°)	119.2	120.0	118.4	118.0	118.6	120.3	118.5
cent(1)-M-cent(3)	(°)	117.5	117.0	117.9	118.0	117.0	114.3	116.0
cent(2)-M-cent(3)	(°)	115.4	116.0	116.5	114.9	117.0	118.3	118.3
cent(1)-M-O	(°)	96.4	96.2	96.1	95.9	96.3	97.4	95.9
cent(2)-M-O	(°)	100.8	102.2	101.1	102.5	101.0	100.0	99.7
cent(3)-M-O	(°)	100.7	100.0	99.7	102.1	100.3	99.5	101.2
M-O-C(1; $\sigma$ )	(°)	125.0	125.6	124.0	123.9	124.8	---	123.4
M-O-C(4; $\sigma$ )	(°)	123.7	122.0	123.9	123.1	123.1	---	121.4
$ \vec{\mu} $	(Debye)	4.01	5.05	4.93	4.79	4.39	3.55	4.89

Für die Berechnung der in Gl.V/2.1a. stehenden Terme (1-4)

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B}| = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| + |\vec{\mu}_B| - |\vec{\mu}_{Ln-B}| \quad (\text{Gl.V/2.1a.})$$

④

①

②

③

gelten die unter V.2.1. (Seite 54 ) aufgeführten Voraussetzungen.

a) Berechnung des Terms 1, ( $|\vec{\mu}''(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}''|$ ):

Nach Gl.V/2.2. gilt:

$$|\vec{\mu}''(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}''| = \sum_{i=1}^3 q_{\text{cent},i} \cdot |\vec{r}_{\text{Ln-cent},i}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ)$$

Für  $\phi_i$  wird ein über alle  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln} \leftarrow \text{OC}_4\text{H}_8$ -Verbindungen gemittelter Winkel eingesetzt ( $= 99.4^\circ$ ). Dies ist erlaubt, da die Winkel  $\text{cent},i\text{-Ln-O} \hat{=} \phi_i$  für die einzelnen Verbindungen nur in einem schmalen Bereich  $96^\circ$  bis  $102^\circ$  variieren, was aus den Daten der Tabelle V/2.1. deutlich hervorgeht. Wie schon erwähnt, gleichen sich die drei Winkel in Lösung durch die Rotation der aromatischen Ringe aus, so daß alle drei Ringe als gleichwertig angenommen werden dürfen.

Die Abstände  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent},i}|$  werden aus den röntgenographischen Daten der Tabelle V/2.1. entnommen und mit deren Hilfe werden die Partialmomente  $|\vec{\mu}''(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}''|$  für das deformierte Molekül nach Gl.V/2.2. berechnet. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle V/2.2. (Zeile 2) aufgelistet. Die Beträge der berechneten Partialmomente  $|\vec{\mu}''(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}''|$  für das deformierte Molekül verringern sich vom  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La} \leftarrow \text{OC}_4\text{H}_8$  ( $|\vec{\mu}_{\text{La}}^{3+}| = 6.025$  Debye) zum  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu} \leftarrow \text{OC}_4\text{H}_8$  ( $|\vec{\mu}_{\text{Lu}}^{3+}| = 5.657$  Debye) leicht aber streng monoton. Dies ist die Folge des sich verkürzenden Abstandes  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent}}|$  und damit die Folge des sich verringernenden Ionenradius vom La ( $106.1$  pm) zum  $\text{Lu}^{3+}$  ( $84.8$  pm), aufgrund der Lanthanoidenkontraktion.

b) Bestimmung des Terms 2, ( $|\vec{\mu}_{\text{OC}_4\text{H}_8}|$ ):

Das Dipolmoment der freien Base, Tetrahydrofuran  $\hat{=} \text{OC}_4\text{H}_8$ , wurde experimentell bestimmt. Das Tetrahydrofuran wurde unter Argonatmosphäre über Kalium 3 Tage gekocht und anschließend abdestilliert. Das gemessene Dipolmoment  $|\vec{\mu}_{\text{B}}| = |\vec{\mu}_{\text{OC}_4\text{H}_8}|$  beträgt  $1.65$  Debye. In der dritten Zeile der Tabelle V/2.2. ist die Summe aus dem Partialmoment  $|\vec{\mu}''(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}''|$  und dem Dipolmoment der freien Base  $|\vec{\mu}_{\text{OC}_4\text{H}_8}|$  für  $\text{Ln} = {}^5\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Lu}$  und  $\text{U}$  aufgelistet.

c) Bestimmung des Terms 4,  $(|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+OC_4H_8}|)$ :

Die experimentell gemessenen Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3Ln+OC_4H_8$ -Moleküle sind in der ersten Zeile der Tabelle V/2.2. aufgelistet. Die Dipolmomente nehmen vom  $(C_5H_5)_3La+OC_4H_8$  (5.05 Debye) zum  $(C_5H_5)_3Lu+OC_4H_8$  (3.55 Debye) monoton ab. Es fällt auf, daß das Dipolmoment der 1:1 Addukte,  $(C_5H_5)_3Ln+OC_4H_8$ , vom Lanthan zum Luthetium steiler abfällt als das Partialmoment  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}|$ . Dieser Befund wird durch die Abbildung V/2.2., in der die Dipolmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+OC_4H_8}|$  (G3), und die Partialmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}|$  (G2) und die Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{Ln-O}|$  (G4), gegen den Ionenradius aufgetragen wurden, verdeutlicht. Der steilere Abfall der Dipolmomente der Addukte verglichen mit den Partialmomenten  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}|$  muß sich im Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{Ln-O}|$  widerspiegeln.

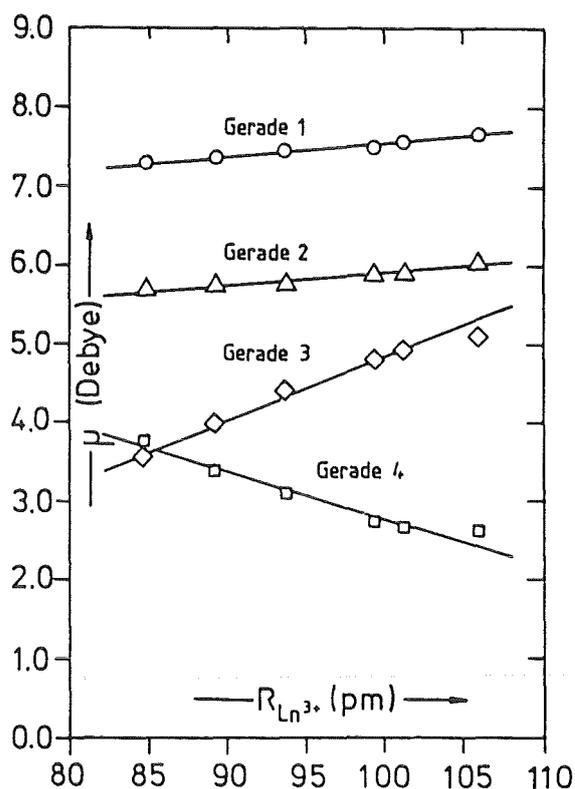


Abbildung V/2.2.: Graphische Darstellung der Dipolmomente  $(|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+OC_4H_8}|)$  (G3), der Partialmomente  $(|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}|)$  (G2) der Summe aus den Partialmomenten und den Dipolmomenten der freien Base  $(|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| + |\vec{\mu}_{OC_4H_8}|)$  (G1) und der Bindungsmomente  $(|\vec{\mu}_{Ln-O}|)$  (G4) als Funktion des Ionenradius.

d) Berechnung des Terms 3, ( $|\vec{\mu}_{Ln-O}|$ ):

Das Bindungsmoment berechnet sich nach Gl.V/2.3. zu:

$$|\vec{\mu}_{Ln-O}| = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| + |\vec{\mu}_{OC_4H_8}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow OC_4H_8}|$$

(Gl.V/2.3.)

Das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{Ln-O}|$  steigt in der Reihenfolge  $(C_5H_5)_3La \leftarrow OC_4H_8$  bis  $(C_5H_5)_3LuOC_4H_8$  streng monoton an (Tabelle V/2.2.). Die Bindungsmomente stellen ein Maß für die Bindungsstärke des Koordinationsatoms der Base (Sauerstoff) an das Lanthanoidion dar; d.h. das Tetrahydrofuran-Molekül ist am  $Lu^{3+}$ -Ion stärker als am  $La^{3+}$ -Ion gebunden. Dies steht in Einklang mit den Abspaltungstemperaturen des THF-Moleküls aus den Adduktverbindungen bei ihrem Erhitzen unter Vakuum. In der Abbildung V/2.2. ist zu erkennen, daß das Bindungsmoment mit fallendem Ionenradius stark ansteigt. Aufgrund seines negativen Vorzeichens (Gl.V/2.1a.) ist sein Verlauf zum Verlauf des experimentell bestimmten Dipolmomentes der Addukte gegenläufig.

Tabelle V/2.2.: Zusammenfassung der Dipolmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow OC_4H_8}|$ , der Partialmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}|$ , der Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{Ln-O}|$  und der effektiven Ladungen  $q_{eff,O}$  am Sauerstoffkoordinationsatom.

$(C_5H_5)_3M \leftarrow OC_4H_8$		M = La	M = Pr	M = Nd	M = Gd	M = y	M = Lu	M = U
$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3M \leftarrow OC_4H_8} $	(Debye)	5.05	4.93	4.79	4.39	4.01	3.55	4.89
$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3M} $	(Debye)	6.025	5.927	5.872	5.810	5.729	5.654	5.901
$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3M}  +  \vec{\mu}_{OC_4H_8} $	(Debye)	7.675	7.577	7.522	7.460	7.379	7.304	7.551
$ \vec{\mu}_{Ln-O} $	(Debye)	2.615	2.647	2.732	3.070	3.369	3.754	2.661
$q_{eff,O}$	(e <sup>-</sup> )	0.211	0.215	0.224	0.256	0.2861	0.3207	0.217
$R_{M3+}$	(pm)	106.1	101.3	99.5	93.8	88.0	84.8	102.5

e) Berechnung der effektiven Ladung am Sauerstoffatom  $q_{\text{eff},O}$ :

Mit Hilfe des berechneten Bindungsmomentes  $|\vec{\mu}_{\text{Ln-O}}|$  und dem kristallographischen Abstand zwischen Lanthanoidion und Sauerstoffatom  $|\vec{r}_{\text{Ln-O}}|$  kann durch Gl. V/2.4. die effektive Ladung am Sauerstoffatom des Tetrahydrofurans berechnet werden:

$$|\vec{\mu}_{\text{Ln-O}}| = q_{\text{eff},O} \cdot |\vec{r}_{\text{Ln-O}}| \quad (\text{Gl. V/2.4.})$$

Die berechneten Werte der effektiven Ladung am Sauerstoffatom des Tetrahydrofurans für alle Addukte sind in der Zeile 5 der Tabelle V/2.2. enthalten. Die effektive Ladung  $q_{\text{eff},O}$  ist für das  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}+\text{OC}_4\text{H}_8$  Molekül kleiner als für das  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}+\text{OC}_4\text{H}_8^-$  Molekül. Dies zeigt ebenfalls die relativ zum La stärkere und polarere Bindung der Base (Tetrahydrofuran) an das Lu auf.

f) Der Einfluß des Ionenradius des Zentralions auf das Dipolmoment der Verbindungen des Typs  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}+\text{OC}_4\text{H}_8$ :

Das experimentell bestimmte Dipolmoment einer Verbindung des Typs  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}+\text{OC}_4\text{H}_8$  stellt in erster Ordnung eine fast lineare Funktion vom Ionenradius dar (Abbildung V/2.2.). Aus Abbildung V/2.2. ist weiterhin zu entnehmen, daß die berechneten Partialmomente  $|\vec{\mu}''_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}}|$  (G2) und die Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{\text{Ln-O}}|$  (G4) ebenfalls linear vom Ionenradius abhängen.

Dies wird durch die experimentell bestimmten Dipolmomente der homologen Verbindungen des dreiwertigen Yttriums ( $3d^0$ ) und des dreiwertigen Urans ( $5f^2$ ), deren Kristallstrukturen ebenfalls bekannt ist, voll bestätigt. Das  $\text{Y}^{3+}$ -Ion besitzt einen Ionenradius von 88 pm der dem des  $\text{Er}^{3+}$ -Ion (88.1 pm) nahezu entspricht. Das Dipolmoment beider homologer Verbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Y}+\text{OC}_4\text{H}_8$  (4.01 Debye) und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Er}+\text{OC}_4\text{H}_8$  (3.90 Debye) sind annähernd gleich groß.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}+\text{OC}_4\text{H}_8$  besitzt ein Dipolmoment von 4.89 Debye, das im Bereich der experimentell bestimmten Dipolmomente von

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ce}+\text{OC}_4\text{H}_8$  (4.90 Debye) und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Pr}+\text{OC}_4\text{H}_8$  (4.93 Debye) liegt. Aufgrund des Ionenradius von  $\text{U}^{3+}$  (102.5 pm) der zwischen den Radien der Ionen  $\text{Ce}^{3+}$  (103.4 pm) und  $\text{Pr}^{3+}$  (101.3 pm) liegt,

ist der experimentelle Wert zu erwarten. Die Partialmomente  $|\vec{\mu}''(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Y}''|$  und  $|\vec{\mu}''(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}''|$  sowie die Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{\text{Y-O}}^{\rightarrow}|$  und  $|\vec{\mu}_{\text{U-O}}^{\rightarrow}|$ , die mit Hilfe der kristallographischen Abstände und Winkel berechnet wurden liegen ebenfalls an den entsprechenden Stellen auf den Geraden 2 und 4 in der Abbildung V/2.2. .

Damit wird deutlich, daß für das Dipolmoment der Verbindungs-  
klasse  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}^+\text{OC}_5\text{H}_8$  der dreiwertigen Ionen zunächst der Ionen-  
radius entscheidend ist, und nicht ob das Zentralion zu den  
Lanthanoiden, Actinoiden oder Übergangsmetallen gehört.

#### V. 2. 1. 2. VORAUSSAGE KRISTALLOGRAPHISCHER DATEN SOWIE AB- STÄNDE UND WINKEL, MIT HILFE DER EXPERIMENTELL BESTIMMTEN LADUNGSVERTEILUNG AN VERBINDUNGEN DES TYPIS $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^+\text{OC}_4\text{H}_8$

Mit Hilfe der experimentell bestimmten Dipolmomente von Ver-  
bindungen des Typis  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}^+\text{OC}_4\text{H}_8$ , deren Kristallstruktur be-  
kannt ist (M = La, Pr, Nd, Gd, Lu sowie Y und U) sollte es  
möglich sein, anhand der experimentell bestimmten Ladungsver-  
teilung die Abstände  $|\vec{r}_{\text{M-O}}^{\rightarrow}|$ , sowie  $|\vec{r}_{\text{M-cent},i}^{\rightarrow}|$  und die Winkel  
cent,i-Ln-cent,j (i≠j), cent,i-Ln-O für die übrigen Verbindun-  
gen der dreiwertigen Lanthanoide Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er,  
Tm und Yb, deren Struktur noch aussteht vorauszusagen.

Trägt man die experimentell ermittelten Dipolmomente der Ver-  
bindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}^+\text{OC}_4\text{H}_8$  mit M = La, Pr, Nd, Gd, Lu und Y  
als Funktion vom Abstand  $|\vec{r}_{\text{M-O}}^{\rightarrow}|$  auf (Abbildung V/2.3.), so  
stellt man fest, daß die entsprechenden Werte exakt auf einer  
Geraden liegen. Dasselbe gilt für die Auftragung des Dipol-  
momentes als Funktion des Abstandes  $|\vec{r}_{\text{M-cent},i}^{\rightarrow}|$ . Auch hier  
liegen die Punkte in einem durch zwei parallele Geraden be-  
grenzten Streifen, dessen Breite nur 4 pm beträgt.

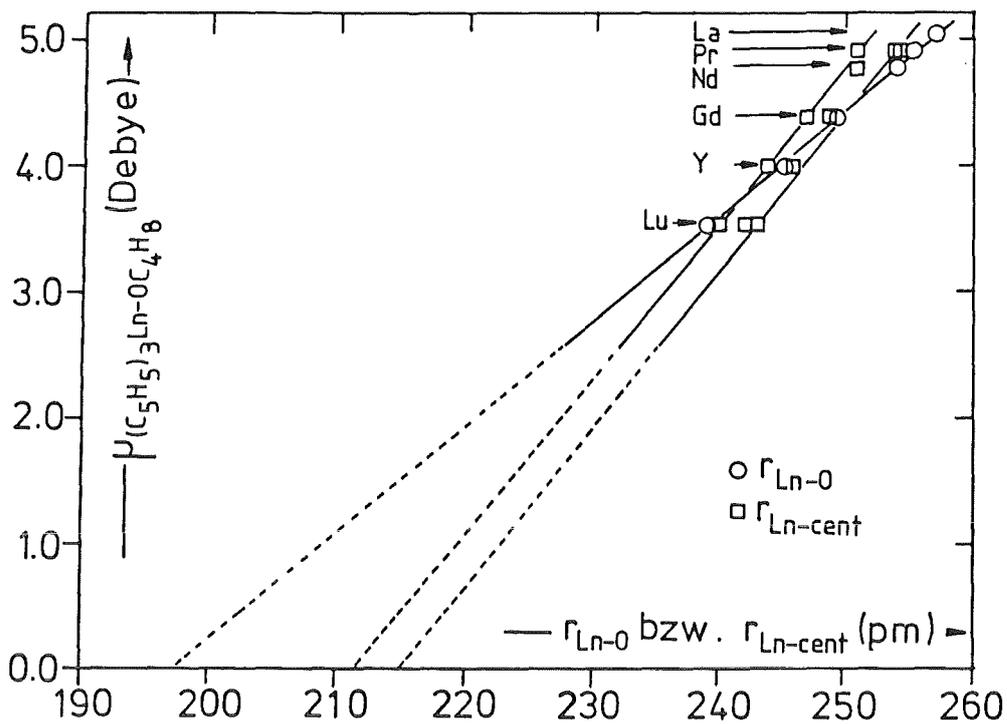


Abbildung III/3.15.: Graphische Darstellung der Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3Ln-OC_4H_8$ -Verbindungen mit  $Ln = La, Pr, Nd, Gd, Lu$  und  $Y$ , als Funktion des Abstandes  $|r_{Ln-O}^{\rightarrow}|$  bzw. des Abstandes  $|r_{Ln-cent,i}^{\rightarrow}|$

Die mittleren Winkel  $cent,i-Ln-cent,j$  ( $i \neq j$ ) und  $cent,i-Ln-O$  für die Verbindungen mit untersuchter Kristallstruktur sind in Abbildung III/3.16. als Funktion des Dipolmomentes aufgetragen. Für alle untersuchten Verbindungen bleiben die Winkel (unabhängig vom Zentralion) fast konstant. Sie sind deshalb für die gleichbleibende Molekülgeometrie verantwortlich.

Mittels der beiden Diagramme (Abbildung III/3.15. und III/3.16.) sind Strukturvoraussagen homologer Verbindungen ohne weiteres möglich:

- a) Der Abstand  $|r_{Ln-O}^{\rightarrow}|$  zwischen Zentralion und Sauerstoffatom des Tetrahydrofurans, und der Abstand  $|r_{Ln-cent,i}^{\rightarrow}|$  zwischen Zentralion und Zentrum des Cyclopentadienylrings werden aus den gemessenen Dipolmomenten der Verbindungen mit unbekannter Struktur mit Hilfe der graphischen Darstellung der Abbildung III/3.15. berechnet.

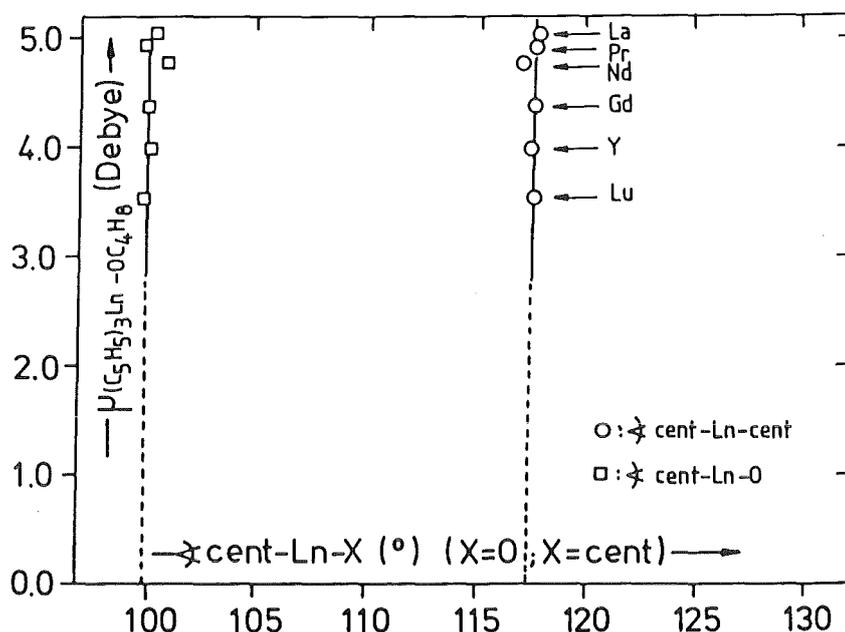


Abbildung III/3.16.: Graphische Darstellung der Dipolmomente der Verbindungen  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow OC_4H_8$  mit  $Ln = La, Pr, Nd, Gd, Lu$  und  $Y$ , als Funktion des mittleren Winkels  $cent, i-Ln-cent, j$  ( $i \neq j$ ) bzw.  $cent, i-Ln-O$ .

- b) Die mittleren Winkel  $cent, i-Ln-cent, j$  ( $i \neq j$ ) und  $cent, i-Ln-O$  können aus der Graphik der Abbildung III/3.16. ermittelt werden.
- c) Mit Hilfe der vorausgesagten Strukturdaten können nun die Partialmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}|$ , die Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{Ln-O}|$  und die effektiven Ladungen am jeweiligen Sauerstoffatom des Tetrahydrofurans berechnet werden (Tabelle III/3.7.).

Extrapolation der Geraden in den Diagrammen III/3.15 und III/3.16: Durch Extrapolation der Geraden für die Abstände  $|\vec{r}_{Ln-O}|$  und  $|\vec{r}_{Ln-cent, i}|$  sowie für die mittleren Winkel  $cent, i-Ln-cent, j$  ( $i \neq j$ ) und  $cent, i-Ln-O$  lassen sich folgende kristallographische Daten für ein hypothetisches  $(C_5H_5)_3M^{III} \leftarrow OC_4H_8$  Molekül dessen Dipolmoment verschwindend klein wäre ( $|\vec{\mu}| \rightarrow 0$ ) erhalten.

	fiktives Molekül	Lanthan Komplex
$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3M+OC_4H_8} $ (Debye)	0.00	5.05
$ \vec{r}_{Ln-O} $ (pm)	198.0	257.1
$ \vec{r}_{Ln-cent,i} $ (pm)	212.0- 216.0	257.5- 257.6
cent,i-M-cent,j (°)	117.4	117.6
cent,i-M-O (°)	99.34	99,47
<hr/>		
$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3M''} $ (Debye)	4.900	6.025
$ \vec{\mu}_{M-O} $ (Debye)	6.550	2.615
$q_{eff,O}$ (e <sup>-</sup> )	0.691	0.212

Die Daten der ersten Spalte entsprechen einer Anordnung für ein hypothetisches  $(C_5H_5)_3M+OC_4H_8$ -Molekül mit einem Dipolmoment von Null Debye.

Tabelle V/2.3.: Vorausgesagte kristallographische Daten und Partialmomente ( $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln''}|$ ), Bindungsmomente ( $|\vec{\mu}_{Ln-O}|$ ) und effektive Ladung am Sauerstoffatom des Tetrahydrofuranmoleküls für die Verbindungen  $(C_5H_5)_3M+OC_4H_8$  mit M = Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Yb.

$(C_5H_5)_3M+OC_4H_8$	M=Ce	M=Sm	M=Eu	M=Tb	M=Dy	M=Ho	M=Er	M=Tm	M=Yb
$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3M+OC_4H_8} $ (Debye)	4.90	4.55	4.48	4.29	4.28	4.05	3.90	3.84	3.70
$ \vec{r}_{M-O} $ (pm)	255.3	251.2	250.2	248.1	248.0	245.3	243.6	242.8	241.0
$ \vec{r}_{M-cent,i} $ (pm)	250.0- 254.0	248.0- 252.0	247.4- 250.2	245.8- 250.0	245.6- 249.8	244.0- 247.0	242.6- 246.0	242.0- 245.6	241.0- 244.0
cent,i-M-cent,j (°)	117.4	117.4	117.4	117.4	117.4	117.4	117.4	117.4	117.4
cent,i-M-O (°)	99.34	99.34	99.34	99.34	99.34	99.34	99.34	99.34	99.34
<hr/>									
$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3M''} $ (Debye)	6.274	5.846	5.825	5.797	5.794	5.741	5.713	5.701	5.671
$ \vec{\mu}_{M-O} $ (Debye)	3.024	2.946	2.995	3.157	3.164	3.341	3.463	3.511	3.621
$q_{eff,O}$ (e <sup>-</sup> )	0.246	0.244	0.249	0.265	0.266	0.283	0.296	0.301	0.313

Anhand der Molekülgeometrie der  $(C_5H_5)_3Ln+B$ -Addukte (siehe Kapitel V/2.2.) wird gezeigt, daß die Abstände zwischen dem Zentralion und den Cyclopentadienylringen des hypothetischen Mo-

leküls mit den Winkeln  $\Psi_i = 117.4^\circ$  gerade so groß sind, daß sich die rotierenden Cyclopentadienylringe gerade nicht berühren.

Dazu wird der minimale Abstand zwischen den Cyclopentadienylringen und dem Zentralion nach Gl.V/2.15. berechnet.

$$\left( 2 \cdot R_o \cdot \sin \left( \frac{180^\circ - \Psi_i}{2} \right) \right)^2 = 2 \cdot |\vec{r}_{\text{Ln-cent}}|^2 \cdot (1 - \cos \Psi_i) \quad (\text{Gl.V/2.15.})$$

$$\left( \frac{2 \cdot R_o \cdot \sin \left( \frac{180^\circ - \Psi_i}{2} \right)}{2 \cdot (1 - \cos \Psi_i)} \right)^{0/5} = |\vec{r}_{\text{Ln-cent}}| \quad (\text{Gl.V/2.15a.})$$

Der Winkel  $\Psi_i$  (cent,i-Ln-cent,j (i≠j)) ist durch die Molekülstruktur festgelegt ( $117.4^\circ$ ). Der effektive Ionenradius des rotierenden Cyclopentadienylringes  $R_o$  kann zum einen nach der „Solid Angle Sum Rule“ ( $R_o^{\text{SAS}} = 370.5$  pm) (Kapitel III.2. Seite 69) und zum anderen aus kristallographischen Daten ( $R_o^{\text{krist.}} = 318.2$  pm) (Kapitel III.2. Seite 70) berechnet werden.

Werden diese Daten in Gl.V/2.15a. eingesetzt so berechnet sich der Abstand zwischen dem Lanthanoidion und dem aromatischen Ring  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent}}|$  zu: 225.6 pm für  $R_o^{\text{SAS}} = 370.5$  pm und  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent}}| = 193.6$  pm für  $R_o^{\text{krist.}} = 318.2$  pm.

Der aus kristallographischen Daten berechnete Radius des Cyclopentadienylringes ist in Richtung kleiner Werte, während der nach der SAS-Regel ermittelte Radius nach größeren Werten abgeschätzt wurde. Wird der Mittelwert als reale Größe angesehen und mit dieser Größe der kritische Abstand  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent}}|$  berechnet, so entspricht er mit 209.5 pm nahezu dem aus der Extrapolation ermittelten Abstand  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent}}|$  (216-212 pm).

Die aus den Extrapolationen erhaltenen geometrischen Strukturdaten stehen für ein fiktives Molekül mit der Molekülgeometrie der 1:1-Addukte der Triscyclopentadienyle der Lanthanoide, das sich aus sterischen Gründen gerade noch bilden kann. Aufgrund des kurzen Ln-O Abstandes wird die Wechselwirkung zwischen dem Zentralion und der Base stärker, so daß die negative effektive Ladung am Sauerstoffatom sich zwangsweise auf  $0.691 e^-$  erhöht.

## V. 2. 2. MOLEKÜLSTRUKTUREN DER $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -VERBINDUNGEN

Die  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen als typische Lewis-Säuren sind bestrebt Addukte mit Lewis-Basen zu bilden. Typische Lewis-Basen sind Nitrile, Isonitrile, Ether etc.

### V. 2. 2. 1. KRISTALLSTRUKTUREN

Aus der Literatur sind neben den diskutierten 1:1 Addukten mit Tetrahydrofuran,  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow OC_4H_8$ , nur wenige Molekülstrukturen der Verbindungsklasse  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$  bekannt. Jedoch liefern die Daten der spärlichen kristallographischen Untersuchungen sehr wichtige Informationen mit allgemeiner Gültigkeit. Die kristallographischen Abstände und Winkel einiger 1:1 Addukte mit Nitrilen, Isonitrilen etc. sind in der Tabelle V/2.4. zusammengefaßt.

Tabelle V/2.4.: Kristallographische Daten der Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ .

Verbindungen	$ \vec{r}_{Ln-cent} $ (pm)	$ \vec{r}_{Ln-B} $ (pm)	cent-Ln-cent (°)	cent-Ln-O (°)	Lit.
$(C_5H_5)_3La \leftarrow NC-C_2H_5$	257.6	265.6	117.9	98.4	25)
$(C_5H_5)_3Yb \leftarrow NC-C_2H_5$	243.2	243.2	118.1	98.0	25)
$(C_5H_5)_3Pr \leftarrow CN-C_6H_{11}$	253.0	265.0	118.1	98.0	26)
$(C_5H_5)_3Nd \leftarrow NC_5H_5$	255.2	266.8	117.5	99.1	27)
$(C_5H_5)_3Sm \leftarrow NC_5H_5$	249.9	265.6	117.6	98.9	27)

Die kristallographischen Daten der Tabelle V/2.4. verdeutlichen, daß die Molekülgeometrie für alle Verbindungen des Typs

$(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$  unverändert bleibt.

Der mittlere Winkel cent,*i*-Ln-cent,*j* (*i*≠*j*) variiert zwischen

117.5 und 118.1°, während der Winkel  $\text{cent},i\text{-Ln-B}$  zwischen 98.0° und 99.1° bleibt. Die Variation der Base beeinflusst den Ln-cent-Abstand nicht (Tabelle V/2.5.). Demnach hat die Variation der Base bei demselben Zentralion keinerlei Einfluß auf die Geometrie der " $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ "-Einheit, die für die Rechnung bedeutend ist. Die Abstände der Ringe und die Winkel bleiben immer konstant.

Tabelle V/2.5.: Gegenüberstellung der Abstände  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent}}|$  für verschiedene Addukte.

Ln <sup>3+</sup>	Base B	$ \vec{r}_{\text{Ln-cent}} $ (pm)	Ln <sup>3+</sup>	Base B	$ \vec{r}_{\text{Ln-cent}} $ (pm)
La	NC-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	257.6	La	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	257.5
Pr	CN-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	253.0	Pr	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	253.3
Nd	NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	255.5	Nd	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	251.0
Sm	NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	249.9	Sm	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> *)	248 - 251
Yb	NC-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	243.2	Yb	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> *)	241 - 243

\*) ≙ vorausgesagte Abstände aufgrund der Ladungsverteilung im Molekül.

Die einzige variable Größe für die Molekülstruktur ist demnach der Abstand des Zentralions zum Koordinationsatom der Base. Das ist verständlich, da das Bindungsmoment zwischen Base und Zentralion, für verschiedene Basentypen wie Nitrile, Ether, Isonitrile etc. sehr stark von den elektronischen Eigenschaften der Base abhängt.

Anhand der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Verbindungen wurde in Kapitel V/1.2. aber gezeigt, daß für eine pseudo-tetraedrische Molekülgeometrie, insbesondere für eine C<sub>3v</sub>-Molekülsymmetrie die Winkel  $\text{cent},i\text{-Ln-cent},j$  ( $i \neq j$ ) und  $\text{cent},i\text{-Ln-C}_3$ -Achse miteinander gekoppelt sind; d.h. wenn der eine Winkel konstant bleibt, muß auch der andere konstant bleiben.

Der Winkel  $\text{cent},i\text{-Ln-cent},j$  ( $i \neq j$ ) ist durch einen Grenzwinkel  $\Psi_{i,\text{grenz}}$  und durch den maximalen Winkel von  $120^\circ = 360^\circ/3$  eingegrenzt. Der Grenzwinkel  $\Psi_{i,\text{grenz}}$  entspricht einem Winkel,

bei dem sich die Cyclopentadienylringe gerade berühren. Zur Abschätzung dieses Winkels muß erst einmal der effektive Durchmesser bzw. der effektive Radius eines frei rotierenden Cyclopentadienylringes ermittelt werden.

Es sind zwei Abschätzungen möglich:

a) Berechnung des effektiven Radius des Cyclopentadienylrings aus dem "cone angle factor"<sup>91-94)</sup>

Als "cone angle factor" (c.a.f.) wird der Öffnungswinkel des Kegels ausgehend vom Zentralion und dem Koordinationsatom des Liganden, dividiert durch  $4 \cdot \pi$  (Abbildung V/2.5a.) definiert.

$$\text{c.a.f.} = \frac{1}{2} \cdot (1 - \cos\theta) \quad (\text{Gl.V/2.6.})$$

$$\text{c.a.f.} = 0.215 \quad \text{für } (\text{C}_5\text{H}_5)^-$$

K.W. Bagnall und Li Xing Fu nannten  $\theta$  den fan angle ( $\hat{=}$  f.a.). Er entspricht dem Winkel der durch das Koordinationsatom in den verschiedenen Symmetrieebenen gebildet wird (Abbildung V/2.5b.). Der fan angle berechnet sich zu:

$$\theta = \tan(R_o/b) \quad (\text{Gl.V/2.7.})$$

mit :  $R_o$  = effektiver Ionenradius  
 $b$  = Abstand Zentralion-Koordinationsatom

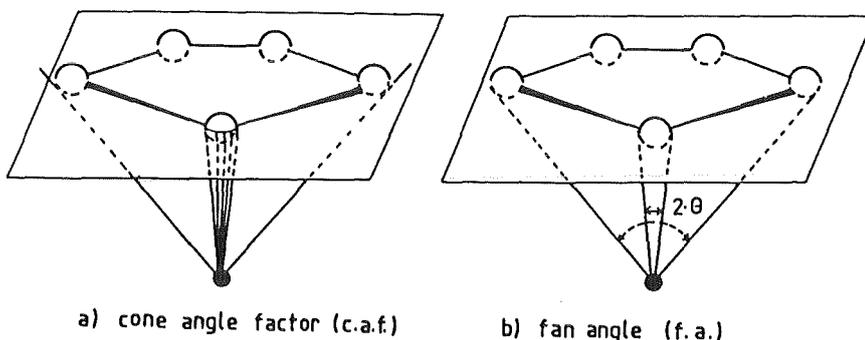


Abbildung V/2.5.: Graphische Darstellung des cone angle factors (a) und des fan angle (b).

Speziell für den Cyclopentadienylring gilt:

$$\cos\theta = -2 \cdot (0.215) + 1$$

$$\begin{aligned}\theta &= 55.25^\circ \\ b &= 257.5 \text{ pm} \quad (\text{für } |\vec{r}_{\text{La-cent}}|)\end{aligned}$$

Damit ergibt sich für den effektiven Ionenradius des Cyclopentadienylringes

$$R_0 = \tan \theta \cdot b = 370.5 \text{ pm}$$

b) Berechnung des effektiven Ionenradius des Cyclopentadienylringes aus kristallographischen Daten.

Den effektiven Ionenradius des Cyclopentadienylringes kann man sich aus drei Größen additiv zusammengesetzt vorstellen:

- α) dem Abstand zwischen Ringzentrum und dem C-Atom ( $|\vec{r}_{\text{cent-C}}|$ ),
- β) dem Abstand zwischen dem C-Atom und dem an diesem Atom gebundenen Wasserstoffatom ( $|\vec{r}_{\text{C-H}}|$ ) und
- γ) dem van der Waals-Radius für das Wasserstoffatom ( $|\vec{r}_{\text{H;v.W.}}|$ ).

Der Abstand  $|\vec{r}_{\text{cent-C}}|$  berechnet sich aus dem Abstand  $|\vec{r}_{\text{C-C'}}|$ , der aus der Röntgenstrukturanalyse bekannt ist und aus den Winkeln eines regelmäßigen Fünfeckes:

$$\begin{aligned}|\vec{r}_{\text{cent-C}}| &= |\vec{r}_{\text{C-C'}}| \cdot \frac{\sin(\text{C-C'-cent})}{\sin(\text{C-cent-C'})} \\ |\vec{r}_{\text{cent-C}}| &= 139 \text{ (pm)} \cdot \frac{\sin(54^\circ)}{\sin(72^\circ)} = 118.2 \text{ pm}\end{aligned} \quad (\text{Gl.V/2.8.})$$

Der Abstand zwischen dem Wasserstoffatom und dem Kohlenstoffatom liefert ebenfalls die Röntgenstrukturanalyse:

$$|\vec{r}_{\text{C-H}}| = 96 \text{ pm}$$

Der van der Waals Radius eines Wasserstoffatoms kann aus der Literatur entnommen werden<sup>95)</sup>

$$|\vec{r}_{\text{H;v.W.}}| = 124 \text{ pm}$$

Damit berechnet sich der effektive Ionenradius des Cyclopentadienylringes zu:

$$R_0 = |\vec{r}_{\text{cent-C}}| + |\vec{r}_{\text{C-H}}| + |\vec{r}_{\text{H;v.W.}}| \quad (\text{Gl.V/2.9.})$$

$$R_o = 318.2 \text{ pm}$$

Mit Hilfe dieser effektiven Ionenradien kann nun der Grenzwinkel  $\Psi_{i,\text{grenz.}} = \text{cent},i\text{-Ln-cent},j \text{ (} i \neq j \text{)}_{(\text{grenz.})}$  berechnet werden, bei dem sich die beiden Ringe gerade berühren. Die Geometrie und die verwendeten Größen (Winkel und Abstände) sind in der Abbildung V/2.6. veranschaulicht.

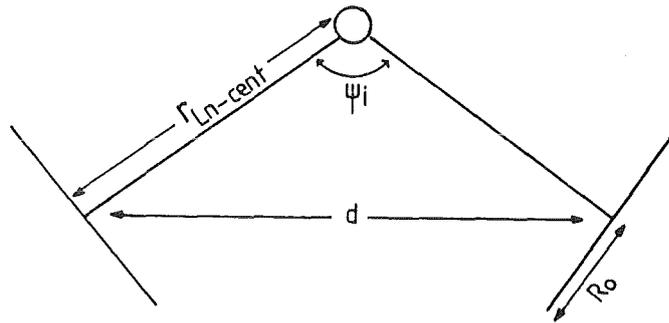


Abbildung V/2.6.: Geometrie des  $\text{cent},i\text{-Ln-cent},j \text{ (} i \neq j \text{)}$  Winkels zur Berechnung des Grenzwinkels  $\Psi_{i,\text{grenz.}}$

Für den Grenzwinkel  $\Psi_{i,\text{grenz.}}$  muß gelten daß:

$$d = d_1 + d_2 \quad (\text{Gl.V/2.10.})$$

Es sei als Voraussetzung gegeben, daß  $d_1 = d_2$  und  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent},i}| = |\vec{r}_{\text{Ln-cent},j}| \text{ (} i \neq j \text{)}$ . Damit berechnet sich:

$$d = R_o \cdot \sin \epsilon \quad (\text{Gl.V/2.11.})$$

$$d = R_o \cdot \sin \left( \frac{180^\circ - \Psi_{i,\text{grenz.}}}{2} \right) \quad (\text{Gl.V/2.11a.})$$

Damit berechnet sich der Abstand nach dem Kosinus-Satz zu:

$$d^2 = |\vec{r}_{\text{Ln-cent}}|^2 + |\vec{r}_{\text{Ln-cent}}|^2 - 2 \cdot |\vec{r}_{\text{Ln-cent}}|^2 \cdot \cos(\Psi_{i,\text{grenz.}}) \quad (\text{Gl.V/2.12.})$$

Gl.V/2.13. erhält man durch das Einsetzen der Gl.V/2.10. und Gl.V/2.11a. in die Gl.V/2.12.:

$$\left( 2 \cdot R_o \cdot \sin \left( \frac{180^\circ - \Psi_{i,\text{grenz.}}}{2} \right) \right)^2 = 2 \cdot |\vec{r}_{\text{Ln-cent}}|^2 \cdot (1 - \cos \Psi_{i,\text{grenz.}}) \quad (\text{Gl.V/2.13.})$$

Diese Gleichung erlaubt die iterative Berechnung des Grenzwinkels  $\Psi_{i,\text{grenz.}}$ .

Für die beiden ermittelten effektiven Ionenradien für den Cyclopentadienyling wurden die Grenzwinkel für die beiden Verbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}\leftarrow\text{OC}_4\text{H}_8$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}\leftarrow\text{OC}_4\text{H}_8$  berechnet. Die Werte sind in der Tabelle V/2.6. aufgeführt.

Tabelle V/2.6.: Die Grenzwinkel  $\Psi_{i,\text{grenz.}}$  berechnet für die effektiven Ionenradien des Cyclopentadienylinges von  $R_o = 370.5 \text{ pm}^{91-94}$  und  $R_o = 318.2 \text{ pm}^*)$ .

	$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}\leftarrow\text{OC}_4\text{H}_8$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}\leftarrow\text{OC}_4\text{H}_8$
$ \vec{r}_{\text{Ln-cent}} $ (pm)	257.5	239.2
$\Psi_{i,\text{grenz.}}^{91-94}$ (°) (für $R_o=370.5 \text{ pm}$ )	110.5	114.3
-----		
$\Psi_{i,\text{grenz.}}$ (°) (für $R_o=318.2 \text{ pm}$ )	102.1	106.4

\*)  $\hat{=}$  in dieser Arbeit aus Kristallstrukturdaten berechneter Wert.

Der nach der „solid angle sum rule“ für einen effektiven Ionenradius des  $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ -Ions von  $R_o = 370.5 \text{ pm}$  berechnete Grenzwinkel  $\Psi_{i,\text{grenz.}}$  variiert zwischen  $110.5^\circ$  für Lanthan und  $114.3^\circ$  für Luthetium, während die aus kristallographischen Daten berechneten Grenzwinkel  $\Psi_{i,\text{grenz.}} = 102.1^\circ$  für Lanthan und  $106.4^\circ$  für Luthetium aufgrund des kleineren berechneten Ringradius ( $318.2 \text{ pm}$ ) deutlich kleiner sind. Unabhängig des zugrunde gelegten  $R_o$ -wertes bleiben sämtliche Grenzwinkel stets kleiner als die tatsächlichen Winkel  $\Psi_i$  in den 1:1 Addukten der Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide ( $117.4^\circ$ ). Das bedeutet, daß die Cyclopentadienylinge mit einem Ringradius,  $R_o = 370.5 \text{ pm}$  (nach der SAS Rule) oder mit  $R_o = 318.2 \text{ pm}$  (aus kristallographischen Daten) ohne weiteres ihre Geometrie um das Ln-Ion ändern können, daß sie sich durch eine cent,i-Ln-cent,j-Winkel Verkleinerung einander näher kommen können um angreifenden Basemolekülen mehr Platz zu bieten.

Der Winkel  $\psi_i$  in den 1:1 Lanthanaddukten muß kleiner sein als in den entsprechenden Luthetiumverbindungen, da der Zentralion-Ring-Abstand  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$ , beim Lanthan größer als beim Luthetium ist. Die sterische Ring-Ring-Hinderung ist somit in den Lanthanverbindungen kleiner als in den Komplexen des Luthetiums. In den homologen Komplexen sämtlicher Lanthanoide bleibt aber der Winkel  $\psi_i$  gleich groß ( $117.4^\circ$ ).

Die Ursache, daß der Winkel  $\psi_i$  konstant bleibt kann nicht, wie von R.D. Fischer und Li Xing Fu behauptet wurde, allein auf sterische Effekte zurückzuführen sein. Vielmehr hat die elektronische Abstoßung der Cyclopentadienylringe mit ihren negativen Partialladungen drastische strukturbestimmende Auswirkungen, d.h. die Ladungsverteilung in den Molekülen übt einen direkten Einfluß auf die Molekülgeometrie aus.

Letztere Argumentation wird durch die experimentellen Befunde in den 1:1 Komplexen des U(III) mit Tetrahydrofuran und in den  $(C_5H_5)_3UX$ -Komplexen (Kapitel VI.2.) verdeutlicht. Die Ionenradien des dreiwertigen Urans ( $r_{U^{3+}} = 102.5 \text{ pm}$ ) unterscheidet sich sehr stark vom Ionenradius des vierwertigen Urans ( $r_{U^{4+}} = 89 \text{ pm}$ ). Trotzdem sind die Winkel  $cent,i-U-cent,j$  ( $i \neq j$ ) ( $117.4^\circ$  für  $U^{3+}$  und  $117.1^\circ$  für  $U^{4+}$ ) sowie  $cent,i-Ln-O$  bzw.  $cent,i-U-X$  ( $99.34^\circ$  für  $U^{3+}$  und  $100.1^\circ$  für  $U^{4+}$ ) nahezu gleich groß. Ausschließlich sterische Wechselwirkungen können als Ursache der Molekülgeometrie ausgeschlossen werden.

#### V. 2. 2. 2. EINFLUSS DES DIPOLMOMENTES DER FREIEN BASE AUF DAS DIPOLMOMENT DER VERBINDUNGEN DES TYPES $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ .

Die Dipolmomente für die Substanzen der Verbindungsklasse  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$  berechnen sich nach der Gl. V/2.1a. zu:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B}| = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln''}| + |\vec{\mu}_B| - |\vec{\mu}_{Ln-B}| \quad (\text{Gl. V/2.1a.})$$

Wie bereits in Abschnitt V. 2. 1. erwähnt, berechnen sich die Dipolmomente solcher Addukte aus drei Termen:

- 1)  $|\vec{\mu}''_{(C_5H_5)_3Ln}|$  = Partialmoment der " $(C_5H_5)_3Ln$ "-Einheit
- 2)  $|\vec{\mu}_B|$  = Dipolmoment der freien Base
- 3)  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  = Bindungsmoment der Base ans Zentralion

Der Term 1 kann für Verbindungen des gleichen Zentralions als eine Konstante angesehen werden, da sich die Abstände  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$  und die Winkel  $cent,i-Ln-cent,j$  ( $i \neq j$ ) und  $cent,i-Ln-B$  durch die Variation der Base nicht verändern. Dies geht deutlich aus den kristallographischen Daten der Tabelle V/2.5. hervor.

Der Term 2 ist eine Konstante (Dipolmoment der freien Base).

Der Term 3 entspricht dem Bindungsmoment zwischen dem Koordinationsatom der Base und dem Zentralion. Dieses Moment kann als konstant angesehen werden (1. Näherung), falls sich die verschiedenen Basen sich in ihrem Bindungsverhalten und ihren elektronischen Eigenschaften nicht unterscheiden. Diese Bedingungen werden zweifelsfrei für die gesättigten aliphatischen Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n-Butyronitril, sek. Butyronitril und tert. Butyronitril erfüllt. Bedingt erfüllt sind sie für das aromatische Benzonitril.

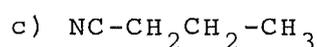
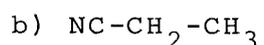
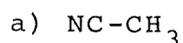
Die Dipolmomente der Addukte sind, wenn der Term 1 und der Term 3 als konstant angesehen werden kann, nur noch eine Funktion vom Dipolmoment der freien Base. Dies geht aus Gl.V/2.1a. hervor.

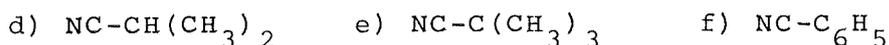
$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B}| = |\vec{\mu}''_{(C_5H_5)_3Ln}| - |\vec{\mu}_{Ln-B}| + |\vec{\mu}_B| \quad (\text{Gl.V/2.1a.})$$

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B}| = \text{const} - \text{const}' + |\vec{\mu}_B|$$

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B}| = \text{const}'' + |\vec{\mu}_B|$$

Zur Bestätigung dieser Abhängigkeit der Dipolmomente der Addukte von den Dipolmomenten der jeweiligen freien Basen wurden die 1:1 Addukte der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen von La, Pr, Gd, Tm und Lu mit folgenden Nitrilen synthetisiert und untersucht:





Von allen Verbindungen sowie von den jeweiligen freien Basen wurden die Dipolmomente experimentell gemessen. Die Daten sind in der Tabelle V/2.7. zusammengefaßt.

Tabelle V/2.7.: Dipolmomente der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^+\text{B}^-$ -Nitriladdukte, der freien Basen und der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Verbindungen mit Ln = La, Pr, Gd, Tm und Lu.

Base	$ \vec{\mu}_{\text{Base}} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^+\text{B}^-} $ (Debye)				
		Ln = La	Ln = Pr	Ln = Gd	Ln = Tm	Ln = Lu
$\text{CH}_3\text{-CN}$	3.35 ± 0.03	5.67 ± 0.08	5.73 ± 0.05	4.99 ± 0.10	4.19 ± 0.06	3.48 ± 0.07
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CN}$	3.54 ± 0.07	5.89 ± 0.10	5.94 ± 0.08	5.08 ± 0.08	4.20 ± 0.09	3.64 ± 0.08
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	3.58 ± 0.04	6.04 ± 0.04	6.12 ± 0.06	5.29 ± 0.09	4.30 ± 0.07	3.72 ± 0.06
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CN}$	3.61 ± 0.03	6.16 ± 0.03	6.18 ± 0.07	5.32 ± 0.06	4.40 ± 0.07	3.76 ± 0.09
$(\text{CH}_3)_3\text{C-CN}$	3.66 ± 0.02	6.24 ± 0.03	6.26 ± 0.04	5.50 ± 0.04	4.49 ± 0.07	3.84 ± 0.09
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$	4.04 ± 0.03	6.52 ± 0.08	6.58 ± 0.10	5.80 ± 0.08	4.80 ± 0.07	4.20 ± 0.11
$ \vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^+} $ (Debye)		4.22 ± 0.36	4.16 ± 0.06	2.80 ± 0.12	1.13 ± 0.22	0.20 ± 0.40

Die experimentell bestimmten Dipolmomente der freien Basen wurden mit den aus der Literatur bekannten Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist größer als erwartet wurde, obwohl die Literaturwerte über unterschiedliche Meßmethoden, sei es Mikrowellenabsorption, Relaxation oder über die Dielektrizitätskonstante in verschiedenen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt wurden (Tabelle V/2.8.).

Die funktionelle Abhängigkeit der Dipolmomente der Addukte von den der freien Basen, gemäß Gl.V/2.1a. wird deutlich durch die graphische Auftragung der Dipolmomente als Funktion des Dipolmomentes der freien Base (Abbildung V/2. 7.).

Die graphische Auftragung (in Abbildung V/2. 7.) zeigt für die Nitriladdukte eines jeden Zentralions einen linearen Verlauf. Die Steigung der Geraden ist für alle Zentralionen gleich groß, wie aus der Tabelle V/2.9. entnommen werden kann.

Der Wert der Steigung von nur geringfügig größer als 1 deutet

daraufhin, daß die Dipolmomente der Addukte um den gleichen Betrag, wie die der freien Basen ansteigen. Dieser Befund untermauert wieder die Gültigkeit der Gl.V/2.1a., daß das Dipolmoment der freien Base direkt additiv in die Berechnungsgleichung des Dipolmomentes des Adduktes eingeht.

Tabelle V/2.8.: Experimentell bestimmte Dipolmomente der freien Basen, neben entsprechenden Literaturwerten und den Bestimmungsverfahren ( e ≙ eigenen Messungen ).

Base	$ \vec{\mu} $ (Debye)	Messung		Temperatur (°C)	Lit.
		in	Methode		
CH <sub>3</sub> -C≡N	3.40	Benzol	MW	18,5	96)
	3.51	Benzol		25,0	97)
	3.56	Benzol	R	30,0	98)
	3.35	Benzol	DK	20,0	e)
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡N	3.59	Benzol	R	30,0	98)
	3.55	Benzol	DK	25,0	99)
	3.54	Benzol	DK	20,0	e)
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C≡N	3.63	Benzol	R	30,0	98)
	3.65	Benzol	DK	25,0	99)
	3.53	CCl <sub>4</sub>	DK	25,0	100)
	3.58	Benzol	DK	20,0	e)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C≡N	3.62	CCl <sub>4</sub>	DK	25,0	100)
	3.61	Benzol	DK	20,0	e)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C≡N	3.68	CCl <sub>4</sub>	DK	25,0	100)
	3.61	Benzol		40,0-80,0	101)
	3.66	Benzol	DK	20,0	e)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C≡N	4.08	Dioxan	DK	35,0	102)
	3.99	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	R	15,6	103)
	4.20	Benzol	DK	20,0	e)

DK = Dielektrizitätskonstante; MW = Mikrowellenmethode

R = Relaxationsmethode

Der etwas steiler Anstieg der Gerade (als für Steigung =1) für die jeweiligen Zentralionen zeigt, daß das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  vom Acetonitril zum Propionitril zum N-Butyronitril usw. etwas kleiner wird. Dieser Sachverhalt wird durch die Differenz zwischen den Dipolmomenten des Adduktes und der freien Base

$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B}| - |\vec{\mu}_B|$  verständlich:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B}| - |\vec{\mu}_B| = \text{const} - |\vec{\mu}_{Ln-B}|$$

Die Differenz  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B}| - |\vec{\mu}_B|$  vergrößert sich vom Acetonitril zum tert. Butyronitril, deshalb muß das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  kleiner werden, d.h. das tert. Butyronitril ist am schwächsten und das Acetonitril am stärksten ans Zentralion gebunden.

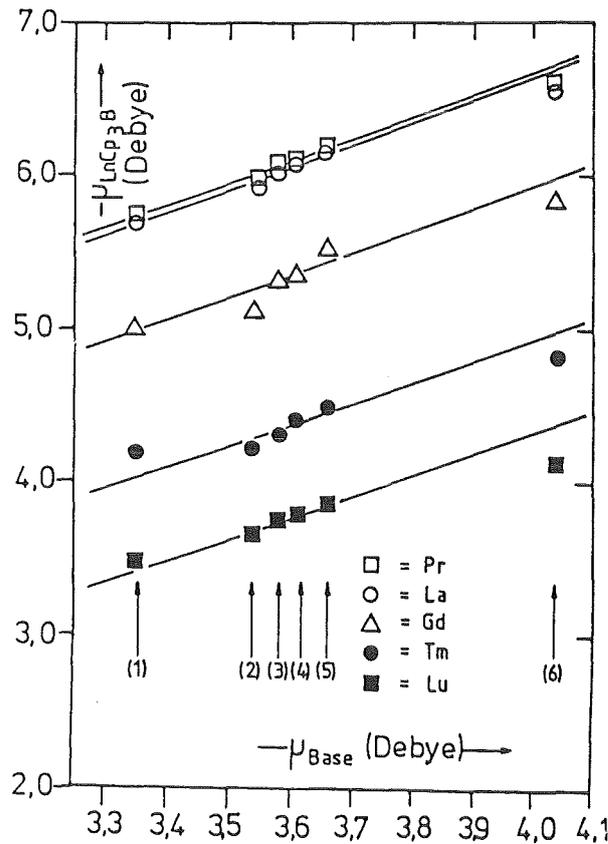


Abbildung V/2. 7.: Dipolmomente der Nitriladdukte verschiedener  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen des La, Pr, Gd, Tm und Lu als Funktion des Dipolmomentes der freien Base; 1  $\hat{=}$   $CH_3-CH$ , 2  $\hat{=}$   $CH_3-CH_2-CN$ , 3  $\hat{=}$   $CH_3-CH_2-CH_2-CN$ , 4  $\hat{=}$   $(CH_3)_2CH-CN$ , 5  $\hat{=}$   $(CH_3)_3C-CN$ , 6  $\hat{=}$   $C_6H_5-CN$ .

Obwohl dieser Effekt keine wesentliche Rolle spielt demonstriert er die Genauigkeit der Messungen und die Gültigkeit der Modellrechnungen. Die Konstanz des Bindungsmomentes bei den verschiedenen Nitrilen zeigt eindeutig, daß die Art der koordinativen

Bindung zwischen N-Atom der Base und Zentralion für alle aliphatischen Nitrile annähernd gleich ist. Die Meßpunkte für alle 1:1 Addukte mit Benzotrill liegen stets 0.3 Debye unterhalb der entsprechenden Geraden, die durch die übrigen Nitrile festgelegt wird. Diese Abweichung entspricht dem Unterschied in den elektronischen Verhältnissen des aromatischen Benzotrills zu den aliphatischen Nitrilen. Die Elektronendichte im  $C\equiv N$  wird durch den Donorcharakter des aromatischen Benzolringes etwas erhöht.

Tabelle V/2.9.: Differenzen zwischen den Dipolmomenten der Addukte und den entsprechenden freien Basen ( $\Delta\mu = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B}| - |\vec{\mu}_B|$ ).

Base B	$\Delta\mu =  \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B}  -  \vec{\mu}_B $				
	Ln=La (Debye)	Ln=Pr (Debye)	Ln=Gd (Debye)	Ln=Tm (Debye)	Ln=Lu (Debye)
CH <sub>3</sub> -CN	2.32	2.38	1.64	0.84	0.13
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	2.35	2.40	1.54	0.66	0.10
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	2.46	2.54	1.71	0.72	0.14
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CN	2.55	2.57	1.71	0.79	0.23
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-CN	2.58	2.60	1.84	0.83	0.18
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CN	2.48	2.54	1.76	0.76	0.16

Die Extrapolation der Geraden in der Abbildung V/2. 7. auf eine hypothetische Base mit dem Dipolmoment  $|\vec{\mu}_B| = 0$ , liefert wie aus Gl.V/2.1a. ersichtlich ist direkt das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  für eine fiktive unpolare Nitril-Base. Die Gl.V/2.1a.

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B}| = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| + |\vec{\mu}_B| - |\vec{\mu}_{Ln-B}|$$

wird dann zu:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B}| = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| + 0 - |\vec{\mu}_{Ln-B}|$$

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| = -|\vec{\mu}_{Ln-B}|$$

extrapolierte Größe

Diese Bindungsmomente sind in der Tabelle V/2.10. zusammen mit den für die Berechnung wichtigen Größen aufgelistet.

Tabelle V/2.10.: Bindungsmomente für 1:1 Nitriladdukte einiger dreiwertiger Lanthanoide mit einem Nitril, dessen  $|\vec{\mu}_B| \rightarrow 0$ , neben den Bindungsmomenten der Addukte mit Propionitril.

$\text{Ln}^{3+}$	$ \vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}\leftarrow\text{B}} $ (Debye) extrap. Werte	$ \vec{\mu}_{\parallel(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}''} $ (Debye) aus Tab. V/2.2.	$ \vec{\mu}_{\text{Ln-B}} $ (Debye) extrap. Werte	$ \vec{\mu}_{\text{Ln-NC-C}_2\text{H}_5} $ (Debye) aus Tab. V/2.18.
La	0.78	6.025	5.245	3.675
Pr	0.82	5.927	5.107	3.527
Gd	0.08	5.810	5.730	4.270
Tm	-0.96	5.698 <sup>*)</sup>	6.658	5.038
Lu	-1.52	5.654	7.174	5.554

\*)  $|\vec{\mu}_{\parallel(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}''}|$  wurde aus den vorausgesagten kristallographischen Daten der Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Tm}\leftarrow\text{OC}_4\text{H}_8$  berechnet.

### V. 2. 2. 3. DIE C≡N-INFRAROTSCHWINGUNG DER BASE ALS SONDE

Die Lage der C≡N-Schwingungsfrequenz der freien Nitrile im Infrarotbereich korreliert mit deren Dipolmomenten, wobei die Dipolmomente als Funktion der Schwingungsfrequenz einen linearen Verlauf zeigen. Dipolmomente und Schwingungsfrequenzen der verwendeten Basen wurden jeweils experimentell bestimmt. Je höher das Dipolmoment der Base ist, umso größer ist die Verschiebung der Schwingungsfrequenz zu kleineren Wellenzahlen und damit zu kleineren Energien hin (Abbildung V/2. 8.).

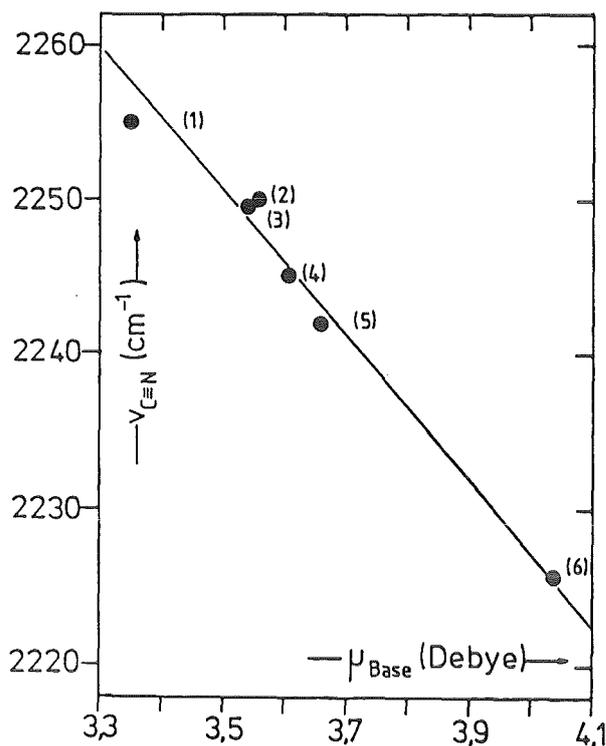
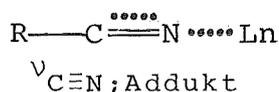
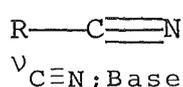


Abbildung V/2.8 .: Die Schwingungsfrequenzen der C≡N-Stretch-Schwingung für verschiedene Nitrile als Funktion von deren Dipolmoment ( 1 ≐ CH<sub>3</sub>-CN, 2 ≐ CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CN, 3 ≐ CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN, 4 ≐ (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CN, 5 ≐ (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CN, 6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CN ).

Bei der Koordination der Base ans Zentralion wird Elektronendichte aufgrund der σ-Donor-Bindung vom Koordinationsatom des Nitrils zum Zentralion fließen. Infolge dessen und wegen der Behinderung der Schwingung aufgrund der zusätzlichen Koordination des Stickstoffatoms ans Zentralion wird die Schwingungsfrequenz zu höheren Wellenzahlen verschoben.



Die Verschiebung der Schwingungsfrequenz als Folge der Adduktbildung, kann als ein empfindliches Maß für die Bindungswechselwirkung zwischen dem Zentralion und der Base verwendet werden.

Untersucht wurden die Verschiebungen der C≡N-Schwingungsfrequenz der verschiedenen Nitril-Addukte der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ln<sup>+</sup>B<sup>-</sup>-Verbindungen mit Ln = La, Pr, Gd, Tm und Lu. Die Frequenzverschiebungen ge-

genüber der freien Base ( $\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ) sind in der Tabelle V/2.11. zusammen mit den Schwingungsfrequenzen der freien Base tabelliert.

Tabelle V/2.11.: Schwingungsfrequenzen der freien Basen und Schwingungsfrequenzverschiebungen der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}\leftarrow\text{B}$ -Verbindungen.

Base	$\nu_{\text{Base}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu = \nu_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln B}} - \nu_{\text{Base}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				
		Ln = La	Ln = Pr	Ln = Gd	Ln = Tm	Ln = Lu
$\text{CH}_3\text{-CN}$	2255.3	11.7	10.2	14.7	27.7	28.5
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CN}$	2249.5	14.6	15.4	18.9	20.3	21.6
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	2250.0	16.3	17.5	20.0	21.0	24.0
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CN}$	2245.0	17.0	18.5	21.0	23.5	24.8
$(\text{CH}_3)_3\text{C-CN}$	2239.9	18.3	19.1	24.0	25.5	28.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$	2225.7	22.2	12.4	27.9	32.9	36.2

Für jede Base, sei es Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril, nimmt die Verschiebung der Schwingungsfrequenz vom  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}\leftarrow\text{B}$ -Addukt zum  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}\leftarrow\text{B}$ -Addukt kontinuierlich zu, was auf eine stärkere Koordination der Base ans Zentralion und damit auf ein größeres Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{\text{Ln-B}}|$  hindeutet. Demnach sind die Nitriladdukte der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}$ -Verbindungen stabiler als die entsprechenden Nitrile der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}$ -Verbindungen. Betrachtet man die Änderung der Schwingungsfrequenzen einer Nitriladduktreihe desselben Zentralions, so stellt man ein kontinuierliches Anwachsen der Schwingungsfrequenzänderung  $\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ , vom Acetonitril zum Benzonitril hin fest. Es scheint als wären die Butyronitrile fester ans Zentralion koordiniert als das Propionitril oder gar das Acetonitril. Dies wäre jedoch ein Widerspruch zu den vorausgegangenen Ausführungen. Betrachtet man aber nicht die Änderung der Schwingungsfrequenz ( $\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = \nu_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}\leftarrow\text{B}} - \nu_{\text{Base}}$ ) sondern deren Absolutbetrag ( $\nu_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}\leftarrow\text{B}}$ ) so wird deutlich, daß dieser Wert sich wenig verändert. In der Tabelle V/2.12. sind die Schwingungsfrequenzen der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}$ - und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Gd}$ -Nitriladdukte aufgeführt.

In der Abbildung V/2.10. sind die Dipolmomente der Nitriladdukte gegen die entsprechenden Schwingungsfrequenzerhöhungen aufgetragen. Während die Geraden für die  $(C_5H_5)_3La$  und  $(C_5H_5)_3Pr$ -Nitriladdukte parallel verlaufen, werden diejenigen für die Nitriladdukte des Gd, Tm und Lu kontinuierlich etwas flacher. Der Grund liegt in den verschiedenen Bindungsmomenten homologer Nitriladdukte verschiedener Zentralionen. Sie steigen innerhalb der Lanthanoidenreihe für eine feste Base vom Lanthan zum Luthetium erst langsam, dann aber immer schneller an (Vergleiche Tabelle V/2.10.). Der große Ionenradius und die damit verbundene kleine Elektronendichte der leichten Lanthanoiden führt im Gegensatz zu den Ionen der schweren Lanthanoiden, welche einen kleinen Ionenradius und damit eine größere Elektronendichte besitzen zu kleineren Wechselwirkungen zwischen Base und Zentralion und damit zu einer etwas schnelleren Dipolmomenterhöhung als Folge der Basenvariation.

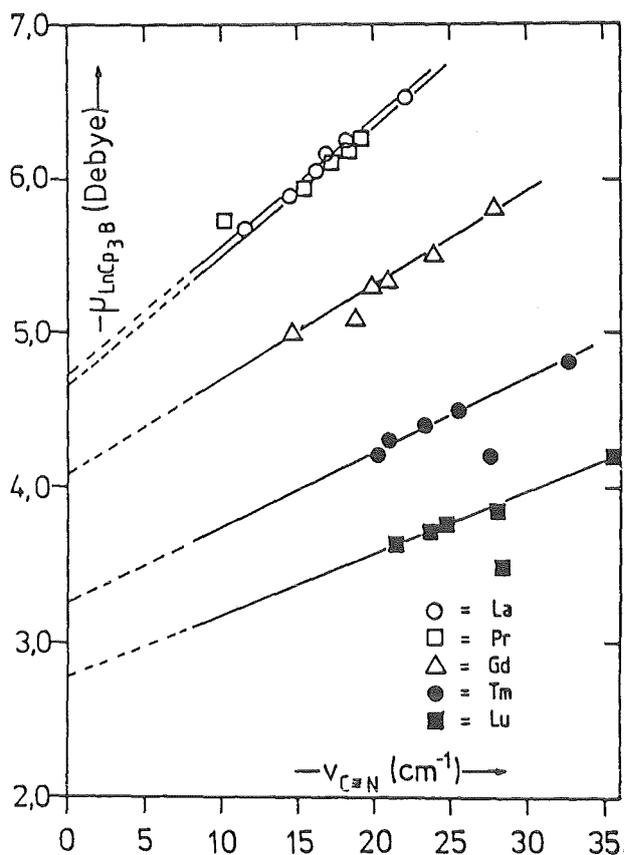


Abbildung V/2.10.: Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Nitriladdukte als Funktion der Schwingungsfrequenzänderung  $\Delta\nu_{C\equiv N}$ .

Die Schwingungsfrequenzen der  $(C_5H_5)_3La$ -Nitriladdukte verringern sich nur um  $8.8\text{ cm}^{-1}$  und die der  $(C_5H_5)_3Gd$ -Nitriladdukte gar nur um  $6.1\text{ cm}^{-1}$ . Daraus läßt sich ableiten, daß die Bindungsart in 1. Näherung unverändert bleibt. Es wäre höchstens eine geringfügige Verringerung des Bindungsmomentes möglich was in Einklang mit den bisherigen Ausführungen steht.

Tabelle V/2.12.: Schwingungsfrequenzen der 1:1 Addukte von La und Gd-Triscyclopentadienylen mit verschiedenen Nitrilen.

Base (RCN)	$\Delta\nu_{C\equiv N}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	$(C_5H_5)_3La\leftarrow NCR$	$(C_5H_5)_3Gd\leftarrow NCR$
$CH_3-CN$	2267.0 $\uparrow$	2270.0 $\uparrow$
$CH_3-CH_2-CN$	2264.1 $\uparrow$	2268.4 $\uparrow$
$CH_3-CH_2-CH_2-CN$	2266.3 $\uparrow$	2270.0 $\uparrow$
$(CH_3)_2CH-CN$	2262.0 $\uparrow$	2266.0 $\uparrow$
$(CH_3)_3C-CN$	2258.2 $\downarrow$	2263.9 $\downarrow$
$C_6H_5-CN$	2247.9	2253.6

Dadurch wird es deutlich, daß das Anwachsen der Schwingungsfrequenzänderung,  $\Delta\nu_{C\equiv N}$ , innerhalb einer Basenreihe für ein bestimmtes Lanthanoidion als Ursache nicht ein sich änderndes Bindungsmoment hat. Vielmehr liegt der Grund an der sich vergrößernden Polarität der Base, d.h. die Ursache liegt im Dipolmoment der freien Nitrilmoleküle. Werden die Dipolmomente der Addukte als Funktion der Schwingungsfrequenzänderung aufgetragen, dann ergibt sich für jede Reihe der  $(C_5H_5)_3Ln\leftarrow B$ -Addukte in der das Zentralion konstant gehalten wird, ein lineares Ansteigen der Dipolmomente der Addukte mit der Erhöhung der Schwingungsfrequenzverschiebung, wobei beide Größen zueinander proportional bleiben. Damit wurde gezeigt, daß das Ansteigen der Größe vom Acetonitril zum Butyronitril hauptsächlich durch die Erhöhung der Polarität der Base verursacht wird (Abbildung V/2.9.). Die Extrapolation auf  $\Delta\nu_{C\equiv N} = 0$  in der Abbildung V/2.9. lie-

fert die in der Tabelle V/2.13. (Spalte 1) aufgelisteten Dipolmomente. Für  $\Delta v_{C \equiv N} = 0$  existiert zwischen der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Einheit und der Nitril-Base keine Wechselwirkung. Die durch die Extrapolation erhaltenen Ordinatenabschnitte entsprechen den Dipolmomenten der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen, welche die Geometrie der  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -Verbindungen besitzen und deren Elektronendichte derart deformiert ist, als wäre der Komplex zu einer Base koordiniert. In der Tabelle V/2.13. sind in der Spalte 1 die Ordinatenabschnitte  $|\vec{\mu}''(C_5H_5)_3Ln'', \text{extr.}|$  (in Abbildung V/2. 9.), in Spalte 2 die aus den Kristallstrukturdaten der Tetrahydrofuran-Addukte berechneten Partialmomente  $|\vec{\mu}''(C_5H_5)_3Ln''|$  (Kapitel V.2.1.1.) und in Spalte 3 die für die  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen experimentell bestimmten Dipolmomente  $|\vec{\mu}(C_5H_5)_3Ln|$  (Kapitel V.1.) aufgelistet.

Tabelle V/2.13.: Die Partialmomente  $|\vec{\mu}''(C_5H_5)_3Ln'', \text{extr.}|$ ,  $|\vec{\mu}''(C_5H_5)_3Ln''|$  und die Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen für Ln = La, Pr, Gd, Tm und Lu.

La <sup>3+</sup>	$ \vec{\mu}''(C_5H_5)_3Ln'', \text{extr.} $ (Debye) (aus Abbildung V/2.14.)	$ \vec{\mu}''(C_5H_5)_3Ln'' $ (Debye) (aus krist. Daten; Kap. V.2.1.1.)	$ \vec{\mu}(C_5H_5)_3Ln $ (Debye) (exp. Werte; Kap.V.1.)
La	4.80	6.02	4.22
Pr	4.70	5.93	4.16
Gd	4.25	5.81	2.80
Tm	3.30	5.70	1.13
Lu	2.80	5.65	0.20

Die Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen sind kleiner als die aus der Extrapolation ermittelten Werte für eine  $(C_5H_5)_3Ln$ -Einheit. Die Differenz beider Beträge  $\Delta\mu_1$  spiegelt zum einen die Geometrieänderung der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Einheit und zum anderen die Deformation der Elektronendichte des Zentralions infolge der Basenanlagerung wider.

$$\Delta\mu_1 = |\vec{\mu}''(C_5H_5)_3Ln'', \text{extr.}| - |\vec{\mu}(C_5H_5)_3Ln| \quad (\text{Gl.V/2.14.})$$

Diese beiden Effekte (Geometrieänderung und Deformation der Elektronenhülle) sind, wie aus Abbildung V/2.10. deutlich hervorgeht einander gegenläufig.

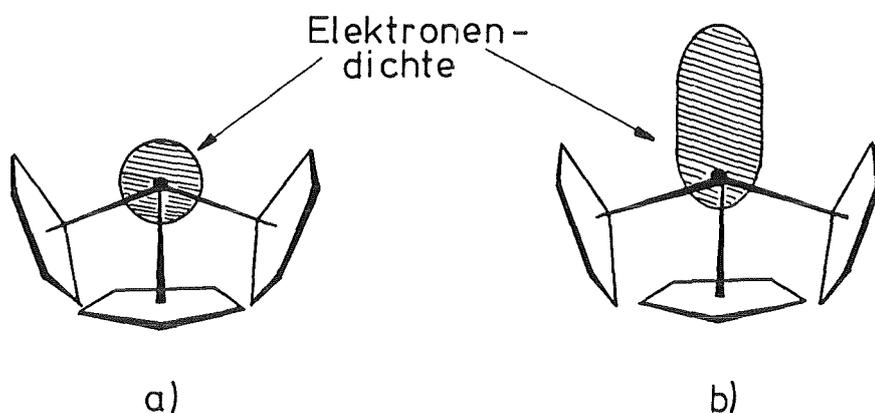


Abbildung V/2.10.: Schematische Darstellung der Elektronendichte um das Zentralion für a) ein  $(C_5H_5)_3Ln$ -Molekül, b) für eine  $(C_5H_5)_3Ln$ -Einheit eines  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -Moleküls.

Der Ausdruck  $\Delta\mu_1$  in Gl.V/2.14. beinhaltet die Änderung des Dipolmomentes durch die erwähnte Geometrieänderung und durch die elektronische Deformation:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 &= (|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}^{\text{extr.}}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}|) = \\ &= \Delta\mu_{\text{Geom.änd.}} - \Delta\mu_{\text{El.def.}} \end{aligned} \quad (\text{Gl.V/2.14a.})$$

Die  $\Delta\mu_1$  Werte sind in der Tabelle V/2.14. zusammengefaßt. Die aus kristallographischen Daten der  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow OC_4H_8$ -Verbindungen berechneten Partialmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}|$  (Kapitel V.2.1.1.) beinhalten bereits die Geometrieänderung infolge der Adduktbildung, jedoch nicht die Deformation der Elektronendichte des Zentralions. Die Differenz des Partialmomentes (aus kristallographischen Daten) und des extrapolierten Momentes entspricht somit der Dipolmomenterhöhung infolge der Elektronendichtedeformation.

$$\Delta\mu_{\text{El.def.}} = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}^{\text{extr.}}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| \quad (\text{Gl.V/2.15.})$$

Aus Gl.V/2.14. und V/2.15. kann der Geometrieänderungsbeitrag aufgrund der Adduktbildung berechnet werden:

$$\Delta\mu_{\text{Geom.änd.}} = \Delta\mu_1 - \Delta\mu_{\text{El.def.}} \quad (\text{Gl.V/2.16.})$$

Die berechneten partiellen Beiträge zur Dipolmomentänderung sind in der Tabelle V/2.14. aufgelistet.

Tabelle V/2.14.: Partieller Beitrag durch die Geometrieänderung ( $\Delta\mu_{\text{Geom.änd.}}$ ), der Elektronendichtedeformation ( $\Delta\mu_{\text{El.def.}}$ ) sowie deren Summe ( $\Delta\mu_1$ ) einiger durch die Base strukturell geänderten <sup>\*</sup> ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>3</sub>Ln-Verbindungen.

Ln <sup>3+</sup>	$\Delta\mu_1$ (Debye)	$\Delta\mu_{\text{El.def.}}$ (Debye)	$\Delta\mu_{\text{Geom.änd.}}$ (Debye)
La	0.58	1.22	1.80
Pr	0.54	1.23	1.77
Gd	1.40	1.56	2.96
Tm	2.17	2.40	4.57
Lu	2.60	2.85	5.45

<sup>\*</sup>) Strukturänderung relativ zu den reinen ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>3</sub>Ln.

Die Elektronendichtedeformation nimmt in den deformierten ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>3</sub>Ln-Verbindungen vom La ( $\Delta\mu_{\text{El.def.}}=1.22$  Debye) zum Lu ( $\Delta\mu_{\text{El.def.}}=2.85$  Debye) hin um 1.63 Debye zu. Diese Erhöhung entspricht etwa der Zunahme des Bindungsmomentes  $|\vec{\mu}_{\text{Ln-B}}|$  ausgehend von den ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>3</sub>La-Nitriladdukten zu den ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>3</sub>Lu-Nitriladdukten ( $\Delta|\vec{\mu}_{\text{Ln-B}}|=1.93$  Debye).

Als Ergebnis ist zu betonen, daß der Betrag des Bindungsmomentes  $|\vec{\mu}_{\text{Ln-NCR}}|$  primär von der Elektronendichtedeformation um das Zentralion abhängt.



Die Dipolmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln\leftarrow NC-CH_3}|$  und die  $\Delta\nu_{C\equiv N}$ -Schwingungsfrequenzerhöhungen\*) wurden experimentell bestimmt. Sie sind der Tabelle V/2.15. zu entnehmen.

Tabelle V/2.15.: Dipolmomente und  $\Delta\nu_{C\equiv N}$ -Schwingungsfrequenzerhöhungen der  $(C_5H_5)_3Ln\leftarrow NC-CH_3$ -Addukte.

$Ln^{3+}$	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln\leftarrow NCCH_3} $ (Debye)	$\Delta\nu_{C\equiv N}$ ( $cm^{-1}$ )
La	5.67 ± 0.08	11.7
Ce	5.42 ± 0.11	10.2
Pr	5.73 ± 0.05	10.4
Nd	5.54 ± 0.26	12.0
Pm	-- ± --	--
Sm	5.31 ± 0.13	13.5
Eu	5.10 ± 0.23	15.2
Gd	4.99 ± 0.10	14.7
Tb	5.42 ± 0.10	25.2
Dy	5.00 ± 0.10	26.2
Ho	5.10 ± 0.07	26.9
Er	4.33 ± 0.17	27.2
Tm	4.19 ± 0.06	27.7
Yb	3.54 ± 0.47	27.4
Lu	3.48 ± 0.07	28.5

$$|\vec{\mu}_{CH_3-C\equiv N}| = 3.35 \pm 0.03 \text{ Debye}$$

$$\Delta\nu_{C\equiv N(CH_3CN)} = 2255.3 \text{ cm}^{-1}$$

Während die Dipolmomente der Addukte vom  $(C_5H_5)_3La\leftarrow NC-CH_3$  ( $|\vec{\mu}|=5.67$  Debye) zum  $(C_5H_5)_3Gd\leftarrow NC-CH_3$  ( $|\vec{\mu}|=4.99$  Debye) kontinuierlich fallen, nehmen die  $\Delta\nu_{C\equiv N}$ -Werte in derselben Folge kontinuierlich von  $11.7 \text{ cm}^{-1}$  für La auf  $14.7 \text{ cm}^{-1}$  für Gd, zu (Tabelle V/2.15.).

Zwischen dem Acetonitriladdukt des Gd und dem des Tb ist eine drastische Erhöhung des Dipolmomentes festzustellen. Dagegen fallen die Beträge der Dipolmomente der Addukte vom Tb ( $|\vec{\mu}|=$

-----  
 \*) Präparation und Aufnahme der IR-Spektren der  $(C_5H_5)_3Ln\leftarrow NC-CH_3$ -Verbindungen wurden von Dr. C. Apostolidis durchgeführt. Für die Überlassung der Meßdaten sei ihm auch an dieser Stelle gedankt.

=5.42 Debye) zum Lu ( $|\vec{\mu}|=3.48$  Debye) wieder kontinuierlich ab. Analog dazu ist zwischen der Gd- und Tb-Verbindung ein starkes Ansteigen der Schwingungsfrequenz um  $10.5 \text{ cm}^{-1}$  festzustellen, während zwischen der Tb- und der Lu-Verbindung die Schwingungsfrequenz leicht aber kontinuierlich ansteigt. Der korrelierende Verlauf zwischen den Dipolmomenten und der Schwingungsfrequenzerhöhung als Funktion der Ordnungszahl wird durch die Abbildung V/2.11. verdeutlicht.

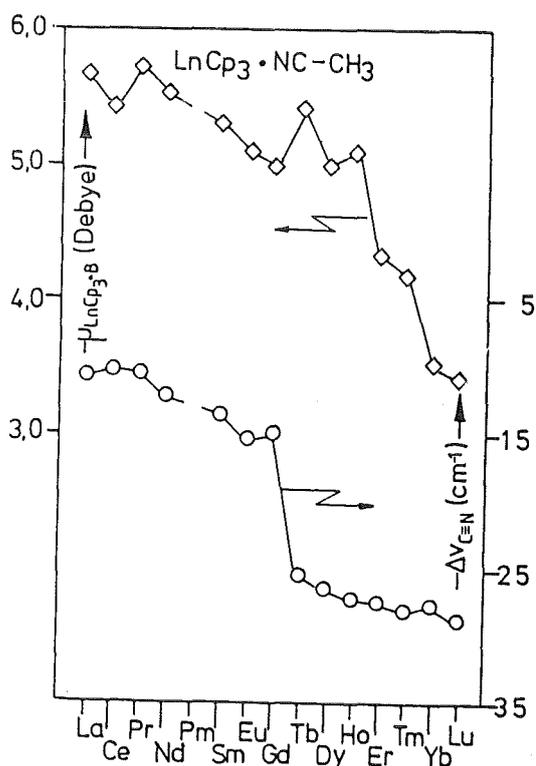


Abbildung V/2.11.: Dipolmomente und die Schwingungsfrequenzen der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}\cdot\text{NC}\cdot\text{CH}_3$ -Addukte als Funktion der Ordnungszahl Z des Zentralions.

Zwischen den Acetonitriladdukten der leichten Lanthanoide (La bis Gd) und den schweren Lanthanoide (Tb bis Lu) muß ein Wechsel in der Molekülgeometrie oder eine Veränderung im Bindungstyp stattfinden, um das unstetige Verhalten in der Ladungsverteilung und der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenz erklären zu können. Von dieser Verbindungsklasse liegen jedoch keine Kristallstrukturen vor.

Das Dipolmoment verringert sich vom  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}\cdot\text{NC}\cdot\text{CH}_3$  zum

$(C_5H_5)_3Gd \leftarrow NC-CH_3$ , d.h. nach Gl.V/2.1a. muß sich das Bindungsmoment in dieser Richtung vergrößern, da die Terme 1 und 2 als konstant angenommen wurden. Mit einer Zunahme des Bindungsmomentes ist eine Zunahme der Wechselwirkung zwischen der Base und dem Zentralion verbunden, und damit eine Erhöhung der  $C \equiv N$ -Valenzschwingungsfrequenz, was durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt worden ist. Einen analogen Verlauf findet man für die Acetonitriladdukte der schweren Lanthanoide (Tb bis Lu).

Sollten die Verbindungen sämtlicher Ln-Ionen dieselbe Molekülstruktur besitzen, so würde die Dipolmomenterhöhung zwischen dem  $(C_5H_5)_3Gd \leftarrow NC-CH_3$  und dem  $(C_5H_5)_3Tb \leftarrow NC-CH_3$  nach Gl.V/2.1a. eine Verkleinerung des Bindungsmomentes bedeuten. Als Widerspruch dazu erhöht sich die  $C \equiv N$ -Valenzschwingungsfrequenz zwischen Gd und Tb sehr stark, was auf eine größere Wechselwirkung zwischen dem Zentralion und der Base hindeutet. Damit müßte das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  für Tb größer als das Bindungsmoment der Gd-Verbindung sein.

Die Ursache für das Auftreten einer Unstetigkeit kann nur in einer Geometrieänderung zu suchen sein. Die FIR-Spektren<sup>104)</sup> der Verbindungen der ersten Hälfte der Lanthanoidenreihe von La bis Gd sind vollkommen ähnlich, was auf einen ähnlichen Molekülaufbau hindeutet. Sie unterscheiden sich jedoch sehr stark von den FIR-Spektren der Verbindungen der zweiten Hälfte der 4f-Serie (Tb bis Lu) (Abbildung V/2.12.). Dies ist ein deutlicher Hinweis für die unterschiedliche Molekülgeometrie der beiden Verbindungsgruppen.

Das Dipolmoment der  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -Addukte kann man sich, analog der Basenanlagerung an eine Säure, als Summe der Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Lewis-Säuren und der Lewis-Basen B vorstellen. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Dipolmomente der Addukte ( $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow NC-CH_3}|$ ) mit den als Summe der Dipolmomente der beiden Komponenten berechneten Dipolmomente

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow NC-CH_3, \text{cal.}}| = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| + |\vec{\mu}_{CH_3-CN}| \quad (\text{Gl.V/2.17.})$$

zeigt, daß in der Realität die experimentellen Dipolmomente klei-

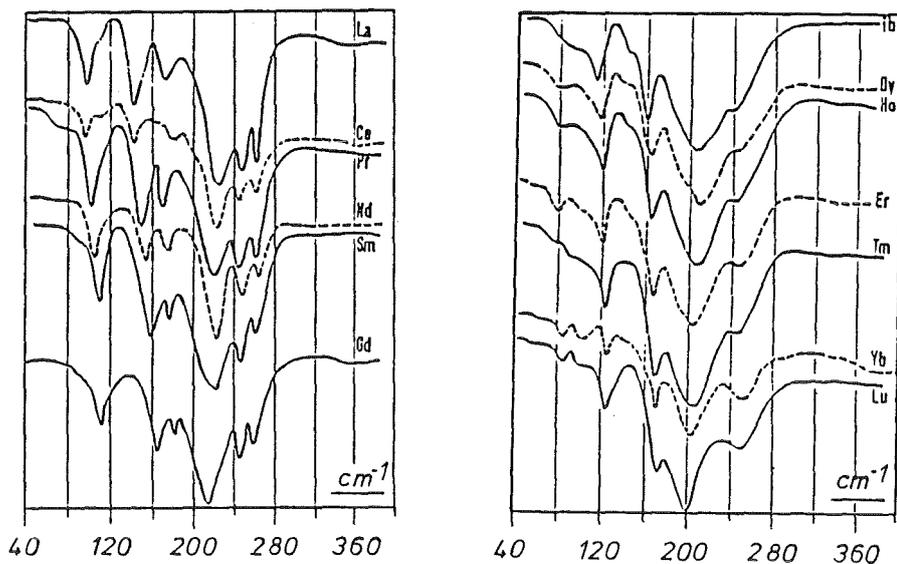


Abbildung V/2.12.: FIR-Spektren der  $(C_5H_5)_3Ln-NC-CH_3$ -Verbindungen<sup>104)</sup>.

ner sind als die berechneten. Zur Verdeutlichung wurden in der Abbildung V/2.13. die experimentell gemessenen Dipolmomente der Addukte (a) und die berechneten Dipolmomente  $(|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B,cal}|)$  gegen die Dipolmomente der jeweiligen basenfreien  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen aufgetragen.

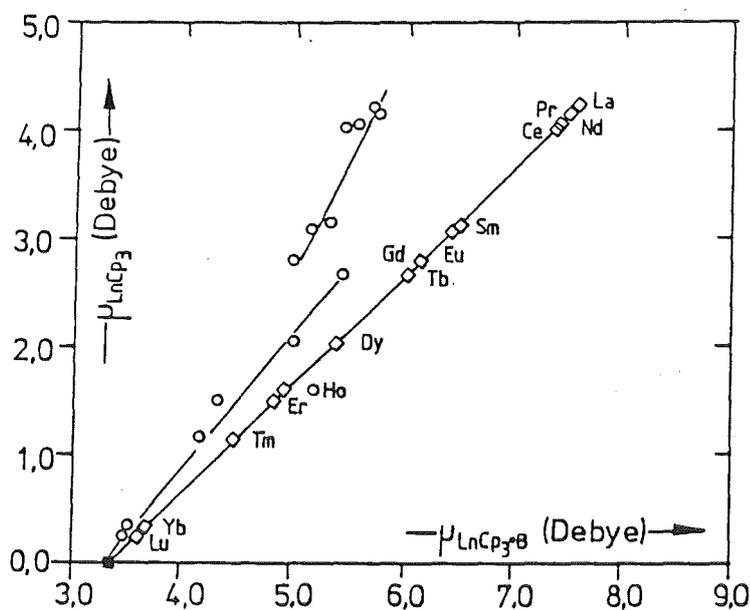


Abbildung V/2.13.: Die experimentellen Dipolmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln-NC-CH_3}|$  (a) und die berechneten Dipolmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln-NC-CH_3,cal}|$  (b) der Acetonitriladdukte als Funktion der Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen.

Die berechneten Dipolmomente liegen zwangsläufig auf einer Geraden, die die Abszisse im Betrag des Dipolmomentes der freien Base schneidet. Die experimentell bestimmten Dipolmomente ( $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B}|$ ) liegen sowohl für die leichten als auch für die schweren Lanthanoide jeweils auf einer Gerade. Die Tatsache, daß zwei Geraden aus der Auftragung in der Abbildung V/2.13. hervortreten ist ein Hinweis für die beiden unterschiedlichen Molekülgeometrien der Acetonitriladdukte.

Die Differenz zwischen den experimentell bestimmten Dipolmomenten und den berechneten Dipolmomenten der Acetonitriladdukte kommt wie folgt zustande:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B}| = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| + |\vec{\mu}_B| - |\vec{\mu}_{Ln-B}| \quad (Gl.V/2.1a.)$$

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B,cal.}| = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| + |\vec{\mu}_B| \quad (Gl.V/2.17.)$$

Ferner gilt für den Ausdruck  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}|$

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| + \Delta\mu_{Geom.änd.} \quad (Gl.V/2.18.)$$

Gl.V/2.18. wird in Gl. V/2.1a. eingesetzt.

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B}| = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}| + \Delta\mu_{Geom.änd.} + |\vec{\mu}_B| - |\vec{\mu}_{Ln-B}| \quad (Gl.V/2.19.)$$

Durch Einsetzen der Gl.V/2.17. in Gl.V/2.19. und durch einfache mathematische Umformungen erhält man folgenden Ausdruck:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B,cal.}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B}| = |\vec{\mu}_{Ln-B}| - \Delta\mu_{Geom.änd.} \quad (Gl.V/2.20.)$$

Demnach ist die Differenz zwischen den experimentellen Dipolmomenten und den berechneten eines  $(C_5H_5)_3Ln+B$ -Moleküls eine Funktion der Geometrieänderung, die als Folge der Adduktbildung und des Bindungsmomentes, zustande kommt.

Eine kontinuierliche Frequenzerhöhung der Nitrile ( $\Delta\nu_{C\equiv N}$ ) zeigt, daß sich das Bindungsmoment nur kontinuierlich vergrößern kann. Zwangsläufig muß sich die Molekülgeometrie zwischen dem Gd-

und dem Tb-Addukt ändern, um den plötzlichen Wechsel zwischen den beiden linearen Beziehungen erklären zu können. Die Differenz der Extrapolation der beiden Geraden auf die Abszisse beträgt 0.40 Debye, d.h. der Wechsel der Molekülgeometrie zwischen den Verbindungen der 1. Hälfte und der 2. Hälfte der Lanthanoide ist mit einer Dipolmomenterhöhung von 0.40 Debye verbunden.

Das Ausmaß einer solchen Geometrieänderung läßt sich am strukturbestimmenden Winkel  $\phi_1$  (cent,i-Ln-B) verdeutlichen. Dieser Winkel beträgt in den röntgenographisch untersuchten 1:1-Addukten von La und Yb mit Propionitril  $99.34^\circ$ . Auch im Molekül von  $(C_5H_5)_3Pr \leftarrow CN-C_6H_{11}$  liegt der selbe Winkel vor. Unter der Voraussetzung, daß bei den 1:1 Addukten der schweren Ln (Tb bis Lu) der Winkel  $99.34^\circ$  beträgt läßt sich ein Winkelunterschied beim Übergang zu den leichteren Ln (vom Tb zu Gd) von ca.  $0.6^\circ$  berechnen. Demnach sollte der Winkel  $\phi_1$  für die Addukte der ersten Hälfte der Lanthanoide (La bis Gd)  $98.74^\circ$  betragen.

In Abbildung V/2.13. schneidet die den schweren Lanthanoiden zugeordnete Gerade die Abszisse im Punkt, der dem Dipolmoment der freien Base entspricht. In diesem Punkt ist das Partialmoment als Folge der Geometrieänderung  $\Delta\mu_{\text{Geom.änd.}}$  gleich dem Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$ . Weiterhin ist das Partialmoment  $\Delta\mu_{\text{Geom.änd.}}$  gleich dem Partialmoment  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln}|$  der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Struktureinheit in den 1:1 Addukten, da das Dipolmoment des adduktfreien fiktiven " $(C_5H_5)_3Ln$ " im Extrapolationspunkt gleich Null ist.

b) B = Propionitril,  $CH_3CH_2CN$ :

Für die Verbindungsreihe  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow NC-CH_2-CH_3$  wurden sowohl die Dipolmomente als auch die  $C\equiv N$ -Valenzschwingungsfrequenzen  $(\Delta\nu_{C\equiv N})^*$  experimentell bestimmt. Die Daten sind der Tabelle

-----  
\*) Für die Präparation und Aufnahme der IR-Spektren dieser Verbindungsklasse sei Herrn Dr. C. Apostolidis auch an dieser Stelle gedankt.

V/2.16. zu entnehmen.

Tabelle V/2.16.: Dipolmomente und C≡N-Valenzschwingungsfrequenzerhöhungen der  $(C_5H_5)_3Ln^+NC-CH_2-CH_3$ -Addukte.

$Ln^{3+}$	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln^+NC-CH_2-CH_3} $ (Debye)	$\Delta\nu_{C\equiv N}$ ( $cm^{-1}$ )
La	5.89 ± 0.10	14.6
Ce	5.54 ± 0.13	15.4
Pr	5.94 ± 0.08	16.1
Nd	5.79 ± 0.19	17.1
Pm	-- ± --	--
Sm	5.31 ± 0.08	17.6
Eu	5.10 ± 0.12	17.7
Gd	5.08 ± 0.08	18.9
Tb	4.95 ± 0.06	18.5
Dy	4.72 ± 0.11	19.0
Ho	4.60 ± 0.12	20.6
Er	4.41 ± 0.10	21.0
Tm	4.20 ± 0.09	20.3
Yb	3.73 ± 0.21	20.7
Lu	3.64 ± 0.08	21.6

$$|\vec{\mu}_{CH_3-CH_2-C\equiv N}| = 3.54 \pm 0.07 \text{ Debye}$$

$$\Delta\nu_{C\equiv N(CH_3CH_2CN)} = 2249.5 \text{ cm}^{-1}$$

Im Gegensatz zu den 1:1-Addukten mit Acetonitril nehmen hier die Dipolmomente innerhalb der ganzen Reihe kontinuierlich vom  $(C_5H_5)_3La^+NC-CH_2-CH_3$  ( $|\vec{\mu}| = 5.89$  Debye) zum  $(C_5H_5)_3Lu^+NC-CH_2-CH_3$  ( $|\vec{\mu}| = 3.64$  Debye) ab. Analog zur Verringerung der Dipolmomente nehmen die C≡N-Valenzschwingungsfrequenzen vom  $(C_5H_5)_3La^+NC-CH_2-CH_3$  ( $\Delta\nu_{C\equiv N} = 14.6 \text{ cm}^{-1}$ ) zum  $(C_5H_5)_3Lu^+NC-CH_2-CH_3$  ( $\Delta\nu_{C\equiv N} = 21.6 \text{ cm}^{-1}$ ) kontinuierlich zu (Abbildung V/2.14.).

Die Verkleinerung des Dipolmomentes entspricht analog der Acetonitriladdukte einer Erhöhung des Bindungsmomentes, d.h. das  $(C_5H_5)_3Lu$  koordiniert das Propionitrilmolekül stärker als das  $(C_5H_5)_3La$ . Für die n-Butyro-, sek. Butyro- und tert. Butyronitrile wurde sowohl für die Dipolmomente als auch für die C≡N-Valenzschwingungsfrequenzen ein vollkommen analoges Verhalten zu den Propionitril-Addukten gefunden (Kapitel V/2.2.2. Seite 72 ).

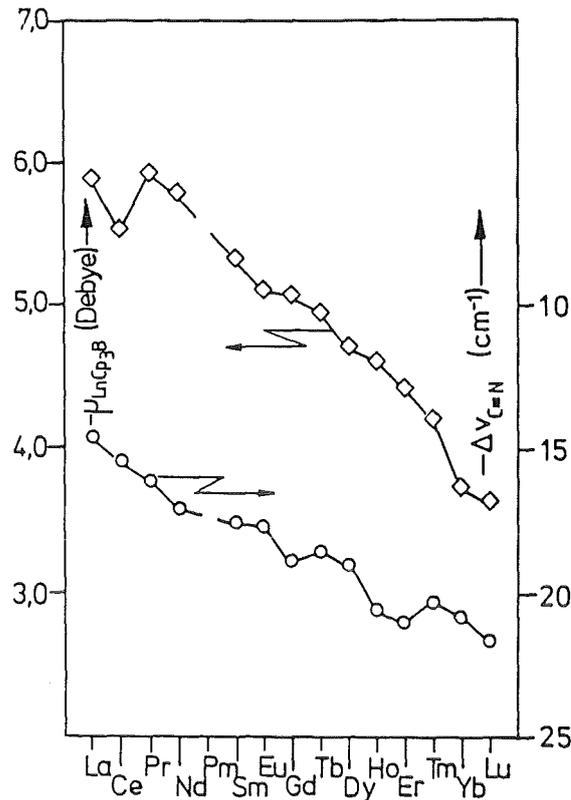


Abbildung V/2.14.: Dipolmomente und C≡N-Schwingungsfrequenzerhöhungen der 1:1-Addukte der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Verbindungen mit Propionitril.

In Analogie zu den Acetonitriladdukten wurden auch für die Propionitriladdukte die experimentell bestimmten Dipolmomente und die berechneten Dipolmomente gegen die Dipolmomente der korrespondierenden  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Verbindungen aufgetragen (Abbildung V/2.15.).

Der Verlauf der Dipolmomente der Addukte als Funktion der Momente  $|\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}}|$  ist stetig und linear. Alle Punkte liegen im Rahmen der Standardabweichung auf einer Geraden, deren Schnittpunkt mit der Abszisse dem Betrag des Dipolmomentes der freien Propionitrilbase entspricht. Aus dem kontinuierlichen Verlauf der Dipolmomente ist zu erwarten, daß für die Propionitriladdukte der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Verbindungen nur eine einheitliche Molekülstruktur vorliegt. Röntgenstrukturanalysen von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}+\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <sup>25)</sup> und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Yb}+\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <sup>25)</sup> haben diese Annahme bestätigt.

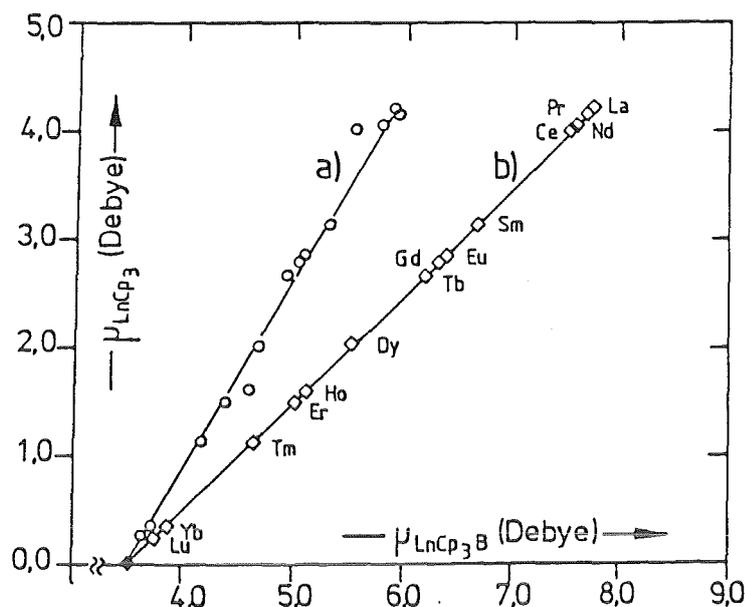


Abbildung V/2.15.: Die Dipolmomente ( $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow NC-CH_2-CH_3}|$ ) (a) und die berechneten Dipolmomente ( $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow NC-CH_2-CH_3, cal.}|$ ) (b) als Funktion der Dipolmomente der adduktfreien  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen.

Sowohl die Gerade für die experimentell bestimmten Dipolmomente, als auch diejenige für die berechneten Dipolmomente, schneiden die Abszisse im Abszissenpunkt bei einem Wert von 3.57 Debye, der dem Dipolmoment der freien Base entspricht. In diesem Punkt gilt, wie für die Acetonitriladdukte der schweren Lanthanoide, folgende Beziehung:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B, cal.}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B}| = |\vec{\mu}_{Ln-B}| - \Delta\mu_{Geom. \text{ änd.}} = 0 \quad (Gl.V/2.20.)$$

bzw.

$$|\vec{\mu}_{Ln-B}| = \Delta\mu_{Geom. \text{ änd.}}$$

d.h. Bindungsmomente und Geometrieänderung heben sich gegenseitig auf. Die Bindungsmomente für alle aliphatischen Nitriladdukte der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen sind für ein festes Zentralion gleich groß (Kapitel V.2.2.2.). Die Tabelle V/2.4. in Kapitel V/2.2. zeigt, daß die Geometrie für die  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -Addukte der 4f-Reihe für verschiedene Basen (mit Ausnahme der Acetonitriladdukte der leichten Lanthanoide) sich nicht ändert und damit

das aus der Geometrieänderung (wegen der Adduktbildung) zustandekommende Partialmoment  $|\mu_{\text{Geom.änd.}}|$  annähernd gleich groß bleibt. Damit wird verständlich, daß alle Nitriladdukte des Typs  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^+\text{B}$  bei der Auftragung der experimentellen Dipolmomente und der berechneten Dipolmomente als Funktion der Momente der basenfreien  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Verbindungen, bei der Extrapolation sich im Abszissenabschnitt schneiden müssen, welcher dem Dipolmoment der freien Base entspricht.

c) B = Tetrahydrofuran,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ :

Die  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^+\text{OC}_4\text{H}_8$ -Addukte wurden bereits ausführlich in Kapitel V.2.1.1. diskutiert. Hier sei nur ein kurzer Vergleich zu den Nitriladdukten aufgeführt. Die Dipolmomente nehmen kontinuierlich vom  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}^+\text{OC}_4\text{H}_8$  ( $|\vec{\mu}|=5.05$  Debye) zum  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}^+\text{OC}_4\text{H}_8$  ( $|\vec{\mu}|=3.55$  Debye) ab. Die Auftragung der Dipolmomente als Funktion der Ordnungszahl verdeutlicht diesen Effekt (Abbildung V/2.16.).

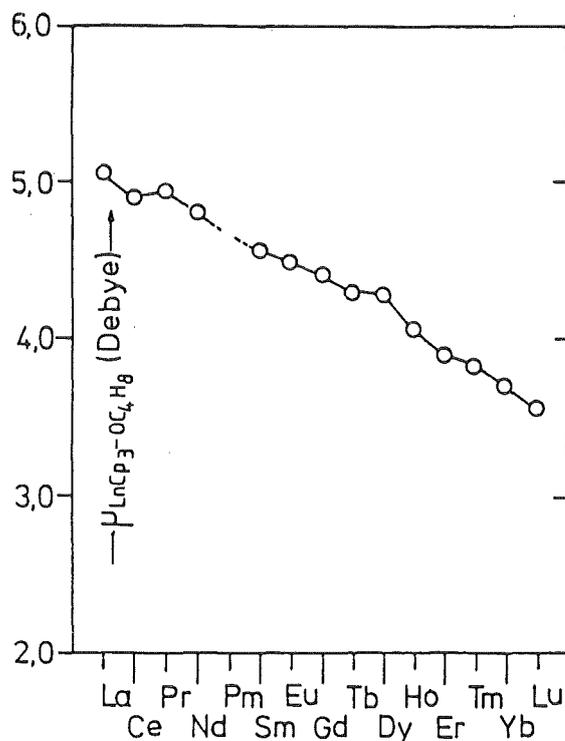


Abbildung V/2.16.: Dipolmomente der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^+\text{OC}_4\text{H}_8$ -Verbindungen als Funktion der Ordnungszahl Z des Zentralions.

Es steht für diese Addukte keine charakteristische Schwingungsfrequenz zur Verfügung. Die Bindungsmomente können jedoch mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Kristallstrukturuntersuchungen berechnet werden. Die berechneten Bindungsmomente der Tetrahydrofuran-Addukte nehmen von der Lanthanverbindung zur Luthetiumverbindung kontinuierlich zu (siehe Tabelle V/2.2. und V/2.3. Seite 59 und 64). Die experimentell bestimmten Dipolmomente und die berechneten Dipolmomente der Tetrahydrofuran-Addukte werden ebenfalls gegen die Dipolmomente der adduktfreien  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen aufgetragen (Abbildung V/2.17.).

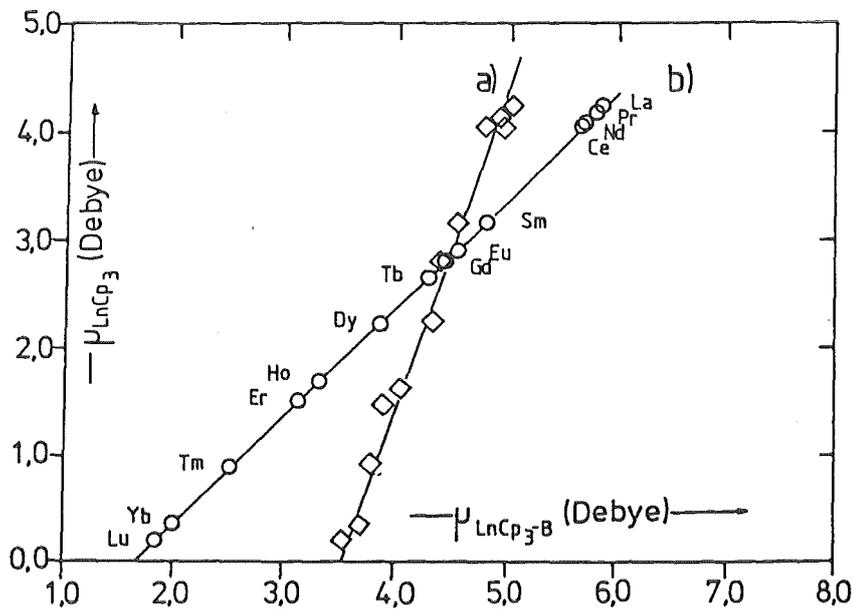


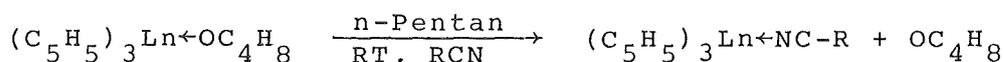
Abbildung V/2.17.: Die Dipolmomente  $(|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow OC_4H_8}|)$  (a) und die berechneten Dipolmomente  $(|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow OC_4H_8, cal.}|)$  (b) als Funktion der Dipolmomente der adduktfreien  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen.

Die experimentellen Dipolmomente der Addukte stehen in einer linearen Beziehung zu den Dipolmomenten der adduktfreien Verbindungen. Die Extrapolation der Gerade, auf der die experimentellen Werte liegen schneidet die Gerade für die berechneten Momente im Koordinatenpunkt der Gadoliniumverbindung. Bei diesem Schnittpunkt sind die Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{Ln-O}|$  und das Partialmoment der Geometrieänderung  $\Delta\mu_{Geom. \text{änd.}}$  gleich groß. Die Differenz zwischen berechnetem und experimentellem Dipolmoment  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B, cal.}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln+B}|$  ist für die Tetra-

hydrofuran-Addukte der Lanthanoide von La bis Gd positiv d.h.

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B, cal.}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B}| = |\vec{\mu}_{Ln-B}| - \Delta\mu_{Geom. \text{ \u00c4}nd.} > 0$$

F\u00fcr diese Verbindungen ist das Bindungsmoment gr\u00f6\u00dfer als das Partialmoment der Geometrie\u00c4nderung. Dagegen ist die Differenz vom Terbium zum Luthetium negativ, d.h. das Bindungsmoment wird kleiner als das Partialmoment der Geometrie\u00c4nderung. Die Kristallstrukturuntersuchungen zeigen, da\u00df die Tetrahydrofuran-Addukte \u00e4hnliche Molek\u00fclstruktur wie die Propionitrile besitzen. Deshalb sind die Partialmomente der Geometrie\u00c4nderung aufgrund der Adduktbildung f\u00fcr die beiden Verbindungsklassen gleich gro\u00df. Die Bindungsmomente der Tetrahydrofuran-Addukte sind deswegen viel kleiner als die Bindungsmomente f\u00fcr die Nitriladdukte, weil die Differenz zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Dipolmomenten der Nitriladdukte stets positiv bleiben. Ein direkter Beweis f\u00fcr die kleineren Bindungsmomente der Tetrahydrofuran-Addukte ist die experimentelle Erfahrung, da\u00df die Nitrile das Tetrahydrofuran aus den Addukten verdr\u00e4ngt:



eine Reaktion, die f\u00fcr die pr\u00e4parative Darstellung der Nitrile \u00fcblich ist.

d) B = Cyclohexylisonitril, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-NC:

Die physikalischen Eigenschaften unter anderem auch die Schwingungsspektren der 1:1 Cyclohexylisonitriladdukte wurden fr\u00fcher in der Literatur ausf\u00fchrlich untersucht<sup>105)</sup>. Durch die Ermittlung der Ladungsverteilung wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit vielversprechende Erkenntnisse \u00fcber die Bindungsmomente der Base ans Zentralion gewonnen. Damit ist der Vergleich zwischen Nitril- und Isonitril-Addukten der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ln-Verbindungen anhand von experimentellen Daten m\u00f6glich. Die gemessenen Dipolmomente und die C\u2264N-Valenzschwingungsfrequenzen f\u00fcr die Verbin-

ungsserie sind in der Tabelle V/2.17. zusammengefaßt.

Tabelle V/2.17.: Die Dipolmomente und C≡N-Valenzschwingungsfrequenzen der  $(C_5H_5)_3Ln^+CN-C_6H_{11}$ -Addukte.

$Ln^{3+}$	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln^+CN-C_6H_{11}} $ (Debye)	$\Delta\nu_{C\equiv N}$ ( $cm^{-1}$ )
La	6.21 ± 0.10	43.5
Ce	5.92 ± 0.11	61.0
Pr	6.20 ± 0.06	67.0
Nd	6.09 ± 0.12	71.0
Pm	-- ± --	--
Sm	5.46 ± 0.17	66.0
Eu	5.20 ± 0.10	64.0
Gd	5.11 ± 0.16	60.0
Tb	6.01 ± 0.06	69.0
Dy	5.75 ± 0.08	68.0
Ho	5.86 ± 0.06	69.0
Er	5.95 ± 0.07	70.0
Tm	5.20 ± 0.07	68.0
Yb	4.74 ± 0.27	67.0
Lu	4.68 ± 0.10	74.0

$$|\vec{\mu}_{C_6H_{11}-N\equiv C}| = 4.57 \pm 0.08 \text{ Debye}$$

$$\Delta\nu_{C\equiv N(C_6H_{11}NC)} = 2136.0 \text{ cm}^{-1}$$

Die Dipolmomente der 1:1 Addukte nehmen für die leichten Lanthanoide vom La ( $|\vec{\mu}|=6.21$  Debye) zum Gd ( $|\vec{\mu}|=5.11$  Debye) kontinuierlich ab. Für die zweite Hälfte der Lanthanoide (Tb bis Lu) erniedrigen sich die Dipolmomente ebenfalls kontinuierlich ( $|\vec{\mu}|=6.01$  Debye für Tb und 4.68 Debye für Lu), wie aus der Abbildung V/2.18. ersichtlich wird.

Wie bei den Acetonitrilen steigt das Dipolmoment zwischen den Addukten des Gadolinium und des Terbium sprunghaft an. Die C≡N-Schwingungsfrequenz steigt vom La ( $\Delta\nu_{C\equiv N} = 43.5 \text{ cm}^{-1}$ ) zum Nd ( $\Delta\nu_{C\equiv N} = 71.0 \text{ cm}^{-1}$ ) stark an, während das Dipolmoment sich nur leicht erniedrigt (6.21 Debye für La und 6.09 Debye für Nd). Eine Erhöhung der Schwingungsfrequenz bedeutet eine Verstärkung der Koordination der Base ans Zentralion und damit eine Erhöhung des Bindungsmomentes  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$ . Infolge des ansteigenden Bindungsmomentes sollten, wie für die Nitril- und Tetrahydrofuran-Addukte, die Dipolmomente kleiner werden.

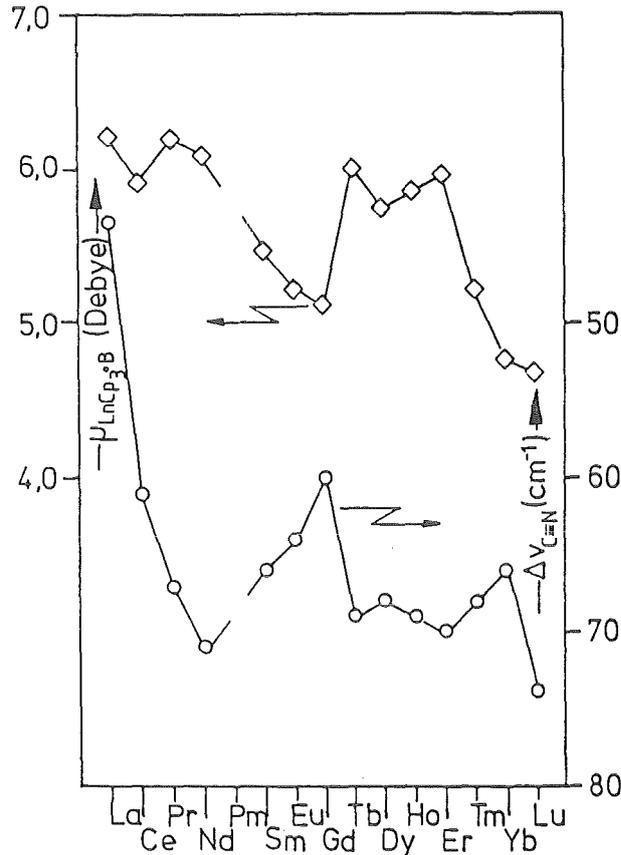


Abbildung V/2.18.: Dipolmomente und C≡N-Valenzschwingungsfrequenzerhöhungen der  $(C_5H_5)_3Ln-CN-C_6H_{11}$ -Verbindungen als Funktion der Ordnungszahl des Zentralions.

Die Isonitriladdukte sind im Gegensatz zu den Nitriladdukten in der Lage  $nf \rightarrow \pi^*$ -Rückbindungen zum Kohlenstoffatom auszubilden. Als Folge solcher Rückbindungen zum Kohlenstoffatom fließt Elektronendichte vom Zentralion zum Koordinationsatom der Base zurück. Obwohl die  $nf \rightarrow \pi^*$ -Rückbindung formal eine Verfestigung der Koordination der Base darstellt, bewirkt sie eine partielle Erniedrigung des Bindungsmomentes  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  aufgrund der zurückfließenden Elektronendichte. Wie aus Abbildung V/2.18. entnommen werden kann verkleinert sich die Schwingungsfrequenz der Isonitrilgruppe vom Nd ( $\Delta\nu_{C\equiv N} = 71.0 \text{ cm}^{-1}$ ) zum Gd ( $\Delta\nu_{C\equiv N} = 60 \text{ cm}^{-1}$ ) deutlich. Gleichzeitig verringert sich das Dipolmoment von 6.09 Debye (Nd) auf 5.11 Debye (Gd).

Falls alle Verbindungen mit dem röntgenographisch untersuchten  $(C_5H_5)_3Pr-CN-C_6H_{11}$  isostrukturell sind, ist die Erniedrigung

der Dipolmomente die Folge eines größer werdenden Bindungsmomentes mit zunehmender Ordnungszahl. Die gleichzeitige Erniedrigung der C≡N-Valenzschwingungsfrequenz kann dann nur mit einer Abnahme der Rückbindung erklärt werden; d.h. die  $nf \rightarrow \pi^*$ -Rückbindungsanteile sind beim  $(C_5H_5)_3Nd \leftarrow CN-C_6H_{11}$  am größten, während sich bis zum  $(C_5H_5)_3Gd \leftarrow CN-C_6H_{11}$  diese Rückbindungsanteile wieder erniedrigen.

Eine entsprechende Annahme über die Rückbindungsanteile wurden bereits von R. von Ammon und B. Kanellakopulos bei der Interpretation der  $^1H$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen geäußert<sup>106-108</sup>). Die diamagnetischen Komplexe der diamagnetischen dreiwertigen La (Xe:  $4f^0$ ) und Lu (Xe:  $4f^{14}$ ) bei denen prinzipiell keine  $nf \rightarrow \pi^*$ -Rückbindungsanteile möglich sind und demnach eine fast lineare Ln-C-N-Anordnung zu erwarten ist, zeigen nur eine schwache Erhöhung der Konformationsenthalpie des Cyclohexylringes  $\Delta G^\circ$  gegenüber der freien Base ( $\Delta G^\circ$  für La: 0.9748 kJ/mol, Lu: 1.037 kJ/mol und  $CN-C_6H_{11}$ : 0.878 kJ/mol). Die  $\Delta G^\circ$ -Werte der paramagnetischen Komplexe Ln = Pr, Nd bei denen  $nf \rightarrow \pi^*$ -Rückbindungen möglich sind, erscheinen dem gegenüber merklich erhöht ( $\Delta G^\circ$  für Pr = 1.200 kJ/mol, Nd: 1.163 kJ/mol). Für die Konformationsenthalpieerhöhung kann eine Abwinklung der Isonitrilgruppe als Folge der Rückbindung verantwortlich gemacht werden. Diese Erklärung steht in Einklang mit den an der Ladungsverteilung gewonnenen und hier diskutierten Erkenntnissen.

Im weiteren Verlauf der Verbindungsklasse  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow CN-C_6H_{11}$  vom Dy zum Er steigt das Dipolmoment von 5.75 Debye für die Dy-, auf 5.95 Debye für die Er-Verbindung leicht an, während sich die Schwingungsfrequenz ebenfalls leicht erhöht ( $\Delta \nu_{C \equiv N} = 68 \text{ cm}^{-1}$  für Dy und  $70.0 \text{ cm}^{-1}$  für Er). Eine leichte Zunahme der Rückbindungsanteile könnte diese Verläufe erklären. Die Dipolmomente fallen vom Er zum Lu ( $|\vec{\mu}| = 4.68$  Debye) wieder ab. Gleichzeitig fällt die C≡N-Valenzschwingungsfrequenz ab ( $70.0 \text{ cm}^{-1}$  für Er und  $67.0 \text{ cm}^{-1}$  für Yb). Die Rückbindungsanteile nehmen wieder ab und sind beim diamagnetischen Luthetiumaddukt nicht mehr vorhanden. Die sprunghafte Änderung des Dipolmomentverhaltens zwischen den  $(C_5H_5)_3Gd \leftarrow CN-C_6H_{11}$  und  $(C_5H_5)_3Tb \leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Addukten ist nicht wie

bei den Acetonitriladdukten die Folge einer Geometrieänderung. Die Pr<sup>26)</sup> - und die Ho<sup>109)</sup>-Verbindungen besitzen die gleichen mittleren Winkel  $\phi_i$  ( $\hat{=}$  cent,i-Ln-C(B);  $\phi_i = 98.0^\circ$  für Pr und  $\phi_i = 98.5^\circ$  für Ho) und  $\psi_i$  ( $\hat{=}$  cent,i-Ln-cent,j (i $\neq$ j);  $\psi_i = 118.1^\circ$  für Pr und  $\psi_i = 117.8^\circ$  für Ho) wie Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen zeigen<sup>\*\*)</sup>.

Die FIR-Spektren<sup>104)</sup> der  $(C_5H_5)_3Ln+CN-C_6H_{11}$ -Verbindungen weisen für alle Ln = La bis Lu außer Pm die gleichen Bandenstrukturen auf. Damit ist die gleichbleibende Molekülstruktur aller Addukte der Triscyclopentadienyllanthanoide mit Cyclohexylnitril als Base eindeutig nachgewiesen.

Die Ursache für die große Unstetigkeit des Dipolmomentes und der Schwingungsfrequenzänderung ( $\Delta\nu_{C\equiv N}$ ) beruht demnach auf einer Änderung des  $nf\rightarrow\pi^*$ -Rückbindungsverhaltens zwischen den Verbindungen der 1. Hälfte und der 2. Hälfte der Lanthanoide.

Im Diagramm V/2.19. wurden die experimentell bestimmten Dipolmomente der Addukte und die berechneten Dipolmomente gegen die Dipolmomente der adduktfreien  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen aufgetragen.

Die experimentell bestimmten Dipolmomente liegen sowohl für die leichten als auch für die schweren Lanthanoide (Tb bis Lu) auf je einer Geraden. Die Parallelität beider Geraden deutet ebenfalls auf eine konstante Differenz der  $nf\rightarrow\pi^*$ -Rückbindungsanteile der Verbindungsreihe hin. Die Schnittpunkte dieser Geraden mit der Abszisse liefern folgende Abszissenabschnitte:

- a) für die Gerade der leichten Lanthanoide 3.30 Debye
- b) für die Gerade der schweren Lanthanoide 4.57 Debye.

---

\*\*\*) Aufgrund der großen R-Faktoren der Röntgenstrukturanalyse der Ho-Verbindung sind die ursprünglichen Daten nicht als real anzusehen. Deshalb wurden unter der Annahme symmetrisch gebauter pentahapto gebundener Cyclopentadienylringe modifizierte iterative Rechnungen durchgeführt. Die oben aufgelisteten Strukturdaten entstammen diesen Rechnungen.

Auch an dieser Stelle sei Prof. M.L. Ziegler für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen besonders gedankt.

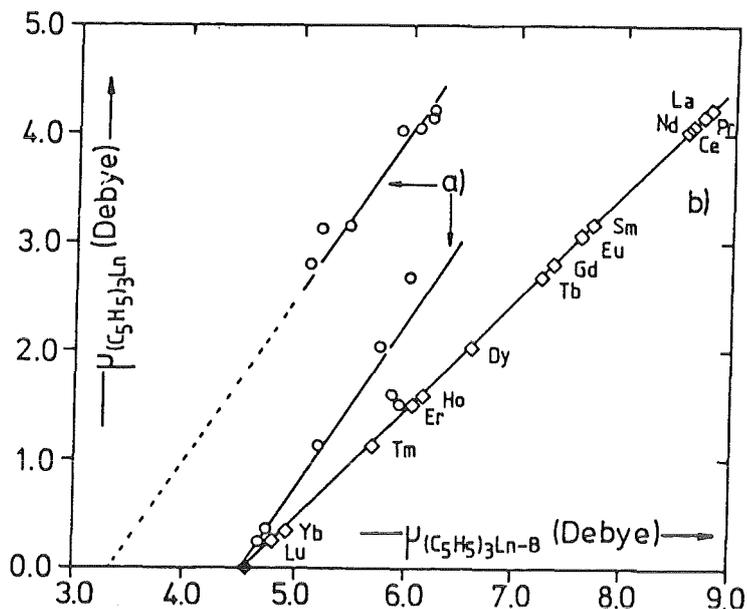


Abbildung V/2.19.: Die experimentell bestimmten Dipolmomente (a) und die berechneten Dipolmomente (b) als Funktion der Dipolmomente der adduktfreien  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen.

Nach Gl.V/2.20. ist die Differenz zwischen den experimentell bestimmten Dipolmomenten und den berechneten Dipolmomenten der Addukte gleich der Differenz zwischen den Bindungsmomenten und den Partialmomenten infolge der Geometrieänderung  $\Delta\mu_{\text{Geom.änd.}}$ .

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B, \text{cal.}}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B}| = |\vec{\mu}_{Ln-B}| - \Delta\mu_{\text{Geom.änd.}} \quad (\text{Gl.V/2.20.})$$

Die Molekülgeometrie der 1:1 Addukte der leichten und schweren Lanthanoide ist durch die Kristallstrukturuntersuchungen der  $(C_5H_5)_3Pr \leftarrow CN-C_6H_{11}$ <sup>26)</sup> und der  $(C_5H_5)_3Ho \leftarrow CN-C_6H_{11}$ <sup>109)</sup>-Verbindung sowie durch die aufgenommenen FIR-Spektren bekannt. Sie entsprechen der Molekülstruktur der Propionitriladdukte bzw. der Tetrahydrofuranaddukte. Dies konnte auch durch FIR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden.

Bei den Isonitriladdukten der schweren Lanthanoide fällt der Extrapolationswert mit dem Dipolmoment der freien Base zusammen ( $\Delta\mu = 0$  Debye), d.h. das Bindungsmoment entspricht dem Betrage

nach dem Partialmoment der Geometrieänderung (ausgehend von einer  $D_{3h}$ -Symmetrie des  $(C_5H_5)_3Ln$ -Moleküls).

Die große Differenz zwischen dem Extrapolationswert der experimentell bestimmten Dipolmomenten der leichten Lanthanoide gegenüber den berechneten ist mit  $-1.27$  Debye verglichen mit dem entsprechenden Wert der Acetonitrile ( $+0.40$  Debye) sehr hoch und unterstreicht die stärkere Ln-C-Bindung in den Isonitriladdukten der Ln-N-Bindung der Nitriladdukte.

Der Betrag von  $1.27$  Debye entspricht der konstanten Differenz zwischen den Bindungsmomenten der Komplexe der leichten (La bis Gd) und der schweren Lanthanoide (Tb bis Lu) aufgrund ihrer unterschiedlichen  $nf \rightarrow \pi^*$  Rückbindungsanteile.

Der Verlauf der graphischen Auftragung der Schwingungsfrequenz der  $C \equiv N$ -Stretchschwingung (Abbildung V/2.18.) zeigt jeweils eine Unstetigkeit bei halbgefüllter, bei einviertel gefüllter und dreiviertel gefüllter f-Schale. Nach Jørgenson<sup>110-111</sup>) wirkt sich die Variation der nephelauxetischen Verhältnisse als Tetradeneffekt aus. Da der nephelauxetische Effekt von einer kovalenten Bindung herrührt, gibt der Tetradeneffekt direkt die Variation des kovalenten Bindungsanteils wieder. Das Auftreten des Tetradeneffektes in der  $C \equiv N$ -Valenzschwingungsfrequenzänderung läßt den Schluß zu, daß die Ln-C-Bindung einen kovalenten Anteil enthält, und daß dieser innerhalb der Komplexreihe  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow CN-C_6H_{11}$  variiert. Der kovalente Anteil ist jedoch von untergeordneter Bedeutung für die Ladungsverteilung im Molekül. Sie macht sich durch die auf den allgemeinen Kurvenverlauf der Dipolmomente der Addukte als Funktion der Ordnungszahl, aufmodellierte Zick-Zack-Struktur bemerkbar. Der Tetradeneffekt und sein Einfluß auf die Ladungsverteilung wird in Abschnitt V/3. erläutert.

Ein kurzer zusammenfassender Vergleich der vier vollständigen Verbindungsklassen der Lanthanoide vom Typ  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$  ( $B = OC_4H_8$ ,  $NC-CH_3$ ,  $NC-CH_2-CH_3$  und  $CN-C_6H_{11}$ ) zeigt die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse der verschiedenen koordinierten Basen an das Zentralion auf. In der Tabelle V/2.18. wurden die

experimentell bestimmten Dipolmomente der 1:1 Addukte, deren Partialmoment  $|\vec{\mu}''(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}''|$  der " $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}''$ -Partialstruktur die aus den Kristallstrukturdaten der Tetrahydrofuran-Addukte berechnet wurden (Kapitel V/2.1.1.) und die nach Gl.V/2.1a. berechneten Bindungsmomente zusammengefaßt.

Tabelle V/2.18.: Experimentell bestimmte Dipolmomente, die Partialmomente  $|\vec{\mu}''(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}''|$  und die jeweiligen Bindungsmomente der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^{\leftarrow\text{B}}$ -Verbindungen mit  $\text{B} = \text{OC}_4\text{H}_8$ ,  $\text{NC-CH}_3$ ,  $\text{NC-CH}_2\text{-CH}_3$  und  $\text{CN-C}_6\text{H}_{11}$ .

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^{\leftarrow\text{B}}$ Ln <sup>3+</sup>	B = OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		B = NC-CH <sub>3</sub>		B = NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>		B = NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>		B = CN-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>		B = CN-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	
	$ \vec{\mu}^{\text{exp}} $ (Debye)	$ \vec{\mu}''_{\text{Cp}_3\text{Ln}} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{\text{Ln-B}} $ (Debye)	$ \vec{\mu}^{\text{exp}} $ (Debye)	$ \vec{\mu}''_{\text{Cp}_3\text{Ln}} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{\text{Ln-B}} $ (Debye)	$ \vec{\mu}^{\text{exp}} $ (Debye)	$ \vec{\mu}''_{\text{Cp}_3\text{Ln}} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{\text{Ln-B}} $ (Debye)	$ \vec{\mu}^{\text{exp}} $ (Debye)	$ \vec{\mu}''_{\text{Cp}_3\text{Ln}} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{\text{Ln-B}} $ (Debye)
La	5.05	6.02	2.62	5.67	5.62	3.30	5.89	6.20	3.67	6.21	6.02	4.38
Ce	4.90	6.27	3.02	5.42	5.87	3.80	5.54	6.27	4.27	5.92	6.27	4.92
Pr	4.93	5.93	2.65	5.73	5.53	3.15	5.94	5.93	3.53	6.20	5.93	4.30
Nd	4.79	5.87	2.79	5.54	5.47	3.42	5.79	5.87	3.62	6.09	5.87	4.35
Pm	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sm	4.55	5.85	2.95	5.31	5.45	3.49	5.31	5.85	4.08	5.46	5.85	4.96
Eu	4.48	5.82	2.99	5.10	5.42	3.67	5.10	5.82	4.26	5.20	5.82	5.19
Gd	4.39	5.81	3.07	4.99	5.41	3.77	5.08	5.81	4.27	5.11	5.81	5.27
Tb	4.29	5.80	3.16	5.42	5.80	3.73	4.95	5.80	4.39	6.01	5.80	4.36
Dy	4.28	5.79	3.16	5.40	5.79	3.74	4.72	5.79	4.39	5.75	5.79	4.61
Ho	4.05	5.74	3.34	5.10	5.74	3.99	4.60	5.74	4.68	5.86	5.74	4.45
Er	3.90	5.71	3.46	4.30	5.71	4.76	4.41	5.71	4.84	5.95	5.71	4.33
Tm	3.84	5.70	3.51	4.19	5.70	4.86	4.20	5.70	5.04	5.20	5.70	5.67
Yb	3.70	5.67	3.62	3.54	5.67	5.48	3.73	5.67	5.48	4.74	5.67	5.50
Lu	3.55	5.65	3.75	3.48	5.65	5.52	3.63	5.65	5.56	4.68	5.65	5.54

$|\vec{\mu}^{\text{exp}}|$ : experimentell bestimmtes Dipolmoment des Adduktes,  $|\vec{\mu}''(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}''|$ .

$|\vec{\mu}''_{\text{Cp}_3\text{Ln}}|$ : Partialmoment der jeweiligen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Struktureinheit,  $|\vec{\mu}''(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}''|$ .

Während die Molekülstruktur der unterschiedlichen Verbindungen gleich bleibt, wie aus den Partialmomenten  $|\vec{\mu}''(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}''|$  hervorgeht, ändern sich die Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{\text{Ln-B}}|$  und damit die Wechselwirkung zwischen Zentralion und Base je nach Art der Base sehr stark. Eine Ausnahme bilden die 1:1 Addukte der leichten Lanthanoide (La bis Gd) mit Acetonitril, die eine leicht modifizierte Struktur aufweisen. Die Bindungsmomente der Tetrahydrofuran-Addukte nehmen zwar innerhalb der Lanthanoidenreihe vom La zum Lu zu, sie sind jedoch klein im Vergleich zu den Bindungsmomenten der Nitril- bzw. der Isonitriladdukte. Die kleinen

Bindungsmomente bestätigen die kleinen koordinativen Bindungskräfte zwischen dem Tetrahydrofuranmolekül und dem jeweiligen Zentralion.

Die Isonitriladdukte der leichten Lanthanoide besitzen größere Bindungsmomente als die Tetrahydrofuran und die Nitril-Addukte. Sie sind deshalb stabil und lassen sich leicht aus den entsprechenden Tetrahydrofuran- und Nitriladdukten darstellen. Die Stabilität wird zusätzlich durch die Rückbindungsanteile verstärkt (Seite 100). Dagegen sind die Bindungsmomente der 1:1 Addukte der zweiten Hälfte der Lanthanoidenreihe mit Cyclohexylisonitril vergleichbar mit den Bindungsmomenten der entsprechenden Nitriladdukte. In den Verbindungen der schweren Lanthanoide sind die Rückbindungsanteile nur geringfügig stabiler als die Nitriladdukte, was sich in den längeren erforderlichen Reaktionszeiten zum quantitativen Austausch der Base (Cyclohexylisonitril gegen Acetonitril im Verhältnis 1:1) bemerkbar macht.

Die Cyclohexylisonitril-Luthetiumverbindung, welche keine  $nf \rightarrow \pi^*$ -Rückbindungsanteile mehr besitzt, kann aus der entsprechenden Nitrilverbindung nicht mehr quantitativ hergestellt werden (Grund: gleich große Bindungsmomente).

Es kann festgehalten werden, daß die 1:1 Addukte der Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide mit Cyclohexylisonitril zwar die gleiche Molekülstruktur besitzen, aber die erste und die zweite Hälfte unterschiedliche Bindungsverhältnisse der Base ans Zentralion aufweisen. Die Bindungsmomente werden durch die elektronischen Verhältnisse der Base stark beeinflußt.

### V. 3. ELEKTRONENPOLARISIERBARKEIT

#### V. 3. 1. DIE ELEKTRONENPOLARISIERBARKEITEN DER $(C_5H_5)_3Ln$ UND $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -VERBINDUNGEN ( $B = NC-CH_3$ , $NC-CH_2-CH_3$ , $OC_4H_8$ UND $CN-C_6H_{11}$ ).

Die Auftragung der Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3Ln$  und  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -Moleküle gegen die Ordnungszahl (Abbildung V/1.1., V/2.11., V/2.14., V/2.16. und V/2.18.) zeigen, daß die Kurven kontinuierlich abfallen, daß aber den allgemeinen Verläufen eine Zick-Zack-Struktur aufmodelliert ist. Diese Zick-Zack-Struktur könnte die Folge einer sich ändernden Elektronenpolarisierbarkeit der Moleküle sein.

Die Polarisierbarkeiten der Moleküle können mit Hilfe der Elektronenpolarisation experimentell bestimmt werden. Dazu wird die Clausius-Mosotti-Gleichung (Gl.V/2.9.) herangezogen:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot N_L \cdot \alpha_o = \left| \vec{P}_E \right| \quad (\text{Gl.V/2.9.})$$

In die Clausius-Mosotti-Gleichung wird die Beziehung von Maxwell (Gl.V/2.12.) eingesetzt:

$$\epsilon = \eta^2 \quad (\text{Gl.V/2.12.})$$

Damit lautet die Clausius-Mosotti-Gleichung:

$$\frac{\eta^2-1}{\eta^2+2} = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot N_L \cdot \alpha_o = \left| \vec{P}_E \right| \quad (\text{Gl.V/2.13.})$$

Die Gl.V/2.13. wird nach der Elektronenpolarisierbarkeit  $\alpha_o$  aufgelöst:

$$\alpha_o = \frac{3 \cdot \left| \vec{P}_E \right|}{4 \cdot \pi \cdot N_L} \quad (\text{Gl.V/3.1.})$$

mit:  $\left| \vec{P}_E^D \right|$  = Elektronenpolarisation pro Mol  
 $\alpha_o$  = Elektronenpolarisierbarkeit  
 $N_L$  = Loschmidt'sche Zahl

Die experimentelle Größe  $\left| \vec{P}_E^D \right|$  ( $\text{cm}^3$ ) wird bei der Dipolmomentbestimmung ermittelt. Aus den molaren Elektronenpolarisationen der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}\leftarrow\text{B}$  ( $\text{B} = \text{NC-CH}_3, \text{NC-CH}_2\text{-CH}_3, \text{OC}_4\text{H}_8$  und  $\text{CN-C}_6\text{H}_{11}$ ) wurden die jeweiligen Molekulpolarisierbarkeiten berechnet. Die einzelnen Werte sind in der Tabelle A 29 im Anhang zusammengefaßt.

Die Polarisierbarkeiten von Kationen sind sehr viel kleiner als die der Anionen, da der Überschuß der positiven Ladung der Kationen die Elektronen stärker an den Kern bindet und deshalb eine geringere Deformation der Elektronenhülle zuläßt. Ferner steigt die Polarisierbarkeit mit dem Atom- bzw. Molekülradius an. Je weiter die Elektronen vom Kern entfernt sind, umso leichter läßt sich die Elektronenhülle polarisieren. Das bedeutet, daß in der Lanthanoidenreihe die Polarisierbarkeiten von den  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}$  bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}\leftarrow\text{B}$ -Molekülen zu den entsprechenden Luthetiumverbindungen kontinuierlich abnehmen müßten. Es kommt jedoch noch ein zweiter Effekt hinzu: die Polarisierbarkeit eines Moleküls ist um so größer, je mehr Elektronen das Molekül besitzt. Die Polarisierbarkeit sollte aufgrund dieses Effektes von den  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}$  bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}\leftarrow\text{B}$  zu den  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}$  bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}\leftarrow\text{B}$ -Molekülen zunehmen. Die beiden Effekte sind gegenläufig und überlagern sich. Aus der Auftragung der Polarisierbarkeiten der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$  bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}\leftarrow\text{B}$ -Verbindungen als Funktion der Ordnungszahl ist erkenntbar, daß die Polarisierbarkeiten  $\alpha_o$  mit zunehmender Ordnungszahl zunehmen (Abb.V/3.1.).

Die Abbildung V/3.1. verdeutlicht, daß die Polarisierbarkeiten der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Moleküle sich durch die Addition einer Base erhöhen. Die Polarisierbarkeiten der freien Base und exemplarisch für die  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}\leftarrow\text{B}$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}\leftarrow\text{B}$ -Verbindungen die Differenzen der Polarisierbarkeiten zwischen den Addukten und der freien  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}$  bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}$ -Verbindungen sind in der Tabelle V/3.1. aufgeführt.

Aus Tabelle V/3.1. ist leicht zu erkennen, daß die Polarisierbarkeit der Addukte größer ist als die der adduktfreien Moleküle, eine Additivität der Polarisierbarkeiten ist aber nicht gegeben. Die Polarisierbarkeit des Adduktes ist stets größer als die Summe der Polarisierbarkeiten aus  $\alpha_{\text{Base}} + \alpha_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^+}$ . Dieser Zuwachs der Polarisierbarkeit entsteht durch die Adduktbildung zwischen Base und Lewis-Säure. Die Differenz zwischen der Summe der Polarisierbarkeiten und der Polarisierbarkeit des Adduktes ist am größten beim Cyclohexylisonitril und nimmt über das Propionitril, Tetrahydrofuran hin zum Acetonitril ab.

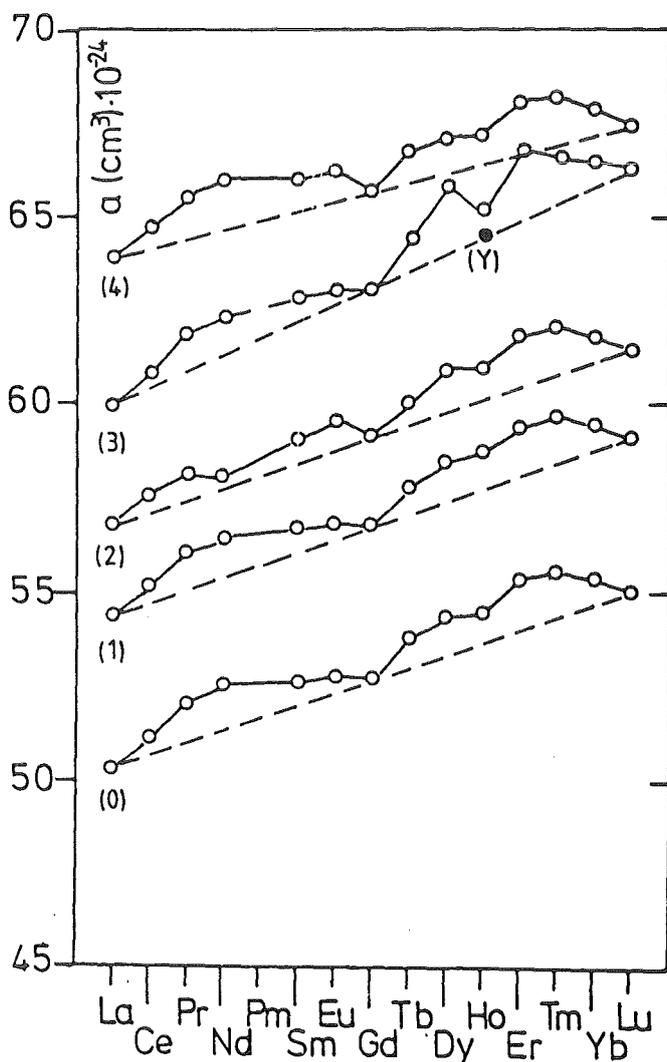


Abbildung V/3.1.: Die Molekulpolarisierbarkeiten der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$  (unterste Kurve) und der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^+\text{B}$ -Verbindungen mit  $\text{B} = \text{NC}-\text{CH}_3$  (1),  $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  (2),  $\text{OC}_4\text{H}_8$  (3) und  $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_{11}$  (4) als Funktion der Ordnungszahl des Zentralions.

Tabelle V/3.1.: Polarisierbarkeit der freien Base und die Differenzen der Polarisierbarkeiten zwischen den 1:1 Addukten und den entsprechenden adduktfreien Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide ( $\alpha_{(C_5H_5)_3Ln+B} - \alpha_{(C_5H_5)_3Ln}$ ).

Base	$\alpha_{Base} \cdot (10^{-24})$ (cm <sup>3</sup> )	$\alpha_{(C_5H_5)_3Ln+B} - \alpha_{(C_5H_5)_3Ln} \cdot (10^{-24})$ (cm <sup>3</sup> )	
		Ln = La	Ln = Lu
CH <sub>3</sub> -CN	3.46	4.06	4.04
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	4.16	6.44	6.34
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	8.45	9.44	11.20
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -NC	9.20	13.56	12.33

Die Polarisierbarkeiten der Acetonitril- und Propionitriladdukte als Funktion der Ordnungszahl (Abbildung V/3.1.) verlaufen vollkommen parallel. Da der Bindungstyp und die Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  für diese Addukte nahezu gleich sind, war der parallele Verlauf der beiden Kurven zu erwarten. Demgegenüber verläuft der Anstieg der Polarisierbarkeit der Isonitril-Addukte vom  $(C_5H_5)_3La+CN-C_6H_{11}$  zum  $(C_5H_5)_3Lu+CN-C_6H_{11}$  flacher und der Anstieg der Tetrahydrofuran-Addukte steiler. Der flachere Anstieg der Polarisierbarkeiten der Isonitriladdukte hat seine Ursache in den Rückbindungsanteilen, die die Bindung zwischen dem Zentralion und der Base verfestigen, wodurch die Polarisierbarkeit der Bindungselektronen stark zurückgeht.

Der etwas steilere Anstieg der Polarisierbarkeit der Tetrahydrofuran-Addukte im Vergleich zu den Nitriladdukten ist durch die schwächere Bindung des Tetrahydrofuran-Moleküls an das Zentralion bedingt. Die freien Elektronenpaare der Base (Sauerstoffatom) lassen sich deshalb leichter deformieren und polarisieren, weil sie weniger fest ans Zentralion lokalisiert sind.

### V. 3. 2. DER TETRADENEFFEKT

Die Auftragung der Polarisierbarkeiten jeweils einer Verbindungsserie als Funktion der Ordnungszahl Z (Abbildung V/3.1.; Seite 109) zeigt einen Verlauf der vier extreme Stellen aufweist. Der Verlauf entspricht dem sogenannten "Tetradeneffekt", wie er von Peppard et al.<sup>178-179)</sup> für die Komplexbildungskonstanten und die Extraktionsgleichgewichtskonstanten der Lanthanoide und Actinoide mit Di-2-ethylhexylchloromethylphosphonat,  $\text{DEH}[\text{ClMP}]^*)$ , erhalten wurde.

Die Kurven der Polarisierbarkeiten können jeweils in vier Tetraden eingeteilt werden. Der Punkt für das Gadolinium gehört gleichzeitig der zweiten und dritten Tetrade an, während sich die verlängerten Kurven der ersten und zweiten Tetrade zwischen den Ordnungszahlen von Neodym und Promethium und die verlängerten Kurven der vierten und dritten Tetrade zwischen den Ordnungszahlen von Holmium und Erbium schneiden.

Die Polarisierbarkeiten der diamagnetischen Verbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}$  bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}+\text{B}$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}$  bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}+\text{B}$  mit den Elektronenkonfigurationen  $[\text{Xe}] 4f^0$  und  $[\text{Xe}] 4f^{14}$  liegen auf den gestrichelt eingezeichneten Linien. Das dreiwertige Gadoliniumion besitzt eine halbgefüllte f-Schale (Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^7$ ). Der Russel-Saunders Term für den Grundzustand ist ein  $^8\text{S}$ -Term, dem eine kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung entspricht. Während diese drei Punkte immer auf den jeweiligen gestrichelt eingezeichneten Verbindungslinien liegen, weichen die übrigen Punkte von den entsprechenden Geraden als Folge des Tetradeneffektes ab.

Nach Jørgenson<sup>110)</sup> ist der Tetradeneffekt eine Folge der interelektronischen Abstoßungsenergie  $H_r$  und speziell der Spinpaarungsenergie. Die elektrostatischen Energien einer Konfiguration kann durch die Racah-Parameter  $E^k$  ausgedrückt werden<sup>110) 180)</sup>. Für eine  $4f^q$ -Konfiguration ist die elektrostati-

-----  
\*)  $\text{DEH}[\text{ClMP}] \hat{=} (\text{ClCH}_2)\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_{11} \text{C}_2\text{H}_5)_2$

sche Energie durch folgende empirische Gleichungen gegeben<sup>180)</sup>:

a) für  $0 \leq q \leq 7$ :

$$H_r(4f^q) = \frac{1}{2} \cdot (q \cdot (q-1)) \cdot E^0 + (3 \cdot (U_1^2 + U_2^2 + U_1 \cdot U_2 + 5 \cdot U_1 + 4 \cdot U_2) - \frac{3}{2} \cdot L \cdot (L+1)) \cdot E^3$$

b) für  $7 < q \leq 14$ :

$$H_r(4f^q) = \frac{1}{2} \cdot (q \cdot (q-1)) \cdot E^0 + \frac{9}{2} \cdot (q-2 \cdot S) \cdot E^1 + 3 \cdot (U_1^2 + U_2^2 + U_1 \cdot U_2 + 5 \cdot U_1 + 4 \cdot U_2) - \frac{3}{2} \cdot L \cdot (L+1) \cdot E^3$$

mit:  $E^0, E^1, E^3$  : Racah-Parameter der interelektronischen Abstoßung  
 $L$  : Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  
 $S$  : Gesamtspinquantenzahl  
 $U_1, U_2$  : empirische Energieparameter

(Gl.V/3.1a-b)

Abbildung V/3.2. zeigt die graphische Darstellung der verschiedenen Koeffizienten als Funktion der Elektronenzahl  $q$ <sup>180)</sup>.

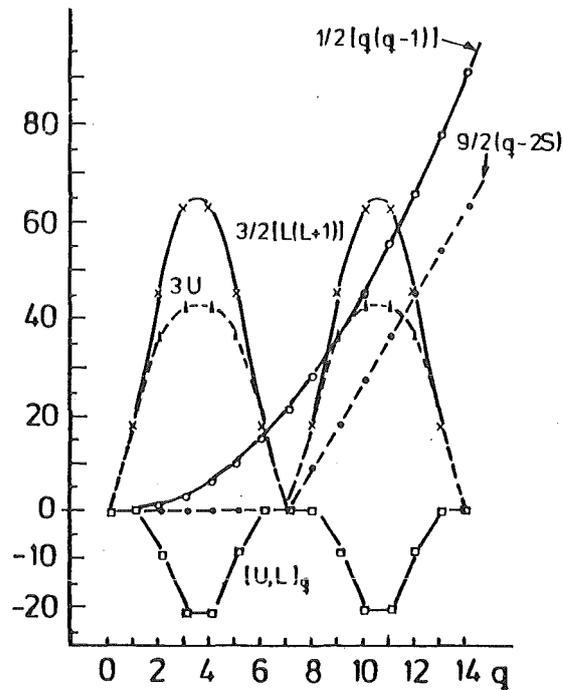


Abbildung V/3.2.: Die verschiedenen Koeffizienten von  $E^0, E^1$  und  $E^3$  als Funktion der Zahl der f-Elektronen.

Der Term mit  $E^0$  in Gleichung V/3.1. ist eine quadratisch monotone Funktion von  $q$  und kann nicht mit dem Tetradeneffekt in Verbindung gebracht werden. Die Terme mit  $E^1$  sind mit der von Jørgenson definierten Spinpaarungsenergie gleichzusetzen.

L. J. Nugent ermittelte die Werte für die Racah-Parameter  $E^1$  <sup>181)</sup>.

Der Verlauf der Produkte aus dem Koeffizienten von  $E^1$  und  $E^1$  selbst als Funktion von  $q$  ( $\hat{=}$  f-Elektronenzahl) entspricht dem Effekt der halbgefüllten Schale. Mit Hilfe des Racah-Parameter  $E^1$  kann jedoch nicht der Tetradeneffekt der 1/4 und 3/4 gefüllten Schale erklärt werden.

Der Hauptanteil zum Tetradeneffekt wird durch den Racah-Parameter  $E^3$  geleistet. Die Koeffizienten der Racah-Parameter  $E^3$  für Lanthanoide wurden von Jørgenson aus den Elektronentransfer-Banden ermittelt <sup>111)</sup>. Die Racah-Parameter  $E^3$  selbst sind wie die Racah-Parameter  $E^1$  aus der Publikation von L.J. Nugent zu entnehmen <sup>181)</sup>. Das Produkt aus den Koeffizienten des Racah-Parameters und dem Racah-Parameter  $E^3$  selbst als Funktion der f-Elektronenzahl  $q$  spiegelt den Tetradeneffekt der 1/4 und der 3/4 gefüllten Schale wider. Die Summe der Terme der Racah-Parameter  $E^1$  und  $E^3$  bewirken den Tetradeneffekt, der sich unter anderem auch in den Polarisierbarkeiten der  $(C_5H_5)_3Ln^-$  und  $(C_5H_5)_3Ln^+B$ -Verbindungen bemerkbar macht.

Der Einfluß der f-Elektronen (Tetradeneffekt) auf die Dipolmomente und die Elektronenpolarisierbarkeit soll quantitativ empirisch erfaßt werden. In den  $(C_5H_5)_3Ln^+B$ -Addukte ist die " $(C_5H_5)_3Ln^-$ "-Struktureinheit für alle Addukte eine Konstante und aufgrund der Rotationsmöglichkeit eine isotrope Größe, mit der der Tetradeneffekt nicht erklärt werden kann. Es bleibt nur die koordinative Bindung der Base B ans Zentralion übrig. Innerhalb der Ladungsverteilung ist das Bindungsmoment der Base ans Zentralion die einzige variable Größe.

Falls die koordinative Bindung für den Tetradeneffekt der Elektronenpolarisierbarkeit verantwortlich ist, muß die Differenz zwischen den Elektronenpolarisierbarkeiten zweier Addukte mit dem gleichen Zentralion als Funktion der Differenz

der Dipolmomente dieser Addukte ansteigen, sofern zwischen der Base und dem Zentralion der gleiche Bindungscharakter vorherrscht.

Werden für die jeweiligen Zentralionen der Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid-Nitriladdukte ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tm}$  und  $\text{Lu}$ ) die Differenz der Elektronenpolarisierbarkeit gegen die Differenz der Dipolmomente zweier Addukte aufgetragen (Abbildung V/3.3a-e.) so bilden die Punkte aller Kombinationsmöglichkeiten ( $i, j$ ) jeweils eine Gerade (Zahlenwerte siehe Tabelle A 27 im Anhang). Der Anstieg der Dipolmomente ist mit dem Anstieg der Elektronenpolarisierbarkeit direkt gekoppelt, d.h. die Differenzen der Elektronenpolarisierbarkeiten der verschiedenen Addukte basieren auf den Unterschieden in der Elektronendichte längs der  $\text{C}_3$ -Achse ( $\vec{r}_{\text{Ln-B}}$ ).

Die Geraden für die verschiedenen Zentralionen besitzen eine unterschiedliche Steigung. Während die Steigung für die schweren Lanthanoide ( $\text{Tm}, \text{Lu}$ ) gleich eins ist, sind für die leichteren Zentralionen kleinere Steigungen festzustellen (Abbildung V/3.3a-e.).

Für die Lanthanverbindungen beträgt die Steigung 0.78, für die Praseodym-Verbindungen 0.72 und für die Gadoilinium-Verbindungen 0.83. Das Dipolmoment steigt bei den leichten Lanthanoiden schneller an als die Elektronenpolarisierbarkeit. Die Ursache liegt im größeren Ionenradius der leichten Lanthanoide. Bei größeren Ionenradien ist die Elektronendichte zwischen dem Zentralion und der Base diffuser verteilt, während sie mit fallendem Ionenradius stärker in Richtung der Base lokalisiert wird.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß sowohl die Elektronenpolarisierbarkeit als auch die Ladungsverteilung längs der koordinativen Bindung der Base ans Zentralion für die entsprechenden molekularen Größen dominierend sind.

Der Einfluß der f-Elektronen auf die Ladungsverteilung in den Molekülen kann quantitativ, halbempirisch nur an den vollständigen Verbindungsreihen, in denen nur das Zentralion variiert wird untersucht werden. Als Verbindungsreihen wurden die

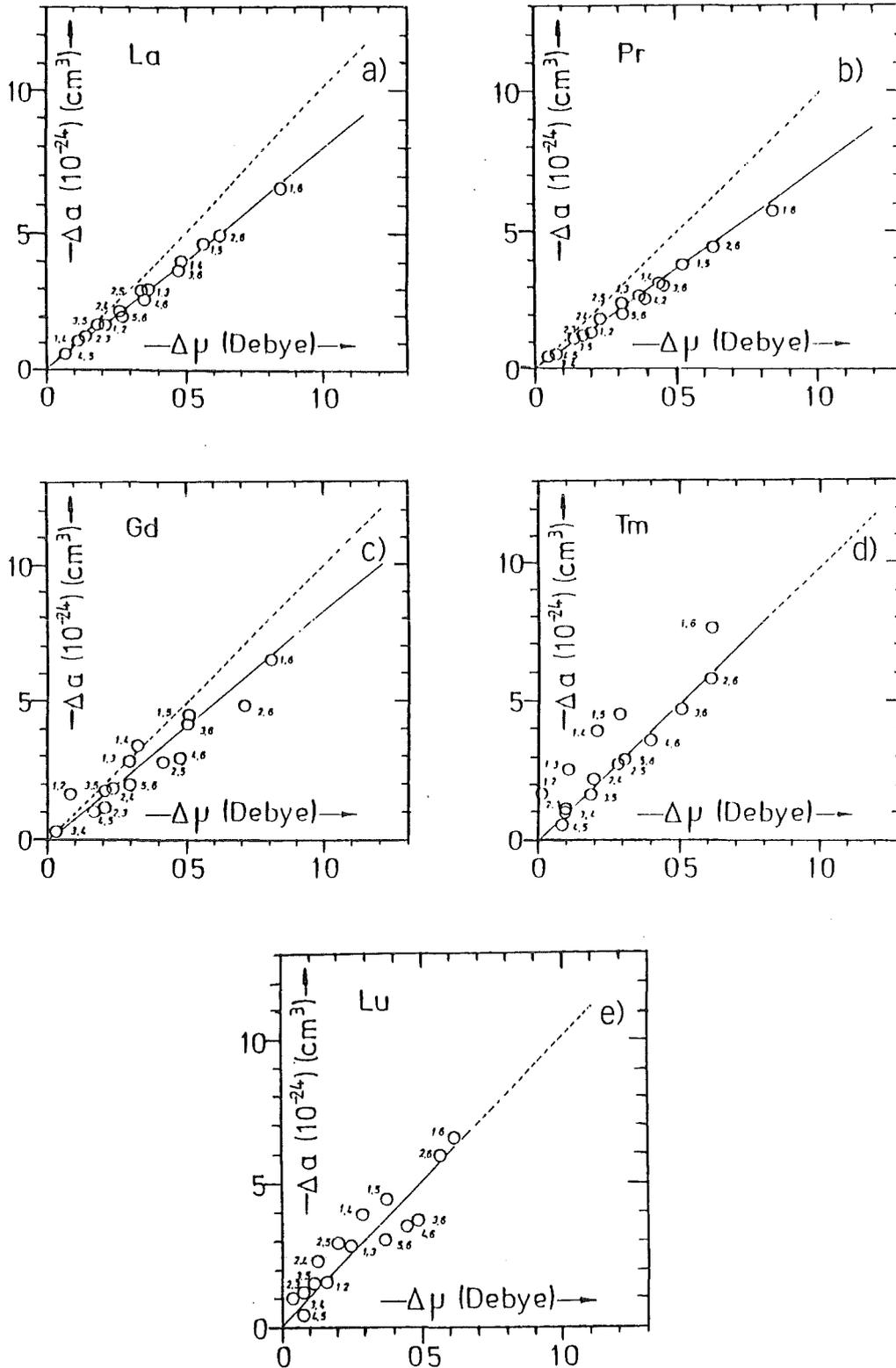


Abbildung V/3.3a-e.: Die Differenzen zwischen den Elektronenpolarisierbarkeiten jeweils zweier Addukte mit dem gleichen Zentralion (i,j) als Funktion der jeweiligen Dipolmomentdifferenz dieser Addukte ( (1):  $\text{CH}_3\text{-CN}$ , (2):  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CN}$ , (3):  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CN}$ , (4):  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CN}$ , (5):  $(\text{CH}_3)_3\text{C-CN}$ , (6):  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$  ).

$(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -Addukte mit  $B = CH_3-CN, CH_3CH_2-CN, C_6H_{11}-NC$  und  $C_4H_8O$  ausgewählt.

Der Quotient aus dem Dipolmoment und der Kubikwurzel der Elektronenpolarisierbarkeit für ein Addukt entspricht einer Ladung. Sie ist der Partiaalladung zwischen der Base und dem Zentralion proportional. Als Normierungsgröße wird der Quotient für die jeweilige diamagnetische Lanthanverbindung gewählt. Die Quotienten der Addukte aller anderen Lanthanoidverbindungen mit derselben Base werden auf diese Größe normiert und die Differenzen gegen die Ordnungszahl aufgetragen ( $(|\vec{\mu}|/\sqrt[3]{\alpha})_{La} - (|\vec{\mu}|/\sqrt[3]{\alpha})_{Ln}$ ) (Abbildung V/3.4a-d.).

Werden die Punkte für die jeweiligen diamagnetischen Lanthan- und Luthetiumverbindungen mit einander verbunden, so weichen die anderen Punkte von diesen Verbindungsgeraden ab. Die Abweichungen zeigen für die jeweiligen Komplexreihen mit jeweils einer festen Base den charakteristischen Tetradeneffekt. Er ist am stärksten für die Nitril- und Isonitriladdukte ausgeprägt, während die Tetrahydrofuranaddukte, aufgrund ihrer relativ schwachen koordinativen Bindung, nur einen schwach ausgeprägten Tetradeneffekt zeigen.

Die Abweichungen sind direkt ein Maß für den Einfluß der f-Elektronen auf die Ladungsverteilung. Sie entsprechen einer partiellen Ladung  $\Delta q$ . Negative Abweichungen bedeuten ein negatives, positive Abweichungen dagegen ein positives Vorzeichen. Für jede der vier Verbindungsklassen ist für die  $\Delta q$ -Werte eine Korrelation zwischen den Elektronenkonfigurationen  $f^1-f^{13}, f^2-f^{12}, f^3-f^{11}, f^4-f^{10}, f^5-f^9$  und  $f^6-f^8$  (Lochformalismus) festzustellen. Zur vollständigen Quantisierung des Einflusses werden die  $\Delta q$ -Werte mit dem jeweiligen Abstand zwischen der Base und dem Zentralion,  $|\vec{r}_{Ln-B}|$ , multipliziert. Das Produkt entspricht einem Partialmoment, dessen Ursache die f-Elektronen sind.

Die Abstände zwischen der Propionitrilbase und dem Zentralion können anhand der beiden aus kristallographischen Untersuchungen bestimmten Abständen  $|\vec{r}_{La-N}|^{25)}$  und  $|\vec{r}_{Yb-N}|^{25)}$  berechnet werden:

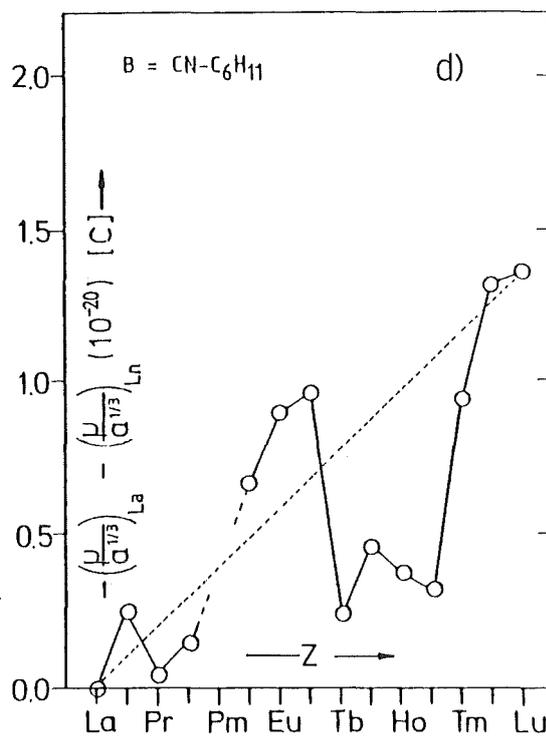
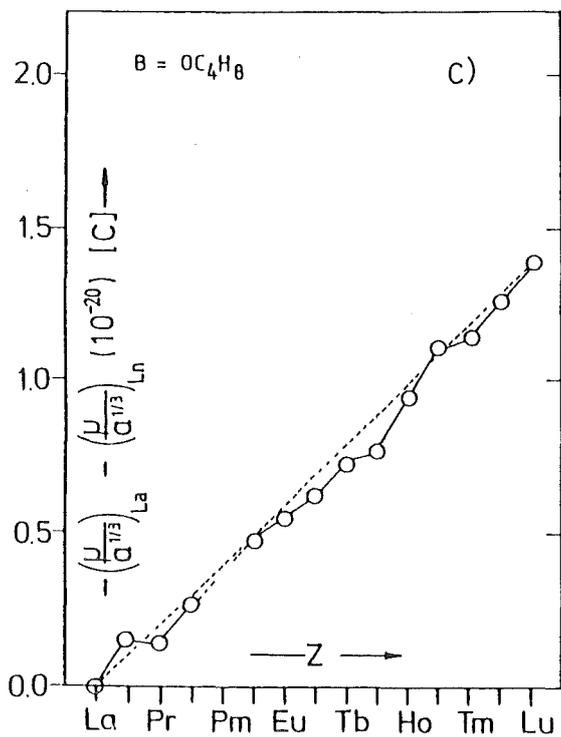
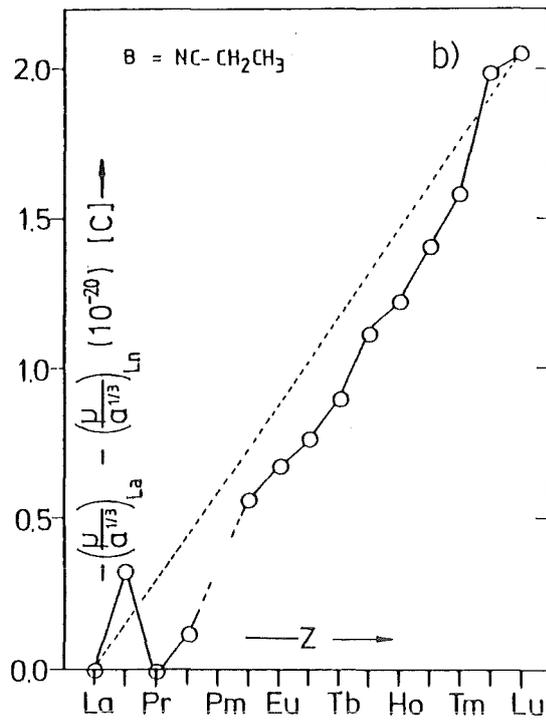
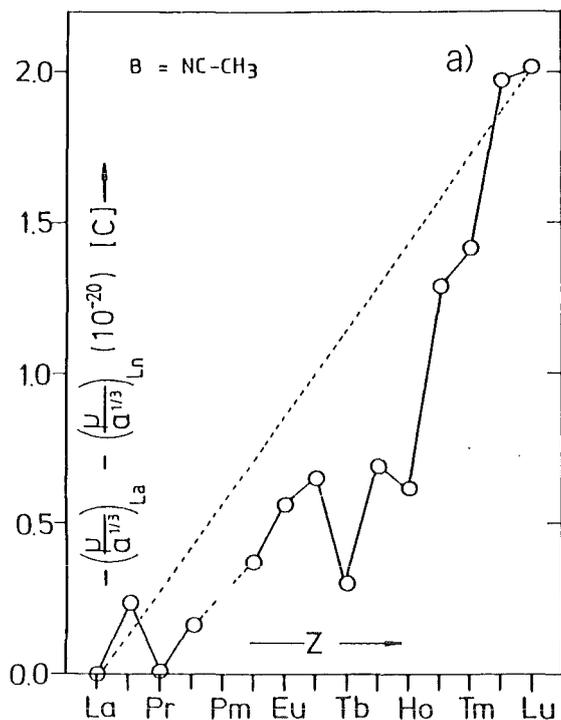


Abbildung V/3.4a-d.: Auf die entsprechenden Lanthanverbindungen normierten Quotienten zwischen den experimentell bestimmten Dipolmomenten und der Kubikwurzel der Polarisierbarkeiten der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}\leftarrow\text{B}$ -Addukte (Ladung  $\Delta q$ ) als Funktion der Ordnungszahl Z des jeweiligen Zentralions.

$$|\vec{r}_{Ln-N}^{(q)}| = |\vec{r}_{La-N}|^{-q} \cdot \frac{|\vec{r}_{La-N}| - |\vec{r}_{Yb-N}|}{13} \quad (\text{Gl.V/3.2.})$$

Für die Acetonitriladdukte können aufgrund der gleich großen Bindungsmomente näherungsweise die gleichen Abstände eingesetzt werden.

Die Abstandsverkürzung innerhalb der Lanthanoidenreihe ist die Folge des sich verkürzenden Ionenradius und ist für alle Verbindungsreihen des gleichen Verbindungstyps gleich groß. Zusammen mit dem Abstand zwischen dem Praseodym-Zentralion und dem Cyclohexylisonitril-Liganden und der Abstandsverkürzung für die Nitriladdukte können die übrigen Abstände  $|\vec{r}_{Ln-C}^{(CN-C_6H_{11})}|$  abgeschätzt werden.

Die Abstände  $|\vec{r}_{Ln-B}|$  in den Tetrahydrofuran-Addukten sind aus kristallographischen Untersuchungen oder aus den in Kapitel V.1. gemachten Voraussagen bekannt.

Die Summe aus dem experimentell bestimmten Dipolmoment und dem Partialmoment in Folge des f-Elektroneneinflusses  $\Delta\mu_{f-E1}$  ergibt ein korrigiertes Dipolmoment. Werden die korrigierten Dipolmomente gegen die Ordnungszahl aufgetragen, so ist festzustellen, daß die Abweichung vom linearen Verhalten der experimentell bestimmten Dipolmomente nahezu verschwunden ist (Abbildung V/3.5a-d.). Die korrigierten Dipolmomente der Propionitriladdukte und der Tetrahydrofuranaddukte als Funktion der Ordnungszahl liegen jeweils auf einer Geraden. Der Tetradeneffekt der experimentell bestimmten Dipolmomente ist nach der Korrektur mit dem Partialmoment  $\Delta\mu_{f-E1}$  verschwunden.

Die korrigierten Dipolmomente der 1:1 Addukte der ersten Hälfte und der zweiten Hälfte der Lanthanoide mit Acetonitril als Base liegen jeweils auf einer Geraden. Die Ursache, daß zwei Geraden vorliegen, ist in der unterschiedlichen Molekülstruktur der Komplexe der leichten und der schweren Lanthanoide zu suchen. Im Gegensatz zu den experimentell bestimmten Dipolmomenten, zeigen die korrigierten Dipolmomente der Acetonitriladdukte der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Komplexe einen stetigen Verlauf.

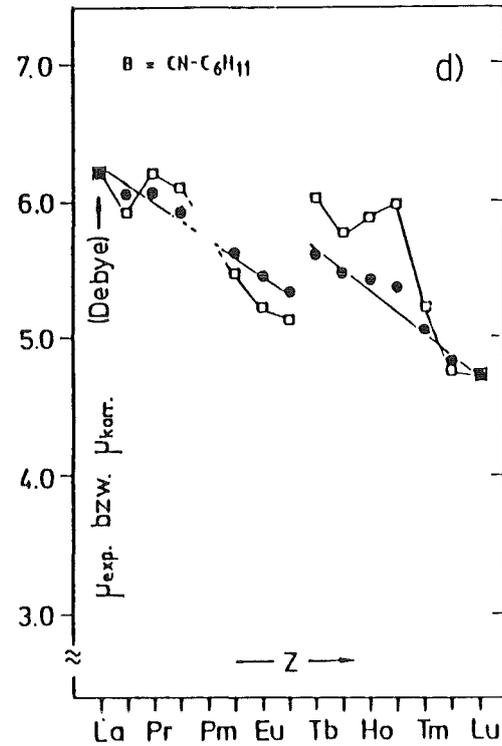
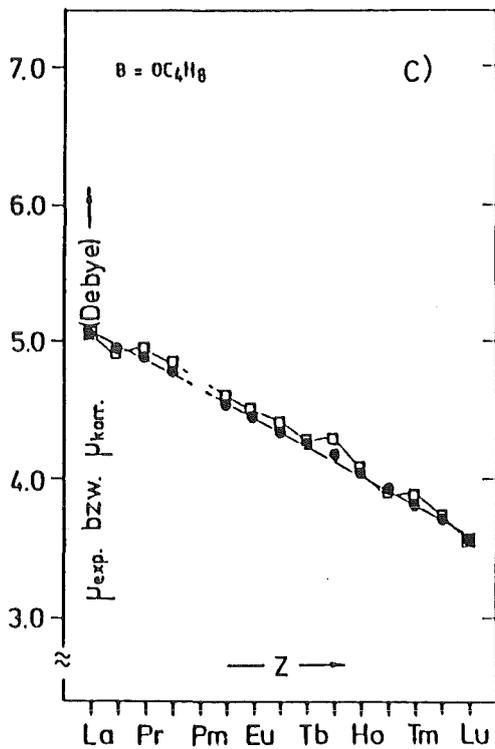
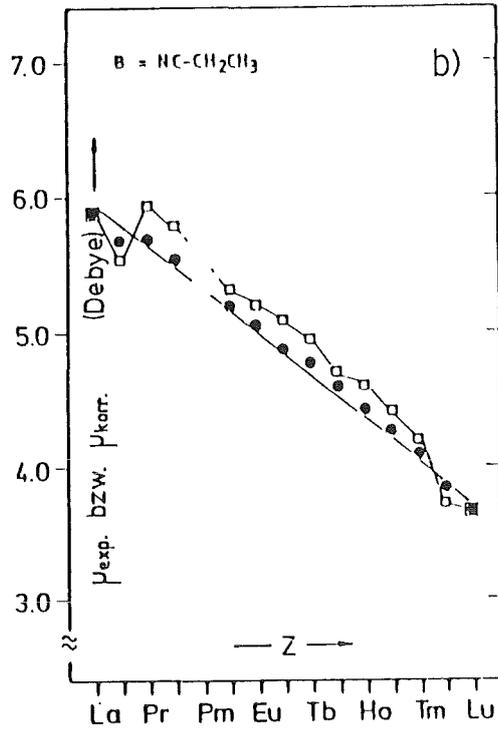
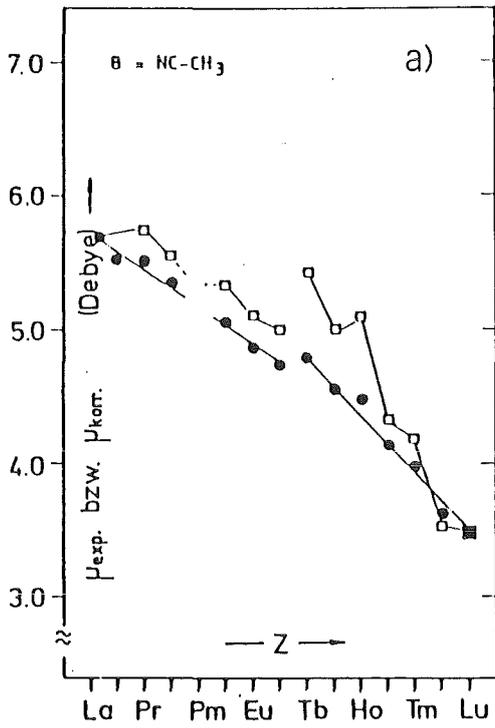


Abbildung V/3.5a-d.: Experimentell ermittelte Dipolmomente  $\square$ , und um das Partialmoment  $\Delta\mu_{\text{f-E1}}$  korrigierte Dipolmomente der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}^+\text{B}^-$ -Addukte als Funktion der Ordnungszahl des Zentralions.

Für die Cyclohexylisonitriladdukte liegen die korrigierten Dipolmomente für die leichten Lanthanoide (La-Gd) und für die schweren Lanthanoide ebenfalls je auf einer Geraden. Die Geraden sind zueinander parallel. Die Parallelität verdeutlicht den großen Unterschied in den  $nf \rightarrow \pi^*$ -Rückbindungsanteilen zwischen den Verbindungen der ersten Hälfte und der zweiten Hälfte der Lanthanoidenreihe, da sämtliche  $(C_5H_5)_3Ln^+CN-C_6H_{11}$ -Verbindungen die gleiche Molekülgeometrie besitzen (Kapitel V.2.2.4.).

Die ermittelten Partialmomente als Folge des f-Elektroneneinflusses sind ein direktes Maß für den Einfluß der f-Elektronen auf die Bindung. Es konnte gezeigt werden, daß die f-Elektronen einen Einfluß auf die Ladungsverteilung in den Molekülen und auf die Bindung besitzen. Dieser Einfluß ist jedoch nur von untergeordneter Bedeutung, obwohl er eindeutig erfaßt werden kann. In der Tabelle V/3.2. sind die Partialmomente  $\Delta\mu_{f-El.}$  der einzelnen Addukte zusammengefaßt.

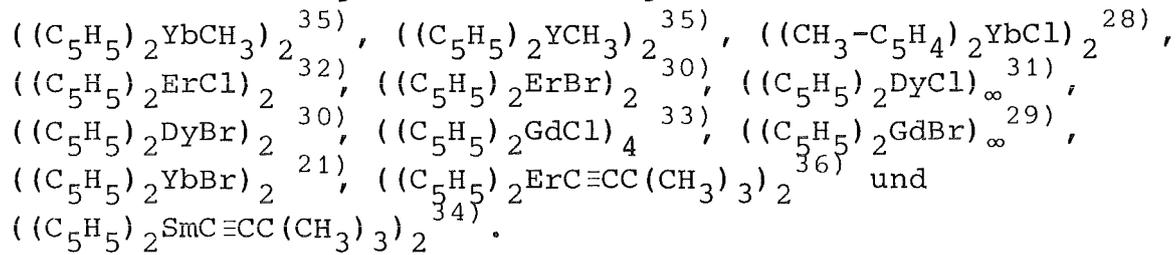
Tabelle V/3.2.: Partialmomente  $\Delta\mu_{f-El.}$  (f-Elektroneneinfluß) der  $(C_5H_5)_3Ln^+B$ -Addukte (B =  $CH_3-CN$ ,  $CH_3-CH_2-CN$ ,  $C_4H_8O$  und  $C_6H_{11}-NC$  und  $OC_4H_8$ ).

Ln <sup>3+</sup>	$\Delta\mu_{f-El.}$ (Debye)			
	B = $CH_3-CN$	B = $CH_3CH_2-CN$	B = $C_4H_8O$	B = $C_6H_{11}-NC$
La	0.00	0.00	0.00	0.00
Ce	+0.08	+0.14	+0.03	+0.12
Pr	-0.18	-0.24	-0.05	-0.13
Nd	-0.19	-0.24	-0.02	-0.17
Pm	---	---	---	---
Sm	-0.31	-0.12	-0.01	+0.16
Eu	-0.24	-0.14	-0.04	+0.23
Gd	-0.26	-0.20	-0.08	+0.20
Tb	-0.63	-0.17	-0.04	-0.43
Dy	-0.44	-0.13	-0.09	-0.32
Ho	-0.61	-0.16	-0.02	-0.45
Er	-0.19	-0.13	+0.02	-0.60
Tm	-0.21	-0.10	-0.03	-0.18
Yb	+0.09	+0.08	+0.01	+0.04
Lu	0.00	0.00	0.00	0.00

V. 4. ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN DER MOLEKÜLSTRUKTUR UND DER LADUNGSVERTEILUNG DER  $(C_5H_5)_2LnX$ -VERBINDUNGEN.

V. 4. 1. DIE MOLEKÜLSTRUKTUREN DER  $(C_5H_5)_2LnX$ -VERBINDUNGEN; KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN.

Die Verbindungen, deren Molekülstruktur untersucht wurden, liegen in fester Phase meist als dimere Assoziate vor. Die Molekülstrukturen folgender Verbindungen sind bekannt:



In allen untersuchten Verbindungen fungiert der Ligand X als  $\mu$ -Brücke zwischen den Lanthanoid-Zentralionen, die damit pseudo-tetraedrisch koordiniert sind. Die beiden Schwerpunkte der Cyclopentadienylnringe und die beiden Liganden X bilden die Koordinationsstellen. Aus den Winkeln und den Abständen wird deutlich, daß die Molekülstruktur des Dimers unabhängig vom Liganden X oder vom Zentralion nahezu unverändert bleibt.

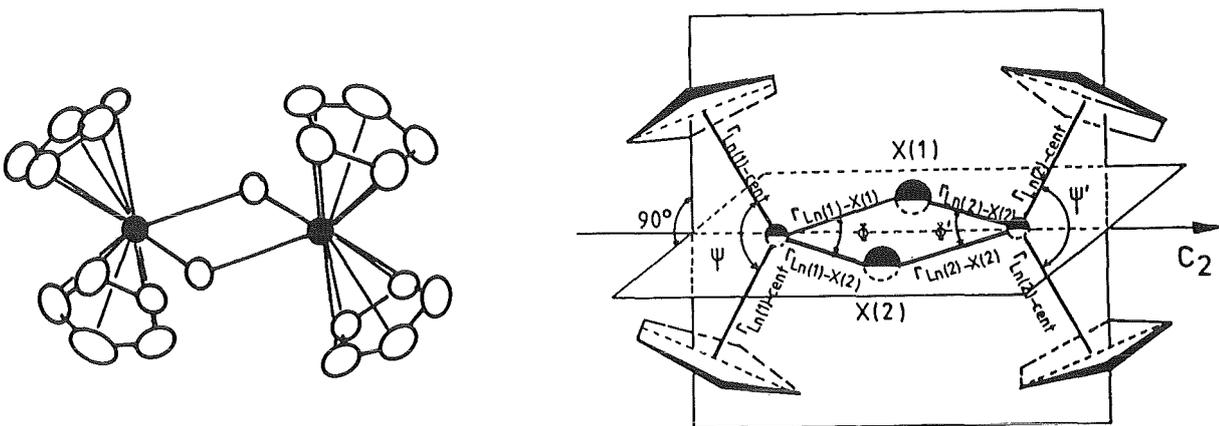


Abbildung V/4.1.: Molekülgeometrie der  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Moleküle.

Die kristallographischen Daten sind der Tabelle V/4.1. zu entnehmen.

Tabelle V/4.1.: Molekülstrukturdaten ( Winkel und Abstände ) der Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_2LnX$ .

Abstände und Winkel		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	
Ln-cent	(pm)	231.6	233.3	237.0	232.0	230.6	232.2	233.2	238.1	239.0	232.5	243.0		
		230.3	234.3	238.0	231.3	231.5	232.7	236.1	241.6	239.8	234.5	244.0		
						231.5	233.8							
						231.7	233.4							
Ln-X	(pm)	262.8	253.6	255.3	266.1	283.7	286.1	267.8	282.1	291.1	242.2	255.0		
		264.7	248.6	254.5	266.0	283.7	286.1	268.7	282.7	313.3	247.2	255.0		
						281.9	284.3	267.8	267.8	291.1				
						281.9	284.3	417.3	278.1	313.3				
-----														
cent-Ln-cent	(°)	126.7	128.2	128.9	129.0	129.0	129.0	129.0	129.0	129.0	130.2	128.6		
X-Ln-X	(°)	82.0	93.4	92.3	82.0	84.4	84.4	61.4	75.0	72.2	83.4	83.6		
						85.1	85.0	88.0	77.9	72.2				
cent-Ln-X	(°)	109.4	105.9	106.1							107.0	106.0		
		112.4	110.0	110.2							110.0	110.0		
		109.1	106.2	105.3							105.0	109.4		
		108.0	107.4	107.8							111.0	109.0		

- (1)  $\hat{=}$   $((CH_3-C_5H_4)_2YbCl)_2$       (2)  $\hat{=}$   $((C_5H_5)_2YbCH_3)_2$       (3)  $\hat{=}$   $((C_5H_5)_3YCH_3)_2$   
 (4)  $\hat{=}$   $((C_5H_5)_2ErCl)_2$       (5)  $\hat{=}$   $((C_5H_5)_2ErBr)_2$       (6)  $\hat{=}$   $((C_5H_5)_2DyBr)_2$   
 (7)  $\hat{=}$   $((C_5H_5)_2DyCl)_\infty$       (8)  $\hat{=}$   $((C_5H_5)_2GdCl)_4$       (9)  $\hat{=}$   $((C_5H_5)_2GdBr)_\infty$   
 (10)  $\hat{=}$   $((C_5H_5)_2ErC\equiv CC(CH_3)_3)_2$       (11)  $\hat{=}$   $((C_5H_5)_2SmC\equiv CC(CH_3)_3)_2$       (12)  $\hat{=}$   $((C_5H_5)_2YbBr)_2$

Die zwei Ebenen auf den das Zentralion und jeweils die Schwerpunkte der zwei Ringe und die zwei Liganden X liegen bilden zueinander einen Winkel, der nur geringfügig kleiner als  $90^\circ$  ist. Demnach kann die Molekülsymmetrie des  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Moleküls wie eine pseudo  $D_{2h}$ -Molekülsymmetrie betrachtet werden, die allerdings leicht gestört ist (Abbildung V/4.1.).

$((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen mit ungestörter  $D_{2h}$ -Molekülsymmetrie sollten natürlich kein Dipolmoment besitzen, da sich die einzelnen Partialmomente des dimeren Assoziates zu Null gegenseitig aufheben. Experimentell wurden Dipolmomente zwischen 0.0

und 4.0 Debye gemessen. Ursache dafür ist die Abweichung aus einer idealen  $D_{2h}$ -Molekülsymmetrie.

#### V. 4. 2. DIE MOLEKÜLSTRUKTUR DER $(C_5H_5)_2LnX$ -VERBINDUNGEN IN UNPOLAREN LÖSUNGSMITTELN (BENZOL).

Zuerst stellt sich natürlich die Frage, ob die in einem unpolaren Lösungsmittel wie z.B. Benzol gelösten Moleküle der Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_2LnX$  analog der festen Phase als dimerе Assoziate vorliegen. Eine vollständige oder teilweise Dissoziation in die monomeren Einheiten bei Konzentrationen von  $10^{-4}$  mol/l, bei welchen die Dipolmomentmessungen durchgeführt werden, wären durchaus denkbar. Zur Prüfung der gestellten Frage wurden für einige Verbindungen Molekulargewichtsbestimmungen, mittels Kryoskopieverfahren, durchgeführt. Die Molekulargewichte der Verbindungen  $((C_5H_5)_2YbCl)_2$ ,  $((C_5H_5)_2YbJ)_2$ ,  $((C_5H_5)_2YbNCO)_2$ ,  $((C_5H_5)_2YbNCS)_2$ ,  $((C_5H_5)_2ErCl)_2$ ,  $((C_5H_5)_2ErNCO)_2$ ,  $((C_5H_5)_2ErNCS)_2$ ,  $((C_5H_5)_2DyCl)_2$ ,  $((C_5H_5)_2DyNCS)_2$ ,  $((C_5H_5)_2GdCl)_2$ ,  $((C_5H_5)_2GdNCS)_2$ ,  $((C_5H_5)_2SmCl)_2$ ,  $((C_5H_5)_2SmNCO)_2$  und  $((C_5H_5)_2SmNCS)_2$  wurden als Funktion der Konzentration bestimmt. Die experimentellen Daten sind in der Abbildung V/4.2. graphisch dargestellt (numerische Daten im Anhang (Tabelle A 24)). Alle Verbindungen liegen im Konzentrationsbereich zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-2}$  mol/l ausschließlich dimer vor, was in Einklang mit früher in der Literatur berichteten Daten über Messungen an entsprechenden Chloridverbindungen der schweren Lanthanoide<sup>66)</sup> steht. Die Molekülstruktur in Lösung stimmt somit nur teilweise mit der Molekülstruktur in der festen Phase überein.

Neuerdings wurden die Molekülstrukturen der  $(C_5H_5)_2DyCl$ ,  $(C_5H_5)_2GdCl$  und  $(C_5H_5)_2GdBr$ -Verbindungen röntgenographisch aufgeklärt. Nach Lueken et al. bildet die  $(C_5H_5)_2DyCl$  und die  $(C_5H_5)_2GdBr$ -Verbindung polymere Ketten, während das  $(C_5H_5)_2GdCl$  nur noch aus tetrameren Fragmenten einer solchen polymeren Kette zu verstehen ist. Die geometrische Struktur des  $((C_5H_5)_2Ln)$ -

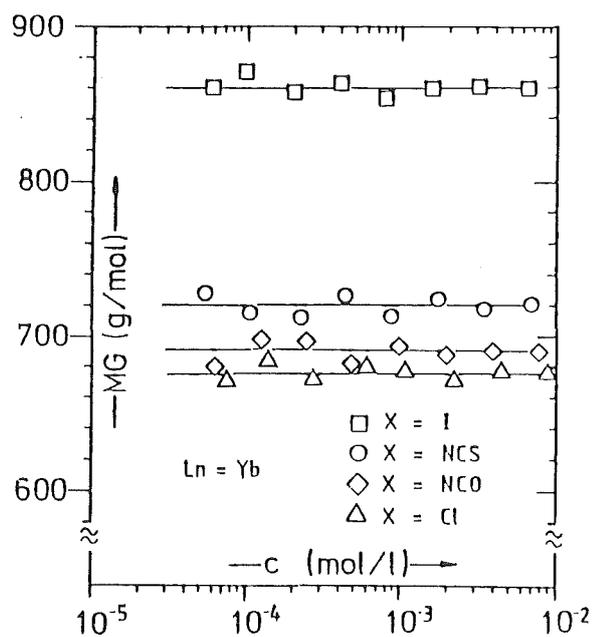
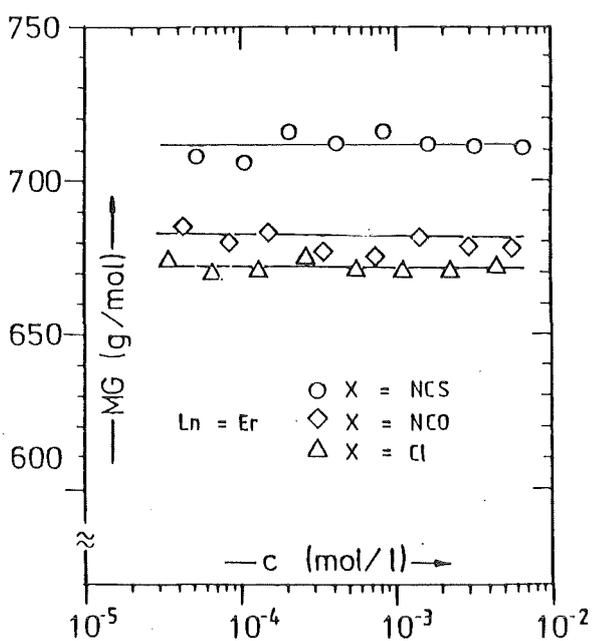
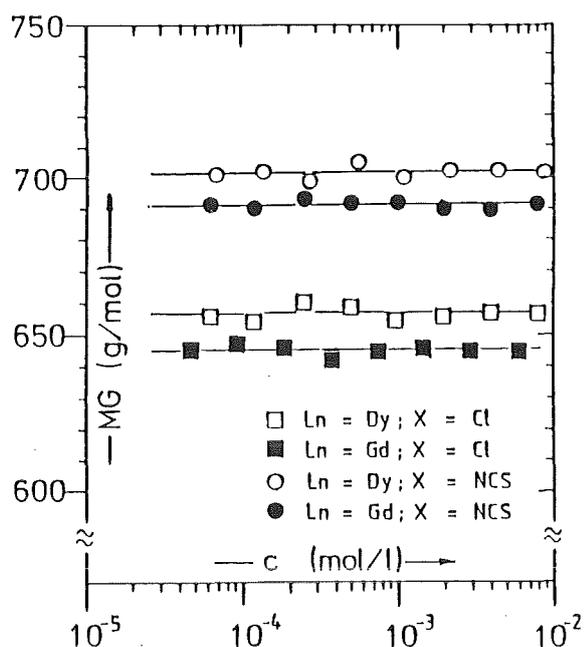
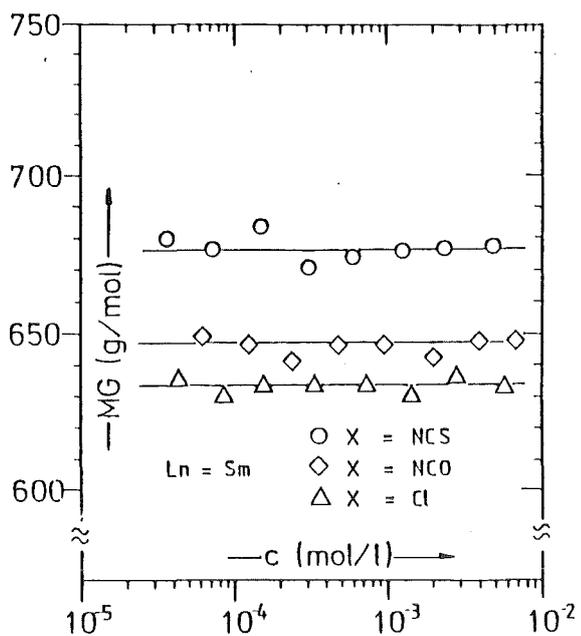


Abbildung V/4.2.: Molekulargewichte einiger Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_2LnX$  als Funktion der Konzentration (Bestimmungsmethode: Kryoskopisch in benzolischen Lösungen).

Fragmentes bleibt jedoch für alle  $((C_5H_5)_2LnX)$ -Verbindungen fast unverändert. Demnach sind die Unterschiede in den Molekülstrukturen ausschließlich im Koordinationsverhalten des Zentralions zu den Halogenid-Liganden zu suchen.

Unsere Molekulargewichtsbestimmungen an den  $((C_5H_5)_2DyCl)$ - und  $((C_5H_5)_2GdCl)$ -Verbindungen zeigen jedoch, daß beide Verbindungen in Lösung als dimere Assoziate vorliegen, d.h. in Lösung findet eine Wechselwirkung zwischen zwei  $(C_5H_5)_2Ln$ -Einheiten statt, unabhängig vom Ln-Zentralion und der Art des Liganden X.

Damit können die Verbindungen dieses Typs als einheitliche Verbindungsklasse betrachtet werden. Die  $D_{2h}$ -Molekülsymmetrie ist rechnerisch zu erfassen, weil kristallographische Daten aus 12 Verbindungen (Tabelle V/4.1.) inzwischen vorliegen.

#### V. 4. 3. MODELL ZUR BERECHNUNG DER PARTIALMOMENTE DER $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -MOLEKÜLE.

Zur Berechnung der Partialmomente wird ein Modell für die Ladungsverteilung und die Molekülsymmetrie benötigt, für dessen Anwendung folgende Bedingungen gestellt werden:

- a) Als Molekülsymmetrie sei zunächst eine  $D_{2h}$ -Symmetrie angenommen.
- b) Die Winkel ( $\text{cent}, i\text{-Ln-cent}, j$  ( $i \neq j$ ) und  $X_i\text{-Ln-X}_j$  ( $i \neq j$ )) und die Abstände  $|\vec{r}_{\text{Ln-cent}, i}|$  und  $|\vec{r}_{\text{Ln-X}_i}|$  entsprechen den Werten die aus den röntgenographisch<sup>i</sup> untersuchten Verbindungen entstammen.
- c) Es gilt das Punktladungsmodell ( mit  $q_{\text{eff}}$  für  $(C_5H_5)^-$  ist gleich einer Elementarladung ).

Damit berechnet sich das Dipolmoment zu:

$$\begin{aligned}
 \left| \vec{\mu}_{((C_5H_5)_2LnX)_2} \right| = & \sum_{i=1}^2 q_i \cdot \left| \vec{r}_{Ln(1)-cent,i} \right| \cdot \cos(\Psi/2) + \\
 & + \sum_{j=1}^2 q_j \cdot \left| \vec{r}_{Ln(1)-X_j} \right| \cdot \cos(\Phi/2) - \\
 & - \sum_{k=1}^2 q_k \cdot \left| \vec{r}_{Ln(2)-cent,k} \right| \cdot \cos(\Psi'/2) - \\
 & - \sum_{l=1}^2 q_l \cdot \left| \vec{r}_{Ln(2)-X_l} \right| \cdot \cos(\Phi'/2)
 \end{aligned}$$

(Gl.V/4.1.)

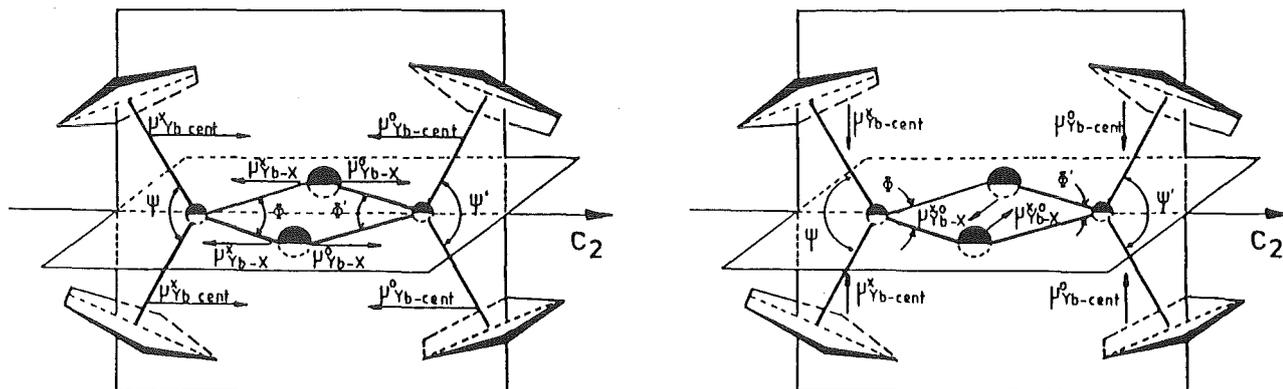
Weil die Abstände Ln-cent,*i* und Ln-X<sub>*j*</sub>, die Winkel Ψ<sub>*i*</sub> (≅ cent,*i*-Ln-cent,*j* (*i*≠*j*)) und Φ<sub>*i*</sub> (≅ X<sub>*i*</sub>-Ln-X<sub>*j*</sub>) fast konstant sind (Tabelle V/4.1.) läßt sich Gl. V/4.1. wegen der hohen Symmetrie zu folgendem Ausdruck vereinfachen:

$$\begin{aligned}
 \left| \vec{\mu}_{((C_5H_5)_2LnX)_2} \right| = & 2 \cdot q_i \cdot \left| \vec{r}_{Ln(1)-cent} \right| \cdot \cos(\Psi/2) - 2 \cdot q_i \cdot \\
 & \cdot \left| \vec{r}_{Ln(1)-X} \right| \cdot \cos(\Phi/2) - 2 \cdot q_i \cdot \left| \vec{r}_{Ln(2)-cent} \right| \cdot \\
 & \cdot \cos(\Psi'/2) - 2 \cdot q_i \cdot \left| \vec{r}_{Ln(2)-X} \right| \cdot \cos(\Phi'/2)
 \end{aligned}$$

(Gl.V/4.2.)

Das Dipolmoment errechnet sich dann zu  $\left| \vec{\mu}_{((C_5H_5)_2LnX)_2} \right| = 0.00$  Debye, d.h. die Partialmomente heben sich aufgrund der dimeren Struktur des Moleküls gegenseitig auf. In der Abbildung V/4.3. sind die einzelnen Partialmomente schematisch dargestellt.

Einzel betrachtet sind die Partialmomente der Lanthanoid-X-Bindung und der Lanthanoid-Ring-Bindung verschieden groß. Analog den (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiX<sub>2</sub>- und (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ZrX<sub>2</sub>-Verbindungen (Kapitel VI.4.1. ; Seite 254) sind auch bei den ((C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>LnX)<sub>2</sub>-Verbindungen die Partialmomente  $\left| \vec{\mu}_{Ln-X} \right|$  deutlich größer als die  $\left| \vec{\mu}_{Ln-cent} \right|$ -Partialmomente.



$$\begin{aligned} \mu_{Yb-cent}^x &= \mu_{Yb(1)-cent} \cdot \cos(\psi/2) \\ \mu_{Yb-cent}^o &= \mu_{Yb(2)-cent} \cdot \cos(\psi'/2) \\ \mu_{Yb-X}^x &= \mu_{Yb(1)-X} \cdot \cos(\phi/2) \\ \mu_{Yb-X}^o &= \mu_{Yb(2)-X} \cdot \cos(\phi'/2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_{Yb-cent}^x &= \mu_{Yb(1)-cent} \cdot \sin(\psi/2) \\ \mu_{Yb-cent}^o &= \mu_{Yb(2)-cent} \cdot \sin(\psi'/2) \\ \mu_{Yb-X}^x &= \mu_{Yb(1)-X} \cdot \sin(\phi/2) \\ \mu_{Yb-X}^o &= \mu_{Yb(2)-X} \cdot \sin(\phi'/2) \end{aligned}$$

Abbildung V/4.3.: Schematische Darstellung der einzelnen Partialmomente der  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Moleküle.

Betrachtet man jedoch die Molekülstruktur genauer, so stellt man fest, daß die entsprechenden Winkel nicht exakt gleich groß sind. Anhand der Daten des  $((CH_3-C_5H_4)_2YbCl)_2$ -Moleküls mit bekannter Struktur<sup>28)</sup> ist festzustellen, daß die Winkel  $\zeta_1$  bis  $\zeta_4$

$$\begin{aligned} \zeta_1 &= \text{cent}(1)-Yb-Cl(1) = 109.4^\circ \\ \zeta_2 &= \text{cent}(1)-Yb-Cl(2) = 112.4^\circ \\ \zeta_3 &= \text{cent}(2)-Yb-Cl(1) = 108.0^\circ \\ \zeta_4 &= \text{cent}(2)-Yb-Cl(2) = 109.1^\circ \end{aligned}$$

nicht exakt gleich sind, wie eine ideale  $D_{2h}$ -Symmetrie fordert. Die Abweichung der Winkel untereinander ist ein Maß für die Symmetrieverzerrung. Die Ebene ( Cl(1), Yb(1), Cl(2), Yb(2) ) steht nicht exakt senkrecht auf der Ebene, die durch die Punkte ( cent(1), Yb(1), cent(2) ) gegeben ist. Auch die Abstände zwischen Zentralion und Liganden X (  $|\vec{r}_{Yb-Cl(1)}| = 262.8$  pm und  $|\vec{r}_{Yb-Cl(2)}| = 264.7$  pm ) oder zwischen dem Zentralion und den Ringschwerpunkten (  $|\vec{r}_{Yb-cent,1}| = 234.0$  pm und  $|\vec{r}_{Yb-cent,2}| = 232.6$  pm ) sind verschieden. Eine kleine Symmetriestörung ist zweifelsohne vorhanden. Damit heben sich die Partialmomente

nicht mehr gegenseitig quantitativ auf und es resultiert ein (im Vergleich zu einer monomeren Moleküleinheit) relativ kleines Dipolmoment.

#### V. 4. 4. DIE DIPOLMOMENTE DER $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -VERBINDUNGEN DES YTTERBIUMS ( X = F, Cl, Br, J, N<sub>3</sub>, NCO UND NCS ).

Die Dipolmomente der Yb-Verbindungen wurden in benzolischen Lösungen im Konzentrationsbereich von  $2 \cdot 10^{-3}$  bis  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l ermittelt. Die Verbindungen liegen wie bereits gezeigt wurde als dimere Assoziate vor.

Synthetisiert und spektroskopisch untersucht wurde diese Verbindungsklasse zum ersten Mal von E. Mastaroudi<sup>112)</sup> in unserem Arbeitskreis, jedoch wurden damals keine Dipolmomentmessungen durchgeführt.

Trotz der großen Molekülausdehnung sind die Dipolmomente aufgrund der Dimerisierung relativ klein. Für die Halogenidverbindungen nehmen sie kontinuierlich vom Fluorid ( $|\vec{\mu}| = 1.21$  Debye) zum Jodid ( $|\vec{\mu}| = 2.97$  Debye) hin zu. Die Pseudohalogenide zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Momente steigen auch bei diesen Verbindungen mit der Ionengröße des Liganden an. Dieses Verhalten macht deutlich, daß die Dipolmomente der  $((C_5H_5)_2YbX)_2$ -Verbindungen an die Liganden X gekoppelt sind und nicht an die  $(C_5H_5)_2Yb$ -Partialeinheit, die für alle Verbindungen unverändert bleibt.

Das bedeutet, daß die Störung der  $D_{2h}$ -Symmetrie sich auf die als Brücke dienende  $Yb-X(1) \dots Yb'-X(2)$ -Partialeinheit zurückführen läßt.

Die einzelnen Störungsparameter können durch den Winkel zwischen den beiden Ebenen (cent,i ; Yb ; cent,j) und (X(1) ; Yb ; X(2)) erfaßt werden.

Dieser Winkel weicht von den geforderten  $90^\circ$  ab, wobei das Maß

der Abweichung das Dipolmoment des Dimers bestimmt.

Das partielle Moment aufgrund dieser Störung berechnet sich nach:

$$|\vec{\mu}_{\text{Störung}}| = 4 \cdot q \cdot |\vec{r}_{\text{Yb-X}}| \cdot \sin \delta \quad (\text{Gl.V/4.3.})$$

$$\text{mit } \delta = (\text{cent}(1); \text{Yb}; \text{cent}(2)); (\text{X}(1); \text{Yb}; \text{X}(2))$$

Der Winkel  $\delta$  des  $((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbCl})_2$ -Moleküls kann aus den kristallographischen Daten des homologen kristallographisch untersuchten  $((\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{YbCl})_2$ -Moleküls berechnet und für das  $((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbCl})_2$ -Molekül übernommen werden. Das partielle Störungsmoment muß dann gleich dem experimentell bestimmten Dipolmoment ( $|\vec{\mu}| = 1.91 \pm 0.10$  Debye) sein. Der Abstand  $|\vec{r}_{\text{Yb-Cl}}|$  in dem  $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4$ -Komplex des Ytterbiums beträgt 263.7 pm. Damit ergibt sich der Winkel  $\delta$  zu:

$$\sin \delta = \frac{|\vec{\mu}_{((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbCl})_2}|}{4 \cdot q_i \cdot |\vec{r}_{\text{Yb-Cl}}|} = 0.0377 \pm 0.0002$$

$$\delta = 2.16 \pm 0.10^\circ \quad (\text{Gl.V/4.4.})$$

Der Störwinkel  $\delta$ , der als zusammenfassende Größe aller Störungsparameter gesetzt wird zeigt, daß selbst eine geringfügige Störung bei derart großen Molekülen Dipolmomente von 2.0 bis 4.0 Debye verursachen kann.

Betrachtet man die Winkel  $\text{cent}(1)\text{-YbX}(1)$  ( $=109.4^\circ$ ) und  $\text{cent}(1)\text{-Yb-X}(2)$  ( $=112.4^\circ$ ), bzw.  $109.1^\circ$  und  $108.0^\circ$  im  $((\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{YbCl})_2$ -Molekül (Tabelle V/4.1.) so kann der berechnete Winkel  $\delta$  mit  $2.1^\circ$  als Störungsparameter durchaus im Größenverhältnis als realistisch betrachtet werden.

Obwohl mit Ausnahme des  $((\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{YbCl})_2$  und des  $((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbCH}_3)_2$  keine weiteren Molekülstrukturen der  $((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX})_2$ -Verbindungen bekannt sind, können Berechnungen von Winkel und Abstände auch in dieser Verbindungsklasse gemacht werden. In Analogie zu den  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$  ( $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie) (Kapitel VI.2.1.) und den  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}_2$ - ( $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie) (Kapitel VI.4.1.) Verbindungen, deren Molekül-

strukturen weitgehend bekannt sind, ist es möglich die Abstände zwischen dem Ytterbium-Zentralion und dem Liganden X für die Halogenidverbindungen halb empirisch zu ermitteln. Dazu nimmt man die Abstände Zentralion X ( X = F, Cl, Br und I ) für die Uran- bzw. Zirkonverbindungen und bildet die Differenzen  $\Delta = (|\vec{r}_{M-X}^{\rightarrow}| - |\vec{r}_{M-Y}^{\rightarrow}|)$ ; sie sind in erster Näherung gleich den Differenzen der Ionenradien der Liganden X bzw. Y  $\Delta' = (|\vec{r}_X^{\rightarrow}| - |\vec{r}_Y^{\rightarrow}|)$ . Die Daten in der Tabelle V/4.2. verdeutlichen diesen Sachverhalt.

Der Abstand  $|\vec{r}_{Yb-Cl}^{\rightarrow}|$  wird den Molekülstrukturdaten der  $((CH_3-C_5H_4)_2YbCl)_2$ -Verbindung entnommen. Die Abstände der homologen Halogenidverbindungen können näherungsweise mit Hilfe der Ionenradien der Liganden  $X^-$  nach der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$|\vec{r}_{Yb-X}^{\rightarrow}| = |\vec{r}_{Yb-Cl}^{\rightarrow}| + (|\vec{r}_X^{\rightarrow}| - |\vec{r}_{Cl}^{\rightarrow}|) \quad (Gl.V/4.5.)$$

Tabelle V/4.2.: Die Abstände  $|\vec{r}_{U-X}^{\rightarrow}|$ ,  $|\vec{r}_{Zr-X}^{\rightarrow}|$  und  $|\vec{r}_{Yb-X}^{\rightarrow}|$  sowie die Ionenradien  $|\vec{r}_X^{\rightarrow}|$  und die Differenzen  $\Delta$  und  $\Delta'$ .

X	$ \vec{r}_{U-X}^{\rightarrow} $ (pm)	$ \vec{r}_{Zr-X}^{\rightarrow} $ (pm)	$ \vec{r}_X^{\rightarrow} $ (pm)	$\Delta =  \vec{r}_{M-X}^{\rightarrow}  -  \vec{r}_{M-Y}^{\rightarrow} $ (pm)		$\Delta' =  \vec{r}_X^{\rightarrow}  -  \vec{r}_Y^{\rightarrow} $ (pm)	$ \vec{r}_{Yb-X}^{\rightarrow} $ (pm)
				M = U	M = Zr		
F	211.1	198.0	136.0	44.8	46.0	45.0	218.7
Cl	255.9	244.0	181.0	26.0	15.0	14.0	263.7 <sup>*)</sup>
Br	281.9	259.0	195.0	24.0	24.0	21.0	277.7 <sup>**)</sup>
I	305.9	283.0	216.0				301.7

\*) aus Ref. 28) bekannt.

\*\*\*) Nach dem dieser Abschnitt fertiggestellt wurde (Frühjahr 1988) wurde die Kristallstruktur der  $((C_5H_5)_2YbBr)_2$ -Verbindung von J. Rebizant et al. ermittelt (siehe Tabelle V/4.1. und Ref. 21) ).

Der Tabelle V/4.2., Spalte 7 sind die berechneten Abstände  $|\vec{r}_{Yb-Br}^{\rightarrow}|$  zu entnehmen. Der Abstand Yb-Br (mit 277.7 pm) stimmt sehr gut mit dem aus röntgenographischen Untersuchungen von J.Rebizant ermittelten

Yb-Br-Abstand (276.0 pm)<sup>\*)</sup> überein. Ferner ist der berechnete Yb-Br-Abstand um nur 5 pm kürzer als der Er-Br-Abstand (282.8 pm) in der homologen Erbium-Verbindung. Der kürzere Abstand ist aufgrund der Lanthanoidenkontraktion zu erwarten. Die recht gute Übereinstimmung macht deutlich, daß die halb empirische Bestimmung der Abstände  $|\vec{r}_{\text{Yb-X}}|$  durchaus erlaubt ist.

Die Dipolmomente der  $((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX})_2$ -Verbindungen sollten nach Gl. V/4.3. mit dem Abstand  $|\vec{r}_{\text{Yb-X}}|$  korrelieren, was aus Diagramm V/4.4. ersichtlich wird.

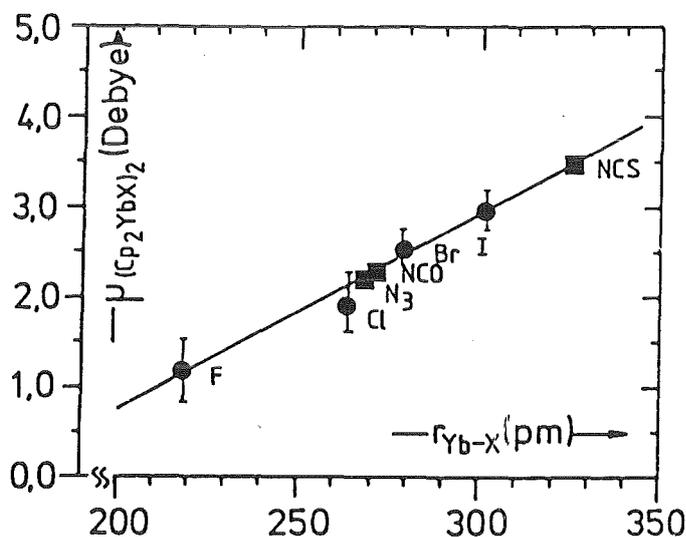


Abbildung V/4.4.: Die Dipolmomente der  $((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX})_2$ -Moleküle als Funktion des Abstandes  $|\vec{r}_{\text{Yb-X}}|$ .

Die lineare Korrelation zwischen den Dipolmomenten und den  $|\vec{r}_{\text{Yb-X}}|$ -Abständen der  $((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX})_2$ -Verbindungen mit den Halogeniden ermöglicht die Ermittlung des Abstandes der Ladungsschwerpunkte zwischen einem Pseudohalogenid als Ligand X und dem Zentralion  $\text{Yb}^{3+}$ , mit Hilfe des experimentell bestimmten entsprechenden Dipolmomentes (Abbildung V/4.4.).

Für die mehratomigen Liganden ( X = N<sub>3</sub>, NCO und NCS ) kann die

-----  
 \*) siehe Fußnote Seite 130 .

Bedingung, daß negativer Ladungsschwerpunkt und Massenschwerpunkt des Liganden X zusammenfallen nicht mehr aufrecht erhalten werden. Der negative Ladungsschwerpunkt des Liganden X wird vom Massenschwerpunkt ausgehend in Richtung des Zentralions verschoben ( siehe Kapitel VI.2.4.). Die Abstände der Ladungsschwerpunkte zwischen dem Liganden X und dem Zentralion kann mit Hilfe des Diagramms in Abbildung V/4.4. ermittelt werden.

Die ermittelten Abstände  $|\vec{r}_{Yb-\delta^-}|$  sind zusammen mit den experimentell bestimmten Dipolmomenten in der Tabelle V/4.3. zusammengefaßt.

Tabelle V/4.3.: Dipolmomente und Abstände der Ladungsschwerpunkte zwischen dem Liganden X und dem Zentralion der  $((C_5H_5)_2YbX)_2$ -Verbindungen (X = N<sub>3</sub>, NCO und NCS).

X =	$ \vec{\mu}_{((C_5H_5)_2YbX)_2} $ (Debye)	$ \vec{r}_{Yb-\delta^-} $ (pm)
N <sub>3</sub>	2.23	264.0
NCO	2.31	269.5
NCS	3.51	325.0

Ein Vergleich der Abstände  $|\vec{r}_{Yb-\delta^-}|$  der Tabelle V/4.4. für die Liganden X = N<sub>3</sub>, NCO und NCS mit den entsprechenden Abständen der  $(C_5H_5)_3UX^-$  (X = N<sub>3</sub>, NCO und NCS) Verbindungen (Kapitel VI. 2. 4.; Tabelle VI/2. ) zeigen, daß die ermittelten Abstände nahezu gleich lang sind. Die Ionenradien des vierwertigen Urans von 89.0 pm<sup>45)</sup> (KZ = 6) und des dreiwertigen Ytterbiums von 85.8 pm<sup>45)</sup> (KZ = 6) sind vergleichbar, und fordern deshalb auch Abstände in der gleichen Größenordnung zwischen den Ladungsschwerpunkten der Liganden und dem Zentralion.

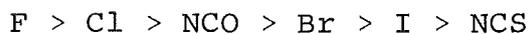
Der Winkel  $\delta$ , der die Symmetriestörung hervorruft, steigt mit zunehmendem Abstand zwischen den Liganden X und dem Zentralion an, das bedeutet, daß die Symmetriestörung bei großen weichen

Liganden (z.B. Jodid oder Thiocyanat) größer ist als bei kleineren harten Liganden (z.B. Fluorid oder Chlorid) (Tabelle V/4.4.).

Tabelle V/4.4.: Dipolmomente, Abstände und Störungsparameter  $\delta$  der  $((C_5H_5)_2YbX)_2$ -Verbindungen ( X = F, Cl, Br, I, N<sub>3</sub>, NCO und NCS ).

X =	$ \vec{\mu}_{((C_5H_5)_2YbX)_2} $ (Debye)	$ \vec{r}_{Yb-X} $ bzw. $ \vec{r}_{Yb-\delta} $ (pm)	$\delta$ (°)
F	1.21	218.7	1.65
Cl	1.91	263.7	2.16
Br	2.56	277.7	2.75
I	2.97	301.7	2.93
N <sub>3</sub>	2.23	264.0	2.52
NCO	2.31	269.5	2.55
NCS	3.51	325.0	3.22

Die Elektronenhülle weicher Liganden kann leichter polarisiert werden, als die der harten Liganden. Die Ladungsübertragung vom Liganden X zum Zentralion sollte demnach für das Jodid bei kleineren Energie erfolgen als beim Fluorid. Die experimentell bestimmten Wellenzahlen der Charge-Transfer-Banden<sup>112)</sup> der  $((C_5H_5)_2YbX)_2$ -Verbindungen nehmen in der Reihenfolge:



ab. Eine zweite experimentell zugängliche Größe, die weitere Informationen über die Elektronenhülle liefert, ist die Elektronenpolarisierbarkeit  $\alpha$ . Sie steigt vom Fluorid zum Jodid an. Die mehratomigen Liganden dürfen in dieser Hinsicht nicht direkt mit den einatomigen Liganden in einer Reihe verglichen werden, da die Elektronenpolarisierbarkeit eine extensive Größe ist, und sich additiv gegenüber der Elektronen- und Bindungszahl verhält. Die Energie der Ladungsübertragung vom Liganden zum Zentralion, und die Elektronenpolarisierbarkeit verhalten sich wie zwei gekoppelte Größen. Die Elektronenpolarisierbar-

keit nimmt in der Reihenfolge  $F < Cl < Br < I$  zu, während die Charge-Transfer-Energie vom Fluorid zum Jodid hin abnimmt. Das Verhalten der dreiatomigen Liganden  $N_3$ , NCO und NCS entspricht (als Gruppe betrachtet) dem Verhalten der Halogenide (Tabelle V/4.5.).

Tabelle V/4.5.: Elektronenpolarisierbarkeiten, Wellenzahlen und Wellenlängen der Charge-Transfer-Banden und die Dipolmomente der  $((C_5H_5)_2YbX)_2$ -Verbindungen.

X =	$\alpha \cdot 10^{-24}$ (cm <sup>3</sup> )	$\tilde{\nu}$ (kK)	$\lambda$ (nm)	$ \vec{\mu}_{((C_5H_5)_2YbX)_2} $ (Debye)
F	96.19	26.25	381.0	1.21
Cl	105.84	24.93	401.0	1.91
Br	115.37	24.64	406.0	2.56
J	130.82	23.95	417.5	2.97
-----				
$N_3$	132.63	24.97	400.4	2.23
NCO	133.63	24.94	401.1	2.31
NCS	139.30	23.58	424.0	3.51

Die Dipolmomente der  $((C_5H_5)_2YbX)_2$ -Verbindungen sind wie gezeigt wurde an die Liganden X gekoppelt. Die Ladungsverteilung zwischen den Liganden X und dem Zentralion ist eine der beiden Größen, die das Dipolmoment bestimmen. Je leichter die Elektronenhülle des Liganden X deformiert werden kann, umso leichter erfolgt eine Störung der Molekülsymmetrie.

Eine Korrelation zwischen dem Dipolmoment des Dimers und der Charge-Transfer-Energie, die als direkte Größe der Ladungsverteilung im Liganden X angesehen werden kann ist nach Gl. V/4.3. zu erwarten (Abbildung V/4.5.).

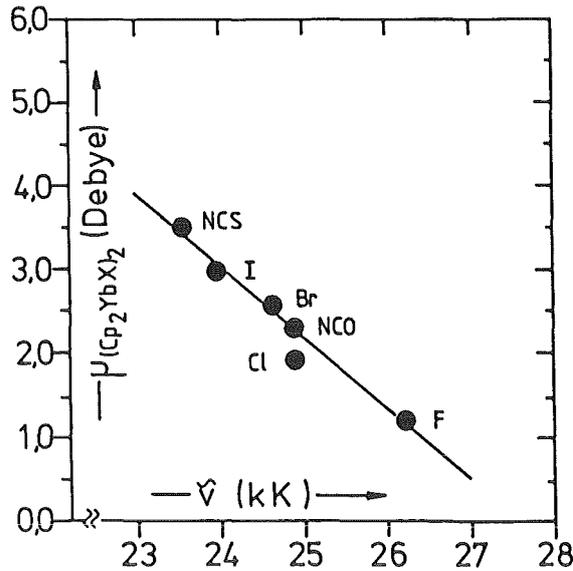


Abbildung V/4.5.: Dipolmomente  $|\vec{\mu}|_{((C_5H_5)_2YbX)_2}$  aufgetragen gegen die Wellenzahlen der Charge-Transfer-Banden der  $((C_5H_5)_2YbX)_2$ -Verbindungen.

Die effektiven Ladungen der Halogenidliganden der dimeren  $((C_5H_5)_2YbX)_2$ -Komplexe können mit Hilfe der Energie der Ladungsübertragung vom Liganden X ans Zentralion näherungsweise ermittelt werden. Dazu wird die effektive Ladung des Fluoridliganden,  $q_{eff,X}$ , gleich einer negativen Elementarladung gesetzt, da wie erwähnt der Fluoridligand aufgrund seiner hohen Elektronegativität nicht in der Lage ist Elektronendichte ans Zentralion abzugeben.

Die anderen Halogenidliganden können mit abnehmender Elektronegativität einen Teil ihrer Elektronendichte ans Zentralion abgeben, was sich direkt in den kleineren Energien der Charge-Transfer-Energien bemerkbar macht. Deshalb kann die effektive Ladung durch den Quotienten aus der Energie der Charge-Transfer-Bande der jeweiligen Halogenidverbindung und dem Fluoridkomplex wie folgt abgeschätzt werden:

$$q_{eff,X} = \frac{\tilde{\nu}_{((C_5H_5)_2YbX)_2} \text{ (kK)}}{\tilde{\nu}_{((C_5H_5)_2YbF)_2} \text{ (kK)}} \cdot 1 (e^-)$$

$$q_{eff,F} = 1.000 e^- ; \quad q_{eff,Br} = 0.938 e^-$$

$$q_{eff,Cl} = 0.947 e^- ; \quad q_{eff,I} = 0.912 e^-$$

Die Energie der Ladungsübertragung vom Liganden X ans Zentralion wird als  $\tilde{\nu}$  in Wellenzahlen ( $1\text{kK} \approx 1 \text{ Kilokaiser} \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) angegeben.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Dipolmomente der  $((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX})_2$ -Moleküle (gestörte  $D_{2h}$ -Symmetrie) aufgrund der Symmetriestörung durch die  $\mu$ -Brückenstruktureinheit auftreten. Die Störung ist durch die Ladungsverteilung des Liganden X und durch den Abstand zwischen den Liganden und dem Zentralion festgelegt. Die Dipolmomente korrelieren sowohl mit dem Abstand  $|\vec{r}_{\text{Yb-X}}|$  als auch mit der Ladungsverteilung im Liganden X.

V. 4. 5. DIE DIPOLMOMENTE DER  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -VERBINDUNGEN VOM DREIWERDIGEN Er, Dy, Gd UND Sm (MIT  $X = Cl, N_3, NCO$  UND  $NCS$ ); VERGLEICH MIT DEN HOMOLOGEN VERBINDUNGEN DES YTTERBIUMS.

Die  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen bestehen wie bereits in Abschnitt V. 4. 2. gezeigt wurde teilweise in der festen und ausschließlich in der gelösten Phase aus dimeren Molekülen.

Für die  $(C_5H_5)_3Ln+B$ -Addukte (Kapitel V. 2.) konnte aufgrund der bekannten Molekülstrukturen gezeigt werden, daß die Molekülgeometrie (Winkel) sich durch die Variation des Zentralions nicht ändert. Die Abstände nehmen jedoch mit steigender Ordnungszahl des Zentralions ab. Die Ursache liegt in der Verkürzung des Ionenradius aufgrund der Lanthanoidenkontraktion. Für die  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Moleküle ist in Bezug auf die Molekülgeometrie ähnliches Verhalten wie für die  $(C_5H_5)_3Ln+B$ -Addukte zu erwarten. Die Abstände zwischen den Zentralionen und den Liganden korrelieren mit dem Ionenradius des Zentralions.  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$  und  $|\vec{r}_{Ln-X}|$  steigen in der Reihenfolge:

$$|\vec{r}_{Yb-cent}| < |\vec{r}_{Er-cent}| < |\vec{r}_{Dy-cent}| < |\vec{r}_{Gd-cent}| < |\vec{r}_{Sm-cent}| \text{ bzw.}$$

$$|\vec{r}_{Yb-X}| < |\vec{r}_{Er-X}| < |\vec{r}_{Dy-X}| < |\vec{r}_{Gd-X}| < |\vec{r}_{Sm-X}|$$

Die  $((C_5H_5)_2YbX)_2$ -Verbindungen, deren Abstände mit Hilfe der bekannten Molekülstrukturen des  $((CH_3-C_5H_4)_2YbCl)_2$  und  $((C_5H_5)_2YbCH_3)_2$  ermittelt wurden, dienen neben den kristallographischen Daten der untersuchten Verbindung  $((C_5H_5)_2ErCl)_2$  bei der Abschätzung der unbekanntenen Abstände  $|\vec{r}_{Ln-X}|$  als Referenz. Diese Abstände können zu höheren Werten mit Hilfe der entsprechenden Abstände der  $((C_5H_5)_2YbX)_2$ -Verbindungen abgeschätzt werden. Dazu wird die folgende Beziehung herangezogen:

$$|\vec{r}_{Ln-X}| = |\vec{r}_{Yb-X}| \cdot \frac{|\vec{r}_{Ln}^{3+}|}{|\vec{r}_{Yb}^{3+}|} \quad (Gl.V/4.6.)$$

Die nach der Gl. V/4.6. berechneten Abstände  $|\vec{r}_{Ln-X}|$  sind zusammen mit den Ionenradien und den aus Kristallstrukturuntersuchungen bekannten Abstände in der Tabelle V/4.6. zusammengefaßt. Die aus der Literatur bekannten Abstände  $|\vec{r}_{Ln-X}|$  sind durch ein Sternchen (\*) gekennzeichnet. Die Abstände  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$  werden ebenfalls aus den Molekülstrukturdaten der untersuchten Verbindungen ( $((C_5H_5)_2LnX)_2$  mit  $X = Cl, Br$  und  $C\equiv C(CH_3)_3$ ) entnommen. Dies ist erlaubt, da die  $(C_5H_5)_2Ln$ -Teilstruktur für alle Verbindungen dieses Typs als konstant angesehen werden kann.

Tabelle V/4.6.: Die aus der Literatur bekannten Abstände  $|\vec{r}_{Ln-X}|$  und  $|\vec{r}_{Ln-cent}|$  sowie die abgeschätzten Abstände  $|\vec{r}_{Ln-X}|$  der  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen.

$Ln^{3+}$		Sm	Gd	Dy	Er	Yb
x =	$ \vec{r}_{Ln^{3+}} $ (pm)	96.4	93.8	90.8	88.1	85.8
	Abstand (pm)					
Cl	$ \vec{r}_{Ln-X} $	296.2	288.2 281.7*	279.0 268.1*	266.1 270.7*	263.7
	$ \vec{r}_{Ln-cent} $	243.5*	240.0*	233.7*	231.7*	230.9*
N <sub>3</sub>	$ \vec{r}_{Ln-X} $	296.6	288.0	279.3	271.0	264.0
	$ \vec{r}_{Ln-cent} $	243.5*	240.0*	233.7*	231.7*	230.9*
NCO	$ \vec{r}_{Ln-X} $	302.8	294.6	285.2	276.7	269.5
	$ \vec{r}_{Ln-cent} $	243.5*	240.0*	233.7*	231.7*	230.9*
NCS	$ \vec{r}_{Ln-X} $	365.1	355.3	343.9	333.7	325.0
	$ \vec{r}_{Ln-cent} $	243.5*	240.0*	233.7*	231.7*	230.9*

\*) aus der Literatur bekannte Werte

Unter den Dipolmomenten der  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Molekülen hat man die Partialmomente in Folge der gestörten Molekülgeometrie zu verstehen. Diese Partialmomente wurden für die  $((C_5H_5)_2YbX)_2^-$

Verbindungen mit der Gl. V/4.3. berechnet. Zur Berechnung der Dipolmomente der  $((C_5H_5)_2LnX)_2^-$ -Verbindungen wird ebenfalls die Gl. V/4.3. herangezogen:

$$|\vec{\mu}_{((C_5H_5)_2LnX)_2^-}| = 4 \cdot q_i \cdot |\vec{r}_{Ln-X}| \cdot \sin \delta \quad (Gl.V/4.3.)$$

Wobei für den Abstand  $|\vec{r}_{Ln-X}|$  der jeweils abgeschätzte Wert eingesetzt wird. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen ist nur der  $|\vec{r}_{Ln-X}|$ -Abstand für das  $((C_5H_5)_2ErCl)_2^-$ -Molekül zugänglich. Weiterhin ist der durch die Abschätzung gemachte Fehler für alle Verbindungen ungefähr gleich groß.

Die Winkel  $\delta$  können unabhängig vom Zentralion für dieselben Liganden als konstante Größen angesehen werden, da postuliert wurde, daß sich die Molekülgeometrien nicht ändern. Die Dipolmomente dieser Verbindungen wurden mit Hilfe der abgeschätzten Abstände  $|\vec{r}_{Ln-X}|$  bzw.  $|\vec{r}_{Ln-\delta^-}|$  und dem für die  $((C_5H_5)_2YbX)_2^-$ -Molekülen ermittelten Winkel  $\delta$  berechnet. Die berechneten Dipolmomente und die experimentell bestimmten Dipolmomente sind der Tabelle V/4.7. zu entnehmen.

Die nach der Gl.V/4.3. berechneten Dipolmomente der  $((C_5H_5)_2LnX)_2^-$ -Verbindungen sind kaum größer als die der homologen  $((C_5H_5)_2YbX)_2^-$ -Verbindungen. Speziell für die Er-Verbindungen sollte die Erhöhung der Dipolmomente zwischen 0.05 und 0.09 Debye gegenüber dem der entsprechenden Yb-Verbindungen betragen. Die Abstandsvergrößerung wurde analog der Vergrößerung des Ionenradius des  $Er^{3+}$ -Ions im Vergleich zum  $Yb^{3+}$ -Ion zu 2.6% abgeschätzt. In Wahrheit sind die Abstände, wie aus den kristallographischen Daten der  $((C_5H_5)_2ErCl)_2^-$ ,  $(C_5H_5)_3Er^+OC_4H_8$ ,  $(C_5H_5)_3Er$  und  $((C_5H_5)_2ErC\equiv C(CH_3)_3)_2^-$ -Verbindungen und der homologen Ytterbium-Verbindungen entnommen werden kann, nur um 1.0 bis 2.6% größer als die der homologen Ytterbiumverbindungen. Die Abschätzung der Abstandsvergrößerung kann somit als nach höheren Werten gesichert limitiert angesehen werden.

Die Molekülstrukturen der  $((C_5H_5)_2LnX)_2^-$ -Verbindungen mit  $Ln = Sm, Gd, Dy, Er$  sind zum Großteil nicht bekannt. Die bekannten Strukturen von  $(C_5H_5)_2GdCl$  und  $(C_5H_5)_2DyCl$  stimmen jedoch

nicht mit den in Lösung gefundenen dimeren Assoziaten überein; dies ist nicht überraschend da sie, wie erwähnt, in der festen Phase als Polymere vorliegen. Die Molekülstrukturen der  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -Addukte zeigen jedoch, daß die Abschätzung über den Ionenradius auch für diese Verbindungen durchaus erlaubt ist.

Die berechneten Dipolmomente steigen mit dem Ionenradius des Zentralions an. Die Dipolmomente sind in der Tabelle V/4.7., die gesamten experimentellen Meßdaten in der Tabelle A 13 im Anhang zusammengefaßt.

Tabelle V/4.7.: Die abgeschätzten Abstände neben berechneten und experimentell bestimmten Dipolmomenten der  $((C_5H_5)_2LnX)_2^-$  Verbindungen.

Ln	X	$\delta$ (°)	$ r_{Ln-X}^+ $ (pm)	$ \vec{\mu}_{((C_5H_5)_2LnX)_2, cal.}^+ $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{((C_5H_5)_2LnX)_2, exp.}^+ $ (Debye)	$\Delta\mu_{el} =  \vec{\mu}_{exp.}^+  -  \vec{\mu}_{cal.}^+ $ (Debye)
Yb (f <sup>13</sup> )	Cl	2.16	263.7	1.91	1.91	0.00
	N <sub>3</sub>	2.52	264.0	2.23	2.23	0.00
	NCO	2.55	269.5	2.31	2.31	0.00
	NCS	3.22	325.0	3.51	3.51	0.00
Sm (f <sup>5</sup> )	Cl	2.16	296.2	2.14	2.24	0.10
	N <sub>3</sub>	2.52	296.6	2.50	2.60	0.10
	NCO	2.55	302.8	2.58	2.68	0.10
	NCS	3.22	365.1	3.94	4.04	0.10
Gd (f <sup>7</sup> )	Cl	2.16	288.2	2.08	2.00	-0.08
	N <sub>3</sub>	2.52	288.0	2.43	2.35	-0.08
	NCO	2.55	294.6	2.51	2.42	-0.09
	NCS	3.22	355.3	3.83	3.76	-0.07
Dy (f <sup>9</sup> )	Cl	2.16	279.0	2.02	2.20	0.18
	N <sub>3</sub>	2.52	279.3	2.36	2.52	0.16
	NCO	2.55	285.2	2.43	2.60	0.17
	NCS	3.22	343.9	3.71	3.90	0.19
Er (f <sup>11</sup> )	Cl	2.16	270.7	1.96	2.26	0.30
	N <sub>3</sub>	2.52	271.0	2.29	2.60	0.31
	NCO	2.55	276.7	2.36	2.67	0.31
	NCS	3.22	333.7	3.60	3.90	0.30

Seemann zeigte in seiner Dissertation<sup>67)</sup> anhand von FIR-Spektren, daß die Molekülgeometrie der  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen für alle unterschiedlichen  $Ln^{3+}$ -Ionen erhalten bleibt, wobei mit abnehmender Ordnungszahl des Zentralions die Symmetriestörung kleiner wird. Deswegen werden etwas kleinere Dipolmomente erwartet als berechnet wurden.

Die experimentell bestimmten Dipolmomente der schweren Lanthanoide (Dy, Er) sind jedoch größer als die berechneten Werte. Die Dipolmomente der  $((C_5H_5)_2GdX)_2$ -Verbindungen sind dagegen um 0.08 Debye kleiner als berechnet wurde.

Die Differenzen zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Dipolmomenten sind für alle Zentralionen unabhängig vom Liganden X konstant. Die additive Konstante wird aus der Auftragung der experimentell bestimmten Dipolmomente gegen die berechneten Dipolmomente ermittelt. Dabei werden die Geraden gegen Null extrapoliert und der Ordinatenabschnitt entspricht den Differenzen zwischen den Dipolmomenten.

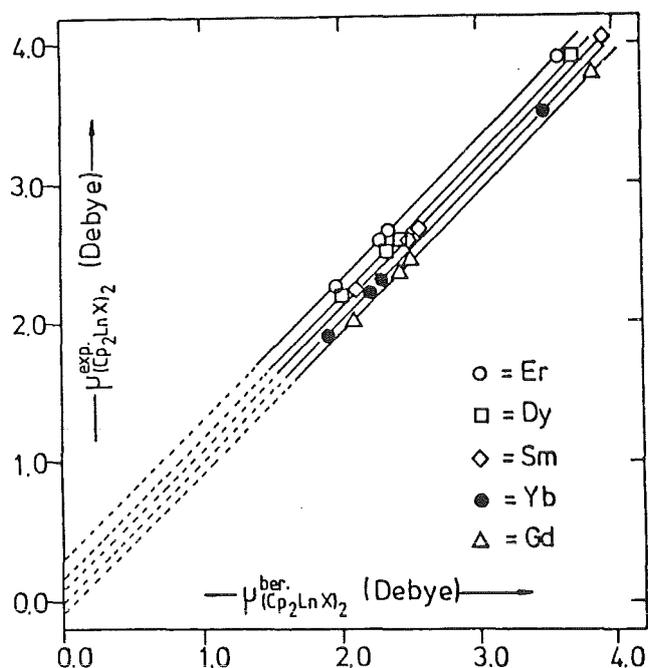


Abbildung V/4.6.: Auftragung der experimentell bestimmten Dipolmomente gegen die berechneten Dipolmomente der  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen.

#### V. 4. 6. ABSCHÄTZUNG DES BEITRAGES DER 4f-ELEKTRONEN AM DIPOLMOMENT DER VERBINDUNGEN.

Während im Fall des Ytterbiums die berechneten Werte für die Dipolmomente mit den experimentell ermittelten Werte, aufgrund des zugrunde gelegten Modells, übereinstimmen, ist bei den entsprechenden Werten der  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen des Sm, Gd, Dy, Er eine Differenz zwischen berechneten und experimentellen Werten festzustellen (letzte Spalte der Tabelle V/4.7.). Die Differenz

$$\Delta\mu = (|\vec{\mu}_{exp.}| - |\vec{\mu}_{cal.}|) \quad (Gl.V/4.7.)$$

ist ausschließlich auf den Elektroneneinfluß des Zentralions zurückzuführen, da der Einfluß der Geometrieänderung  $\Delta\mu_{Geom.}$  (Vergrößerung der Abstände  $|\vec{r}_{Ln-X}|$  vom Yb zum Sm) schon bei der Abschätzung der Abstände berücksichtigt wurde. Was übrig bleibt ist der Term  $\Delta\mu_{el.}$ , der für ein festes Zentralion unabhängig vom jeweiligen Liganden X ist. Dieser Term kann nur auf der unterschiedlichen Elektronenstruktur der Zentralionen beruhen. Falls dies der Fall ist, sollten die Gadoliniumverbindungen für diesen Term einen Extremalwert d.h. ein Minimum oder ein Maximum aufweisen, was tatsächlich der Fall ist (letzte Spalte der Tabelle V/4.7.). Normalerweise hätte man für Gadolinium ein  $\Delta\mu = 0.00$  Debye erwartet. Der kleine Betrag von  $-0.08$  Debye beruht auf dem zugrunde gelegten Wert für den Winkel  $\delta$  (z.B.  $2.16^\circ$  für Cl, wie er aus den Ytterbiumverbindungen berechnet wurde). Ein Winkel von  $\delta = 2.07^\circ$  hätte beim Gadolinium ein  $\Delta\mu = 0.00$  Debye geliefert. Dieser Wert liegt innerhalb der Abweichung der Gl.V/4.4. für Yb ( $\delta = 2.16 \pm 0.10^\circ$ ).

Das dreiwertige Gadoliniumion besitzt mit seiner  $f^7$ -Elektronenkonfiguration einen S-Grundterm und damit eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung, während die anderen Zentralionen ( $Sm^{3+}: f^5$ ;  $Dy^{3+}: f^9$ ;  $Er^{3+}: f^{11}$ ;  $Yb^{3+}: f^{13}$ ) aufgrund der nicht gleichmäßig besetzten f-Orbitale eine richtungsabhängige Elektronendichte besitzen und somit einen zusätzlichen Beitrag zur Ladungsverteilung im Molekül.

Ein Vergleich der  $\Delta\mu_{el.}$ -Terme für die untersuchten Verbindungen zeigt, daß die entsprechenden Werte für die  $((C_5H_5)_2GdX)_2$ -Verbindungen wie erwartet am kleinsten sind. Bezieht man alle  $\Delta\mu$ -Terme der  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen auf diese Extremalwerte der Gd-Verbindungen als Referenz so stellen die nach Gl.V/4.8. berechneten  $\Delta\mu'_{el.}$  (Ln)-Werte direkt ein Maß für den Einfluß der f-Elektronen des Zentralions auf die Ladungsverteilung im Molekül dar.

$$\Delta\mu = \Delta\mu'_{el.} (Ln) = \Delta\mu_{el.} (Ln) - \Delta\mu_{el.} (Gd) \quad (Gl.V/4.8.)$$

Eine graphische Darstellung der Daten zeigt Abbildung V/4.7..

Die f-Elektronen beeinflussen die effektive Ladung  $q_{eff}$ , des Liganden X, die mit Hilfe der Gl.V/4.3. berechnet werden können, indem die Geometriedaten und die experimentell bestimmten Dipolmomente eingesetzt werden.

Die berechnete effektive Ladung ist bei der Gadoliniumverbindung am kleinsten, während die Er-Verbindung die höchste effektive Ladung besitzt.

Das bedeutet, daß die Elektronendichte, durch die unsymmetrische Besetzung der f-Orbitale der dreiwertigen Lanthanoidionen mit Elektronen, am Liganden leicht erhöht wird.

Damit ist es möglich den prozentualen Anteil des f-Elektroneneinflusses an den Dipolmomenten der Verbindungen zu bestimmen. Zur Berechnung wird die nachstehende Gl.V/4.9. herangezogen:

$$\text{f-Elektronenanteil} = \left( \frac{q_{eff, ((C_5H_5)_2LnX)_2}}{q_{eff, ((C_5H_5)_2GdX)_2}} - 1 \right) \cdot 100$$

(Gl.V/4.9.)

Die  $((C_5H_5)_2GdX)_2$ -Verbindungen werden als Referenzsubstanzen betrachtet, wobei ihr f-Elektronenanteil gleich Null gesetzt wird. Die prozentualen Anteile der f-Elektronen für die einzelnen Verbindungen sind der Tabelle V/4.8. zu entnehmen.

Tabelle V/4.8.: Relativer prozentualer Anteil der f-Elektronen an den Dipolmomenten der  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen.

Ln	qf <sup>n</sup>	X = Cl (%)	X = N <sub>3</sub> (%)	X = NCO (%)	X = NCS (%)	Mittelwert (%)
Sm	4f <sup>5</sup>	8.9	7.6	7.8	6.9	7.8
Gd	4f <sup>7</sup>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Dy	4f <sup>9</sup>	13.5	10.9	11.0	7.1	10.6
Er	4f <sup>11</sup>	20.0	17.4	17.5	10.5	16.3
Yb	4f <sup>13</sup>	4.3	3.8	4.1	2.0	3.5

Werden die berechneten  $\Delta\mu_{el}$ -Partialmomente und die gemessenen Elektronenpolarisierbarkeiten  $\alpha$  der Tabelle V/4.9. als Funktion der Ordnungszahl der Zentralionen aufgetragen (Abbildung V/4.7.) so zeigen die einzelnen Kurven einen ähnlichen Verlauf wie die Elektronenpolarisierbarkeiten der  $(C_5H_5)_3Ln$  und  $(C_5H_5)_3Ln+B-$  Verbindungen (Tetradeneffekt; Kapitel V. 3.).

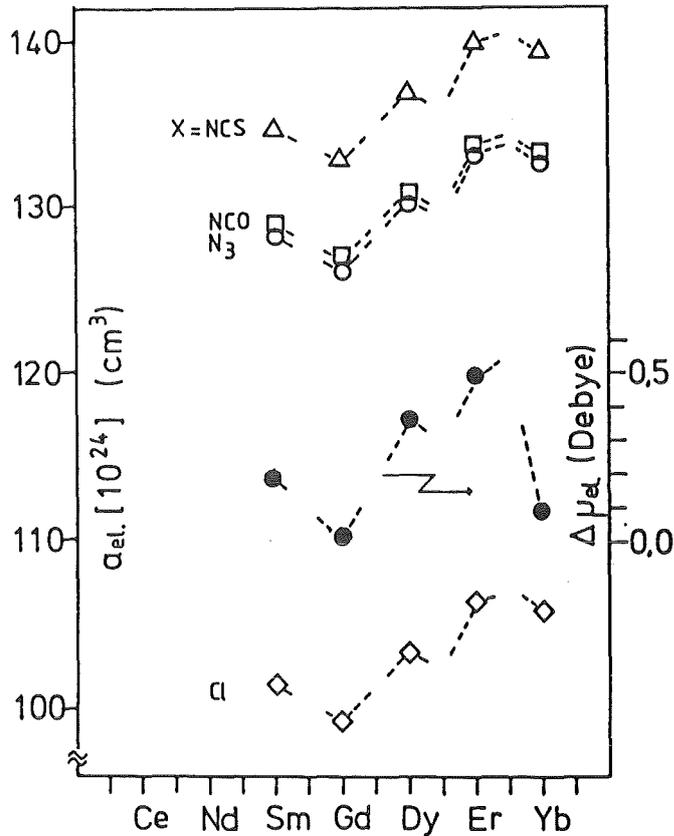


Abbildung V/4.7.: Die Partialmomente  $\Delta\mu_{el}$  und die Elektronenpolarisierbarkeiten der  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen als Funktion der Ordnungszahl des Zentralions.

Auch innerhalb der  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungsklasse wird der Tetradeneffekt deutlich; er beruht auf der interelektronischen Wechselwirkung der f-Elektronen. Damit ist experimentell bewiesen, daß sowohl die Partialmomente  $\Delta\mu_{el.}$ , als auch die Elektronenpolarisierbarkeiten  $\alpha$  durch die f-Elektronen des Zentralions beeinflußt werden.

Tabelle V/4.9.: Partialmomente  $\Delta\mu_{el.}$  und  $\Delta\mu_{Geom.}$  und die Elektronenpolarisierbarkeiten  $\alpha$  der  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen.

Ln	X =	$\Delta\mu_{el.}$ (Debye) (berechnet)	$\Delta\mu_{Geom.}$ (Debye) (berechnet)	$\alpha \cdot 10^{-24}$ (cm <sup>3</sup> ) (gemessen)
Sm	Cl	0.10	0.23	101.4
	N <sub>3</sub>	0.10	0.27	128.2
	NCO	0.10	0.27	128.8
	NCS	0.10	0.43	134.6
Gd	Cl	-0.08	0.17	99.4
	N <sub>3</sub>	-0.08	0.20	126.2
	NCO	-0.09	0.20	126.8
	NCS	-0.07	0.32	132.8
Dy	Cl	0.18	0.11	103.4
	N <sub>3</sub>	0.16	0.12	130.2
	NCO	0.17	0.12	130.8
	NCS	0.19	0.20	136.9
Er	Cl	0.30	0.05	106.4
	N <sub>3</sub>	0.31	0.06	133.2
	NCO	0.31	0.05	133.7
	NCS	0.30	0.09	139.9
Yb	Cl	0.00	0.00	105.8
	N <sub>3</sub>	0.00	0.00	132.6
	NCO	0.00	0.00	133.1
	NCS	0.00	0.00	139.3

V. 5. DIE 1:1 ADDUKTE DER  $(C_5H_5)_2YbX$ -VERBINDUNGEN MIT CYCLO-  
HEXYLISONITRIL ( X = F, Cl, Br UND I ).

V. 5. 1. DIE MOLEKÜLSTRUKTUR DER  $(C_5H_5)_2LnX+B$ -ADDUKTVERBIN-  
DUNGEN ( B = LEWIS-BASEN ).

Im Gegensatz zu den dimeren  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen wird für die Lewis-Base-Addukte eine monomere Molekülstruktur erwartet. Molekulargewichtsuntersuchungen von S. Maginn et al.<sup>66)</sup> an den  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen in Tetrahydrofuran-Lösungen zeigen deutlich die Bildung der  $(C_5H_5)_2LnX+OC_4H_8$ -Addukte und ihren monomeren Charakter auf.

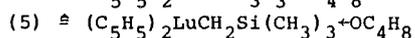
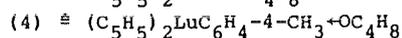
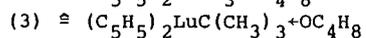
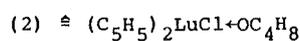
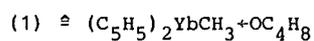
Die Molekülgeometrie dieser Verbindungsklasse entspricht der Geometrie eines halben  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Moleküls, dessen beide Zentralionen ebenfalls pseudo tetraedrisch koordiniert sind. Durch die Base B wird ausschließlich die dimere Struktureinheit aufgebrochen und die freie Koordinationsstelle durch die Base abgesättigt. Die Basemoleküle sättigen durch ihr freies Elektronenpaar die  $(C_5H_5)_2LnX$ -Moleküle koordinativ ab, so daß die Bildung von dimeren Assoziaten nicht mehr für die koordinative Sättigung notwendig ist.

In der Abbildung V/5.1. ist die Molekülgeometrie der  $(C_5H_5)_2LnX+B$ -Moleküle schematisch dargestellt.

Röntgenstrukturuntersuchungen zur Ermittlung der Molekülgeometrie sind für wenige solcher Adduktverbindungen durchgeführt worden. Die Molekülstrukturdaten der  $(C_5H_5)_2YbCH_3+OC_4H_8$ <sup>113)</sup>,  $(C_5H_5)_2LuCl+OC_4H_8$ <sup>114)</sup>,  $(C_5H_5)_2LuC(CH_3)_3+OC_4H_8$ <sup>115)</sup>,  $(C_5H_5)_2LuC_6H_4-4-CH_3+OC_4H_8$ <sup>116)</sup> und  $(C_5H_5)_2LuCH_2Si(CH_3)_3+OC_4H_8$ <sup>116)</sup> Addukte wurden aufgeklärt. Die Winkel und Abstände zwischen den Liganden und den Zentralionen sind in der Tabelle V/5.1. zusammengefaßt.

Tabelle V/5.1.: Strukturdaten einiger  $(C_5H_5)_2LnX \leftarrow B$ -Moleküle  
( B = Tetrahydrofuran ( $OC_4H_8$ ) ).

Abstände und Winkel	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$ r_{Ln-cent}^+ $ (pm)	239.9	230.0	236.0	235.0	232.0
	233.6	228.0	236.0	234.0	232.0
$ r_{Ln-O}^+ $ (pm)	231.1	227.0	231.0	228.8	226.5
$ r_{Ln-X}^+ $ (pm)	236.0	250.0	247.0	237.0	234.5
-----					
cent-Ln-cent (°)	143.7	128.9	125.6	130.2	128.8
cent-Ln-O (°)	99.2	106.4	106.0	105.7	107.2
	107.5	107.2	106.0	104.2	107.2
cent-Ln-X (°)	99.2	108.1	110.0	105.4	108.5
	106.7	108.4	110.0	110.9	108.5
X-Ln-O (°)	94.1	91.6	94.1	95.8	89.6



Die Ebene, welche durch die Ringschwerpunkte und das Zentralion festgelegt ist, schneidet die Ebene, die durch das Zentralion, das Koordinationsatom der Base und den Liganden X gegeben ist in einem Winkel von ca.  $90^\circ$  ( $\hat{=}$   $90.2^\circ$ <sup>113</sup>). Die Molekülsymmetrie wird als eine  $C_{2v}$ -Symmetrie betrachtet (Abbildung V/5.1.).

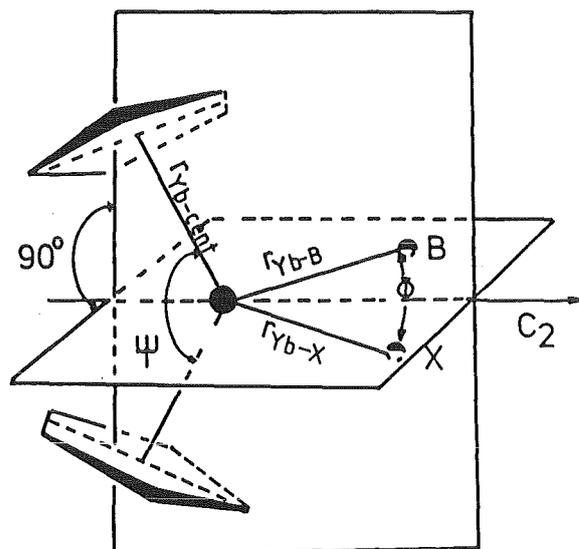


Abbildung V/5.1.: Schematische Darstellung der Molekülgeometrie der  $(C_5H_5)_2LnX \leftarrow B$ -Moleküle ( $C_{2v}$ ).

Die Abstände und Winkel zwischen dem Zentralion und dem Liganden X bzw. der Base B des  $(C_5H_5)_2YbX^+CN-C_6H_{11}^-$ -Moleküls können aus den Kristallstrukturdaten ähnlich gebauter Verbindungen ermittelt werden, obwohl keine Einkristallröntgenstrukturanalysen bekannt sind.

## V. 5. 2. DIE MOLEKÜLSTRUKTURPARAMETER DER $(C_5H_5)_2YbX^+CN-C_6H_{11}^-$ VERBINDUNGEN ( X = F, Cl, Br UND I ).

### a) Der Abstand $|\vec{r}_{Yb-cent}|$ :

Unabhängig vom Liganden und von der Base bleibt die geometrische Struktur der  $(C_5H_5)_2$ -Yb-Partialeinheit für alle Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_2YbX^+B$  und  $((C_5H_5)_2YbX)_2$  erhalten. Der Abstand  $|\vec{r}_{Yb-cent}|$  sollte für alle Verbindungen ungefähr gleich groß sein. Die Abstände  $|\vec{r}_{Yb-cent}|$  variieren von 231.0 pm für das  $((CH_3-C_5H_4)_2YbCl)_2$ <sup>28)</sup>, 233.8 pm für das  $((C_5H_5)_2YbCH_3)_2$ <sup>35)</sup>, 236.7 pm für das  $(C_5H_5)_2YbCH_3^+OC_4H_8$ <sup>113)</sup> bis 243.2 für das  $(C_5H_5)_3Yb^+NC-CH_2-CH_3$ <sup>25)</sup>-Molekül. Die Variation der Abstände ist trotz der sehr unterschiedlichen Liganden und Basen sehr klein. Der Mittelwert der  $|\vec{r}_{Yb-cent}|$  Abstände ( = 236.2 pm ) kann deshalb als Abstand zwischen dem Cyclopentadienylingermittelpunkt und dem Zentralion in den  $(C_5H_5)_2YbX^+CN-C_6H_{11}^-$  Verbindungen angesehen werden.

### b) Der Winkel $\psi$ ( $\psi = cent, i-Yb-cent, j$ ( $i \neq j$ ) ):

Der Winkel  $\psi$  charakterisiert die Geometrie der  $(C_5H_5)_2Yb$ -Einheit. In Kapitel V. 4. konnte anhand von Molekülstrukturdaten gezeigt werden, daß die  $(C_5H_5)_2Ln$ -Einheit für alle  $((C_5H_5)_2LnX)_2^-$  Verbindungen die gleiche Geometrie, unabhängig vom Zentralion und vom Liganden X besitzt. Die Verbindungen  $(C_5H_5)_2YbX^+CN-C_6H_{11}^-$  sollten deshalb unabhängig vom Liganden X ( X = Halogenide )

die gleiche geometrische Partialstruktur aufweisen. Der Winkel  $\Psi$  ist deshalb für alle  $(C_5H_5)_2LnX \leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Verbindungen gleich groß und kann anhand des entsprechenden Winkels des  $(C_5H_5)_2LuCl \leftarrow OC_4H_8$ -Moleküls sehr gut abgeschätzt werden. Der Ligand X in der Lu-Verbindung ist in Analogie zu den  $(C_5H_5)_2YbX \leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Molekülen ebenfalls ein Halogenidion. Der Winkel  $\Psi$  ergibt sich somit zu:

$$\Psi = 128.9^\circ$$

und entspricht dem Winkel cent-Ln-cent der dimeren  $((C_5H_5)_2LnX)_2^-$  Moleküle.

c) der Winkel  $\Phi$  ( $\Phi = X-Yb-B$ ):

Der Winkel  $\Phi$  ist für die  $(C_5H_5)_2YbX \leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Moleküle ebenfalls eine konstante Größe, wie die Winkel der  $(C_5H_5)_2LnX \leftarrow OC_4H_8$ -Addukte und die X-Ln-X Winkel der  $((C_5H_5)_2LnX)_2^-$ -Verbindungen gezeigt haben. Der Winkel  $\Phi$  wird als Mittelwert der  $\Phi$ -Winkel der  $(C_5H_5)_2LnX \leftarrow OC_4H_8$ -Addukte angenähert, die zwischen  $89.6^\circ$  und  $95.8^\circ$  variieren (Tabelle V/5.1.).

$$\Phi = 93.1^\circ$$

d) Die Abstände  $|\vec{r}_{Yb-X}|$ :

Eine halbempirische Abschätzung der Abstände  $|\vec{r}_{Yb-X}|$  ist mit Hilfe des bekannten  $|\vec{r}_{Lu-Cl}|$ -Abstandes des  $(C_5H_5)_2LuCl \leftarrow OC_4H_8$ -Moleküls möglich. Der Abstand  $|\vec{r}_{Ln-X}|$  für eine Verbindungs-klasse nimmt mit steigender Ordnungszahl des Zentralions nur leicht ab (Lanthanoidenkontraktion). Zwei in der Lanthanoiden-reihe benachbarte Zentralionen sollten in den homologen Ver-bindungen nahezu den gleichen Abstand  $|\vec{r}_{Ln-X}|$  für die gleichen Liganden X aufweisen. Die Abstände  $|\vec{r}_{Yb-Cl}| = 263.7$  pm und  $|\vec{r}_{Er-Cl}| = 266.1$  pm sowie die Abstände  $|\vec{r}_{Er-Br}| = 283.7$  pm und  $|\vec{r}_{Dy-Br}| = 286.1$  pm der  $((C_5H_5)_2LnX)_2^-$ -Verbindungen verdeutli-chen diese Aussage, obwohl die jeweiligen Zentralionen in der Lanthanidenreihe nicht direkt benachbart sind.

Die Abstände  $|\vec{r}_{Lu-Cl}|$  und  $|\vec{r}_{Yb-Cl}|$  können als gleich lang an-gesehen werden. Der Abstand  $|\vec{r}_{Yb-Cl}|$  im  $(C_5H_5)_2YbCl \leftarrow CN-C_6H_{11}$ -

Molekül sollte demnach 250.0 pm lang sein.

Die Abstände  $|\vec{r}_{\text{Yb-X}}|$  mit  $X = \text{F, Br und I}$  können wie für die  $((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX})_2$ -Verbindungen halbempirisch mit der Gl.V/4.5. und dem oben ermittelten Abstand  $|\vec{r}_{\text{Yb-Cl}}|$  berechnet werden.

$$|\vec{r}_{\text{Yb-X}}| = |\vec{r}_{\text{Yb-Cl}}| + (|\vec{r}_{\text{X}^-}| - |\vec{r}_{\text{Cl}^-}|) \quad (\text{Gl.V/4.5.})$$

mit:  $|\vec{r}_{\text{X}^-}|$  = Ionenradius des Halogenidions  
 $|\vec{r}_{\text{Cl}^-}|$  = Ionenradius des Chloridions

In der Tabelle V/5.2. sind die durch Vergleiche und Näherungen ermittelten Molekülstrukturdaten der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX}^+\text{CN}^-\text{C}_6\text{H}_{11}$ -Moleküle zusammengefaßt.

Tabelle V/5.2.: Aus Vergleiche und Näherungen abgeschätzte Molekülstrukturdaten der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX}^+\text{CN}^-\text{C}_6\text{H}_{11}$ -Moleküle.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX}^+\text{CN}^-\text{C}_6\text{H}_{11}$	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
$ \vec{r}_{\text{Yb-cent}} $ (pm)	236.2	236.2	236.2	236.2
$ \vec{r}_{\text{Yb-X}} $ (pm)	205.0	250.0	264.0	285.0
cent-Yb-cent (°)	128.9	128.9	128.9	128.9
X - Yb - B (°)	93.1	93.1	93.1	93.1

### V. 5. 3. DIE LADUNGSVERTEILUNG IN DEN $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX}^+\text{CN}^-\text{C}_6\text{H}_{11}$ MOLEKÜLEN.

Zur Berechnung der Partialmomente der Moleküle dieser Verbindungsklasse wird eine  $\text{C}_{2v}$ -Molekülsymmetrie zugrunde gelegt.

Die Auswirkung dieser Symmetriereduktion auf die Berechnungsgleichung zeigt der Übergang von den  $(C_5H_5)_3Yb \leftarrow B$ -Addukten mit einer  $C_{3v}$ -Molekülsymmetrie (Abbildung V/5.2.) zu den  $(C_5H_5)_2YbX \leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Addukten mit einer pseudo- $C_{2v}$ -Molekülsymmetrie (Abbildung V/5.3.).

a) Modell zur Berechnung der Ladungsverteilung in den Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_3Yb \leftarrow B$

In Kapitel V. 2. konnte gezeigt werden, daß sich die Dipolmomente dieser Verbindungsklasse aus den drei Partialmomenten zwischen dem Zentralion und den Cyclopentadienylringen  $|\vec{\mu}_{Ln-cent,i}|$ , dem Bindungsmoment der Base ans Zentralion  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  und dem Dipolmoment der freien Base  $|\vec{\mu}_B|$  berechnet. Dazu wurden die Partialmomente  $|\vec{\mu}_{Ln-cent,i}|$  auf die  $C_3$ -Achse, die durch den Verbindungsvektor zwischen dem Zentralion und dem Koordinationsatom der Base festgelegt ist projiziert. Die Beiträge der Partialmomente  $|\vec{\mu}_{Ln-cent,i}|$  senkrecht zu dieser  $C_3$ -Achse heben sich aufgrund der Rotationssymmetrie der drei Cyclopentadienylringe um die  $C_3$ -Achse zu Null auf.

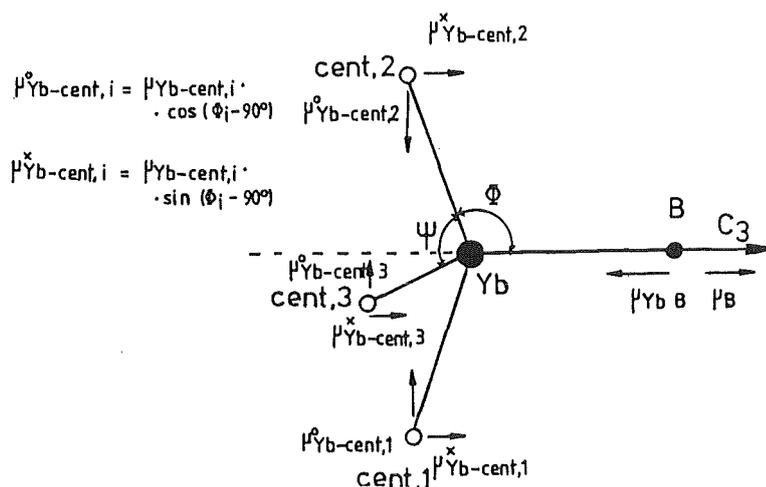


Abbildung V/5.2.: Molekülsymmetrie und Partialmomente eines  $(C_5H_5)_3Yb \leftarrow B$ -Moleküls.

Die Berechnungsgleichung lautet:

$$\begin{aligned}
 |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Yb+B}| = & \left( \left( \sum_{i=1}^3 q_{cent,i} \cdot |\vec{r}_{Ln-cent,i}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ) - \right. \right. \\
 & \left. \left. - |\vec{\mu}_{Ln-B}| + |\vec{\mu}_B| \right)^2 + \left( \sum_{i=1}^3 q_{cent,i} \cdot \right. \right. \\
 & \left. \left. \cdot |\vec{r}_{Ln-cent,i}| \cdot \cos(\phi_i - 90^\circ) \right)^2 \right)^{1/2}
 \end{aligned}$$

Aufgrund der Symmetrie ergibt sich der folgende Term zu:

$$\sum_{i=1}^3 q_{cent,i} \cdot |\vec{r}_{Ln-cent,i}| \cdot \cos(\phi_i - 90^\circ) = 0.0 \text{ Debye}$$

(Gl.V/5.1.)

Die Gleichung enthält aufgrund der hohen Symmetrie nur wenige Terme und ist einfach.

b) Modell zur Berechnung der Ladungsverteilung in den Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_2YbX+CN-C_6H_{11}$

Im Fall des  $(C_5H_5)_2YbX+CN-C_6H_{11}$  erschwert die Ungleichheit der Liganden X ( X = F, Cl, Br, I ) und der Cyclopentadienylanionen die Aufstellung einer entsprechenden Berechnungsgleichung sehr stark. Die Molekülsymmetrie wird nun von einer  $C_{3v}$ - zu einer pseudo- $C_{2v}$ -Symmetrie reduziert.

Folgende Forderungen werden an das Modell gestellt:

- a) Die Raumlage des Liganden X und des Koordinationsatom der Base sind in Bezug auf die  $(C_5H_5)_2Yb$ -Struktureinheit äquivalent.
- b) Das Molekül besitzt eine  $C_2$ -Achse.
- c) Die effektive Ladungen der Cyclopentadienylring sind immer gleich einer negativen Elementarladung und die Ringe rotieren.

Beweise, daß die  $(C_5H_5)_2YbX \leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Moleküle diese Forderungen näherungsweise erfüllen sind:

- Die Raumlagen des Liganden X und des Koordinationsatoms der Base müssen nahezu äquivalent sein, in Bezug auf die Cyclopentadienylinglage, da die Winkel  $cent,i-Ln-X$  und  $cent,i-Ln-B$ , wie aus den Daten der Tabelle V/5.1. zu entnehmen ist, nahezu gleich groß sind.
- Aufgrund der räumlichen Äquivalenz und der Tatsache, daß die Ebenen (  $cent(1);Yb;cent(2)$  ) und (  $X;Yb;B$  ) einen Winkel von ca.  $90^\circ$  zueinander einnehmen<sup>113)</sup>, muß das Molekül eine  $C_2$ -Achse besitzen.
- Die Cyclopentadienyllringe sollten einfach negativ geladen sein, da nur solche Anionen nach der Hückeltheorie als Aromaten zu verstehen und planar gebaut sind (Kapitel V.1. Seite 44). Die freie Rotation der Cyclopentadienyllringe wird durch die  $^1H$ -NMR-Spektren, der aus der Literatur<sup>113-116)</sup> bekannten Verbindungen bewiesen. Die Protonen der Cyclopentadienyllringe liefern nur ein einziges Resonanzsignal.

Die Abbildung V/5.3. verdeutlicht schematisch die Molekülgeometrie des Moleküls und enthält die einzelnen Partialmomente.

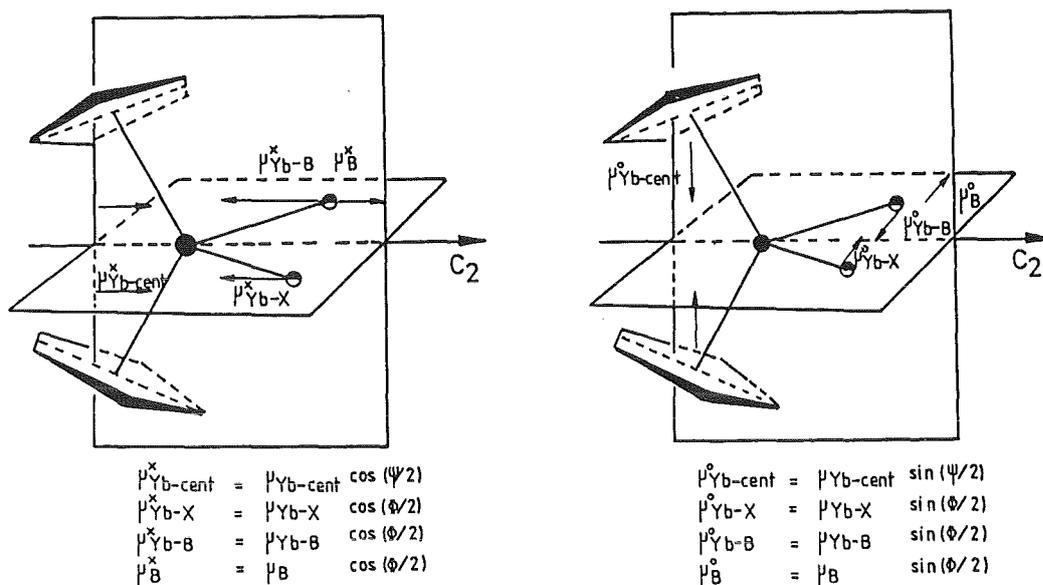


Abbildung V/5.3.: Schematische Darstellung der Molekülgeometrie und der Partialmomente der  $(C_5H_5)_2YbX \leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Moleküle.

Die Partialmomente werden in Analogie zu den  $(C_5H_5)_3Yb\leftarrow B$ -Moleküle auf die  $C_2$ -Achse (früher  $C_3$ -Achse) projiziert. Die Symmetrierniedrigung führt dazu, daß die Beiträge der Partialmomente der Cyclopentadienylringe senkrecht zur  $C_2$ -Achse sich zwar gegenseitig aufheben, die Beträge des Bindungsmomentes der Base ans Zentralion  $|\vec{\mu}_{Yb-B}|$  und des Bindungsmomentes des Liganden  $|\vec{\mu}_{Yb-X}|$  senkrecht zur  $C_2$ -Achse jedoch nicht mehr. Die Folge ist, daß ein projiziertes Partialmoment senkrecht und parallel zur  $C_2$ -Achse resultiert, die zusammen das experimentell bestimmte Dipolmoment des Moleküls erzeugen.

Die Berechnungsgleichung der Dipolmomente der  $(C_5H_5)_2YbX\leftarrow B$ -Moleküle lautet jetzt:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_2YbX\leftarrow B}| = \left( \left( \sum_{i=1}^2 q_{cent,i} \cdot |\vec{r}_{Yb-cent,i}| \cdot \cos(\Phi/2) - \left( q_X \cdot |\vec{r}_{Yb-X}| + |\vec{\mu}_{Yb-B}| - |\vec{\mu}_B| \right) \cdot \cos(\Phi/2) \right)^2 + \left( \left( |\vec{\mu}_{Ln-B}| + |\vec{\mu}_B| - q_X \cdot |\vec{r}_{Yb-X}| \right) \cdot \sin(\Phi/2) \right)^2 \right)^{1/2}$$

mit :  $q_{cent,i}$  = eine Elementarladung  
 $\Phi$  = Winkel X-Yb-B  
 $\Psi$  = Winkel cent-Yb-cent  
 $|\vec{\mu}_B|$  = Dipolmoment der freien Base  
 $|\vec{\mu}_{Yb-B}|$  = Bindungsmoment der Base ans Zentralion

(Gl.V/5.2.)

Die einzelnen Terme der Gl.V/5.2. haben folgende Bedeutung:

- a)  $\sum_{i=1}^2 q_{cent,i} \cdot |\vec{r}_{Yb-cent,i}| \cdot \cos(\Psi/2) \hat{=}$   
*Partialmoment der beiden Cyclopentadienyl-  
 ringe parallel zur  $C_2$ -Achse.*

b)  $q_X \cdot |\vec{r}_{Yb-X}| \cdot \cos(\Phi/2) \cong$

Bindungsmoment des Liganden X parallel zur  $C_2$ -Achse.

c)  $|\vec{\mu}_{Yb-B}| \cdot \cos(\Phi/2) \cong$

Bindungsmoment der Base ans Zentralion parallel zur  $C_2$ -Achse.

d)  $|\vec{\mu}_B| \cdot \cos(\Phi/2) \cong$

Dipolmoment der freien Base parallel zur  $C_2$ -Achse.

e)  $\sum_{i=1}^2 q_{cent,i} \cdot |\vec{r}_{Yb-cent,i}| \cdot \sin(\Psi/2) = 0 \cong$

Partialmoment der  $(C_5H_5)_2Yb$ -Einheit senkrecht zur  $C_2$ -Achse.

f)  $q_X \cdot |\vec{r}_{Yb-X}| \cdot \sin(\Phi/2) \cong$

Bindungsmoment des Liganden senkrecht zur  $C_2$ -Achse.

g)  $|\vec{\mu}_{Yb-B}| \cdot \sin(\Phi/2) \cong$

Bindungsmoment der Base ans Zentralion senkrecht zur  $C_2$ -Achse.

h)  $|\vec{\mu}_B| \cdot \sin(\Phi/2) \cong$

Dipolmoment der freien Base senkrecht zur  $C_2$ -Achse.

Das Partialmoment ( $|\vec{\mu}_B| \cdot \cos(\Phi/2)$ ) ist dem Bindungsmoment ( $|\vec{\mu}_{Yb-B}| \cdot \cos(\Phi/2)$ ) und ( $|\vec{\mu}_{Yb-X}| \cdot \cos(\Phi/2)$ ) entgegengerichtet, wodurch das unterschiedliche Vorzeichen resultiert.

Ferner ist das Partialmoment ( $|\vec{\mu}_{Yb-X}| \cdot \sin(\Phi/2)$ ) und das Partialmoment ( $|\vec{\mu}_B| \cdot \sin(\Phi/2)$ ) gleichgerichtet, während das Partialmoment ( $|\vec{\mu}_{Yb-B}| \cdot \sin(\Phi/2)$ ) ein entgegengesetztes Vorzeichen besitzt.

Die Gl.V/5.2. enthält als unbekanntes Größen das Bindungsmoment der Base ans Zentralion  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$ , die effektive Ladung am Liganden X  $q_X$  und das Dipolmoment der freien Base  $|\vec{\mu}_B|$ .

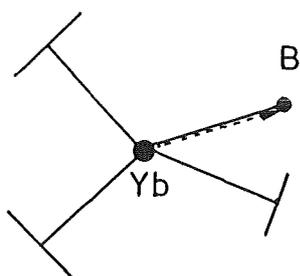
Das Dipolmoment der freien Base  $|\vec{\mu}_B|$  wurde experimentell in benzolischer Lösung bestimmt. Es beträgt  $|\vec{\mu}_B| = 4.57$  Debye (Kapitel V.2.2.4.).

#### V. 5. 4. DAS BINDUNGSMOMENT DES CYCLOHEXYLISONITRILMOLEKÜLS AN DAS ZENTRALION.

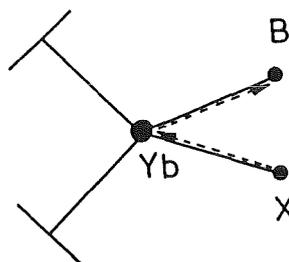
Ein Maß für die Bindungsstärke der Base ans Zentralion stellt die Erhöhung der C≡N-Stretschwingungsfrequenz als Folge der Adduktbildung dar (Abschnitt V.2.2.3.).

In Abschnitt V.2.2.4. konnte unter anderem für das  $(C_5H_5)_3Yb^+CN-C_6H_{11}$ -Addukt das Bindungsmoment mit Hilfe der bekannten Molekülstrukturen der  $(C_5H_5)_3Yb^+B$ -Addukte berechnet werden. Die C≡N-Stretschwingungsfrequenz ist aus der Literatur<sup>105)</sup> bekannt. Das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{Yb^+-CN-C_6H_{11}}|$  wurde zu 5.50 Debye ermittelt. Die C≡N Schwingungsfrequenzerhöhung  $\Delta\nu$  beträgt  $67\text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund der unterschiedlichen Molekülsymmetrie der  $(C_5H_5)_3Yb^+CN-C_6H_{11}$  und der  $(C_5H_5)_2YbX^+CN-C_6H_{11}$ -Moleküle und der verschiedenen Eigenschaften der Liganden X = F, Cl, Br und I bzw. dem Cyclopentadienylanion können die Beträge der Bindungsmomente sich sehr stark unterscheiden.

Innerhalb der  $(C_5H_5)_2YbX^+CN-C_6H_{11}$ -Verbindungsklasse werden jedoch die Bindungsmomente, aufgrund der gleichen Molekülstruktur ungefähr gleich groß sein. Die Auswirkung der Eigenschaften der Elektronenakzeptoren auf die C≡N-Stretschwingungsfrequenzen (= korrespondierende Sonde) des Cyclohexylisonitrilmoleküls, bei gleichem Zentralion, ist nur durch den Umweg über das Zentralion möglich, während für die 1:1 Addukte der Triscyclopentadienyl-Moleküle,  $(C_5H_5)_3Ln^+CN-C_6H_{11}$ , die Auswirkung der elektrischen Unterschiede der Elektronenakzeptoren direkt auf die Lewis-Base wirksam wird.



I)  $(C_5H_5)_3Yb \leftarrow B$   
( $C_{3v}$ )



II)  $(C_5H_5)_2Yb \leftarrow B$   
( $\psi$ -" $C_{2v}$ ")

Es ist nun möglich diese Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{Yb \leftarrow CN-C_6H_{11}}|$  mit Hilfe der Gl.V/5.2. zu berechnen. Als unbekannte Größe sind in dieser Gleichung das Dipolmoment des jeweiligen Moleküls und die effektiven Ladungen der Liganden X enthalten. Die Dipolmomente der Moleküle wurden in benzolischen Lösungen experimentell bestimmt. Die ermittelten Momente sind in der Tabelle V/5.3. und die vollständigen experimentellen Meßdaten in der Tabelle A 12. im Anhang zusammengefaßt.

Die effektiven Ladungen der Cyclopentadienylanionen wurden wie bereits erwähnt für alle Verbindungen gleich einer Elementarladung gesetzt. Dagegen können die effektiven Ladungen der Halogenidliganden, wie für die  $(C_5H_5)_3UX$  (Kapitel VI/2.3.) und  $(C_5H_5)_2MX_2$  (Kapitel VI/4.3.2. mit  $M = Ti$ , und  $Zr$  gezeigt wurde, kleiner als eine Elementarladung sein. Das Fluoridanion besitzt aufgrund der hohen Elektronegativität und damit infolge seiner kleinen Bereitschaft Elektronendichte ans Zentralion abzugeben eine effektive Ladung, die in guter Näherung gleich einer negativen Elementarladung gesetzt werden kann.

Die Berechnungsgleichung V/5.2. ist somit für das  $(C_5H_5)_2YbF \leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Molekül anwendbar. Das Bindungsmoment der Base ans Zentralion kann berechnet werden zu:

$$|\vec{\mu}_{Yb \leftarrow CN-C_6H_{11}}| = 10.3 \text{ Debye}$$

Die einzelnen Partialmomente sind der Tabelle V/5.3. zu entnehmen.

Tabelle V/5.3.: Dipolmomente und Partialmomente der  $(C_5H_5)_2YbX^+CN-C_6H_{11}$ -Moleküle mit  $X = F, Cl, Br$  und  $I$  sowie die effektiven Ladungen der Liganden  $X$ .

$(C_5H_5)_2YbX^+CN-C_6H_{11}$		X = F	X = Cl	X = Br	X = I
$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_2Yb}^+ \cdot \cos(\Psi/2) $	(Debye)	9.78	9.78	9.78	9.78
$ \vec{\mu}_{Yb-B}^+ \cdot \cos(\Phi/2) $	(Debye)	7.07	6.65	6.35	6.22
$ \vec{\mu}_{Yb-X}^+ \cdot \cos(\Phi/2) $	(Debye)	6.76	7.60	7.31	6.86
$ \vec{\mu}_B^+ \cdot \cos(\Phi/2) $	(Debye)	3.21	3.21	3.21	3.21
<hr/>					
$ \vec{\mu}_{Yb-B}^+ \cdot \sin(\Phi/2) $	(Debye)	7.48	7.04	6.72	6.58
$ \vec{\mu}_{Yb-X}^+ \cdot \sin(\Phi/2) $	(Debye)	7.15	8.03	7.73	7.25
$ \vec{\mu}_B^+ \cdot \sin(\Phi/2) $	(Debye)	3.40	3.40	3.40	3.40
<hr/>					
$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_2YbX^+CN-C_6H_{11}, exp.}^+ $	(Debye)	3.18	4.63	4.43	4.06
<hr/>					
$q_{X, eff}$	( $e^-$ )	1.00	0.92	0.84	0.73

$$\text{mit } |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_2Yb}^+| = \sum_{i=1}^2 q_{cent, i} \cdot |\vec{r}_{Yb-cent, i}|$$

Die effektiven Ladungen der Liganden  $X = Cl, Br$  und  $I$  können nicht mehr als eine Elementarladung angenommen werden. Sie sind meistens kleiner, da Elektronendichte vom Liganden zum Zentralion fließt.

Die  $C \equiv N$ -Schwingungsfrequenzen lassen zusammen mit dem näherungsweise berechneten Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{Yb-CN-C_6H_{11}}^+|$  für das  $(C_5H_5)_2YbF^+CN-C_6H_{11}$ -Molekül halbempirische Bestimmungen der Bindungsmomente zu. Die  $C \equiv N$ -Schwingungsfrequenzerhöhung gegenüber der freien Base wurde von C. Apostolidis<sup>117)</sup> bestimmt. Sie nimmt kontinuierlich vom  $(C_5H_5)_2YbF^+CN-C_6H_{11}$  ( $\Delta\nu_{C \equiv N} = 58.8 \text{ cm}^{-1}$ ) zum  $(C_5H_5)_2YbI^+CN-C_6H_{11}$  ( $\Delta\nu_{C \equiv N} = 68.8 \text{ cm}^{-1}$ ) zu. Das bedeutet, daß die koordinative Bindung zwischen der Base und dem Zentralion verstärkt wird.

Die  $\sigma$ -Donorbindung zwischen dem Koordinationsatom der Base

und dem Zentralion für die Verbindung  $(C_5H_5)_2YbF \leftarrow CN-C_6H_{11}$  aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluoridliganden am größten da dadurch der Lewis-Säure Charakter des Zentralions verstärkt wird. Die verstärkte Bindung der Base ans Zentralion ist eine Folge der Rückbindung, d.h. es fließt Elektronendichte vom Liganden  $X = Cl, Br$  oder  $I$  zum Zentralion und von diesem in ein antibindendes Molekülorbital der  $C \equiv N$ -Gruppe der Base. Die Koordination der Base wird dadurch zwar stärker, aber durch die zum Stickstoffatom zurückfließende Elektronendichte werden jedoch die Bindungsmomente kleiner.

Die Molekülstruktur und die  $\sigma$ -Donorbindung sind für das  $(C_5H_5)_2YbX \leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Molekül als konstante Größe zu betrachten, so daß die Erhöhung der Schwingungsfrequenzen nur auf der  $\pi$ -Akzeptor-Rückbindung beruht. Die Bindungsmomente sind deshalb linear mit den Schwingungsfrequenzerhöhungen gekoppelt und lassen sich mit Hilfe der halbempirischen Gleichung V/5.3. abschätzen.

$$|\vec{\mu}_{Yb-CN-C_6H_{11},X}| = \left( \frac{\Delta\nu_{C \equiv N,F}}{\Delta\nu_{C \equiv N,X}} \right) \cdot |\vec{\mu}_{Yb-CN-C_6H_{11},F}|$$

mit :  $\Delta\nu_{C \equiv N,X}$  = Schwingungsfrequenzerhöhung der  $(C_5H_5)_2YbX \leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Moleküle und

$\Delta\nu_{C \equiv N,F}$  = Schwingungsfrequenzerhöhung des  $(C_5H_5)_2YbF \leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Moleküls

(Gl.V/5.3.)

Die Schwingungsfrequenzerhöhungen und die berechneten Bindungsmomente fasst Tabelle V/5.4. zusammen.

Wie erläutert wurde, sollten die Schwingungsfrequenzerhöhungen und damit die Bindungsmomente von der Bereitschaft der Liganden  $X$  Elektronendichte abzugeben abhängen. Die Auftragung der Schwingungsfrequenzerhöhung und der Bindungsmomente als Funktion der Elektronegativität der Liganden sollte demnach eine lineare Korrelation aufweisen ( Abbildung V/5.3.).

Tabelle V/5.4.: Bindungsmomente ( $|\vec{\mu}_{\text{Yb-CN-C}_6\text{H}_{11},\text{X}}^+|$ ), Elektro-  
negativitäten der Liganden nach Pauling (EN) und die Schwing-  
ungsfrequenzerhöhungen ( $\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ) der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX}\leftarrow\text{CN-C}_6\text{H}_{11}$ -Verbindungen.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}\leftarrow\text{CN-C}_6\text{H}_{11}$	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
$\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	58.8	62.5	65.5	66.8
$ \vec{\mu}_{\text{Yb-CN-C}_6\text{H}_{11},\text{X}}^+ $ (Debye)	10.30	9.69	9.25	9.06
EN (nach Pauling)	3.98	3.16	2.96	2.66

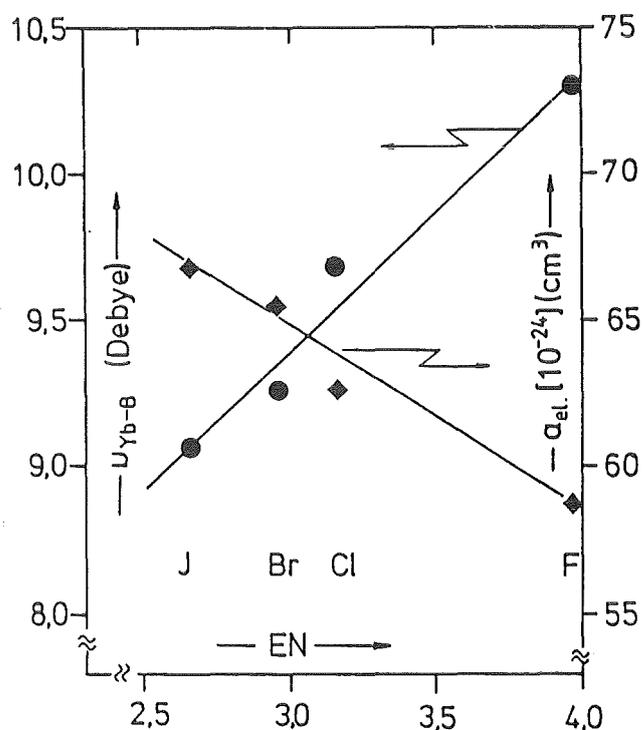


Abbildung V/5.4.: Bindungsmomente ( $|\vec{\mu}_{\text{Yb-CN-C}_6\text{H}_{11},\text{X}}^+|$ ) und die  
Schwingungsfrequenzerhöhungen ( $\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ) als Funktion der Elektro-  
negativitäten der Liganden X (EN).

V. 5. 5. DIE EFFEKTIVE LADUNGEN DER LIGANDEN X = Cl, Br UND I.

Die Gl.V/5.2. ermöglicht mit Hilfe der experimentell bestimmten Dipolmomente die Berechnung der effektiven Ladung der Liganden X. Die effektive Ladung nimmt vom Fluorid zum Jodid ( $1.00 e^-$  bis  $0.73 e^-$ ) hin ab (Tabelle V/5.5.), d.h. Elektrodichte fließt vom Halogenidion zum Zentralion ab.

Die UV-Absorptionsspektren<sup>117-118)</sup> zeigen durch die Lage der Charge-Transfer-Banden, daß zur Ladungsübertragung vom Fluorid-Liganden zum Zentralion höhere Energie benötigt wird als beim Chlorid- oder gar beim Bromid-Liganden. Dies ist verständlich weil, die für die Ladungsübertragung verantwortlichen Elektronen (äußere Elektronenschale) durch zusätzliche Elektronenschalen vom Fluorid zum Jodid hin schwächere Wechselwirkungen mit der Kernladung unterliegen. Die Wellenlängen der UV-Absorptionsbanden sind der Tabelle V/5.5. zu entnehmen.

Tabelle V/5.5.: Energie der Charge-Transfer-Banden, die effektive Ladungen der Liganden X und die Elektronenpolarisierbarkeiten  $\alpha$  der  $(C_5H_5)_2YbX+CN-C_6H_{11}$ -Verbindungen.

$(C_5H_5)_2YbX+CN-C_6H_{11}$	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
$q_{eff}$ ( $e^-$ )	1.00	0.92	0.84	0.73
CT-Bande (kK)	25.46	25.02	24.65	25.31
CT-Bande (nm)	392.7	399.7	405.6	395.1
$\alpha \cdot (10^{-24})$ ( $cm^3$ )	60.25	65.19	70.70	77.50

Die Verschiebung der Lage der Charge-Transfer-Bande zu kleineren Energien steht in Einklang mit der Verringerung der effektiven Ladungen des Liganden X. In der Abbildung V/5.5. sind die beiden voneinander unabhängigen Variablen, effektive Ladung der Liganden X und die Energie des Ladungsüberganges

vom Liganden zum Zentralion miteinander korreliert.

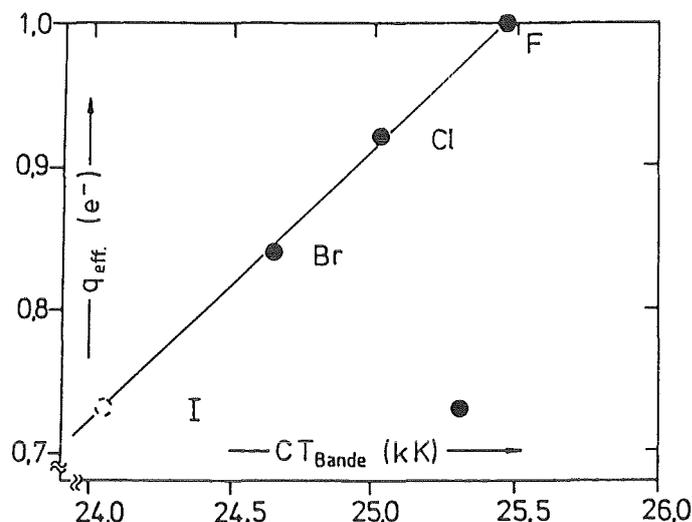


Abbildung V/5.5.: Die effektive Ladung der Liganden X als Funktion der Energie der Charge-Transfer-Banden (CT-Banden) der  $(C_5H_5)_2YbX\leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Verbindungen.

Die Korrelation beweist die Abnahme der effektiven Ladung der Liganden X vom Fluorid zum Jodid. Die Energie für die Ladungsübertragung vom Jodid zum Zentralion scheint anstelle bei kleineren Energien stattzufinden, zu höheren Energien verschoben zu sein. Dazu muß erwähnt werden, daß die Charge-Transfer-Bande für das  $(C_5H_5)_2YbI\leftarrow CN-C_6H_{11}$  sehr breit ist, und schon bei kleineren Energien als die Charge-Transfer-Bande für das  $(C_5H_5)_2YbBr\leftarrow CN-C_6H_{11}$  ansteigt.

Ferner ist bekannt, daß es zwei Modifikationen der  $(C_5H_5)_2YbI\leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Verbindung gibt<sup>117-118</sup>), eine orange farbene und eine dunkelrote. Die sehr breite Charge-Transfer-Bande weist daraufhin, daß in Lösung die beiden Modifikationen in einem Gleichgewichtszustand nebeneinander vorliegen. Die höhere Energielage der Ladungsübertragung vom Jodid zum Ytterbiumion deutet daraufhin, daß die Elektronendichte, die vom Jodid zum Ytterbium gefloßen ist, weitgehend über die  $\pi$ -Akzeptorrückbindung an die koordinierte Base gelangt und somit die weitere Ladungsübertragung vom Liganden ans Zentralion zu höheren Energien verschiebt.

Als Folge des Elektronendichteflusses vom Liganden X zum Zentralion und weiter über die  $\pi$ -Akzeptorrückbindung zur Base, fließt Elektronendichte, die bei der Fluoridverbindung noch am Fluoridion gebunden ist immer stärker in die koordinative Bindung. Die Elektronenhülle des Moleküls läßt sich deshalb mit kleiner werdenden effektiven Ladungen am Liganden X leichter polarisieren.

Die Elektronenpolarisierbarkeiten steigen mit fallender effektiver Ladung am Liganden an (Abbildung V/5.6.). Dieser Effekt wird zusätzlich zum Anstieg der Elektronenpolarisierbarkeit  $\alpha$  vom Fluorid zum Jodid infolge der steigenden Elektronenzahl des Liganden wirksam. Die Steigung der Korrelationsgeraden zwischen der effektiven Ladung am Liganden X und der Elektronenpolarisierbarkeit der Moleküle ist eine additive Größe aus beiden Beträgen. Die Steigung stellt aber eine zusätzliche Informationsquelle dar, die die verringerten effektiven Ladungen der Liganden X bestätigt.

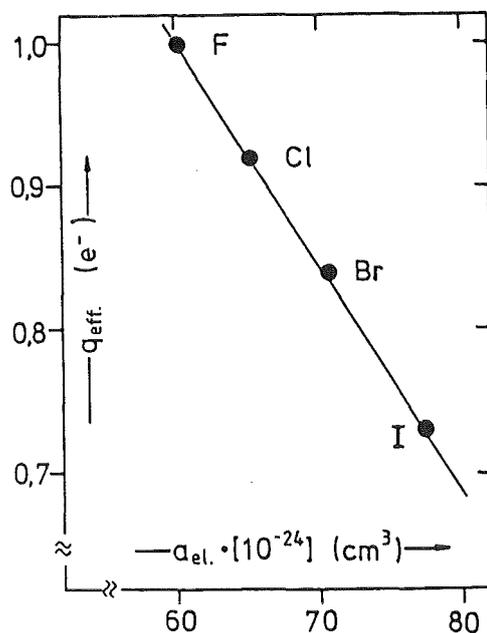


Abbildung V/5.6.: Die effektiven Ladungen der Liganden X als Funktion der Elektronenpolarisierbarkeiten  $\alpha$  der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX}\leftarrow\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ -Verbindungen.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß die makroskopisch wirksame Ladungsverteilung der  $(C_5H_5)_2YbX+CN-C_6H_{11}$ -Moleküle aufgrund der niedrigen Molekülsymmetrie und der zahlreichen wirksamen Partialmomente analytisch nur noch näherungsweise erfaßt werden kann. Die Dipolmomente steigen vom  $(C_5H_5)_2YbF+CN-C_6H_{11}$  zum  $(C_5H_5)_2YbCl+CN-C_6H_{11}$  an um anschließend vom  $(C_5H_5)_2YbCl+CN-C_6H_{11}$  hin zum  $(C_5H_5)_2YbI+CN-C_6H_{11}$  wieder abzufallen.

Der Verlauf der Dipolmomente wird verständlich, wenn man die Partialmomente  $|\vec{\mu}_{Yb-X}|$  als bestimmende Größe ansieht. Das Partialmoment berechnet sich aus dem Produkt des Abstandes  $|\vec{r}_{Yb-X}|$  und der effektiven Ladung  $q_{X,eff}$  am Liganden X. Die effektiven Ladungen nehmen von der Fluorid- zur Chloridverbindung hin relativ zur Vergrößerung des Abstandes nur wenig ab, wodurch sich das Partialmoment  $|\vec{\mu}_{Yb-X}|$  stark vergrößert. Dagegen nimmt die effektive Ladung ausgehend von der Chlorid- zur Jodidverbindung hin im Vergleich zur Abstandsvergrößerung zwischen Liganden X und Zentralion leicht zu, so daß die Partialmomente in der Reihenfolge  $|\vec{\mu}_{Yb-Cl}| > |\vec{\mu}_{Yb-Br}| > |\vec{\mu}_{Yb-I}|$  abnehmen.

Abbildung V/5.6. verdeutlicht die Korrelation zwischen dem Dipolmoment des jeweiligen Moleküls und dem Partialmoment  $|\vec{\mu}_{Yb-X}|$

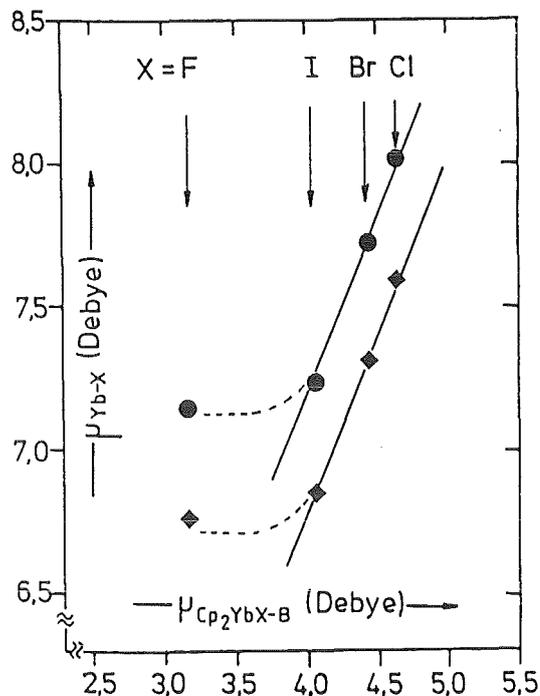


Abbildung V/5.6.: Die Abhängigkeit der gemessenen Dipolmomente von den Bindungsmomenten  $|\vec{\mu}_{Yb-X}|$  in den  $(C_5H_5)_2YbX+CN-C_6H_{11}$ -Verbindungen.

Die Abweichung der Fluoridverbindung vom linearen Verhalten der Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{\text{Yb-X}}|$  gegenüber den Dipolmomenten der Moleküle beruht auf der schwachen Ladungsübertragung vom Fluoridliganden zum Zentralion ( F  $\rightarrow$  Yb ). Am Zentralion des  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbF}^+\text{CN-C}_6\text{H}_{11}$ -Moleküls herrscht, im Vergleich zu den homologen Cl-, Br- und I-Verbindungen, ein Elektronen-defizit. Daraus resultiert ein stärkeres Bindungsmoment zwischen Yb und F ( $|\vec{\mu}_{\text{Yb-F}}|$ ) als der linearen Korrelation der drei anderen Halogenidverbindungen entspricht.

Die hohe Abnahme der effektiven Ladungen der Liganden X (X = F, Cl, Br, I) steht in Verbindung mit der Fähigkeit der Base ( $\hat{=}$  Cyclohexylisonitril)  $\pi$ -Akzeptorrückbindungen zu bilden. Basen wie Tetrahydrofuran oder Acetonitril, die zu solchen  $\pi$ -Akzeptorrückbindungen nicht fähig sind, müßten demnach zu höheren effektiven Ladungen des Liganden X führen. Damit wäre auch ein Ansteigen der Dipolmomente der Moleküle mit der Abstandsvergrößerung zwischen dem Zentralion und dem Liganden X zu erwarten.

## VI. METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN DER ACTINOIDE

Während die bisher beschriebenen Verbindungen der Lanthanoide als Zentralion, mit Ausnahme des Ytterbiums, ein dreiwertiges Ln hatten, treten die 5f-Ionen in ihren metallorganischen Verbindungen als vierwertige bzw. dreiwertige Ionen auf.

In der Wertigkeit 4+ liefern die leichteren vierwertigen Actinoide ein breites Spektrum von Verbindungsklassen. Ausgehend von den Tetrakis(cyclopentadienyl)-Komplexen,  $(C_5H_5)_4An$ , mit fast tetraedrischer Anordnung der vier Ringe um das Zentralion ist es möglich die Verbindungsklasse  $(C_5H_5)_3AnX$  zu synthetisieren, wobei X wie im Fall der Lanthanoide ein Anion mit verschiedenen Eigenschaften sein kann. Eine weitere Verbindungsklasse stellen die Verbindungen mit trigonaler bipyramidaler Anordnung der Liganden dar, die durch Addition eines Basemoleküls oder durch ein zusätzliches Anion an die Grundverbindung  $(C_5H_5)_3An$  dargestellt werden können ( siehe Kapitel VI. 3. ).

Berücksichtigt man dazu die Möglichkeit einer Substitution des aromatischen Fünfringes, so erweitert sich die Anzahl der Verbindungsklassen, unter teilweise geringfügiger Störung der Symmetrie. Die Variation der Verbindungsklassen bietet die Möglichkeit Zusammenhänge zwischen Struktur und Ladungsverteilung in den verschiedenen Komplexen experimentell zu untersuchen.

### VI. 1. TETRAKIS(CYCLOPENTADIENYL)ACTINOIDE

#### VI. 1. 1. $(C_5H_5)_4U$

Die Molekülstruktur des im Jahre 1962 von E.O. Fischer und Mitarbeitern<sup>43)</sup> synthetisierten  $(C_5H_5)_4U$ -Moleküls wurde 1974 von J.H. Burns<sup>11)</sup> aufgeklärt. Das Uranion ist mit vier Cyclopentadienylanionen pentahapto-gebunden. Die Abstände zwischen

dem Uranzentralion und den Ringzentren sind alle gleich groß ( $|\vec{r}_{\text{U-cent},i}| = 253.8 \text{ pm}$ ). Die Winkel zwischen dem Ringzentrum-Uranion-Ringzentrum ( $= \Psi_i$ ) entsprechen dem Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$ . Das Molekül besitzt somit in fester Phase eine echte Tetraedersymmetrie (Td; Abb. VI/1.1.).

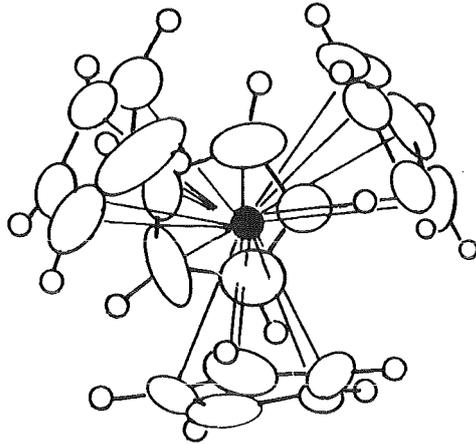


Abbildung VI/1.1.: Molekülgeometrie des  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{U}^{11)$ .

Das Dipolmoment eines  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{U}$ -Moleküls berechnet sich aus den vier Partialmomenten der vier Cyclopentadienyl-Uran-Bindungen zu:

$$|\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{U}}| = \sum_{i=1}^4 |\vec{\mu}_{\text{U-cent},i}| = 0 \quad (\text{Gl.VI/1.1.})$$

Wegen der Tetraedersymmetrie heben sich die vier Partialmomente gegenseitig auf und es wird ein Dipolmoment von Null Debye erwartet. Aufgrund des gemessenen Dipolmomentes von Null Debye postulierte E.O. Fischer und Y. Hristidu<sup>43)</sup> eine tetraedrische Anordnung der Liganden. Experimentell haben wir ein Dipolmoment von 0.77 Debye gemessen. Dieser Wert ist zwar sehr klein aber mit Sicherheit von Null verschieden. Es muß daher eine kleine Verzerrung der Tetraedersymmetrie zur  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie vorhanden sein. In diesem Fall sind nicht alle Ringe gleichwertig; vielmehr ist ein Ring, der auf der  $\text{C}_3$ -Achse liegt, vom Zentralion durch eine längere Distanz entfernt als

die der drei übrigen Ringe. Das Dipolmoment berechnet sich jetzt nicht mehr nach Gl.VI/1.1., sondern wie im Fall der  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen, mit  $C_{3V}$ -Symmetrie nach:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}| = q_i \cdot |\vec{r}_{U-cent,4}| - \sum_{i=1}^3 q_i \cdot |\vec{r}_{U-cent,i}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ)$$

(Gl.VI/1.1a.)

wobei der Massenschwerpunkt des vierten Cyclopentadienylringes und das Uranion auf der  $C_3$ -Achse, während die drei übrigen Cyclopentadienylringe symmetrisch auf einer Ebene senkrecht zur  $C_3$ -Achse liegen.

Eine Verzerrung der Tetraedersymmetrie zu einer  $C_{3V}$ -Symmetrie kann auf zwei Arten entstehen:

entweder durch eine Verkleinerung des Winkel  $\phi_i$  (cent,i-U- $C_3$ ) oder durch eine Vergrößerung des Abstandes  $|\vec{r}_{U-cent,4}|$ .

Diese beiden Fälle sind schematisch in der Abbildung VI/1.2. dargestellt:

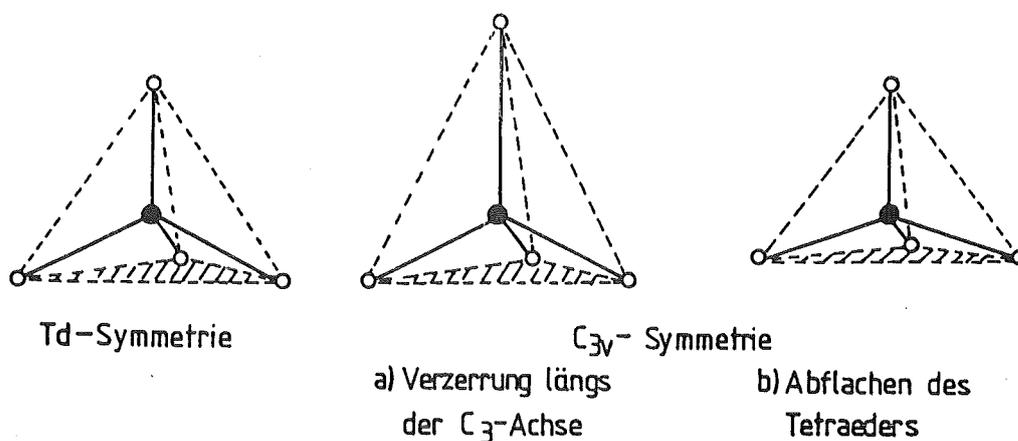


Abbildung VI/1.2.: Schematische Darstellung der beiden möglichen Störungen der Tetraedersymmetrie.

Das experimentell gefundene Dipolmoment von 0.77 Debye für das  $(C_5H_5)_4U$ -Molekül kann auf den beiden erwähnten Symmetriestörungen beruhen. Es soll nun die Größenordnung einer sol-

chen Störung der Tetraedersymmetrie aufgezeigt werden.

- a) Der Abstand zwischen Uranion und einem Cyclopentadienylring vergrößert sich, die Winkel  $\text{cent},i\text{-U-cent},j$  ( $i \neq j$ ) entsprechen jedoch weiterhin dem Tetraederwinkel  $\psi_i = 109.5^\circ$  (Abb. VI/1.2a.). Damit das Molekül ein Dipolmoment von 0.77 Debye aufweist, müßte ein Fünfring sich vom Uranion etwas entfernen. Statt 253.8 pm beträgt jetzt der Abstand für diesen Ring 270.2 pm.

$$\begin{aligned} |\vec{r}_{\text{U-cent},i}| &= 253.8 \text{ pm} & \text{für } i = 1-3 \\ |\vec{r}_{\text{U-cent},i}| &= 270.2 \text{ pm} & \text{für } i = 4 \end{aligned}$$

- b) Die Abstände zwischen dem Uranion und allen Cyclopentadienylringen bleibt konstant (253.8 pm), die Winkel aber zwischen dem Ringzentrum-Uranion und der  $C_3$ -Achse verkleinern sich. Das Dipolmoment von 0.77 Debye fordert für den Winkel  $\phi_i$  ( $\hat{=}$   $\text{cent},i\text{-U-}C_3\text{-Achse}$ ) einen Wert von  $108.3^\circ$  d.h. der Winkel muß sich um  $1.2^\circ$  verkleinern.

Eine solche Verzerrung der Tetraedersymmetrie z.B. durch eine Winkeländerung um  $1.2^\circ$  kann man in Lösung durchaus als real ansehen. Es werden jedoch die beiden Fälle a) und b) gleichzeitig auftreten, so daß leicht veränderte Abstände und Winkel gemeinsam auftreten.

## VI. 1. 2. $(C_5H_5)_4Th$

Für das  $(C_5H_5)_4Th$ -Molekül sollte die gleiche Tetraedersymmetrie wie für das  $(C_5H_5)_4U$ -Molekül angenommen werden können, da das Thorium nur durch das Protactinium in der Actinoidenreihe vom Uran getrennt ist. Ein kleiner struktureller Unterschied ist nur für die Cyclopentadienyl-Uran-Abstände zu erwarten, da sich der Ionenradius des vierwertigen Thoriums ( $r_{Th^{4+}} = 94.0 \text{ pm}$ ) von dem des vierwertigen Urans ( $r_{U^{4+}} = 89.0 \text{ pm}$ )<sup>45)</sup> nur um 5% unterscheiden.

Der Abstand  $|\vec{r}_{\text{Th-cent},i}|$  sollte sich demnach auch um maximal 5% im Vergleich zum  $|\vec{r}_{\text{U-cent},i}|$ -Abstand vergrößern. Damit läßt sich der Abstand zwischen den Zentren der Cyclopentadienylringen und dem Thoriumion zu 266.5 pm errechnen. Diese Abschätzung ist erlaubt, da sich die Cyclopentadienylring-Zentralion-Abstände der ebenfalls tetraedrisch koordinierten  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}\leftarrow\text{B}$ -Addukte linear mit dem Ionenradius ändern, während die Winkel  $\text{cent},i\text{-Ln-cent},j$  ( $i \neq j$ ) fast konstant bleiben (Kapitel V.2.).

In Analogie zum  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{U}$  werden für das  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Th}$ -Molekül auch die Winkel  $\psi_i$  ( $\text{cent},i\text{-Th-cent},j$  ( $i \neq j$ )) den Betrag des Tetraeders ( $109.5^\circ$ ) haben, d.h. das Dipolmoment dieses Moleküls mit einer echten Tetraedersymmetrie sollte ebenfalls Null sein. Experimentell haben wir jedoch ein Dipolmoment von 1.18 Debye gemessen.

Die Tetraedersymmetrie beim  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Th}$  ist genauso wie beim  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{U}$  in Richtung einer  $\text{C}_{3\text{V}}$ -Symmetrie gestört. Ein höheres Dipolmoment bei gleicher Störung ist dann aufgrund des größeren Abstandes zwischen den Ringzentren und dem Zentralion, beim Thorium zu erwarten. In Analogie zum  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{U}$  existieren auch hier zwei Arten der Störung der Tetraedersymmetrie:

- a) Die Vergrößerung eines Thorium-Ringabstandes längs der  $\text{C}_3$ -Achse unter Beibehaltung des Tetraederwinkels  $\psi_i = 109.5^\circ$ . In diesem Fall müßte sich der Abstand  $|\vec{r}_{\text{Th-cent},4}|$  auf 291.4 pm vergrößern.
- b) Der Winkel  $\phi_i = \text{cent},i\text{-Th-C}_3$  verkleinert sich, während die Abstände  $|\vec{r}_{\text{Th-cent},i}| = 266.5$  pm unverändert bleiben. Der Winkel  $\phi_i$  berechnet sich für ein Molekül mit dem Dipolmoment von 1.18 Debye zu:  $107.6^\circ$ .

Damit ist die Störung der Tetraeder-Symmetrie beim  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Th}$  im Vergleich zum  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{U}$  um ca. 50% größer aber immer noch relativ klein.

### VI. 1. 3. $(C_5H_5)_4Np$

Die Anordnung von vier Cyclopentadienyliganden und die koordinative Absättigung des Zentralions fordert eine tetraedrische Anordnung der Liganden um das Zentralion in den  $(C_5H_5)_4An$ -Komplexen. Die Äquivalenz aller Ringprotonen wurde anhand von  $^1H$ -NMR-Spektren, sowohl für die Th und U-Verbindung<sup>38) 42) 119)</sup> als auch für die Np-Verbindung<sup>120)</sup> nachgewiesen.

Der im Vergleich zu den  $(C_5H_5)_4Th$  und  $(C_5H_5)_4U$ -Molekülen isostrukturelle Molekülaufbau konnte durch Röntgenbeugung polykristalliner Proben<sup>121)</sup> sowie durch IR-spektroskopische Untersuchungen<sup>122)</sup> bestätigt werden.

Die FIR-Spektren<sup>123)</sup> der  $(C_5H_5)_4An$ -Komplexe zeigen eine nahezu gleiche Bandenstruktur auf was ebenfalls auf eine ähnliche Molekülgeometrie hinweist.

Für ein tetraedrische Molekül mit vier gleichen Substituenten werden vier Normalschwingungen (Gerüstschwingungen) erwartet, von denen nur zwei IR-aktiv sind. Die Spektren enthalten im wesentlichen zwei intensive Banden; eine Raman-aktive Bande erscheint zusätzlich mit geringer Intensität ( $260\text{ cm}^{-1}$ ), die auf eine leichte Verzerrung der Tetraedersymmetrie hindeutet.

R. Klenze zeigte, daß eine Beschreibung der temperaturabhängigen paramagnetischen Suszeptibilität des  $(C_5H_5)_4Np$  durch die Annahme reiner kubischer Kristallfeldparameter nicht möglich ist<sup>124)</sup> vielmehr liegt hier analog der  $(C_5H_5)_4U$ -Verbindung<sup>125)</sup>, eine Symmetrierniedrigung von der  $Td$ - zur  $D_{2h}$ -Symmetrie vor. Durch die Annahme einer Symmetrierniedrigung gelang eine recht gute theoretische Behandlung der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität der  $(C_5H_5)_5U$ - und  $(C_5H_5)_4Np$ -Verbindungen.

Mössbauerspektroskopische Untersuchungen an  $(C_5H_5)_4Np$ <sup>126)</sup> zeigen ebenfalls das Vorliegen einer Anisotropie anhand der ermittelten paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensoren auf. Nach G. Adrian<sup>126)</sup> führt die Abweichung von der für eine  $Td$ -

Symmetrie zu erwartenden Isotropie auf eine Reduktion der Symmetrie von  $T_d$  nach  $D_{2h}$  hin, wobei eine orthorhombische Verzerrung des Tetraeders entsteht.

In Lösung wird analog zur Thorium- und Uran-Verbindung, aufgrund isostruktureller Molekülgeometrie ebenfalls eine kleine Symmetriestörung erwartet.

Das Dipolmoment des  $(C_5H_5)_4Np$  beträgt 1.13 Debye. Es muß daher eine Verzerrung der Tetraedersymmetrie zur  $C_{3v}$ -Symmetrie vorhanden sein, denn selbst eine Symmetriereduktion von  $T_d$  nach  $D_{2h}$  führt zu keinem Dipolmoment. Der Abstand zwischen den Ringzentren und dem Neptuniumzentralion wird aufgrund des kleineren Ionenradius des Neptuniumions ( $r_{Np^{4+}} = 87.0 \text{ pm}$ ) etwas kleiner sein als in der Uran-Verbindung ( $r_{U^{4+}} = 89.0 \text{ pm}$ ). Der Np-cent-Abstand wurde analog dem Th-cent-Abstand aus den Ionenradien zu 248.2 pm abgeschätzt.

Die Symmetriestörung kann für die Np-Verbindung in Analogie zu den U- und Th-Verbindungen auf zwei Arten diskutiert werden:

- a) Vergrößerung des Neptunium-Ringabstandes längs der  $C_3$ -Achse unter Beibehaltung des Tetraederwinkels ( $\psi_i = 109.5^\circ$ ). In diesem Fall ergibt sich der Abstand  $|\vec{r}_{Np\text{-cent},4}^+|$  zu 272.1 pm.
- b) Die Abstände zwischen dem Np-Ion und allen Cyclopentadienylringen sind gleich lang (248.2 pm). Der Winkel zwischen dem Zentrum des aromatischen Fünfringes, dem Zentrum und der  $C_3$ -Achse verkleinert sich von  $109.5^\circ$  auf  $107.6^\circ$ .

#### VI. 1. 4. DIE $(CH_3-C_5H_4)_4Th$ UND $(CH_3-C_5H_4)_4U$ -MOLEKÜLE

Betrachtet man die entsprechenden Mono-Methylcyclopentadienyl-Verbindungen des Urans und des Thoriums, so erwartet man für diese Verbindungen ebenfalls eine gestörte Tetraedersymmetrie, die allerdings aufgrund der zusätzlichen Raumbanspruchung der

Methylgruppe am Cyclopentadienylring etwas größer sein wird. Ebenso sollte der Abstand An-cent,i für den Fall des substituierten Ringes größer sein als der entsprechende Abstand für den nicht substituierten Ring.

Beim  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ <sup>127)</sup> und  $(CH_3-C_5H_4)_2TiCl_2$ <sup>128)</sup> beträgt diese Änderung des Ti-cent,i-Abstandes ca. 0.5%. Wird für die Actinoidverbindungen etwa die selbe Größenordnung für die Erweiterung des Abstandes angenommen, so lassen sich entsprechende Berechnungen anstellen, um das Dipolmoment zu berechnen.

Die Dipolmomente der  $(CH_3-C_5H_4)_4An$ -Verbindungen sollten aufgrund der größeren Abstände zwischen Ring und An<sup>4+</sup> und wegen der größeren räumlichen Beanspruchung des Liganden etwas größer sein als die entsprechenden Werte für die  $(C_5H_5)_4An$ -Verbindungen, was experimentell bestätigt wurde (Tabelle VI/1.1.). Auch hier kann die selbe Argumentation für die gemessenen Dipolmomente angebracht werden, wie im Fall der  $(C_5H_5)_4An$ -Verbindungen. Die für die beiden möglichen Erklärungen infrage kommenden Werte sind in der Tabelle VI/1.1. aufgelistet.

Tabelle VI/1.1.: Störungsparameter der Tetraedersymmetrie der  $(C_5H_5)_4An$ - und  $(CH_3-C_5H_4)_4An$ -Verbindungen.

Substanz	$ \vec{\mu}_{(R-C_5H_4)_4An}^+ $ (Debye)	Grenzfall a)		Grenzfall b)	
		$\phi_1$ (°)	$ \vec{r}_{An-cent}^+ $ (pm)	$\phi_1$ (°)	$ \vec{r}_{An-cent}^+ $ (pm)
$(C_5H_5)_4Th$	1.18	109.5	266.5/291.4	107.6	266.5
$(C_5H_5)_4U$	0.77	109.5	253.8/270.2	108.3	253.8
$(C_5H_5)_4Np$	1.13	109.5	248.2/272.1	107.6	248.2
$(CH_3-C_5H_4)_4Th$	1.42	109.5	267.8/297.7	107.2	267.8
$(CH_3-C_5H_4)_4U$	1.02	109.5	255.0/276.6	107.8	255.0

- a)  $\phi_1$  konstant; Abstand An<sup>4+</sup>-cent,i für einen Ring größer als für die anderen drei.  
 b)  $\phi_1$  kleiner als der Tetraederwinkel; Abstand An<sup>4+</sup>-cent,i für alle Ringe konstant.

Aus den Daten der Tabelle VI/1.1. ist ersichtlich, daß die für die vier Verbindungen (mit tetraedrischer Anordnung der Liganden) gemessenen Dipolmomente eher mit einer Symmetrieerniedri-

gung zur  $C_{3v}$  hin durch die Änderung des Tetraederwinkels zu erklären sind, als mit einer Zunahme des An<sup>4+</sup>-cent,i-Abstandes.

Während vom  $(C_5H_5)_4Th$  zum  $(C_5H_5)_4U$ -Molekül die Verzerrung der Tetraedersymmetrie kleiner wird, nimmt das Ausmaß der Symmetriestörung von der Uran- zur Neptuniumverbindung wieder zu. Als Maß für die Abweichung von der idealen Tetraedersymmetrie kann das Dipolmoment der Verbindung herangezogen werden. Die zusätzliche Symmetriestörung im  $(C_5H_5)_4Np$ -Molekül resultiert wahrscheinlich aus sterischen Wechselwirkungen zwischen dem kleineren Np<sup>4+</sup>-Ion und den Cyclopentadienylringen. Dagegen kann die Differenz der Dipolmomente zwischen der  $(C_5H_5)_4Th$ - und der  $(C_5H_5)_4U$ -Verbindung ( $\Delta\mu = 0.41$  Debye) nicht auf einer räumlichen Hinderung beruhen, da das Molekül mit dem kleineren Zentralion symmetrischer gebaut sein muß. Daß die Differenz nicht auf sterische Gründe zurückzuführen ist bestätigt die Differenz der Dipolmomente von Tetrakis(monomethylcyclopentadienyl)verbindungen des Th und U die mit 0.40 Debye vergleichbar ist mit der Differenz zwischen den nicht methylierten Verbindungen ( $\Delta\mu = 0.41$  Debye), obwohl die sterische Hinderung bei den methylierten Ringen wesentlich größer sein muß.

Es liegt nahe, daß die relativ große Abnahme des Dipolmomentes von der Th- zur homologen U-Verbindung auf einer Wechselwirkung der zwei f-Elektronen des U<sup>4+</sup>-Ions ( $[Rn]; 5f^2$ ) mit dem Cyclopentadienylliganden längs der  $C_3$ -Achse herrührt. Eine etwa gleich große Differenz der Dipolmomente wurde auch zwischen den  $(C_5H_5)_3AnX$ -Verbindungen des Th und U beobachtet ( $\Delta\mu = 0.36$  Debye; siehe Kapitel VI.2.6.).

Die Vergrößerung des Dipolmomentes von  $(C_5H_5)_4Th$  zum  $(CH_3-C_5H_4)_4Th$  ( $\Delta\mu = 0.24$  Debye) bzw. vom  $(C_5H_5)_4U$  zum  $(CH_3-C_5H_4)_4U$  ( $\Delta\mu = 0.25$  Debye) und der damit verbundenen größeren Symmetriestörung in den methylierten Verbindungen beruht eindeutig auf der größeren Raumbeanspruchung der methylierten Cyclopentadienylringe.

## VI. 2. ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN LADUNGSVERTEILUNG UND MOLEKÜLSYMMETRIE FÜR DIE VERBINDUNGEN DES TYPUS $(C_5H_5)_3AnX$ .

Ausgehend von der Td-Symmetrie eines Tetrakis(cyclopentadienyl) Actinoids(IV) kann man durch Substitution eines Ringes durch einen Liganden X zu der Verbindungsklasse  $(C_5H_5)_3AnX$  mit einer  $C_{3v}$ -Molekülsymmetrie übergehen<sup>63) 70) 72) 133) 134)</sup>. Die breite Variationsmöglichkeit des Liganden X macht diese Verbindungsklasse als Modell besonders interessant.

### VI. 2. 1. KRISTALLSTRUKTUREN

Die Molekülstruktur von mehreren Komplexen des Urans wie z.B.  $(C_5H_5)_3UF^{12)}$ ,  $(C_5H_5)_3UCl^{9) 15)}$ ,  $(C_5H_5)_3UBr^{16)}$ ,  $(C_5H_5)_3UI^{16)}$ ,  $(C_5H_5)_3UC CH^{13)}$  und  $(C_5H_5)_3U-nC_4H_9^{14)}$  sind inzwischen röntgenographisch aufgeklärt<sup>130) 131)</sup>.

Kernmagnetische resonanzspektroskopische Untersuchungen und Absorptionsspektren<sup>37)</sup> zeigen, daß die homologen Komplexe der leichten Actinoide isostrukturell sind<sup>129-132)</sup>.

Das Molekül eines  $(C_5H_5)_3AnX$ -Komplexes besitzt eine pseudo-tetraedrische Geometrie, wobei die Ecken des Tetraeders durch die Schwerpunkte der drei Cyclopentadienyl-Ringe und durch das Koordinationsatom des Liganden X gebildet werden. Die unterschiedliche chemische Natur der Liganden (Cyclopentadienylringe und Liganden X) verhindern, daß eine echte Td-Symmetrie ausgebildet wird. Der Ligand X verzerrt den Tetraeder, so daß eine  $C_{3v}$ -Symmetrie entsteht. Die Moleküle der  $(C_5H_5)_3UX$ -Komplexe besitzen eine  $C_3$ -Achse, die durch den Verbindungsvektor zwischen Zentralion (Uran) und dem Koordinationsatom des Liganden gegeben ist (Abbildung VI/2.1.).

Die Äquivalenz der Cyclopentadienylringe in Lösung dieser Moleküle ist durch die jeweiligen  $^1H$ -NMR-Spektren eindeutig bewiesen. Die Ringprotonen liefern bei Raumtemperatur unabhängig vom Liganden X nur ein einziges Signal<sup>37-42)</sup>.

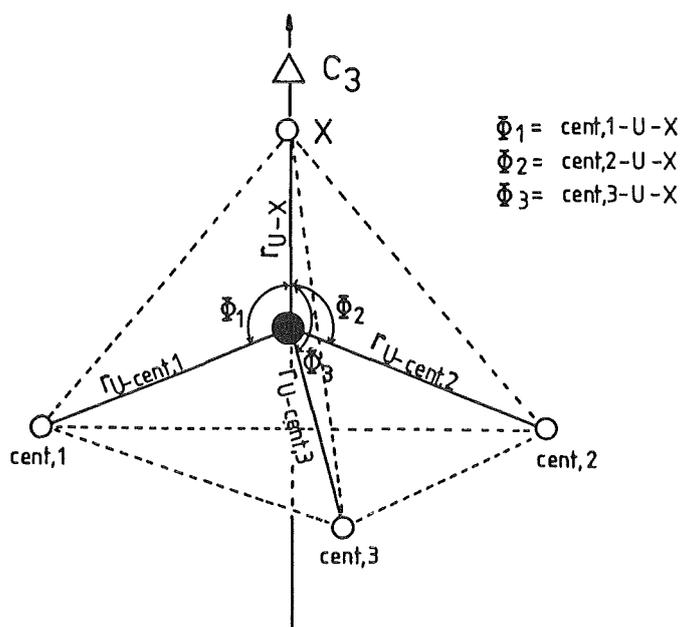


Abbildung VI/2.1.: Schematische Darstellung der Molekülgeometrie der  $(C_5H_5)_3UX$ -Komplexe.

Die aus röntgenographischen Untersuchungen ermittelten Molekülstrukturdaten der  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen mit  $X = F, Cl, Br, I, C\equiv CH, C\equiv C-C_6H_5$  und  $n-C_4H_9$  zeigen andererseits, daß die Struktureinheit " $(C_5H_5)_3U$ " dieser Moleküle weitgehend erhalten bleibt (Tabelle VI/2.1.). Durch die unterschiedlichen Substituenten wird nahezu ausschließlich der Abstand zwischen dem Zentralion und dem Koordinationsatom des Liganden X variiert.

Aus der Tabelle VI/2.1. ist ersichtlich, daß sowohl die Abstände  $|\vec{r}_{U-cent,i}|$ , zwischen Ringzentrum und Zentralion, als auch die Winkel  $\psi_i$ , Ringzentrum-Zentralion-Ringzentrum bzw. die Winkel  $\phi_i$ , Ringzentrum-Zentralion-Ligand X, jeweils als eine Konstante angesehen werden können.

Die Variation der beiden Größen bei den verschiedenen Verbindungen, die von unterschiedlichen Forschungsgruppen untersucht wurden ist, wie aus Tabelle VI/2.1. ersichtlich ist, sehr klein. Für die Rechnung werden folgende Mittelwerte verwendet:

$$|\vec{r}_{U-cent,i}|: 243.7 - 247.9 \text{ pm} ; \text{ Mittelwert } 245.5 \text{ pm}$$

$\Psi_i$  : 116.2 - 118.0° ; Mittelwert 117.0°  
 $\Phi_i$  : 99.7 - 101.3° ; Mittelwert 100.1°

Die Varianz von nur 4.2 pm für den Abstand  $|\vec{r}_{U-cent,i}|$ , von 1.8° für den Winkel cent,i-U-cent,j (i≠j) (=Ψ<sub>i</sub>) bzw. 1.6° für den Winkel cent,i-U-X (=Φ<sub>i</sub>) für so unterschiedliche Liganden wie F und n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> sind ein deutlicher Beweis für die Konstanz der Winkel und der Abstände.

Tabelle VI/2.1.: Molekülstrukturdaten der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UX-Verbindungen mit X = F, Cl, Br, I, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C≡CH und C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Substanzen	$ \vec{r}_{U-cent,i} $ (pm)	$ \vec{r}_{U-C(\eta^5)} $ (pm)	$ \vec{r}_{U-X} $ (pm)	cent,i-U-cent,j (°)	cent,i-U-X (°)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3AnX} $ (Debye)
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> UF <sup>12)</sup>	245.6	274.0	211.1	117.2	99.7	2.19
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> UCl <sup>9)</sup>	245.6	274.0	255.9	116.7	101.0	3.24
<sup>15)</sup>	245.1	272.3	261.5	116.2	101.3	3.24
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> UBr <sup>16)</sup>	244.3	271.3	281.9	117.0	100.0	3.91
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> UI <sup>16)</sup>	245.3	272.5	305.9	114.8 115.4 119.5	101.7 101.7 99.7	4.25
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> U-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>14)</sup>	247.0 247.4 249.4	272.8 273.8 274.7	242.6	118.1 116.5 115.8	98.2 102.3 100.7	---
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> U-C≡CH <sup>13)</sup>	246.5 244.1 247.0	273.6 271.0 274.2	236.0	116.0 117.0 121.0	98.0 99.0 98.0	1.95
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> U-C≡CR <sup>10)</sup>	242.0 243.0 246.0	269.5 270.0 273.2	233.0	116.0 116.0 119.0	100.0 100.0 100.0	---
(R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )						

Für die Moleküle, deren Molekülstruktur bekannt ist (Tabelle VI/2.1.) wurden die makroskopisch wirksamen Ladungsverteilungen, über die experimentell zugänglichen Dipolmomente bestimmt. Die Dipolmomente der untersuchten Verbindungen sind in der letzten Spalte der Tabelle VI/2.1. zusammengefaßt. Anstelle der Verbindung (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>U-nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> wurde die Ladungsverteilung an der Verbindung (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UCH<sub>3</sub> untersucht und im weiteren

Verlauf der Betrachtungen der röntgenographische Abstand  $|\vec{r}_{U-C(\sigma)}|$  von  $(C_5H_5)_3U-nC_4H_9$  gleich dem Abstand  $|\vec{r}_{U-C(\sigma)}|$  der Verbindung  $(C_5H_5)_3UCH_3$  gesetzt.

## VI. 2. 2. DAS MODELL ZUR BERECHNUNG DER DIPOLMOMENTE DER $(C_5H_5)_3UX$ ( $X=F, Cl, Br, I, C\equiv CH$ UND $nC_4H_9$ )-VERBINDUNGEN.

Für die Berechnung der Dipolmomente aus den röntgenographischen Strukturdaten werden die folgenden Annahmen gemacht.

- Es gilt das Punktladungsmodell; d.h. an den Massenschwerpunkten der Cyclopentadienylringen und (zunächst) am Koordinationsatom des Liganden sitzt jeweils eine negative Elementarladung ( $q = 1 e^-$ ).
- Die Abstände  $|\vec{r}_{U-cent,i}|$ ,  $|\vec{r}_{U-X}|$  und die Winkel  $\psi_i$  ( $cent,i-U-cent,j$  ( $i \neq j$ ) bzw.  $\phi_i$  ( $cent,i-U-X$ ) werden aus kristallographischen Daten entnommen.
- Das Dipolmoment eines solchen Moleküls setzt sich vektoriell additiv aus den vier Partialmomenten der vier Bindungen zusammen und liegt auf der  $C_3$ -Achse.

Das Dipolmoment berechnet sich vektoriell wie folgt:

$$\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX} = \vec{\mu}_{U-cent,1} + \vec{\mu}_{U-cent,2} + \vec{\mu}_{U-cent,3} + \vec{\mu}_{U-X} \quad (Gl.VI/2.1.)$$

Von den drei Partialmomenten zwischen dem Cyclopentadienylring und dem Zentralion wird aufgrund der Symmetrie nur der Beitrag parallel zur  $C_3$ -Achse wirksam. Dieser Betrag berechnet sich zu:

$$|\vec{\mu}_{U-cent,i}|_{||C_3} = q_i \cdot |\vec{r}_{U-cent,i}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ) \quad (Gl.VI/2.2.)$$

mit  $\phi_i = cent,i-U-X$  (siehe Abb. VI/2.1.)

Die drei Partialmomente  $|\vec{\mu}_{U-cent,i}|$  werden zum Partialmoment  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}|$  zusammengefaßt:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}| = \sum_{i=1}^3 q_i \cdot |\vec{r}_{U-cent,i}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ) \quad (Gl.VI/2.3.)$$

Unter Berücksichtigung, daß die Abstände  $|\vec{r}_{U-cent,i}|$  und die Winkel  $\phi_i$  konstant sind, können die mittleren Abstände und Winkel eingesetzt werden, wodurch Gl.VI/2.3. vereinfacht wird:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}| = 3 \cdot q_i \cdot |\vec{r}_{U-cent}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ) \quad (Gl.VI/2.3a.)$$

Wird die Gleichung VI/2.3a. anstelle der drei Partialmomente  $|\vec{\mu}_{U-cent,i}|$  in der Gleichung VI/2.1. eingesetzt so ergibt sich folgender Ausdruck:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}| = -3 \cdot q_i \cdot |\vec{r}_{U-cent}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ) + |\vec{\mu}_{U-X}| \quad (Gl.VI/2.1a.)$$

Das Partialmoment für die U-X-Bindung berechnet sich aus dem Produkt zwischen dem Abstand des Urans zum Koordinationsatom des Liganden X und der Ladung am Liganden X, die zunächst laut Annahme a) gleich einer Elementarladung angenommen wird.

$$|\vec{\mu}_{U-X}| = q_i \cdot |\vec{r}_{U-X}| \quad (Gl.VI/2.4.)$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gl.VI/2.1a. ein, so erhält man:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}| = q_i \cdot |\vec{r}_{U-X}| - 3 \cdot q_i \cdot |\vec{r}_{U-cent}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ) \quad (Gl.VI/2.1b.)$$

Diese Gleichung besitzt nur für solche Moleküle Gültigkeit deren Liganden X kein eigenes Dipolmoment besitzen. Darunter fallen die Halogenide mit  $X = F, Cl, Br, I$ . Die Liganden  $X = CH_3, C_6H_5$  und  $C \equiv CH$  haben nur ein sehr kleines Dipolmoment, das vernachlässigt werden kann. Die Cyclopentadienyl-

ringe liefern aufgrund ihrer Rotation um die Achse zwischen ihrem Schwerpunkt und Zentralion keinen Beitrag zum Dipolmoment des Moleküls. Die mit Hilfe der Gl.VI/2.1b. berechneten Dipolmomente, sowie die Partialmomente sind zusammen mit den experimentell bestimmten Dipolmomenten in der Tab. VI/2.2. zusammengefaßt.

Tabelle VI/2.2. Berechnete, experimentell bestimmte und Partialmomente der Verbindungen  $(C_5H_5)_3UX$ .

X =	$ r_{U-X} $ (pm)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX} $ (Debye)		$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{U-X} $ (Debye)
		berechnet	experimentell		
F	211.1	3.94	2.19	6.20	10.14
Cl <sup>*)</sup>	255.9	6.09	3.24	6.20	12.29
Cl <sup>**)</sup>	261.5	6.36	3.24	6.20	12.56
Br	281.9	7.34	3.91	6.20	13.54
I	305.9	8.49	4.25	6.20	14.65
C CH	236.0	5.13	1.95	6.20	11.33
CH <sub>3</sub>	242.6	5.45	2.08	6.20	11.65
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	242.6	5.45	1.88	6.20	11.65

\*) Strukturdaten aus Ref. (9)

\*\*\*) Strukturdaten aus Ref. (15)

Aus Gl.VI/2.1b. geht hervor, daß die Dipolmomente eine Funktion vom Abstand zwischen Zentralion und Koordinationsatom des Liganden X sein muß, da der Beitrag des Partialmomentes  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}|$  konstant ist. Die graphische Aufstellung in Abb.VI/2.2. verdeutlicht diese Aussage und untermauert die Richtigkeit des Modells.

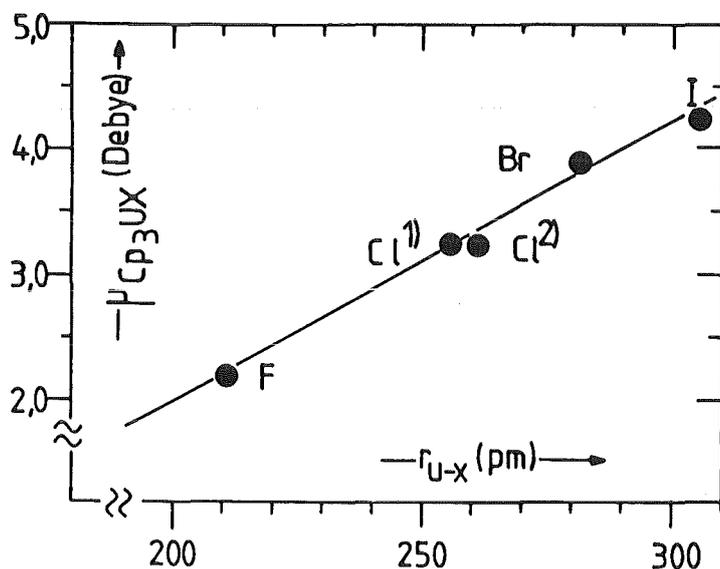


Abbildung VI/2.2.: Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen als Funktion vom Abstand  $|r_{U-X}|$  mit X=F, Cl, Br und I.

## VI. 2. 3. VERGLEICH DER EXPERIMENTELL BESTIMMTEN MIT DEN AUS KRISTALLOGRAPHISCHEN DATEN BERECHNETEN DIPOLMOMENTEN.

Die experimentell gemessenen Dipolmomente sind stets kleiner als die aus den kristallographischen Daten berechneten (Tabelle VI/2.2.). Mögliche Ursachen für die gefundene Diskrepanz sind:

- a) Das Partialmoment für die " $(C_5H_5)_3U$ "-Einheit ist zu klein.
- b) Der kristallographische Abstand zwischen dem Zentralion und dem Koordinationsatom des Liganden X ( $|\vec{r}_{U-X}|$ ) stimmt mit dem Abstand der beiden Ladungsschwerpunkte ( $|\vec{r}_{U-\delta^-}|$ ) nicht überein; d.h. die negative Ladung am Liganden X liegt nicht am Schwerpunkt des Koordinationsatoms, sondern ist in Richtung des Zentralions verschoben.
- c) Der Ligand X besitzt eine effektive Ladung, die kleiner ist als eine Elementarladung.

Diese drei Fälle sollen ausführlich diskutiert werden.

Fall a) : Das Partialmoment  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}|$  ist zu klein.

Dieses Partialmoment kann nur auf zwei Arten variiert werden: Zum einen durch einen größeren Abstand zwischen dem Zentralion und dem Schwerpunkt des Cyclopentadienylringes; zum anderen durch eine Vergrößerung des Winkels zwischen dem Ringzentrum Uranion und der  $C_3$ -Achse.

Es bleibt die Frage, ob eine Variation dieser Parameter in der notwendigen Größenordnung sinnvoll erscheint. Zur Prüfung dient das Zahlenbeispiel für  $(C_5H_5)_3UI$ .

Das experimentell bestimmte Dipolmoment von  $(C_5H_5)_3UI$  beträgt 4.25 Debye. Das Partialmoment für die U-I-Bindung beträgt 14.65 Debye.

Damit das berechnete Dipolmoment dem experimentellen Wert entspricht muß das Partialmoment  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}|$  laut

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UI}|_{\text{exp.}} = |\vec{\mu}_{U-I}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}|$$

10.44 Debye betragen.

Das Partialmoment  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}|$  berechnet sich nach Gl.VI/2.3a. zu:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}| = 3 \cdot q_i \cdot |\vec{r}_{U-cent}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ) = 10.44 \text{ Debye}$$

(Gl.VI/2.3a.)

Wird nun  $q_i$  der größtmögliche Wert einer Elementarladung ( $q_i = 1 e^-$ ), wie unter Annahme a) vereinbart zugeordnet und  $\phi_i$  mit  $100.1^\circ$  konstant gehalten, dann müßte zur Erfüllung der obigen Beziehung der Abstand  $|\vec{r}_{U-cent}|$  einen Wert von 413.1 pm betragen, der verglichen mit dem Wert aus den kristallographischen Daten (245.5 pm) so hoch ist, daß keine chemische Bindung mehr bestehen würde.

Eine Variation des Abstandes zwischen Zentralion und dem Cyclopentadienylring in dieser Größenordnung ist demnach physikalisch sinnlos.

Die zweite Möglichkeit wäre unter Konstanthaltung des Abstandes  $|\vec{r}_{U-cent}| = 245.5 \text{ pm}$  (wie er aus kristallographischen Untersuchungen bekannt ist) durch Variation des Winkels  $\phi_i$  die Gl. VI/2.3b. zu erfüllen. Dazu müßte der Winkel von  $100.1^\circ$  auf  $107.1^\circ$  d.h. um ca.  $7^\circ$  vergrößert werden, was aufgrund der elektronischen Abstoßungskräfte der drei Cyclopentadienylringe nicht möglich ist.

Die Vergrößerung des Partialmomentes  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}|$  in der Größenordnung, daß das berechnete Dipolmoment dem experimentell bestimmten entspricht ist ebenfalls nicht sinnvoll, weil dann der unterschiedliche Betrag für das Partialmoment  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}|$  für die verschiedenen Verbindungen nicht mit ihrer isostrukturellen Molekülgeometrie in Einklang gebracht werden können.

Fall b) : Der röntgenographische Abstand zwischen dem Zentralion und dem Koordinationsatom des Liganden X ist größer als der Abstand der Ladungsschwerpunkte  $|\vec{r}_{U-\delta^-}|$ . Die effektive Ladung des Liganden sei nach wie vor eine Elementarladung.

Dann gelten die folgenden Annahmen:

- a)  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}|_{ber.} = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}|_{exp.}$       c)  $q_i = 1 e^-$   
 b)  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}| = 6.20 \text{ Debye}$       d)  $|\vec{r}_{U-X}| > |\vec{r}_{U-\delta^-}|$

Werden diese vier Annahmen berücksichtigt, dann kann aus der Gl.VI/2.1a. der Abstand der Ladungsschwerpunkte für die U-X-Bindung ( $|\vec{r}_{U-\delta^-}|$ ) berechnet werden:

$$|\vec{r}_{U-\delta^-}| = \frac{|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}|_{exp.} + |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}|}{q_i} \quad (Gl.VI/2.5.)$$

Die berechneten Abstände zwischen den Ladungsschwerpunkten, die kristallographischen Abstände und die Differenzen der beiden Größen, sowie die erforderliche prozentuale Verkürzung der Abstände sind in der Tabelle VI/2.3. für die Verbindungen  $(C_5H_5)_3UX$  mit  $X = F, Cl, Br, I, CH_3, C_6H_5$  und  $C\equiv CH$  zusammengefaßt.

Tabelle VI/2.3.: Kristallographische Längen und berechnete Abstände der Ladungsschwerpunkte der U-X-Bindung, ihre Differenz, die prozentuale Verringerung der Abstände und die Ionenradien der Liganden X der Verbindungen  $(C_5H_5)_3UX$  ( $X = F, Cl, Br, I, CH_3, C_6H_5$  und  $C\equiv CH$ ).

Substanz	$ \vec{r}_{U-X} $ (pm)	$ \vec{r}_{U-\delta^-} $ (pm)	$\Delta r =  \vec{r}_{U-X}  -  \vec{r}_{U-\delta^-} $ (pm)	$X = \frac{ \vec{r}_{U-X}  -  \vec{r}_{U-\delta^-} }{ \vec{r}_{U-X} }$ (%)	$R_X^-$ (pm)
$(C_5H_5)_3UF$	211.1	174.6	36.5	17.3	136.0
$(C_5H_5)_3UCl$ *)	255.9	196.5	59.4	23.3	181.0
$(C_5H_5)_3UCl$ **)	261.5	196.5	65.0	24.8	181.0
$(C_5H_5)_3UBr$	281.9	210.4	71.5	25.3	195.0
$(C_5H_5)_3UI$	305.9	212.5	88.4	28.9	216.0
$(C_5H_5)_3UCH_3$	242.6	172.3	70.3	28.9	---
$(C_5H_5)_3UC_6H_5$	242.6	168.2	74.4	30.6	---
$(C_5H_5)_3UC\equiv CH$	236.0	169.6	66.4	28.1	---

\*) Strukturdaten aus Ref. ( 9);      \*\*) Strukturdaten aus Ref. (15)

Die Verkürzung des Abstandes nimmt für die Halogenide vom Fluorid zum Jodid hin zu. Das bedeutet, daß der negative Ladungsschwerpunkt des Liganden mit zunehmender Polarisierbarkeit des Liganden in Richtung Zentralion verschoben wird. Diese Verschiebung ist beim weicheren Jodid leichter möglich als beim härteren Fluorid, da beim Jodidion die Elektronenhülle leichter polarisiert und damit deformiert werden kann. Daß eine solche Verkürzung des Abstandes der Ladungsschwerpunkte vom Zentralion physikalisch sinnvoll ist, zeigt die lineare Abhängigkeit zwischen der berechneten Verkürzung und dem Ionenradius des Liganden  $X^-$ .

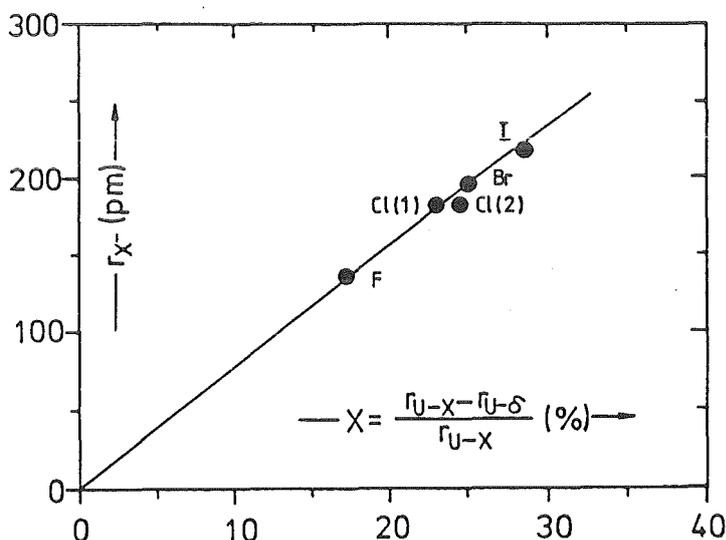


Abbildung VI/2.3.: Die prozentuale Verkürzung des Abstandes der Ladungsschwerpunkte der U-X Bindung als Funktion der Ionenradien der Liganden  $X^-$ .

In der Abbildung VI/2.3. wurde der prozentuale Anteil bezogen auf den kristallographischen Abstand ( $X = (|\vec{r}_{U-X}| - |\vec{r}_{U-\delta}|) / |\vec{r}_{U-X}|$ ) als Funktion des Ionenradius des Liganden X ( $|\vec{r}_{X^-}|$ ) aufgetragen. Der Verlauf zeigt, daß die Verkürzung proportional zum Ionenradius ist. Der Koordinatenursprung erfüllt ebenfalls diese Beziehung und demonstriert eindeutig, daß eine Verschiebung des negativen Ladungsschwerpunktes des Liganden eine räumliche Ausdehnung besitzt. Nimmt diese räumliche Ausdehnung ab, so muß eine mögliche Verschiebung der Ladungsschwerpunkte kleiner werden.

Fall c): Röntgenographischer Abstand und Abstand der Ladungsschwerpunkte sind zwar gleich groß, die effektive Ladung am Liganden X ist jedoch kleiner als eine Elementarladung.

Für diesen Fall gelten die folgenden Annahmen:

$$\begin{array}{ll} \text{a) } |\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}}|_{\text{ber.}} = |\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}}|_{\text{exp.}} & \text{c) } |\vec{r}_{\text{U-X}}| = |\vec{r}_{\text{U}-\delta^-}| \\ \text{b) } |\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}''}| = 6.20 \text{ Debye} & \text{d) } q_{\text{eff(X)}} < 1 e^- \end{array}$$

Unter Berücksichtigung der gemachten Annahmen (a bis d) berechnet sich die effektive Ladung am Liganden  $X^-$  zu:

$$q_{\text{eff(X)}} = \frac{|\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}}|_{\text{exp.}} + |\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}''}|}{|\vec{r}_{\text{U-X}}|} \quad (\text{Gl.VI/2.6.})$$

Die effektive Ladungen nehmen für die Halogenide vom Fluor zum Jod hin ab. Das elektronegativste Fluorid muß die größte effektive Ladung besitzen, während das am wenigsten elektronegative Jodid die kleinste effektive Ladung und den größten kovalenten Bindungsanteil in der Halogenidenreihe besitzen muß.

Die Liganden Methyl, Phenyl und Acetylid sind über eine Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung an das Uran koordiniert. Die Bindung besitzt deshalb hohe kovalente Bindungsanteile, die sich durch die kleinen effektiven Ladungen am Koordinationsatom bemerkbar machen ( $q_{\text{eff(X)}} = 0.710 e^-$  für  $\text{CH}_3$ ,  $0.693 e^-$  für  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $0.719 e^-$  für  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ). Hier liegen im Vergleich zu den Halogeniden, etwas andere Bindungsverhältnisse vor, so daß eine direkte vergleichende Zuordnung nicht angebracht wäre. Die berechneten effektiven Ladungen der verschiedenen Liganden X und ihre Elektronegativitätswerte (nach Pauling) sind für die  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ -Verbindungen in der Tabelle VI/2.4. aufgelistet.

Mit fallender Elektronegativität des Halogenidions nimmt seine effektive Ladung ab und damit sinkt auch das Dipolmoment der entsprechenden Verbindung. Dies deutet daraufhin, daß der Fall c) (kleinere effektive Ladung am Liganden X als eine

Elementarladung der wahrscheinlichste Grund für die aus kristallographischen Daten und Punktladungsmodell zu hohen berechneten Dipolmomente dieser Verbindungen ist.

Tabelle VI/2.4.: Effektive Ladungen und Elektronegativität der Liganden X der  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen (X = F, Cl, Br, I,  $CH_3$ ,  $C_6H_5$  und C CH).

Substanzen	$q_{\text{eff}}$ (des Liganden X) ( $e^-$ )	EN des Liganden X (nach Pauling)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX} $ (Debye)
$(C_5H_5)_3UF$	0.827	3.98	2.19
$(C_5H_5)_3UCl^*)$	0.767	3.16	3.24
$(C_5H_5)_3UCl^{**})$	0.751	3.16	3.24
$(C_5H_5)_3UBr$	0.746	2.96	3.91
$(C_5H_5)_3UI$	0.711	2.66	4.25
$(C_5H_5)_3UCH_3$	0.710	2.55 (C)	2.08
$(C_5H_5)_3UC_6H_5$	0.693	2.55 (C)	1.88
$(C_5H_5)_3UC\equiv CH$	0.719	2.55 (C)	1.95

\*) berechnet aus Strukturdaten aus Ref. 9)

\*\*\*) berechnet aus Strukturdaten aus Ref. 15)

Trägt man nämlich die effektive Ladung als Funktion der Elektronegativität des Liganden auf, so erhält man eine Gerade (Abbildung VI/2.4.).

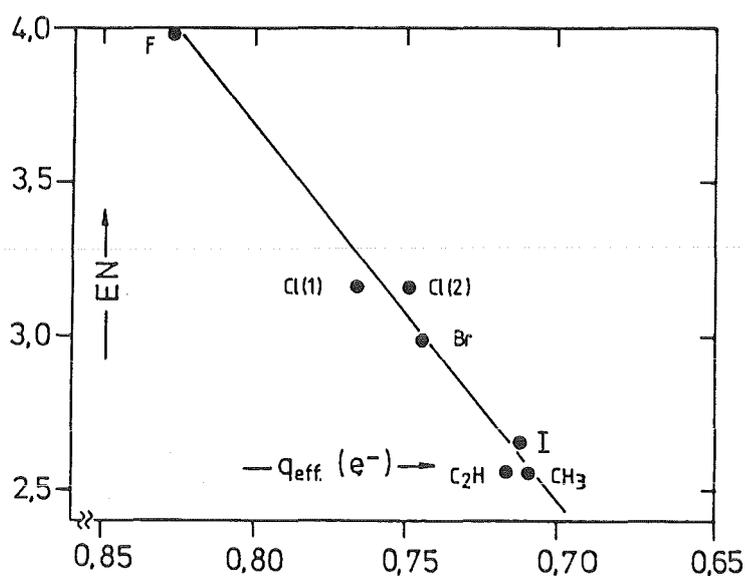


Abbildung VI/2.4.: Effektive Ladungen an den Liganden X aufgetragen als Funktion der Elektronegativität der Liganden X.

Eine effektive Ladung von 0.83 bis 0.70  $e^-$  für die Liganden X ist durchaus realistisch. Jedoch besitzt auch der Fall b) (daß der negative Ladungsschwerpunkt des Liganden X in Richtung des Zentralions als Folge der Koordination verschoben wird) bis zu einem gewissen Grad Gültigkeit. In der Realität treten beide Fälle gleichzeitig und miteinander gekoppelt auf. Es findet eine Verschiebung des Ladungsschwerpunktes in Richtung des Zentralions statt und die effektive Ladung des Liganden wird kleiner als eine Elementarladung sein d.h.:

$$|\vec{r}_{U-X}| \neq |\vec{r}_{U-\delta^-}| \quad \text{und} \quad q_{\text{eff}(X)} \leq 1 e^-$$

Für die diskutierten Verschiebungen wurden solche Zahlenpaare ( $\Delta r_{U-X}$ ;  $q_{\text{eff}(X)}$ ) berechnet (Daten siehe Tabelle A 26 im Anhang), für die das berechnete Dipolmoment gleich dem experimentell bestimmten Dipolmoment ist (Abbildung VI/2.5a. und Abbildung VI/2.5b.).

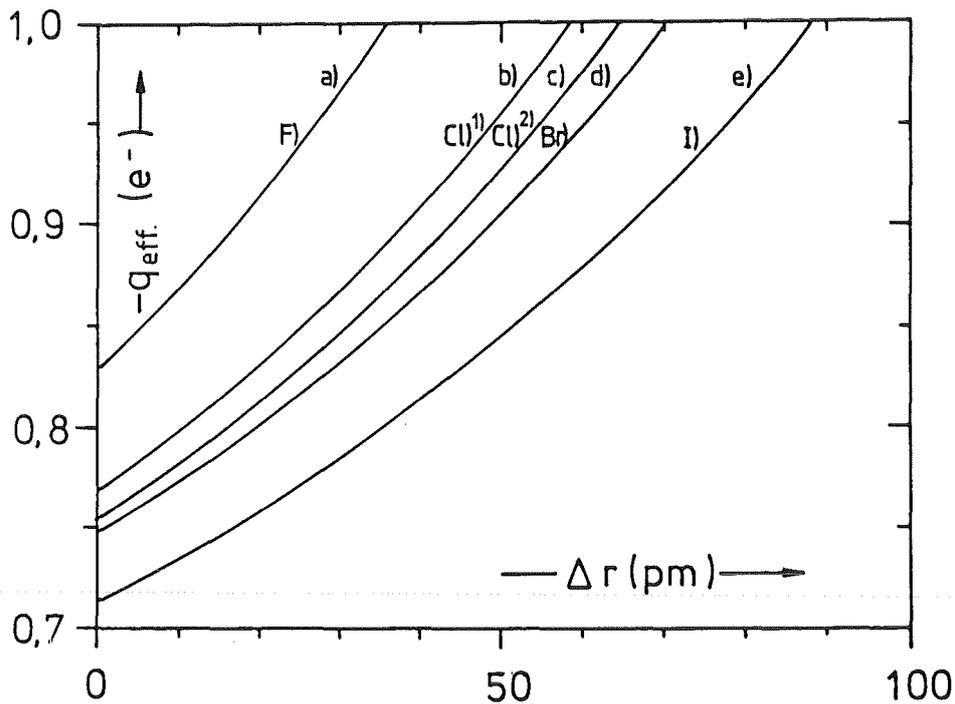


Abbildung VI/2.5a.: Diagramm der  $\Delta r_{U-X} \rightarrow q_{\text{eff}(X)}$ -Korrelationen der  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen mit a) =F, b) =Cl (Strukturdaten aus Ref. 9), c) =Cl (Strukturdaten aus Ref. 15), d) =Br und e) =I.

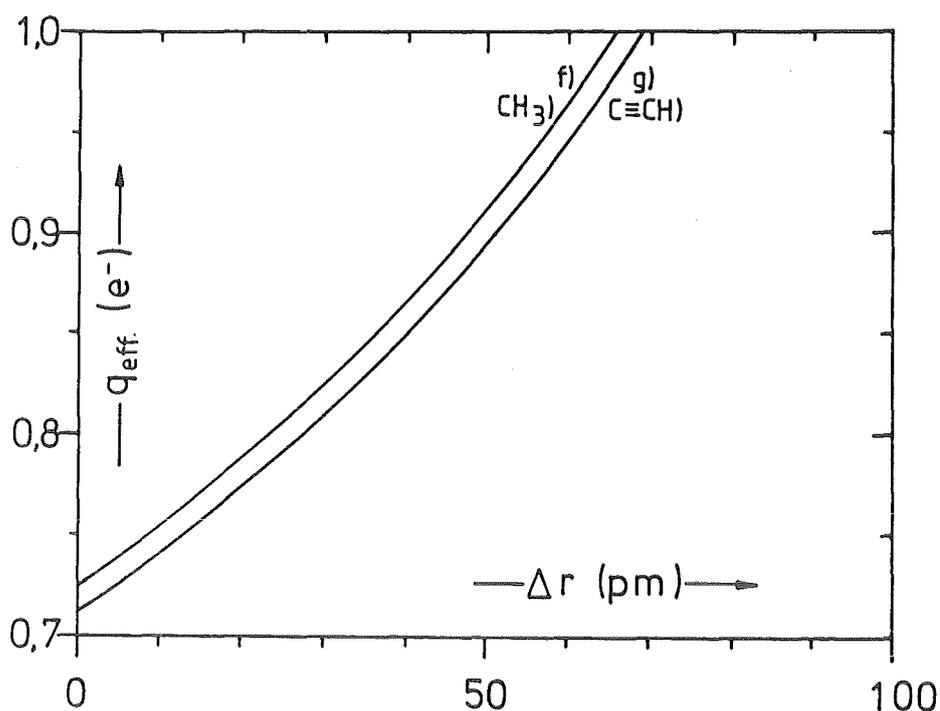


Abbildung VI/2.5b.: Diagramm der  $\Delta r_{U-X} \rightarrow q_{\text{eff}}(X)$ -Korrelationen der  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen mit f)  $=CH_3$  und g)  $=C\equiv CH$ .

Die Kurven für die  $(C_5H_5)_3UX$  ( $X = F, Cl, Br$  und  $I$ ) flachen vom Fluorid zum Jodid hin ab. Dies bedeutet, daß die Verkürzung des Abstandes der Ladungsschwerpunkte als Folge der Erhöhung der effektiven Ladung am Liganden  $X$  beim Jodid größer ist als beim Fluorid. Dies ist durch die Zunahme der Polarisierbarkeit vom Fluorid zum Jodid hin begründet.

Die Kurven für die Verbindungen  $(C_5H_5)_3UCH_3$  und  $(C_5H_5)_3U-C\equiv CH$  verlaufen parallel zueinander, ein Hinweis für ähnliche Bindungsverhältnisse dieser Liganden.

Fall d) : Sowohl Verringerung der effektiven Ladung des Liganden als auch Abstandsverkürzung ( $|\vec{r}_{U-X}| > |\vec{r}_{U-\delta^-}|$ ) (realer Fall).

Die diskutierten Fälle b) und c) besitzen wie bereits erwähnt nur beschränkt Gültigkeit, da sie ausschließlich die beiden Grenzfälle beschreiben. Die realen Werte für die Abstände der Ladungsschwerpunkte  $|\vec{r}_{U-\delta^-}|$  und den effektiven Ladungen der Liganden  $X$  liegen irgendwo auf den Kurven a)-g) der Abbildungen

VI/2.5a. und VI/2.5b.. Es wird nun versucht die realen Zahlenpaare  $(\Delta r_{U-X}; q_{\text{eff}(X)})$  mittels Näherungsverfahren zu bestimmen.

Die effektive Ladung des Fluoridliganden kann aufgrund seiner hohen Elektronegativität und der damit verbundenen geringen Tendenz Elektronendichte ans Zentralion abzugeben gleich einer negativen Elementarladung gesetzt werden. Die korrelierende Abstandsverkürzung  $\Delta r_{U-F}$  für die Fluorid-Verbindung beträgt gemäß Fall b) 36.5 pm.

Für die anderen Halogenidverbindungen kann die Annahme einer negativen Elementarladung des Liganden X als effektive Ladung nicht mehr aufrecht erhalten werden. Es muß sowohl eine Abstandsverkürzung als auch eine Verringerung der effektiven Ladung des Liganden berücksichtigt werden.

Die Differenz zwischen dem Abstand der Ladungsschwerpunkte und dem Abstand der Massenschwerpunkte von Ligand und Zentralion wird mit zunehmendem Ionenradius des Liganden  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  größer. Ausgehend von der entsprechenden Abstandsdifferenz für die Fluoridverbindung ( $\Delta r_{U-F} = 36.5 \text{ pm}$ ) können die entsprechenden Abstandsverkürzungen  $\Delta r_{U-X}$  unter Berücksichtigung der Quotienten der kristallographischen Abstände ( $|\vec{r}_{U-X}|$  und  $|\vec{r}_{U-F}|$ )

$$\frac{|\vec{r}_{U-X}|}{|\vec{r}_{U-F}|} > 1$$

berechnet werden.

Die ansteigende Polarisierbarkeit der Liganden X vom Fluorid zum Jodid bewirkt einen, im Vergleich zur Fluoridverbindung, zusätzlichen Elektronendichtefluß vom Liganden zum Zentralion, so daß der negative Ladungsschwerpunkt zusätzlich etwas weiter in Richtung Zentralion verschoben wird. Mit dem Quotienten der Polarisierbarkeiten der Verbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UF}$  kann dieser Einfluß näherungsweise erfaßt werden:

$$\frac{\alpha_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}}}{\alpha_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UF}}} > 1$$

Die Differenz zwischen den Abständen der Ladungs- und Massenschwerpunkte der  $(C_5H_5)_3UX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) Verbindungen kann somit nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\Delta r_{U-X} = \Delta r_{U-F} \cdot \left( \frac{|\vec{r}_{U-X}|}{|\vec{r}_{U-F}|} \right) \cdot \left( \frac{\alpha_{(C_5H_5)_3UX}}{\alpha_{(C_5H_5)_3UF}} \right) \quad (Gl.VI/2.7.)$$

Der Abstand zwischen dem negativen Ladungsschwerpunkt des Liganden X und dem Zentralion berechnet sich zu:

$$|\vec{r}_{U-\delta^-}| = |\vec{r}_{U-X}| - \Delta r_{U-X} \quad (Gl.VI/2.8.)$$

Die kristallographischen Abstände, die Abstände der Ladungsschwerpunkte (nach Gl.VI/2.8.) die Differenzen der Abstände ( $\Delta r_{U-X}$  (nach Gl.VI/2.7.)) sowie die Polarisierbarkeiten der Moleküle sind der Tabelle VI/2.5. zu entnehmen.

Die effektive Ladung  $q_{\text{eff}(X)}$  des Liganden X wird nach der modifizierten Gleichung VI/2.1b. mit Hilfe der experimentell bestimmten Dipolmomente und der aus den Kristallstrukturdaten berechneten Partialmomenten  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}|$  berechnet.

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}| = q_{\text{eff}(X)} \cdot |\vec{r}_{U-\delta^-}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}|$$

$$q_{\text{eff}(X)} = \frac{|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}| + |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}|}{|\vec{r}_{U-\delta^-}|} \quad (Gl.VI/2.1b.)$$

Aus der effektiven Ladung  $q_{\text{eff}(X)}$  und dem Abstand der Ladungsschwerpunkte kann das Bindungsmoment des Liganden berechnet werden:

$$|\vec{\mu}_{U-X}| = q_{\text{eff}(X)} \cdot |\vec{r}_{U-\delta^-}| \quad (Gl.VI/2.4a.)$$

Die Dipolmomente der Verbindungen und die Partialmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}|$ ,  $|\vec{\mu}_{U-X}|$  sind zusammen mit den "realen" effektiven Ladungen der Liganden X in Tabelle VI/2.5. zusammengefaßt.

Tabelle VI/2.5.: Abstände zwischen Massenschwerpunkten und Ladungsschwerpunkte des Liganden X und des Zentralions, sowie deren Differenzen, Polarisierbarkeiten der Moleküle, Dipolmomente, Partialmomente und "reale" effektive Ladungen der Liganden X der  $(C_5H_5)_3UX$  (X=F, Cl, Br und I) Verbindungen.

$(C_5H_5)_3UX$		$(C_5H_5)_3UF$	$(C_5H_5)_3UCl^*)$	$(C_5H_5)_3UBr$	$(C_5H_5)_3UI$
$ \vec{r}_{U-X} $	(pm)	211.1	255.9/261.5	281.9	305.9
$ \vec{r}_{U-X}^- $	(pm)	36.5	47.4/ 47.4	55.6	66.3
$ \vec{r}_{U-\delta^-} $	(pm)	174.5	208.5/214.1	226.3	239.3
$\alpha_{(C_5H_5)_3UX} \cdot (10^{-24})$	(cm <sup>3</sup> )	67.7	72.4/ 72.4	77.2	84.9
$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX} $	(Debye)	2.19	3.24/ 3.24	3.91	4.25
$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''} $	(Debye)	6.20	6.20/ 6.20	6.20	6.20
$ \vec{\mu}_{U-X,ber.} $	(Debye)	8.39	9.44/ 9.44	10.11	10.45
$q_{eff(X)}$	(e <sup>-</sup> )	1.000	0.942/0.917	0.930	0.909

\*) erste Spalte gilt für die kristallographischen Daten aus Ref. 9)  
 zweite Spalte gilt für die kristallographischen Daten aus Ref. 15).

Die Datenpaare ( $\Delta r_{U-X}; q_{eff(X)}$ ) berücksichtigen sowohl einen, im Vergleich zum kristallographischen Abstand, kürzeren Abstand  $|\vec{r}_{U-\delta^-}|$ , als auch eine sich verringernde effektive Ladung des Liganden X vom Fluorid zum Jodid. Die in der Tabelle VI/2.5. aufgeführten Zahlenpaare werden der Realität mit Sicherheit am ehesten gerecht.

Werden die effektiven Ladungen der Liganden X in den Uran-Verbindungen den entsprechenden effektiven Ladungen der  $((C_5H_5)_2YbX)_2$  und  $(C_5H_5)_2YbX \leftarrow CN-C_6H_{11}$  (siehe Kapitel V.5.6.) Verbindungen gegenüber gestellt (Tabelle VI/2.6.) so wird deutlich daß die  $q_{eff(X)}$ -Werte der Halogenide in den  $((C_5H_5)_2YbX)_2$ -Moleküle, denen der  $(C_5H_5)_3UX$ -Moleküle annähernd entsprechen, während für die  $(C_5H_5)_2YbX \leftarrow CN-C_6H_{11}$ -Addukte deutlich kleinere effektive Ladungen der Liganden X festzustellen sind.

Die Ursache der etwas kleineren effektiven Ladungen der Liganden X in den Uran-Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden effektiven Ladungen der adduktfreien Yb-Verbindungen liegt

in der größeren radialen Ausdehnung der 5f-Orbitale und der damit verbundenen größeren Wechselwirkung der Elektronendichte der 5f-Elemente (im Vergleich zu den 4f-Elementen) mit der Ladungsdichte am Liganden X (siehe auch Kapitel VI.2.8.).

Tabelle VI/2.6.: Effektive Ladungen der Liganden X ( X = F, Cl, Br I) für verschiedene Verbindungsklassen.

X =	$q_{\text{eff}(X)} \quad (e^-)$ ( $(C_5H_5)_3UX$ )	$q_{\text{eff}(X)} \quad (e^-)$ ( $((C_5H_5)_2YbX)_2$ )	$q_{\text{eff}(X)} \quad (e^-)$ ( $(C_5H_5)_2YbX+CN-C_6H_{11}$ )
F	1.000	1.000	1.000
Cl	0.942/0.917 <sup>*)</sup>	0.947	0.920
Br	0.930	0.938	0.840
I	0.909	0.912	0.730

<sup>\*)</sup> erste Zahl für die Molekülstruktur nach Ref. 9)  
zweite Zahl für die Molekülstruktur nach Ref. 15).

Dagegen basiert die starke Erniedrigung der effektiven Ladung der Liganden X in den Cyclohexylisonitriladdukten der  $(C_5H_5)_2YbX$ -Verbindungen eindeutig in der  $\pi$ -Akzeptorrückbindung vom Zentralion zur addierten Base (siehe Kapitel V.5.), welche Elektronendichte vom Liganden X abzieht und Richtung Base verschiebt.

## VI. 2. 4. $(C_5H_5)_3UX$ -VERBINDUNGEN MIT $X = N_3, NCO$ UND $NCS$

Uranverbindungen des Typs  $(C_5H_5)_3UX$  mit mehratomigen Liganden X besitzen wie die in Abschnitt VI.2.1 behandelten Halogenid-Verbindungen, auch eine  $C_{3v}$ -Symmetrie. Das Uranion ist pseudo-tetraedrisch von den drei Ringzentren der Cyclopentadienylanionen und vom Koordinationsatom des Liganden X koordiniert<sup>63)</sup> 70) 135). Von diesen Verbindungen ist inzwischen die Struktur des  $(C_5H_5)_3UNCS$  röntgenographisch aufgeklärt worden<sup>\*)</sup>. Sie ähnelt sich derjenigen der Halogenidverbindungen sehr stark. Es wird deshalb dasselbe Modell angewandt, das für die  $(C_5H_5)_3UHal$  verwendet wurde.

Die Dipolmomente dieser Verbindungen wurden experimentell bestimmt; sie steigen vom Azid ( 3.17 Debye ) über das Isocyanat ( 3.38 Debye ) zum Thiocyanat ( 5.64 Debye) (Tabelle VI/2.7.). Das Dipolmoment eines solchen Moleküls berechnet sich laut Gl.VI/2.1a bzw 2.1b. zu:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}| = |\vec{\mu}_{U-X}| - \sum_{i=1}^3 q_i \cdot |\vec{r}_{U-cent,i}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ) \quad (Gl.VI/2.1a.)$$

oder:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}| = q_{eff(X)} \cdot |\vec{r}_{U-X}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}| \quad (Gl.VI/2.1b.)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß das Partialmoment des Liganden X gleich null ist, was für die Liganden NCO und NCS nicht exakt zutreffend ist. Die Gl.VI/2.1b. muß um einen weiteren Term  $|\vec{\mu}_X^-|$ , der das Dipolmoment des Liganden beschreibt erweitert werden. Die Gleichung lautet damit:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}| = |\vec{\mu}_{U-X}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}| \pm |\vec{\mu}_X^-| \quad (Gl.VI/2.9.)$$

Wobei Betrag und Richtung des Partialmomentes des Liganden, sowie der Betrag des Bindungsmomentes  $|\vec{\mu}_{U-X}|$  unbekannt sind.

-----  
 \*) Die Molekülstruktur des  $(C_5H_5)_3UNCS$  wurde von J. Rebizant et al<sup>17)</sup> röntgenographisch aufgeklärt.

Dagegen kann das Dipolmoment des Moleküls  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}|$  experimentell bestimmt werden. Das Partialmoment der konstanten "(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>U"-Einheit  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}|$  sei gleich groß dem aus den Kristallstrukturdaten der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UHal und des (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UNCS berechneten Partialmoment von 6.20 Debye.

Die beiden unbekanntenen Größen  $|\vec{\mu}_{U-X}|$  und  $|\vec{\mu}_{X-}|$  werden zu einer Größe  $|\vec{\mu}'_{U-X}|$  zusammengefaßt, die aus den bekannten Größen berechnet werden kann.

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}| = |\vec{\mu}'_{U-X}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}|$$

$$|\vec{\mu}'_{U-X}| = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}| + |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}| \quad (\text{Gl.VI/2.10.})$$

Diese Partialmomente sind für die drei Verbindungen (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UN<sub>3</sub>, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UNCO und (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UNCS in der Tabelle VI/2.7. in der Spalte 4 aufgelistet.

Tabelle VI/2.7.: Dipolmomente und Partialmomente der Verbindungen (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UX mit X = N<sub>3</sub>, NCO und NCS.

Substanz	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''} $ (Debye)	$ \vec{\mu}'_{U-X} $ (Debye)
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> UN <sub>3</sub>	3.17	6.20	9.37
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> UNCO	3.38	6.20	9.58
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> UNCS	5.64	6.20	11.84

Das Partialmoment des Liganden N<sub>3</sub><sup>-</sup> sollte aufgrund seiner Symmetrie nahezu verschwinden. Das Bindungsmoment für diesen Liganden  $|\vec{\mu}'_{U-N_3}|$  ist mit 9.37 Debye am kleinsten. Dies weist deutlich daraufhin, daß die Partialmomente der Liganden  $|\vec{\mu}_{X-}|$  gleichgerichtet dem Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{U-X}|$  sind. Das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{U-X}|$  der Verbindungen (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UX mit X = N<sub>3</sub>, NCO und NCS sollten aber ungefähr gleich groß sein, da das Koordinationsatom jeweils ein Stickstoffatom ist und deshalb auch für alle Verbindungen ungefähr die gleichen elektronischen Eigenschaften besitzt.

Aus den Partialmomenten  $|\vec{\mu}_{U-X}^+|$  können die Abstände zwischen dem Uranion und dem negativen Ladungsschwerpunkt des jeweiligen Liganden  $X^-$  ( $|\vec{r}_{U-\delta^-}|$ ) berechnet werden. Diese Abstände zwischen dem positiven und negativen Ladungsschwerpunkt beinhaltet das Partialmoment des Liganden  $X^-$ . Das Bindungsmoment berechnet sich nach Gl.VI/2.4. zu:

$$|\vec{\mu}_{U-X}^+| = q_{\text{eff}(X)} \cdot |\vec{r}_{U-\delta^-}| \quad (\text{Gl.VI/2.4.})$$

Für die effektive Ladung  $q_{\text{eff}(X)}$  kann im Fall a) im Rahmen des Punktladungsmodells der Betrag von einer Elementarladung gesetzt werden. Die für diesen Fall berechneten Abstände  $|\vec{r}_{U-\delta^-}|$  sind in Tabelle VI/2.8. Spalte 3 aufgelistet. Der Abstand zwischen den Ladungsschwerpunkten ist für den  $\text{NCS}^-$ -Liganden am größten. Dies wurde erwartet, da es sich bei dem  $\text{NCS}^-$ -Liganden auch um den voluminösesten und größten Liganden handelt. Dagegen ist der Abstand der Ladungsschwerpunkte für den  $\text{NCO}^-$ -Liganden nur wenig größer als der Abstand  $|\vec{r}_{U-\delta^-}|$  für den Liganden  $\text{N}_3^-$ . Der etwas größere Abstand für den  $\text{NCO}^-$ -Liganden entsteht durch das Partialmoment des Liganden, das sich aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff bildet.

Tabelle VI/2.8.: Partialmomente und Abstände der Ladungsschwerpunkte für die Verbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$  mit  $X = \text{N}_3, \text{NCO}$  und  $\text{NCS}$ .

Substanz	$ \vec{\mu}_{U-X}^+ $ (Debye)	$ \vec{r}_{U-\delta^-} $ in pm für	
		a) $q_{\text{eff}} = 1.000 e^-$	b) $q_{\text{eff}} = 0.741 e^-$
$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UN}_3$	9.37	195.0	263.1
$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UNCO}$	9,58	199.4	269.0
$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UNCS}$	11.84	246.4	332.5

Die Annahme, daß die effektive Ladung am Koordinationsatom des Liganden eine Elementarladung beträgt, ist wenn man die effektive Ladungen an Halogenid-Liganden betrachtet (Kapitel VI.2.3.)

unrealistisch. In Abschnitt VI.2.3. konnte gezeigt werden, daß die effektive Ladung am Koordinationsatom des Liganden eine Funktion seiner Elektronegativität ist (Abb.VI/2.4.). Für den Stickstoff als Koordinationsatom ergibt sich demnach eine effektive Ladung von  $q_{\text{eff}(N)} = 0.741 e^-$ . Dieser Wert wurde aus den Elektronegativitäten der F, N und X-Ionen (X = Cl, Br, I) berechnet:

$$q_{\text{eff}(N)} = (q_{\text{eff}(F)} - q_{\text{eff}(X)}) \cdot \left( \frac{\text{EN}(F) - \text{EN}(N)}{\text{EN}(F) - \text{EN}(X)} \right) \quad (\text{Gl.VI/2.11.})$$

$$q_{\text{eff}(N)} = 0.741 e^-$$

Die unter der Annahme einer effektiven Ladung von  $q_{\text{eff}(N)} = 0.741 e^-$  berechneten Abstände der Ladungsschwerpunkte der  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen sind in der Spalte 4 der Tabelle VI/2.8. aufgelistet.

Die  $U-\delta^-$ -Abstände von 263.1 pm für  $N_3$  bis 332.5 pm für NCS sind mit Sicherheit größer als die Abstände zwischen dem Zentralion und dem Massenschwerpunkt des Koordinationsatoms. Diese Liganden sind mehratomige Moleküle, die einfach negativ geladen sind. Es ist deshalb auch zu erwarten, daß der Ladungsschwerpunkt in Richtung des Massenschwerpunktes (des gesamten dreiatomigen Ions) verschoben wird und nicht am Rande des Moleküls (koordiniertes Atom) lokalisiert ist.

Die berechneten Werte für die Abstände der Ladungsschwerpunkte stehen mit einer solchen Verschiebung in Einklang.

VI. 2. 5. VERBINDUNGEN DES TYPES  $(C_5H_5)_3UOR$ ; ALKOXIDE MIT  
 $R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, n-C_4H_9, C_6H_5$  UND  $C_{27}H_{45}$ .

VI. 2. 5. 1. AUFSTELLUNG EINES MODELLS, DAS DIE MOLEKÜLSGEO-  
 METRIE DER ALKOXY-VERBINDUNGEN WIEDERGIBT.

Alle  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen, deren Molekülstruktur bekannt ist, besitzen eine  $C_{3v}$ -Molekülsymmetrie, wobei das Zentralion pseudo-tetraedrisch von den drei Schwerpunkten der Cyclopentadienylringen und vom Koordinationsatom des Liganden X umgeben ist (Kapitel VI.2.1.). Die Abstände zwischen den Massenschwerpunkten der Cyclopentadienylringe und dem Zentralion sind für alle  $(C_5H_5)_3UX$ -Moleküle ( wie Kapitel VI.2.1. Seite 175f gezeigt hat) gleich groß ( $|\vec{r}_{U-cent,i}| = 245.5 \text{ pm}$ ), dies gilt ebenso für die Winkel  $cent,i-U-cent,j (i \neq j) = \psi_i = 117.0^\circ$  und  $cent,i-U-X = \phi_i = 100.1^\circ$ . Diese Geometrie kann auch für die  $(C_5H_5)_3UOR$ -Verbindungen postuliert werden, da ihre FIR-Spektren und Elektronenabsorptionsspektren<sup>38) 39) 70) 130)</sup>, denen der  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen mit  $X = F, Cl, Br$  und  $I$  entsprechen. Die Geometrie dieser Moleküle ist in der Abbildung VI/2.6. schematisch dargestellt.

VI. 2. 5. 2. BERECHNUNG DES BINDUNGSMOMENTES U-O DER  
 $(C_5H_5)_3UOR$ -VERBINDUNGEN:

Zur Berechnung der Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3UOR$ -Verbindungen geht man von der Gleichung VI/2.1a. aus:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX}| = |\vec{\mu}_{U-X}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}| \quad (\text{Gl. VI/2.1a.})$$

$$\text{mit: } |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}| = \sum_{i=1}^3 q_i \cdot |\vec{r}_{U-cent,i}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ)$$

Die Gleichung VI/2.1a. berücksichtigt jedoch nicht das Partialmoment des Liganden  $OR^-$ . Dieses Partialmoment liegt auf der  $C_3$ -Achse und muß dem Gesamtdipolmoment entgegengerichtet sein, da die negative Partialladung am Sauerstoffatom und die positive Partialladung am Alkylrest lokalisiert ist (siehe Abbildung VI/2.6.). Berücksichtigt man dieses Partialmoment des Liganden dann lautet die Gl.VI/2.1a.:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UOR}| = |\vec{\mu}_{U-O}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}| - |\vec{\mu}_{OR^-}| \quad (Gl.VI/2.12.)$$

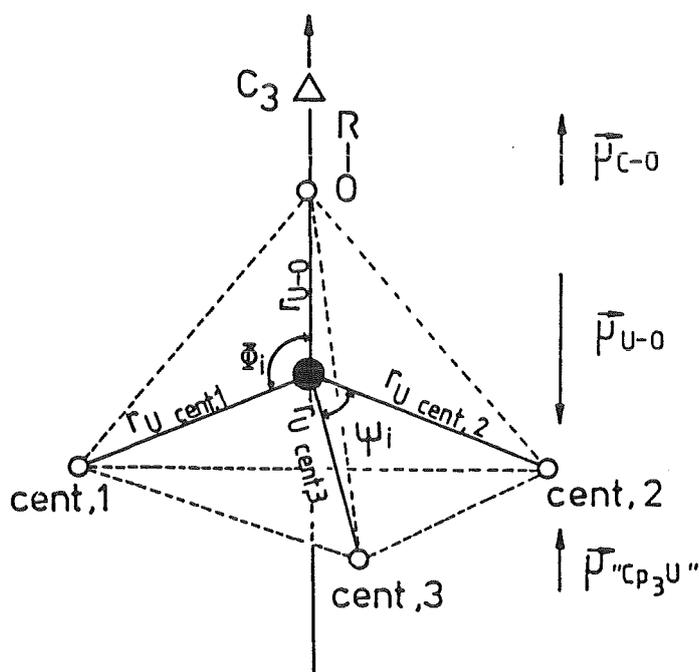


Abbildung VI/2.6.: Schematische Darstellung der Geometrie und der Ladungsverteilung der  $(C_5H_5)_3UOR$ -Moleküle

Die Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3UOR$ -Verbindungen wurden experimentell bestimmt bzw. der Literatur entnommen. Die gemessenen Dipolmomente der Alkoxide sind, im Vergleich zu den Dipolmomenten der entsprechenden Halogenid-Verbindungen, relativ klein (Tabelle VI/2.9.). Die Ursache liegt im zusätzlichen Partialmoment  $|\vec{\mu}_{OR^-}|$  der  $(C_5H_5)_3UOR$ -Verbindungen, das dem Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{U-O}|$  entgegengerichtet ist.

Das Partialmoment des Liganden  $|\vec{\mu}_{\text{OR}}^{\rightarrow}|$  kann in erster Näherung gleich dem Bindungsmoment zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoffatom gesetzt werden. Das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{\text{C-O}}^{\rightarrow}|$  für Alkohole und Ether wird allgemein mit 0.65 Debye angegeben<sup>139)</sup>. Die Variation des Alkylrestes liefert zum Dipolmoment der Alkohole nur einen untergeordneten Beitrag, was durch die annähernde Konstanz der Dipolmomente der entsprechenden Alkohole bestätigt wird<sup>139)</sup>.

Das Partialmoment für die " $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\prime\prime}$ "-Struktureinheit berechnet sich aus den Kristallstrukturdaten analog der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ -Verbindungen mit  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3, \text{C}\equiv\text{CH}, \text{NCS}$  nach der Gleichung

$$|\vec{\mu}_{\prime\prime}^{\rightarrow}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\prime\prime}| = 3 \cdot q_i \cdot |\vec{r}_{\text{U-cent},i}^{\rightarrow}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ)$$

zu 6.20 Debye.

Für die Berechnung des Bindungsmomentes  $|\vec{\mu}_{\text{U-O}}^{\rightarrow}|$  sind wegen der vektoriellen Additivität der Partialmomente zwei Fälle zu berücksichtigen.

a) Das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{\text{U-O}}^{\rightarrow}|$  ist parallel zum gesamten Dipolmoment des Moleküls  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UOR}$ .

Das Bindungsmoment berechnet sich damit zu ca. 8.0 Debye.

$$|\vec{\mu}_{\text{U-O}}^{\rightarrow}| = |\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UOR}}^{\rightarrow}| + |\vec{\mu}_{\text{C-O}}^{\rightarrow}| + |\vec{\mu}_{\prime\prime}^{\rightarrow}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\prime\prime}| \quad (\text{Gl.VI/2.13a.})$$

Spalte 6 der Tabelle VI/2.9. enthält die nach Gl. VI/2.13a. berechneten Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{\text{U-O}}^{\rightarrow}|$  der verschiedenen Alkoxidverbindungen.

b) Das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{\text{U-O}}^{\rightarrow}|$  ist antiparallel zum gesamten Dipolmoment des Moleküls  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UOR}$ .

Das Bindungsmoment berechnet sich für diesen Fall etwas über 5.5 Debye.

$$|\vec{\mu}_{\text{U-O}}^{\rightarrow}| = |\vec{\mu}_{\text{C-O}}^{\rightarrow}| + |\vec{\mu}_{\prime\prime}^{\rightarrow}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\prime\prime}| - |\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UOR}}^{\rightarrow}| \quad (\text{Gl.VI/2.13b.})$$

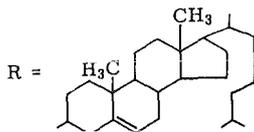
Die nach Gl.VI/2.13b. berechneten Bindungsmomente sind ebenfalls in der letzten Spalte der Tabelle VI/2.9. aufgelistet.

Aus der Tabelle VI/2.9. ist ersichtlich, daß sich die Bindungsmomente der U-O-Bindung jeweils im Fall a) und im Fall b) als Funktion des Alkylrestes kaum ändern. Die nahezu vollständige Konstanz der Bindungsmomente zeigt auf, daß in 1. Näherung für die Bindungsstärke und -art des Liganden  $X \cong OR$  ans Zentralion ausschließlich das Koordinationsatom verantwortlich ist. Die leichte Verringerung des Bindungsmomentes mit zunehmender Kettenlänge und -verzweigung beruht auf dem etwas ansteigenden Elektronenzug des aliphatischen Restes R mit zunehmender Kettenlänge. Im allgemeinen spielt der Rest R aber nur eine untergeordnete Rolle für die Größe der Bindungsmomente. Sterische Wechselwirkungen sind selbst bei großen Resten z.B. Cholesteryl völlig auszuschließen.

Tabelle VI/2.9.: Dipolmomente und Partialmomente der  $(C_5H_5)_3UOR$ -Verbindungen.

$(C_5H_5)_3UOR$ R =	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UOR} $ (Debye) (exp.)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UOR} $ (Debye) (Lit.)	$ \vec{\mu}_{CO^-} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{U-O} ^{a)}$ (Debye)	$ \vec{\mu}_{U-O} ^{b)}$ (Debye)
CH <sub>3</sub>	1.42	1.58 <sup>(38)</sup>	0.65	6.20	8.27	5.43
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	1.06	1.06 <sup>( )</sup>	0.65	6.20	7.91	5.79
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	—	1.28 <sup>(38)</sup>	0.65	6.20	8.13	5.57
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	—	1.23 <sup>(38/ )</sup>	0.65	6.20	8.08	5.62
C <sub>27</sub> H <sub>45</sub> <sup>*)</sup>	1.02	1.34 <sup>(39)</sup>	0.65	6.20	7.87	5.83
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.28	—	0.65	6.20	8.13	5.57

\*) Cholesteryl:



- a)  $|\vec{\mu}_{U-O}|$  parallel zum Gesamtmoment des Moleküls  
 b)  $|\vec{\mu}_{U-O}|$  antiparallel zum Gesamtmoment des Moleküls

### VI. 2. 5. 3. BERECHNUNG DER URAN-SAUERSTOFF-ABSTÄNDE AUS DEN PARTIALMOMENTEN DER U-O-BINDUNG.

Wie im vorangegangenen Abschnitt VI.2.5.2. sind zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Das Partialmoment  $|\vec{\mu}_{U-O}|$  hat die gleiche Richtung wie das Gesamtmoment des  $(C_5H_5)_3UOR$ -Moleküls (parallel).

Die unter dieser Annahme berechneten Partialmomente (Bindungsmomente)  $|\vec{\mu}_{U-O}|$  sind etwas größer als 8.0 Debye aber fast konstant (Tabelle VI/2.9.). Aus dem Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{U-O}|$  kann nun der Abstand  $|\vec{r}_{U-O}|$  berechnet werden, falls die effektive Ladung am Sauerstoffatom bekannt ist:

$$|\vec{\mu}_{U-O}| = q_{\text{eff}(O)} \cdot |\vec{r}_{U-O}| \quad (\text{Gl.VI/2.4.})$$

Zunächst wird im Rahmen des Punktladungsmodells, die effektive Ladung am Sauerstoffatom gleich einer negativen Elementarladung gesetzt. Die mit Hilfe der Gl. VI/2.4. mit  $q_{\text{eff}(O)} = 1 e^-$  berechneten Abstände variieren von 163.8 pm für den Liganden  $OC_{27}H_{45}$  (Cholesterylal) bis 172.1 pm für den Methoxy-Liganden ( $OCH_3$ ) (Tabelle VI/2.10a. ; Spalte 3). Diese Abstände sind aber zu kurz um als real angesehen werden zu können.

In Abschnitt VI.2.3. wurde gezeigt, daß die effektive Ladung am Koordinationsatom (Halogenid) immer kleiner gleich eine Elementarladung ist, falls der Abstand der Ladungsschwerpunkte mit dem Abstand der Massenschwerpunkte (kristallographischer Abstand) übereinstimmt ( Fall c); Kapitel VI/2.3. ). Zur Berechnung der Abstände zwischen dem Massenschwerpunkt des Koordinationsatoms des Alkoxidliganden und dem des Uran-Zentralions muß von den effektiven Ladungen der Liganden ausgegangen werden für die gilt:  $|\vec{r}_{U-X}| = |\vec{r}_{U-\delta^-}|$  !

Im  $(C_5H_5)_3UF$  wurde für das Fluoridion eine effektive Ladung von  $0.827 e^-$  berechnet ( für den Fall  $|\vec{r}_{U-O}| = |\vec{r}_{U-\delta^-}|$  ). Am Sauerstoffatom, dem Koordinationsatom des Alkoxy-Liganden, sollte die effektive Ladung, aufgrund seiner kleineren Elektro-

negativität etwas kleiner sein, als die am Fluoridliganden. Aufgrund der Korrelation zwischen der Elektronegativität des Koordinationsatoms und der effektiven Ladung am Koordinationsatom des Liganden X (Abb. VI/2.4.) berechnet sich die effektive Ladung am Sauerstoffatom nach:

$$q_{\text{eff(O)}} = q_{\text{eff(F)}} - (q_{\text{eff(F)}} - q_{\text{eff(X)}}) \cdot \frac{\text{EN(F)} - \text{EN(O)}}{\text{EN(F)} - \text{EN(X)}}$$

$$q_{\text{eff(O)}} = 0.792 e^- \quad (\text{Gl.VI/2.11.})$$

Mit diesem Wert läßt sich der U-O-Abstand berechnen:

$$|\vec{r}_{\text{U-O}}| = \frac{|\vec{\mu}_{\text{U-O}}|}{q_{\text{eff(O)}}} = \frac{|\vec{\mu}_{\text{U-O}}|}{0.792 e^-} \quad (\text{Gl.VI/2.4.})$$

Die Abstände variieren von 206.9 pm für das  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UOC}_{27}\text{H}_{45}$ - bis 217.2 pm für das  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCH}_3$ -Molekül (Tabelle VI/2.10a.; Spalte 4) und liegen in der Größenordnung des Uran-Fluorid-Abstandes (211.1 pm). Sie können demnach als realistisch betrachtet werden.

Tabelle VI/2.10a.: Die Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{\text{U-O}}|$  und die daraus berechneten Abstände  $|\vec{r}_{\text{U-O}}|$  der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UOR}$ -Verbindungen für den Fall daß  $|\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UOR}}|$  und  $|\vec{\mu}_{\text{U-O}}|$  parallel gerichtet sind.

R =	$ \vec{\mu}_{\text{U-O}} $ (Debye)	$ \vec{r}_{\text{U-O}} $ (pm) (mit $q_{\text{eff}}=1.000 e^-$ )	$ \vec{r}_{\text{U-O}} $ (pm) (mit $q_{\text{eff}}=0.753e^-$ )
CH <sub>3</sub>	8.27	172.1	217.2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7.91	164.6	207.8
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	8.13	169.2	213.7
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	8.08	168.2	212.3
C <sub>27</sub> H <sub>45</sub>	7.87	163.8	206.9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8.13	169.2	213.7

Mit zunehmender Kettenlänge des aliphatischen Restes des Alkoholates verkürzt sich der Abstand zwischen dem Uranzentralion und dem Sauerstoffatom. Dies spiegelt sich auch im

Dipolmoment der Verbindungen wider. Die Dipolmomente werden mit zunehmender Alkylkettenlänge etwas kleiner. Aufgrund der Parallelität des Dipolmomentes der Verbindung ( $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UOR}|$ ) und des Partialmomentes,  $|\vec{\mu}_{U-O}|$ , sowie der Konstanz der Partialmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}|$  ( $=6.20$  Debye) und  $|\vec{\mu}_{C-O}|$  ( $=0.65$  Debye), verringert sich das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{U-O}|$  um den gleichen Betrag wie das gesamte Dipolmoment des Moleküls. Die Verringerung korreliert mit der Kettenlänge und Kettenverzweigung des aliphatischen Restes des Alkoxidliganden.

Die effektive Ladung am Sauerstoffatom bleibt jedoch unabhängig vom Alkylrest R in erster Näherung konstant. Folglich müssen zur Erklärung kleinerer Bindungsmomente sich die Abstände zwischen dem Uranzentralion und dem Sauerstoffatom verkürzen. Die nach Gl.VI/2.4. berechneten U-O-Abstände und die experimentell bestimmten Dipolmomente stehen in Koinkidenz miteinander (Tabelle VI/2.10a).

b) Das Dipolmoment des Moleküls  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UOR}|$  ist dem partiellen Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{U-O}|$  entgegengerichtet (antiparallel).

Die für diesen Fall berechneten Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{U-O}|$  für die untersuchten Alkoxide sind ebenfalls fast konstant und liegen um ca. 5.5 Debye (siehe Tabelle VI/2.9.; letzte Spalte). Mit diesen Daten werden die Abstände  $|\vec{r}_{U-O}|$  zum einen für eine effektive Ladung von  $1 e^-$  und zum anderen für eine reale effektive Ladung von  $q_{eff(O)} = 0.792 e^-$  berechnet.

Die berechneten Abstände für  $|\vec{r}_{U-O}|$  für  $q_{eff(O)} = 1 e^-$  variieren von 113.0 pm für das  $(C_5H_5)_3UOCH_3$  bis 121.3 pm für das  $(C_5H_5)_3UOC_{27}H_{45}$ -Molekül. Diese Abstände sind kaum größer als der Ionenradius des vierwertigen Urans ( $= 98$  pm).

Die für eine effektive Ladung von  $0.792 e^-$  am Sauerstoff berechneten Abstände liegen zwischen 142.7 pm für das Methoxylat und 153.2 pm für das Cholesterylal der Triscyclopentadienylkomplexe des vierwertigen Urans. Selbst diese Abstände sind nur 50-60 pm größer als der Ionenradius des  $U^{4+}$ -Ions und damit als unreal zu verwerfen.

Tabelle VI/2.10b.: Die Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{U-O}|$  und die daraus berechneten Abstände  $|\vec{r}_{U-O}|$  der  $(C_5H_5)_3UOR$ -Verbindungen für den Fall daß  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UOR}|$  und  $|\vec{\mu}_{U-O}|$  antiparallel gerichtet sind.

R =	$ \vec{\mu}_{U-O} $ (Debye)	$ \vec{r}_{U-O} $ (pm) (mit $q_{eff}=1.000e^-$ )	$ \vec{r}_{U-O} $ (pm) (mit $q_{eff}=0.753e^-$ )
CH <sub>3</sub>	5.43	113.0	142.7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.79	120.5	152.1
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	5.57	115.9	146.4
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5.62	117.0	147.7
C <sub>27</sub> H <sub>45</sub>	5.83	121.3	153.2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5.57	115.9	146.4

Trägt man das Dipolmoment der Alkoxyrate als Funktion des berechneten Abstandes  $|\vec{r}_{U-O}|$  auf, so erhält man für die beiden Größen eine lineare Korrelation (Abbildung VI/2.7.), mit deren Hilfe es möglich ist aus dem experimentell bestimmten Dipolmoment eines  $(C_5H_5)_3UOR$ -Moleküls den Uran-Sauerstoff-Abstand vorauszusagen. Dies wurde am Beispiel des  $(C_5H_5)_3UOC_6H_5$  demonstriert.

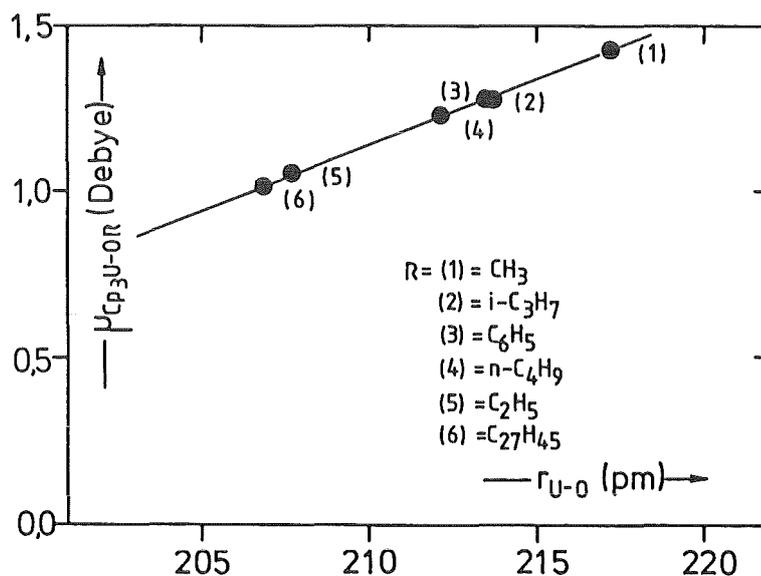


Abbildung VI/2.7.: Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3UOR$ -Verbindungen als Funktion des berechneten Abstandes  $|\vec{r}_{U-O}|$

Die Molekülstruktur des  $(C_5H_5)_3UOC_6H_5$ -Moleküls wurde neuerdings von J. Rebizant aus einer Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt<sup>18)</sup>. Für diese Verbindung wurde von uns ein Abstand  $|\vec{r}_{U-O}|$  von 213.7 pm berechnet. Aus der Kristallstrukturanalyse wurde ein Abstand von 211.9 pm ermittelt. Die Abweichung von nur 1.8 pm ist ein Beweis für die Gültigkeit des Modells und läßt darauf schließen, daß die berechneten Uran-Sauerstoff-Abstände der Alkoxylate der Realität entsprechen.

## VI. 2. 6. THORIUM(IV)-VERBINDUNGEN

### VI. 2. 6. 1. MOLEKÜLSTRUKTUR UND DIPOLMOMENTE DER $(C_5H_5)_3ThX$ -VERBINDUNGEN.

Die Molekülgeometrie der  $(C_5H_5)_3ThX$ -Verbindungen ist analog der Molekülgeometrie der homologen Uran-Verbindungen pseudo-tetraedrisch. Die Moleküle besitzen eine  $C_{3v}$ -Molekülsymmetrie. Entsprechend den ebenfalls pseudo-tetraedrisch gebauten  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -Addukten, deren Winkel ( $\psi_i = \text{cent}, i-Ln-\text{cent}, j$  und  $\text{cent}, i-Ln-B = \phi_i$ ) durch die Variation des Zentralions nicht verändert werden, ist anzunehmen, daß die Winkel der  $(C_5H_5)_3ThX$ -Moleküle vergleichbar mit den Winkeln der  $(C_5H_5)_3UX$ -Molekülen sind.

Die Abstände zwischen dem Zentralion und den Liganden sind, wie für die  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -Addukte gezeigt wurde eine Funktion vom Ionenradius des jeweiligen Zentralions. Der Ionenradius des  $Th^{4+}$ -Ions (= 94.0 pm) ist ca. 5% größer als der Ionenradius des  $U^{4+}$ -Ions (= 89.0 pm)<sup>45)</sup>. Die Abstände zwischen dem Thoriumzentralion und den Liganden werden deshalb maximal um ca. 5% länger erwartet als die entsprechenden Abstände in den

(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UX-Molekülen. Aufgrund der etwas längeren Abstände wird erwartet, daß auch die Dipolmomente der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>ThX-Verbindungen größer sind als die Dipolmomente der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UX-Verbindungen. Tatsächlich sind die experimentell bestimmten Dipolmomente der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>ThX- stets größer als die entsprechenden Dipolmomente der Uranverbindungen (Tabelle VI/2.11.).

Tabelle VI/2.11.: Dipolmomente der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UX- und (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>ThX-Verbindungen sowie die Differenz der Dipolmomente.

X =	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3ThX} $ (Debye)	$\Delta\mu =  \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3ThX}  -  \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX} $ (Debye)
C≡CH	1.95	2.31	0.36
Cl	3,24	3.58	0.34
NCO	3.38	3.72	0.34
NCS	5.64	6.00	0.36
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.88	2.25	0.37

Die Dipolmomente der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>ThX-Verbindungen stehen zu den Dipolmomenten der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UX-Verbindungen in einer linearen Beziehung (Abbildung VI/2.8.).

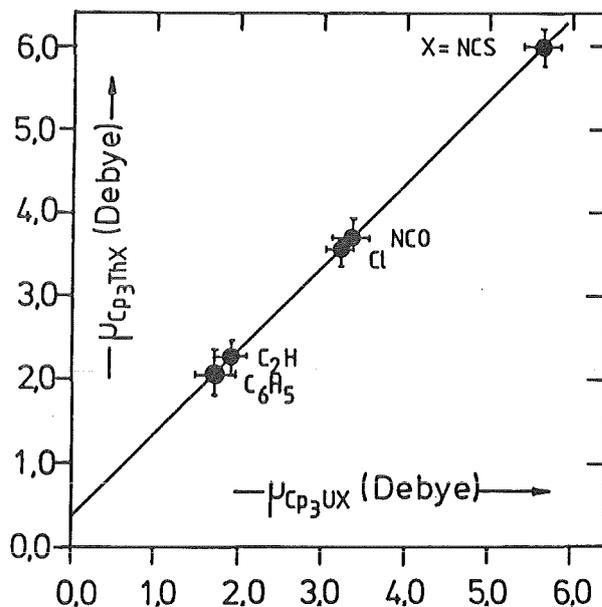


Abbildung VI/2.8.: Dipolmomente der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>ThX-Verbindungen als Funktion der Dipolmomente der entsprechenden Uranverbindungen.

Der Ordinatenabschnitt der Geraden ( $A = 0.35$  Debye) liefert den Betrag, um welchen die Dipolmomente der Thoriumverbindungen größer sind als die der entsprechenden Uranverbindungen. Dieser Betrag ist unabhängig vom Liganden X der homologen Reihe. Dies deutet auf einen Geometriefaktor als Ursache für die größeren Dipolmomente der Thoriumverbindungen hin. Der Geometriefaktor entsteht durch die längeren Bindungsabstände bei den Thoriumverbindungen.

### VI. 2. 6. 2. DER EINFLUSS DER BINDUNGSLÄNGE AUF DIE DIPOLMOMENTE DER $(C_5H_5)_3ThX$ -VERBINDUNGEN.

Die Abstände Th-X der Thoriumverbindungen sind wie erwähnt maximal um ca. 5% größer als die entsprechenden U-X-Abstände. Demnach lassen sie sich nach der Gleichung VI/2.14. berechnen:

$$|\vec{r}_{Th-X}| = |\vec{r}_{U-X}| + 0.05 \cdot |\vec{r}_{U-X}| = 1.05 \cdot |\vec{r}_{U-X}| \quad (Gl.VI/2.14.)$$

Entsprechend können auch in Analogie zu den Uranverbindungen die Abstände zwischen dem Th-Ion und dem Schwerpunkt der negativen Ladung des Liganden X berechnet werden (Kapitel VI.2.3.). Die nach Gl.VI/2.14. berechneten Abstände sind der Tabelle VI/2.12. zu entnehmen.

Tabelle VI/2.12. Abstände zwischen dem Zentralion und den Liganden X der  $(C_5H_5)_3AnX$ -Verbindungen und die Abstände zwischen Zentralion und Schwerpunkt ( $\delta^-$ ) der negativen Ladung für mehratomige Liganden.

X =	$ \vec{r}_{U-cent} $ (pm)	$ \vec{r}_{U-X;U-\delta^-} $ (pm)	$ \vec{r}_{Th-cent} $ (pm)	$ \vec{r}_{Th-X;U-\delta^-} $ (pm)
C≡CH	245.5	236.0	257.7	247.8
Cl	245.5	261.5	257.7	272.6
NOO	245.5	269.0	257.7	282.4
NCS	245.5	332.5	257.7	349.1
$C_6H_5$	245.5	242.6	257.7	254.7

Unter der Annahme einer Isomorphie zwischen homologen Uran- und Thorium-Verbindungen müssen auch die Winkel  $\phi_i = \text{cent}, i\text{-An-X}$  für beide vierwertigen Ionen gleich groß sein ( $100.1^\circ$ ).

Mit diesen Strukturdaten können, unter Anwendung des Punktladungsmodells, die Partialmomente und die Dipolmomente der einzelnen Verbindungen berechnet werden. Zusätzlich werden die in Abschnitt VI.2.3. berechneten effektiven Ladungen am Liganden X berücksichtigt und auf die Thorium-Verbindungen übertragen.

Das Partialmoment für eine " $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{An}$ "-Struktureinheit berechnet sich zu:

$$|\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{An}}| = 3 \cdot q_i \cdot |\vec{r}_{\text{An-cent}, i}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ)$$

mit  $q_i = 1$  Elementarladung (Gl.VI/2.3.)

während sich das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{\text{An-X}}|$  sich zu:

$$|\vec{\mu}_{\text{An-X}}| = q_{\text{eff}(X)} \cdot |\vec{r}_{\text{An-X}; \delta^-}|$$

(Gl.VI/2.4.)

berechnen läßt.

Das Dipolmoment des Moleküls setzt sich vektoriell additiv aus diesen beiden Partialmomenten zusammen:

$$|\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{AnX}}| = |\vec{\mu}_{\text{An-X}}| - |\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{An}}|$$

(Gl.VI/2.1a.)

Die beiden Partialmomente  $|\vec{\mu}_{\text{An-X}}|$  und  $|\vec{\mu}_{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{An}}|$ , die effektiven Ladungen am Koordinationsatom X der Liganden und die daraus berechneten Dipolmomente sind für die beiden Ionen Th und U in der Tabelle VI/2.13. zusammengefaßt.

Die auf diese Weise berechneten Dipolmomente der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ThX}$ -Verbindungen sind um ca. 0.1 Debye größer als die Dipolmomente der entsprechenden Uranverbindungen.

Tabelle VI/2.13.: Partialmomente und Dipolmomente sowie die effektiven Ladungen der Liganden X der  $(C_5H_5)_3AnX$ -Verbindungen.

X =	$q_{eff(X)}$ ( $e^-$ )	$ \vec{\mu}_{CP_3U} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{CP_3Th} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{U-X} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{Th-X} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{CP_3UX} _{ber.}$ (Debye)	$ \vec{\mu}_{CP_3ThX} _{ber.}$ (Debye)
C≡CH	0.719	6.20	6.51	8.15	8.55	1.95	2.04
Cl	0.751	6.20	6.51	9.44	9.84	3.24	3.33
NCO	0.741	6.20	6.51	9.58	10.05	3.38	3.54
NCS	0.741	6.20	6.51	11.83	12.42	5.64	5.91
$C_6H_5$	0.693	6.20	6.51	8.08	8.47	1.88	1.96

$CP \equiv (C_5H_5)^-$  ;

Die experimentell bestimmten Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3ThX$ -Verbindungen sind um ca. 0.35 Debye größer als die experimentellen Werte der entsprechenden Uran-Verbindungen. Dieser Wert ist mit der Differenz zwischen den Dipolmomenten des Th und U in den  $(C_5H_5)_4An$ - und  $(CH_3-C_5H_4)_4An$ -Verbindungen von 0.40 Debye vergleichbar (Kapitel VI.1. ; Tabelle VI/1.1.).

Tabelle VI/2.14.: Die experimentell bestimmten und berechneten Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3AnX$ -Verbindungen.

X =	$ \vec{\mu}_{CP_3Th} _{exp}$ (Debye)	$ \vec{\mu}_{CP_3UX} _{exp}$ (Debye)	$ \Delta\mu _{exp}$ (Debye)	$ \vec{\mu}_{CP_3ThX} _{ber}$ (Debye)	$ \vec{\mu}_{CP_3UX} _{ber}$ (Debye)	$ \Delta\mu _{ber}$ (Debye)	$\frac{ \Delta\mu _{ber}}{ \vec{\mu}_{CP_3ThX} _{ber}}$ (%)
C≡CH	2.31	1.95	0.36	2.04	1.95	0.09	4.44
Cl	3.58	3.24	0.34	3.33	3.24	0.09	2.71
NCO	3.72	3.38	0.34	3.54	3.38	0.16	4.51
NCS	6.00	5.64	0.36	5.91	5.64	0.27	4.51
$C_6H_5$	2.25	1.88	0.37	1.96	1.88	0.08	4.08

$CP \equiv (C_5H_5)^-$  ;  $|\Delta\mu|_{ber} = |\vec{\mu}_{CP_3ThX}|_{ber} - |\vec{\mu}_{CP_3UX}|_{ber}$  ;  $|\Delta\mu|_{exp} = |\vec{\mu}_{CP_3ThX}|_{exp} - |\vec{\mu}_{CP_3UX}|_{exp}$

Die Vergrößerung der Abstände aufgrund des größeren Ionenradius liefert einen nahezu vom Liganden unabhängigen Beitrag von ca. 0.1 Debye. Es müssen noch andere Einflüsse auf das Di-

polmoment der  $(C_5H_5)_3ThX$ -Verbindungen vorhanden sein, denen man eine zusätzliche Dipolmomentvergrößerung von ca. 0.21 Debye zuschreiben kann (siehe Kapitel VI.2.8.).

## VI. 2. 7. DIE NEPTUNIUM(IV)-VERBINDUNGEN DES TYPUS $(C_5H_5)_3NpX$

### VI. 2. 7. 1. MOLEKÜLSTRUKTUREN UND DIPOLMOMENTE DER $(C_5H_5)_3NpX$ -VERBINDUNGEN.

Für die hier vorgestellten Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_3NpX$  ( $X = Cl, I, NCS, CH_3$  und  $C_6H_5$ ) wird allgemein, ausgehend vom  $(C_5H_5)_4Np$ , eine Erniedrigung der Molekülsymmetrie von  $Td$  nach  $C_{3v}$  diskutiert<sup>129) 131) 138)</sup>.

Die gleichförmigen FIR-Spektren der homologen Th, U und Np-Verbindungen<sup>68) 122)</sup> bestätigen den gleichen Komplexaufbau der entsprechenden  $(C_5H_5)_3AnX$ -Verbindungen. Die dreizählige kristallographische Achse liegt analog zu den  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen (aus röntgenographischen Untersuchungen bekannt) parallel zur Verbindungsachse An-X.

Die Abstände und Winkel in den  $(C_5H_5)_3NpX$ -Molekülen wurden aus den Molekülstrukturdaten der röntgenographisch untersuchten homologen Verbindungen des Urans abgeleitet. Die Winkel  $\psi_i$  (cent, i-Np-cent, j ( $i \neq j$ )) =  $117.0^\circ$ ) und  $\phi_i$  (cent, i-Np-X =  $100.1^\circ$ ) sind gleich den entsprechenden Winkeln in den homologen Uran-Verbindungen (Kapitel VI.2.1.; Seite 175), während die Abstände zwischen den Liganden und dem Zentralion, aufgrund des etwas kleineren Ionenradius des  $Np^{4+}$ -Ions ( $r_{Np^{4+}} = 87.0 \text{ pm}^{45}$ ) im Vergleich zum  $U^{4+}$ -Ion ( $r_{U^{4+}} = 89.0 \text{ pm}^{45}$ ) geringfügig, ca. 2.3%, kürzer sind (Abstände und Winkel in den  $(C_5H_5)_3NpX$ -Molekülen siehe Tabelle VI/2.15.).

G. Adrian<sup>126)</sup> gelang anhand von Punkt-Gitter-Rechnungen und den oben gemachten Annahmen über die Molekülgeometrie der  $(C_5H_5)_3NpX$ -Verbindungen die Interpretation der Mößbauerspektren der jeweiligen Verbindungen.

Aufgrund des etwas kürzeren Abstandes wird erwartet, daß die Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3NpX$ -Verbindungen etwas kleiner sind, als die Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen. Tatsächlich sind die experimentell bestimmten Dipolmomente kleiner als die entsprechenden Dipolmomente der Uranverbindungen (Tabelle VI/2.15.).

Tabelle VI/2.15.: Abstände und Winkel zwischen den Liganden und dem Zentralion der  $(C_5H_5)_3NpX$ -Verbindungen sowie deren experimentell bestimmten Dipolmomente.

$(C_5H_5)_3NpX$	$ \vec{r}_{Np-cent} $ (pm)	$ \vec{r}_{Np-X} $ (pm)	$\psi_i$ (°)	$\phi_i$ (°)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3NpX} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX} $ (Debye)
$(C_5H_5)_3NpCl$	240.0	255.6	117.0	100.1	3.11	3.24
$(C_5H_5)_3NpI$	240.0	299.0	117.0	100.1	4.10	4.25
$(C_5H_5)_3NpNCS$	240.0	261.9 <sup>*)</sup> 326.0 <sup>†)</sup>	117.0	100.1	5.50	5.64
$(C_5H_5)_3NpCH_3$	240.0	237.1	117.0	100.1	1.93	2.08
$(C_5H_5)_3NpC_6H_5$	240.0	237.1	117.0	100.1	1.72	1.88

\*) entspricht dem kristallographischen Abstand  $|\vec{r}_{Np-N}|$

†) entspricht dem Abstand zwischen den Ladungsschwerpunkten  $|\vec{r}_{Np-\delta^-}|$

Die Dipolmomente der Neptunium-Verbindungen stehen (analog den Th-Verbindungen; Kapitel VI.2.6.1.) zu den Dipolmomenten der  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen in einer linearen Beziehung (Abbildung VI/2.9.). Die Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3NpX$ -Verbindungen, sind unabhängig vom Liganden X um etwa 0.15 Debye kleiner als die Dipolmomente der entsprechenden  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen. Dieser Wert entspricht dem Ordinatenabschnitt der Geraden in Abbildung VI/2.9.

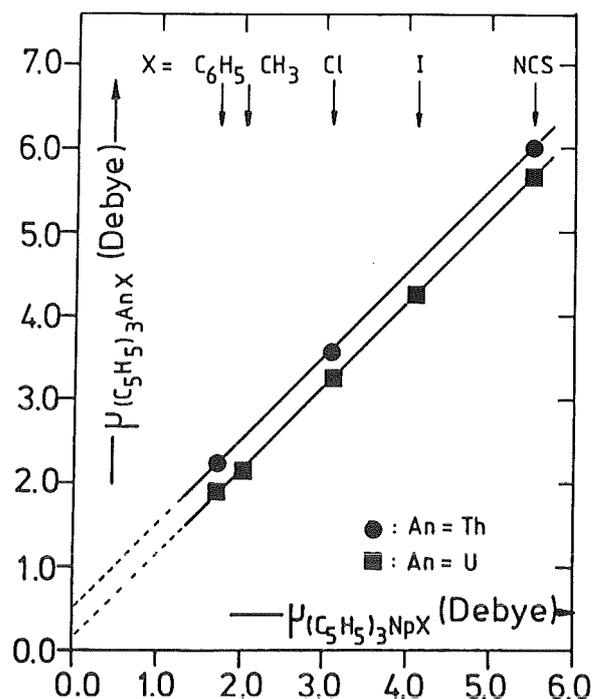


Abbildung VI/2.9.: Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3NpX$ -Verbindungen als Funktion der Dipolmomente der entsprechenden Uran- und Thoriumverbindung.

Die Dipolmomenterniedrigung um 0.15 Debye in den  $(C_5H_5)_3NpX$ -Verbindungen beruht zum einen auf den etwas kürzeren Abständen zwischen Ligand und Zentralion und zum anderen in der Elektronenkonfiguration des Zentralions ( $Np^{4+}: [Rn] 5f^3$ ). Zur Quantisierung der beiden Beträge werden die Partialmomente mit Hilfe der Molekülstrukturdaten (Tabelle VI/2.15.) und das Dipolmoment der jeweiligen Verbindung nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$|\vec{\mu}''_{(C_5H_5)_3Np}| = 3 \cdot q_i \cdot |\vec{r}_{Np-cent, i}| \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ)$$

mit  $q_i = 1$  Elementarladung (Gl.VI/2.3.)

$$|\vec{\mu}_{Np-X}| = q_{eff(X)} \cdot |\vec{r}_{Np-X}| \quad (Gl.VI/2.4.)$$

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3NpX}| = |\vec{\mu}_{Np-X}| - |\vec{\mu}''_{(C_5H_5)_3Np}| \quad (Gl.VI/2.1a.)$$

Die beiden Partialmomente  $|\vec{\mu}_{Np-X}|$  und  $|\vec{\mu}''_{(C_5H_5)_3Np}|$ , die ef-

ektiven Ladungen der Liganden X (gleich den effektiven Ladungen an den Liganden X der Uranverbindungen), die daraus berechneten Dipolmomente und die experimentell bestimmten Dipolmomente der verschiedenen Np-Verbindungen sind in der Tabelle VI/2.16 zusammengefaßt.

Tabelle VI/2.16.: Partialmomente und Dipolmomente, sowie die effektiven Ladungen der Liganden X (analog den Uranverbindungen) der  $(C_5H_5)_3NpX$ -Verbindungen.

$(C_5H_5)_3NpX$	$q_{X,eff}$ ( $e^-$ )	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3Np}^+ $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{Np-X}^+ $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3NpX,cal.}^+ $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3NpX,exp.}^+ $ (Debye)	$\Delta\mu^*$ (Debye)
$(C_5H_5)_3NpCl$	0.751	6.06	9.22	3.16	3.11	0.05
$(C_5H_5)_3NpI$	0.711	6.06	10.21	4.15	4.10	0.05
$(C_5H_5)_3NpNCS$	0.741	6.06	11.60	5.54	5.50	0.04
$(C_5H_5)_3NpCH_3$	0.710	6.06	8.08	2.02	1.93	0.09
$(C_5H_5)_3NpC_6H_5$	0.693	6.06	7.88	1.82	1.72	0.10

$$*) \quad \Delta\mu = |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3NpX,cal.}^+| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3NpX,exp.}^+|$$

Die nach Gleichung VI/2.1a. berechneten Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3NpX$ -Verbindungen sind um ca. 0.06 Debye größer als die experimentell bestimmten Dipolmomente. Die Verringerung der Abstände, aufgrund des kleineren Ionenradius des vierwertigen Neptuniumions liefert einen nahezu vom Liganden X unabhängigen Betrag von 0.09 Debye. Es muß auch in dieser Verbindungsreihe wie zwischen den Verbindungen des Thoriums und Urans, ein Einfluß der f-Elektronen auf das Dipolmoment der  $(C_5H_5)_3NpX$ -Verbindungen vorhanden sein, um die zusätzliche Dipolmomenterniedrigung von ca. 0.06 Debye erklären zu können.

## VI. 2. 8. EINFLUSS DER f-ELEKTRONEN DES ZENTRALIONS AUF DIE DIPOLMOMENTE DER $(C_5H_5)_3AnX$ -VERBINDUNGEN.

Ein wichtiger Unterschied zwischen den  $(C_5H_5)_3ThX$ ,  $(C_5H_5)_3UX$  und den  $(C_5H_5)_3NpX$ -Molekülen ist die Elektronenkonfiguration des Zentralions. Das diamagnetische  $Th^{4+}$ -Ion besitzt die Edelgaskonfiguration  $([Rn] 5f^0)$ , während das  $U^{4+}$ -Ion die  $[Rn] 5f^2$  und das  $Np^{4+}$ -Ion die  $[Rn] 5f^3$ -Konfiguration hat.

Der Einfluß der f-Elektronen bei den Uran und Neptunium-Komplexen kann analog den  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -Komplexen ( Kapitel V.3. ) über die Elektronenpolarisierbarkeit  $\alpha_{e1}$  experimentell erfaßt werden. Die Elektronenpolarisierbarkeiten der  $(C_5H_5)_3AnX$ -Verbindungen pro Molekül sind in der Tabelle VI/2.17. zusammengefaßt.

Tabelle VI/2.17.: Elektronenpolarisierbarkeiten der  $(C_5H_5)_3AnX$  Verbindungen.

$(C_5H_5)_3AnX$	$\alpha_{(C_5H_5)_3ThX}$ $10^{-24} (cm^3)$	$\alpha_{(C_5H_5)_3UX}$ $10^{-24} (cm^3)$	$\alpha_{(C_5H_5)_3NpX}$ $10^{-24} (cm^3)$	$\Delta\alpha_{U-Th}$ $10^{-24} (cm^3)$	$\Delta\alpha_{Np-U}$ $10^{-24} (cm^3)$	$\Delta\alpha_{Np-Th}$ $10^{-24} (cm^3)$
$(C_5H_5)_3AnCH_3$		69.72	70.51		0.79	
$(C_5H_5)_3AnCl$	69.27	72.44	73.08	3.14	0.64	3.78
$(C_5H_5)_3AnC_5H_5$	71.73	74.97	75.84	3.24	0.87	4.11
$(C_5H_5)_3AnC \equiv CH$	73.22	76.48		3.26		
$(C_5H_5)_3AnC_6H_5$	75.65	78.72	79.77	3.07	1.05	4.12
$(C_5H_5)_3AnCO$	82.88	86.06		3.18		
$(C_5H_5)_3AnI$		84.90	85.55		0.65	
$(C_5H_5)_3AnNCS$	85.94	89.18	89.75	3.24	0.57	3.81

In der Abbildung VI/2.10. wurden die Polarisierbarkeiten der  $(C_5H_5)_3NpX$ -Moleküle als Funktion der Polarisierbarkeiten der  $(C_5H_5)_3ThX$ - bzw. der  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen aufgetragen.

Die Meßpunkte liegen sowohl bezogen auf die U- als auch auf die Th-Verbindung auf je einer Geraden mit der Steigung 1. Die Geraden gehen aber nicht durch den Koordinatenursprung, sondern schneiden die Ordinate bei einem Wert von ca.

$-4.0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  für die Th-Komplexe und  $-0.8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  für die U-Komplexe. Der jeweilige Ordinatenabschnitt gibt die Differenz zwischen den Polarisierbarkeiten der Np-Verbindungen gegenüber den U- und Th-Komplexen wieder. Dieser Betrag ist unabhängig vom Liganden X.

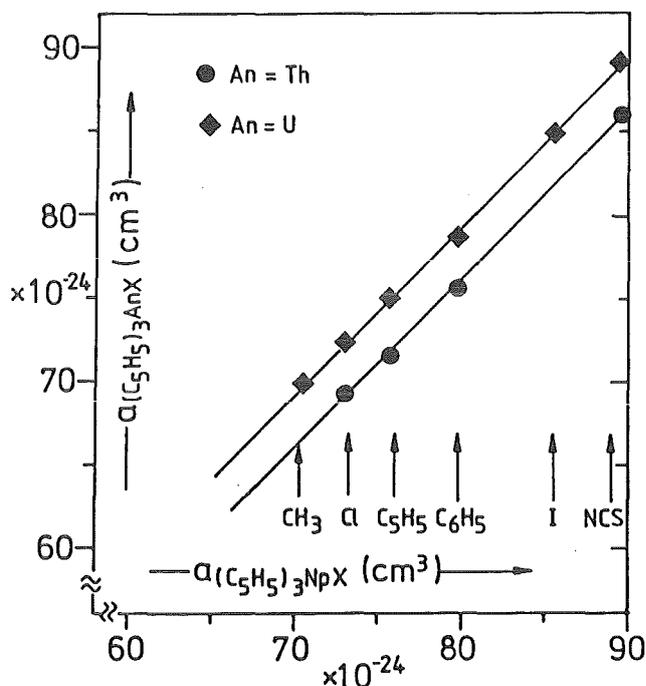


Abbildung VI/2.10.: Polarisierbarkeiten der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ThX}$  bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ -Verbindungen als Funktion der Polarisierbarkeit der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{NpX}$ -Moleküle.

Die vom Liganden X unabhängigen zusätzlichen Polarisierbarkeitsanteile der Uran- bzw. Neptunium-Verbindung beruht auf den zwei f-Elektronen des  $\text{U}^{4+}$ -Ions bzw. auf den drei f-Elektronen des  $\text{Np}^{4+}$ -Ions.

In Kapitel V.3. wurde an den 1:1 Addukten der Tris(cyclopentadienyllanthanoide gezeigt, daß der Einfluß der unterschiedlichen [Xe] 4f-Elektronenkonfiguration längs der  $\text{C}_3$ -Achse wirksam wird (Abbildung V/3.), während der Beitrag der drei rotierenden, um die  $\text{C}_3$ -Achse des Moleküls symmetrisch angeordneten aromatischen Cyclopentadienylringe zur Polarisierbarkeit des Moleküls als konstant angesehen werden kann.

Die f-Elektronen des  $\text{U}^{4+}$ - bzw. des  $\text{Np}^{4+}$ -Zentralions erhöhen die Elektronendichte längs der  $\text{C}_3$ -Achse, so daß eine größere

elektronische Wechselwirkung (Überlappung) zwischen dem Zentralion und dem Liganden X entsteht, als bei den diamagnetischen Thoriumverbindungen. Als Folge der größeren Wechselwirkung fließt bei den Uran- und Neptuniumkomplexen Elektronendichte vom Liganden ans Zentralion. Die effektive Ladung am Liganden X wird deshalb bei den Uran- bzw. Neptunium-Verbindungen etwas kleiner sein als bei den homologen Thorium-Verbindungen. Die effektiven Ladungen des Liganden X der  $(C_5H_5)_3AnX$ -Verbindungen werden nach der Gl.VI/2.15a. und VI/2.15b. berechnet:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3AnX}|_{exp} = q_{eff(X)} \cdot |\vec{r}_{An-X}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3An''}| \quad (Gl.VI/2.15a.)$$

$$q_{eff(X)} = \frac{|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3AnX}|_{exp} + |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3An''}|}{|\vec{r}_{An-X}|} \quad (Gl.VI/2.15b.)$$

Die nach Gl.VI/2.15b. berechneten effektiven Ladungen an den Koordinationsatomen der Liganden für die homologen Verbindungen des Thoriums, Urans und Neptuniums sind in der Tabelle VI/2.18. zusammengefaßt. Die effektiven Ladungen der Liganden am Koordinationsatom der Uranverbindungen ist ca. 2.7% und der Neptuniumverbindung ca. 3.6% kleiner als die entsprechenden effektiven Ladungen am Koordinationsatom der Thoriumverbindungen.

Tabelle VI/2.18.: Die effektiven Ladungen an den Koordinationsatomen der Liganden X der  $(C_5H_5)_3AnX$ -Verbindungen.

$(C_5H_5)_3AnX$	$q_{X,eff(Th^{4+})}$ (e <sup>-</sup> )	$q_{X,eff(U^{4+})}$ (e <sup>-</sup> )	$q_{X,eff(Np^{4+})}$ (e <sup>-</sup> )	$(1 - \frac{q_{X,eff(U^{4+})}}{q_{X,eff(Th^{4+})}}) \cdot 100$ (%)	$(1 - \frac{q_{X,eff(Np^{4+})}}{q_{X,eff(Th^{4+})}}) \cdot 100$ (%)
$(C_5H_5)_3AnC\equiv CH$	0.744	0.719		3.3	
$(C_5H_5)_3AnCl$	0.769	0.752	0.747	2.2	0.7
$(C_5H_5)_3AnI$		0.712	0.707		0.7
$(C_5H_5)_3AnCO$	0.759	0.741		2.3	
$(C_5H_5)_3AnNCS$	0.753	0.741	0.7375	1.6	0.5
$(C_5H_5)_3AnC_6H_5$	0.719	0.693	0.683	3.6	1.4
$(C_5H_5)_3AnCH_3$		0.710	0.702		1.1

Die Differenz von 0.012-0.026 e<sup>-</sup> für die U<sup>4+</sup>- und 0.0155-0.036 e<sup>-</sup> für Np<sup>4+</sup>-Verbindungen, obwohl klein, verdeutlichen den etwas größeren ionischen Charakter der Thoriumverbindung im Vergleich zu den Uran- bzw. Neptuniumverbindungen, was sich in der größeren thermischen Stabilität der Th-Verbindungen widerspiegelt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die um 0.35 Debye kleineren Dipolmomente der Urankomplexe bzw. die um 0,50 Debye kleineren Dipolmomente der homologen Neptuniumverbindungen im Vergleich zu den entsprechenden diamagnetischen Thoriumverbindungen sich aus zwei Beträgen zusammensetzen:

- a) aus einem Geometrieanteil, der aus den größeren Abständen zwischen dem Th<sup>4+</sup>-Ion und den Liganden im Vergleich zu den Abständen zwischen dem Uran- bzw. Neptuniumion und dessen Liganden resultiert.

$$\Delta\mu_{\text{Geom.}} \cong 0.14 \text{ Debye} \quad \text{für U}^{4+} \text{ relativ zum Th}^{4+}.$$

$$\Delta\mu_{\text{Geom.}} \cong 0.23 \text{ Debye} \quad \text{für Np}^{4+} \text{ relativ zum Th}^{4+}.$$

- b) aus einem durch den Einfluß der f-Elektronen des Zentralions resultierenden Beitrag, der eine Abschwächung der effektiven Ladungen an den Liganden X in den Uran- bzw. Neptuniums bewirkt.

$$\Delta\mu_{\text{f-El.}} \cong 0.21 \text{ Debye} \quad \text{für U}^{4+} \text{ relativ zum Th}^{4+}.$$

$$\Delta\mu_{\text{f-El.}} \cong 0.27 \text{ Debye} \quad \text{für Np}^{4+} \text{ relativ zum Th}^{4+}.$$

## VI. 2. 8. 1. VERGLEICH DER GRÖSSENORDNUNG DES f-ELEKTRONENEINFLUSSES DER 4f- UND 5f-ELEMENTE AUF DIE LADUNGSVERTEILUNG IN METALLORGANISCHEN KOMPLEXEN.

Ein Vergleich des f-Elektroneneinflusses der Zentralionen auf die Gesamtladungsverteilung der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>AnX- und (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ln+B-Komplexe verdeutlicht das betragsmäßig größere Partialmoment

$|\vec{\mu}_{f-E1.}|$  bei den An-Komplexen ( $[Rn]: 5f^q$ ) gegenüber den Ln-Komplexen ( $[Xe]: 4f^q$ ). In der Tabelle VI/2.19. sind die Partialmomente für verschiedene Komplexe gleicher f-Elektronenzahl einander gegenüber gestellt.

Tabelle VI/2.19.: Partialmomente aufgrund der f-Elektronenkonfiguration zahlreicher Komplexe des Typs  $(C_5H_5)_3AnX$  und  $(C_5H_5)_3Ln\leftarrow B$ .

Substanz	$4f^q$	$ \vec{\mu}_{f-E1.} $ (Debye)
$(C_5H_5)_3UX$	$5f^2$	0.20-0.25
$(C_5H_5)_3Pr\leftarrow NC-CH_3$	$4f^2$	-0.22
$(C_5H_5)_3Pr\leftarrow NC-C_2H_5$	$4f^2$	-0.24
$(C_5H_5)_3Pr\leftarrow OC_4H_8$	$4f^2$	-0.05
$(C_5H_5)_3NpX$	$5f^3$	0.25-0.30
$(C_5H_5)_3Nd\leftarrow NC-CH_3$	$4f^3$	-0.19
$(C_5H_5)_3Nd\leftarrow NC-C_2H_5$	$4f^3$	-0.24
$(C_5H_5)_3Nd\leftarrow OC_4H_8$	$4f^3$	-0.03

Das unterschiedliche Vorzeichen ist eine Folge der Richtung des Bindungsmomentes  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  bzw.  $|\vec{\mu}_{An-X}|$  gegenüber der Dipolmomentrichtung des jeweiligen Komplexes. Während das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{Ln-B}|$  dem Dipolmoment des Komplexes entgegengerichtet ist (antiparallel), ist das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{An-X}|$  dem Dipolmoment des entsprechenden Komplexes gleichgerichtet (parallel). In beiden Fällen führt der Einfluß der f-Elektronen zu einer Abschwächung des Bindungsmomentes, so daß wie erwähnt aufgrund der Wechselwirkung der Elektronenwolke der f-Elektronen zusätzlich Ladungsdichte vom Liganden X bzw. der Base B abfließt und somit die Bindungsmomente abschwächt.

Die Unterschiede in den Bindungsmomenten der  $(C_5H_5)_3Ln\leftarrow B$  Addukten basiert auf der unterschiedlichen Basenstärke (d.h. dem Elektronendonorcharakter der Base). Der betragsmäßig höhere f-Elektronenanteil an der Ladungsverteilung in den Komplexen der Actinoide wird deutlich, wenn die Radialverteilung der Valenzelektronen der Komplexe mit der Elektronenkonfiguration  $[Xe]: 4f^q$  und  $[Rn]: 5f^q$  näher betrachtet werden.

Während die 4f-Orbitale die innere Elektronenschale bilden und mit ihrer radialen Ausdehnung praktisch nicht über die 5s und 5p-Orbitale hinausreichen, besitzen die 5f-Orbitale aufgrund der abschirmenden 4f-Orbitale ein höheres Potential und dehnen sich deshalb weiter radial aus (Abbildung VI/2.11.)

Aufgrund der weiteren radialen Ausdehnung ist die Wechselwirkung der 5f-Elektronen gegenüber den 4f-Elektronen mit der Elektronenwolke des Koordinationsatoms des Liganden größer. Dadurch sind auch die größeren Partialmomente  $|\vec{\mu}_{f-E1.}|$  bei den Actinoid-Komplexen gegenüber den Komplexen der Lanthanoide bei gleicher Molekülgeometrie verständlich.

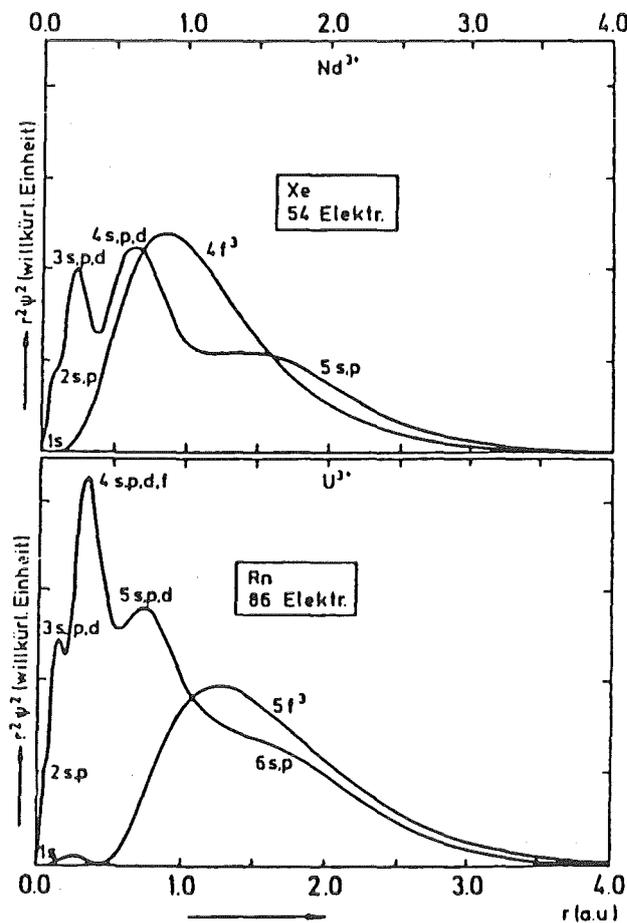


Abbildung VI/2.11.: Radiale Ausdehnung der Valenzelektronen für die Actinoide und Lanthanoide im Vergleich.

## VI. 3. TRIGONAL BIPYRAMIDAL KOORDINIERTE METALLORGANISCHE KOMPLEXE DES VIERWERTIGEN URANS.

Die Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_3UX$  bilden zusammen mit einem weiteren Liganden  $Y^-$  oder einer bzw. zwei Lewis-Basen Verbindungen des Typs  $[(C_5H_5)_3UXY]^-$ ,  $[(C_5H_5)_3UX+B]^0$  oder  $[(C_5H_5)_3UB_2]^+$ . Folgende neutrale, kationische und anionische Komplexe konnten im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert isoliert und untersucht werden:

- a)  $[(C_5H_5)_3UX+NC-CH_3]^0$  (X = NCS, NCO,  $C\equiv CH$ )  
 b)  $[(C_5H_5)_3U(NC-CH_3)_2]^+ + [X]^-$  (X = Cl, Br, I)  
 c)  $[(C_5H_5)_3UXY]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$  (X, Y = NCS,  $NCBH_3$ )

Im Gegensatz zu den tetraedrisch gebauten  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen sind diese Verbindungen trigonal bipyramidal koordiniert. Der Unterschied in der Struktur der beiden Verbindungsklassen wird rein optisch aufgrund der unterschiedlichen Farbe erkennbar:  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen sind braun, während  $[(C_5H_5)_3UX_2]^-$ ,  $[(C_5H_5)_3UB_2]^+$  und  $[(C_5H_5)_3UX+B]$ -Moleküle intensiv grün gefärbt sind.

Der Unterschied zwischen den tetraedrisch und den trigonal bipyramidal gebauten Komplexen des vierwertigen Urans wird in den folgenden drei Abschnitten näher untersucht.

### VI. 3. 1. VERBINDUNGEN DES TYPUS $[(C_5H_5)_3UX+NC-CH_3]$ MIT X = NCS, NCO UND $C\equiv CH$ .

#### VI. 3. 1. 1. DIE MOLEKÜLGEOMETRIE

Wie bereits erwähnt besitzen diese Moleküle eine trigonal bipyramidale Molekülstruktur. Die Molekülsymmetrie ist eine  $C_{3h}$ -Symmetrie<sup>140)</sup>. Fischer, Klähne und Kopf<sup>135)</sup> haben als erste eine solche Struktur am  $[(C_5H_5)_3UNCS+NC-CH_3]$  mit Hilfe

einer Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Das Molekül besitzt eine  $C_3$ -Drehachse, auf der das Stickstoffatom des NCS-Liganden und der Acetonitrilbase sowie das Zentralion Uran liegen ( $\angle N-U-N = 177.6^\circ$ ).

Um diese  $C_3$ -Achse sind die drei Cyclopentadienylringe rotationssymmetrisch angeordnet. Die durch die drei Schwerpunkte der Cyclopentadienylringe definierte Ebene, die senkrecht zur  $C_3$ -Achse steht, läßt das Uranatom in Richtung des koordinativ gebundenen Acetonitrilmoleküls liegen. Die Geometrie des Moleküls ist in der Abbildung VI/3.1. schematisch dargestellt.

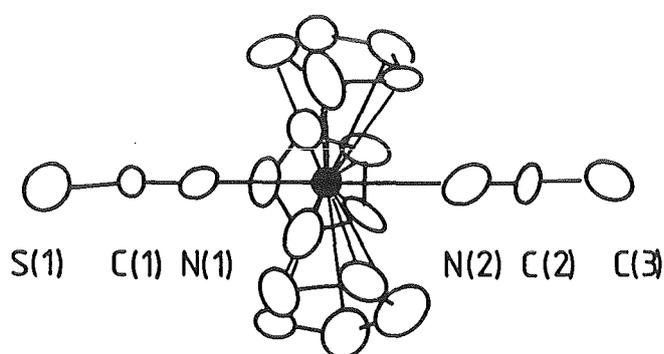


Abbildung VI/3.1.: Schematische Darstellung der Geometrie des  $(C_5H_5)_3UX+NC-CH_3$ -Moleküls mit  $X = NCS^{135}$ .

Es ist anzunehmen, daß die homologen Verbindungen

$(C_5H_5)_3UX+NC-CH_3$  mit  $X = NCO$  und  $C\equiv CH$ , die gleiche Molekülgeometrie besitzen wie das  $(C_5H_5)_3UNCS+NC-CH_3$ -Molekül. Die FIR-Spektren dieser drei Verbindungen<sup>141)</sup> unterstützen, aufgrund ihrer gleichen Bandenstruktur, die Gültigkeit dieser Annahme.

### VI. 3. 1. 2. BERECHNUNG DER LADUNGSVERTEILUNG

Zur Berechnung der Ladungsverteilung im Molekül wird zuerst das Dipolmoment des Moleküls experimentell bestimmt. Mit Hilfe der Molekülstrukturdaten für das  $(C_5H_5)_3NCS+NC-CH_3$  wird anschließend ein Modell konstruiert, welches die Geometrie

nahezu exakt wiedergibt und die Erfassung des Dipolmomentes als Summe von verschiedenen Partialmomenten zuläßt (Abbildung VI/3.2.).

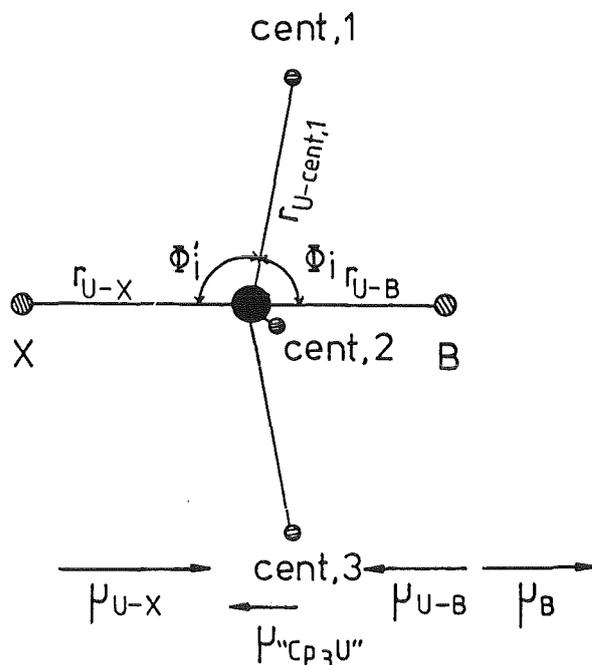


Abbildung VI/3.2.: Modell zur Ermittlung der Ladungsverteilung der trigonal bipyramidal gebauten Komplexen des vierwertigen Urans vom Typ  $(C_5H_5)_3UX \leftarrow NC-CH_3$ .

Das Dipolmoment eines  $(C_5H_5)_3UX \leftarrow NC-CH_3$ -Moleküls berechnet sich aus vier einzelnen Partialmomenten zu:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX \leftarrow B}| = |\vec{\mu}'_{U-X}| + |\vec{\mu}_B| - |\vec{\mu}''_{(C_5H_5)_3U''}| - |\vec{\mu}_{U-B}|$$

1            2            3            4

(Gl.VI/3.1.)

Zur Berechnung der Partialmomente werden folgende Voraussetzungen gesetzt:

- a) Es gilt das Punktladungsmodell d.h.  $q_i =$  eine Elementarladung.
- b) Das Dipolmoment des Moleküls  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX \leftarrow NC-CH_3}|$  wird experimentell bestimmt.

c) Die Abstände  $|\vec{r}_{U-cent,i}|$ ,  $|\vec{r}_{U-B}|$ ,  $|\vec{r}_{U-X}|$  und die Winkel  $\Phi_i = \text{cent},i-U-B$  und  $\Phi_i' = \text{cent},i-U-X$  für die drei untersuchten Verbindungen werden gleich den Abständen und Winkel gesetzt, wie sie für das  $(C_5H_5)_3UNCS+NC-CH_3$ -Molekül röntgenographisch bestimmt wurden<sup>135)</sup>. Die Strukturdaten für dieses Molekül sind in der Tabelle VI/3.1. zusammengefaßt.

Tabelle VI/3.1.: Kristallographische Daten des  $(C_5H_5)_3UNCS+NC-CH_3$ -Moleküls.

Abstände und Winkel		i = 1	i = 2	i = 3	Mittelwert
$ \vec{r}_{U-cent,i} $	(pm)	246.6	251.0	247.7	248.4
$ \vec{r}_{U-N(1)} $	(pm)	240.7			
$ \vec{r}_{N(1)-C(1)} $	(pm)	120.1			
$ \vec{r}_{U-N(2)} $	(pm)	267.8			
cent,i-U-cent,j	(°)	121.44	118.62	119.50	119.90
cent,i-U-N(1)	(°)	91.77	95.00	89.77	92.20
cent,i-U-N(2)	(°)	89.07	86.53	87.80	87.80
N(1)-U-N(2)	(°)	177.6			

a) Das Partialmoment  $|\vec{\mu}''(C_5H_5)_3U''|$  (Term 3):

Dieses Partialmoment muß aufgrund der symmetrischen Anordnung der Cyclopentadienylringe senkrecht zur  $C_3$ -Achse sehr klein sein. Da die Ringschwerpunkte aber außerhalb der Ebene des Zentralions liegen, bleibt ein kleiner Beitrag der drei Cyclopentadienylringe längs der  $C_3$ -Achse bestehen. Dieser Beitrag berechnet sich zu:

$$|\vec{\mu}''(C_5H_5)_3U''| = \sum_{i=1}^3 q_i \cdot |\vec{r}_{U-cent,i}| \cdot \sin(\Phi_i - 90^\circ)$$

mit  $q_i = 1$  Elementarladung (Gl.VI/3.2.)

$\Phi_i = \text{cent},i-U-N(1)$  bzw.  $\text{cent},i-U-N(2)$

Das Partialmoment der stark abgeflachten " $(C_5H_5)_3U''$ -Einheit kann einerseits für die Winkel  $\text{cent},i-U-N(1)$  mit den exakten röntgenographischen Abstände  $|\vec{r}_{U-cent,i}|$  bzw. für einen mittleren Abstand berechnet werden, oder zum anderen für die Win-

kel cent,i-U-N(2) mit den exakten bzw. mittleren Abständen  $|\vec{r}_{U-cent,i}|$ . In allen Fällen bleibt es konstant.

$$|\vec{\mu}''_{(C_5H_5)_3U''}| = 1.37 \text{ Debye für } \Phi_i = \text{cent,i-U-N(1)}; |\vec{r}_{U-cent,i}|$$

$$|\vec{\mu}''_{(C_5H_5)_3U''}| = 1.37 \text{ Debye für } \Phi = \text{cent,i-U-N(1)}; |r_{U-cent}|$$

$$|\vec{\mu}''_{(C_5H_5)_3U''}| = 1.37 \text{ Debye für } \Phi_i = \text{cent,i-U-N(2)}; |\vec{r}_{U-cent,i}|$$

$$|\vec{\mu}''_{(C_5H_5)_3U''}| = 1.37 \text{ Debye für } \Phi = \text{cent,i-U-N(2)}; |r_{U-cent}|$$

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß es durchaus erlaubt ist die gemittelten Winkel und Abstände einzusetzen. Ferner bleiben die Partialmomente  $|\vec{\mu}''_{(C_5H_5)_3U''}|$ , unabhängig vom Winkel zur  $C_3$ -Achse der zur Berechnung  ${}^3$ herangezogen wird, ebenfalls gleich groß.

b) Das Partialmoment  $|\vec{\mu}_B|$  (Term 2):

Die Base ist nahezu linear längs der  $C_3$ -Achse an das Uran-Zentralion koordiniert. Der Winkel U-N(2)-C(2) beträgt  $170.2^\circ$ . Als Partialmoment  $|\vec{\mu}_B|$  kann deshalb das Dipolmoment der freien Base eingesetzt werden, welches experimentell bestimmt werden kann.

$$|\vec{\mu}_B| = 3.35 \text{ Debye ( B = NC-CH}_3)$$

c) Das Partialmoment  $|\vec{\mu}_{U-B}|$  (Term 4):

Darunter ist das Bindungsmoment zwischen dem Koordinationsatom der Base (N) und dem Zentralion zu verstehen. Dieses Partialmoment berechnet sich aus der effektiven Ladung am Koordinationsatom und dem Abstand zwischen dem Koordinationsatom und dem Zentralion  $|\vec{r}_{U-N(2)}|$ :

$$|\vec{\mu}_{U-B}| = q_{\text{eff}(B)} \cdot |\vec{r}_{U-B}| \quad (\text{Gl.VI/3.3.})$$

$$\text{mit: } |\vec{r}_{U-B}| = |\vec{r}_{U-N(2)}| = 267.8 \text{ pm}$$

Während der Abstand gleich dem kristallographischen Abstand

ist, bleibt der genaue Wert der effektiven Ladung,  $q_{\text{eff}(B)}$ , am Koordinationsatom der Base (ihre Berechnung wird unter Punkt e) diskutiert) unbekannt.

d) Das Partialmoment  $|\vec{\mu}'_{U-X}|$  (Term 1):

Dieses Partialmoment beinhaltet neben dem Bindungsmoment des Koordinationsatoms des Liganden X und dem Zentralion  $|\vec{\mu}_{U-X}|$  zusätzlich das Dipolmoment des Liganden  $|\vec{\mu}_X^-|$  (näheres siehe Abschnitt VI.2.3.). Für die tetraedrisch koordinierten Komplexe  $(C_5H_5)_3UX$  mit  $X = NCO, NCS$  und  $C\equiv CH$  wurden diese Partialmomente berechnet (siehe Tabelle VI/2.2. und VI/2.7.). Falls die Abstände zwischen dem Zentralion und dem Koordinationsatom des Liganden in beiden Symmetrien  $C_{3v}$  und " $C_{3h}$ " ungefähr gleich groß sind, können diese Partialmomente, die sowohl für die tetraedrisch als auch für die trigonal bipyramidal gebaute Komplexe auf der  $C_3$ -Achse liegen, in erster Näherung gleich gesetzt werden. Die Abstände zwischen den Cyclopentadienylringen mit 248.4 pm in den trigonal bipyramidalen Komplexen entsprechenden ungefähr den Abständen der pseudo-tetraedrisch gebauten Verbindungen mit  $|\vec{r}_{U-\text{cent},i}| = 245.5$  pm.

Der Abstand zwischen den Ladungsschwerpunkten des Zentralions und dem des Liganden berechnet sich für eine reale effektive Ladung am Liganden  $X^-$ ,  $q_{\text{eff}(X)} = 0.741 e^-$  für das tetraedrisch gebaute  $(C_5H_5)_3UNCS$ -Molekül zu  $|\vec{r}_{U-\delta^-}| = 332.5$  pm (Abschnitt VI.2.3.; Tabelle VI/2.8.). Der negative Ladungsschwerpunkt sollte, ausgehend vom Massenschwerpunkt des ellipsoiden dreiatomigen Anions betrachte, in Richtung des positiven Zentralions verschoben sein. Die Abstände  $|\vec{r}_{U-N(1)}| = 240.7$  pm,  $|\vec{r}_{N(1)-C(1)}| = 120.1$  pm und  $|\vec{r}_{C(1)-S(1)}| = 162.2$  pm sind für das kristallographisch untersuchte  $[(C_5H_5)_3UNCS+NC-CH_3]$ -Molekül bekannt<sup>135)</sup>. Nimmt man für diese partielle Einheit des trigonal bipyramidal gebauten Moleküls den gleichen Abstand zwischen den Ladungsschwerpunkten ( wie am  $(C_5H_5)_3UNCS$   $|\vec{r}_{U-\delta^-}| = 332.5$  pm) an so müßte dieser zwischen dem Stickstoff- und dem Kohlenstoffatom des NCS-Liganden liegen.

Das Partialmoment  $|\vec{\mu}'_{U-\delta^-}|$  kann zumindest in erster Näherung

gleich dem entsprechenden Partialmoment  $|\vec{\mu}_{U-X}^{\dagger}|$  der tetraedrisch koordinierten Komplexe übernommen werden. Die Partialmomente  $|\vec{\mu}_{U-X}^{\dagger}|$  für die  $(C_5H_5)_3UX \leftarrow NC-CH_3$ -Moleküle mit  $X = NCO, NCS$  und  $C \equiv CH$ . sind der Tabelle VI/3.2. zu entnehmen.

e) Das Dipolmoment  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX \leftarrow NC-CH_3}|$ :

Die Dipolmomente der Verbindungen wurden experimentell bestimmt. Als Lösungsmittel diente Acetonitril, da die  $(C_5H_5)_3UX \leftarrow NC-CH_3$ -Moleküle in benzolischer Lösung, in die tetraedrisch koordinierten  $(C_5H_5)_3UX$ -Moleküle und in das Basemolekül dissoziieren. Werden die Dipolmomente in polaren Lösungsmitteln bestimmt, so sind die resultierenden Werte um den Betrag des Dipolmomentes des polaren Lösungsmittels vermindert (siehe Kapitel III.2.5.).

In der Gleichung VI/3.1. sind damit alle Terme mit Ausnahme des Partialmomentes  $|\vec{\mu}_{U-B}^{\dagger}|$  bestimmt. Dieses Bindungsmoment kann mit Hilfe der in Tabelle VI/3.2. aufgelisteten Partialmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}^{\dagger}|$ ,  $|\vec{\mu}_{U-X}^{\dagger}|$  und  $|\vec{\mu}_B^{\dagger}|$  und mit Hilfe des experimentell gemessenen Dipolmomentes  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX \leftarrow NC-CH_3}|$  der Verbindung berechnet werden. Die auf diese Weise berechneten Werte für  $|\vec{\mu}_{U-B}^{\dagger}|$  sind in der letzten Spalte der Tabelle VI/3.2. aufgelistet.

Tabelle VI/3.2.: Partialmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}^{\dagger}|$ ,  $|\vec{\mu}_{U-X}^{\dagger}|$ ,  $|\vec{\mu}_B^{\dagger}|$ ,  $|\vec{\mu}_{U-B}^{\dagger}|$  und Dipolmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX \leftarrow NC-CH_3}|$  der trigonal bipyramidalen Verbindungen  $(C_5H_5)_3UX \leftarrow NC-CH_3$  mit  $X = NCO, NCS, C \equiv CH$ .

X =	Berechnete Partialmomente				Genes. Dipolmomente
	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U}^{\dagger} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_B^{\dagger} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{U-B}^{\dagger} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{U-X}^{\dagger} $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UX \leftarrow B} $ (Debye)
C≡CH	1.37	3.35	5.15	8.15	4.98
NCO	1.37	3.35	5.02	9.58	6.54
NCS	1.37	3.35	4.96	11.84	8.86

Für die selbe Base (Acetonitril) und das selbe Zentralion ( $U^{4+}$ ) sind die Bindungsmomente unabhängig vom Liganden X, im Rahmen der Standardabweichung ( $\pm 0.4$  Debye) gleich groß.

Aufgrund der gleichen Molekülgeometrie und der vergleichbaren effektiven Ladungen an den Liganden X ( 0.741 e<sup>-</sup> für NCS, 0.741 e<sup>-</sup> für NCO und 0.719 e<sup>-</sup> für C≡CH) wurde eine Konstanz der Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{U-B}|$  erwartet.

Aus den Bindungsmomenten kann nun ( weil der Abstand  $|\vec{r}_{U-B}|$  für das Molekül (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UNCS←NC-CH<sub>3</sub> bekannt ist ) die tatsächliche effektive Ladung am Stickstoffatom der Base berechnet werden. Der Abstand zwischen dem Zentralion und dem Koordinationsatom der Base (Acetonitril) wird für alle (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UX←NC-CH<sub>3</sub>-Moleküle gleich dem Abstand U-N = 267.8 pm, wie er aus den kristallographischen Daten des (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UNCS←NC-CH<sub>3</sub>-Komplexes bekannt ist<sup>135)</sup>, gesetzt. Damit berechnet sich die effektive Ladung am Koordinationsatom zu:

$$q_{\text{eff(B)}} = \frac{|\vec{\mu}_{U-B}|}{|\vec{r}_{U-B}|} \quad (\text{Gl.VI/3.4.})$$

Die berechnete effektive Ladung am Koordinationsatom des Acetonitrils ist für die einzelnen Verbindungen in der Tabelle VI/3.3. zusammengefaßt.

Tabelle VI/3.3.: Berechnete Partialmomente  $|\vec{\mu}_{U-B}|$ , effektive Ladungen  $q_{\text{eff(B)}}$  und Abstände  $|\vec{r}_{U-B}|$  der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UX←NC-CH<sub>3</sub>-Verbindungen mit trigonal bipyramidaler Anordnung der Liganden (B = NC-CH<sub>3</sub>).

X =	$ \vec{\mu}_{U-B} $ (Debye)	$ \vec{r}_{U-B} $ (pm)	$q_{\text{eff(B)}}$ (e <sup>-</sup> )
C≡CH	5.15	267.8	0.400
NCO	5.02	267.8	0.390
NCS	4.96	267.8	0.385

## VI. 3. 2. VERBINDUNGEN DES TYPES $[(C_5H_5)_3U(NC-CH_3)_2] [X]^-$ (MOLEKÜL KATIONISCH).

### VI. 3. 2. 1. DIE MOLEKÜLGEOMETRIE

Die Struktur dieser Verbindungen wurde an  $[(C_5H_5)_3U(NC-CH_3)]^+$   $[UCl_4O_2]^-$  Einkristallen von Bombieri, Benetollo, Klähne und Fischer aufgeklärt<sup>142)</sup>. Das Molekül besitzt eine annähernde  $D_{3h}$ -Symmetrie, wobei das Koordinationsatom beider Basen und das Zentralion auf der  $C_3$ -Achse liegen. Die drei Schwerpunkte der Cyclopentadienylringe sind symmetrisch um die  $C_3$ -Achse angeordnet, liegen aber etwas außerhalb der Uranebene ( $\sim 0.8$  pm). Diese kleine Abweichung von der  $D_{3h}$ -Symmetrie kann in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt werden.

Die beiden Basemoleküle sind annähernd äquivalent. Die Abstände der beiden Koordinationsatome zum Zentralion sind zwar nicht exakt gleich groß (261 und 258 pm), der Unterschied ist jedoch für die vorliegenden Betrachtungen von untergeordneter Bedeutung. Die Cyclopentadienylringe sind in Richtung der vom Zentralion weiter entfernten Base geklappt ( $0.2^\circ$ ). Die Geometrie des Moleküls ist in der Abbildung VI/3.3. schematisch dargestellt. Die kristallographischen Daten sind der Tabelle VI/3.4. zu entnehmen.

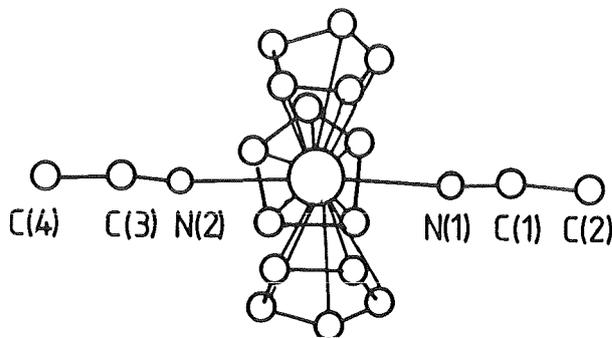


Abbildung VI/3.3.: Schematische Darstellung der Geometrie des  $[(C_5H_5)_3UB_2]^+$ -Kations mit  $B = NC-CH_3$ .

Tabelle VI/3.4.: Molekülstrukturdaten des  $[(C_5H_5)_3U(NC-CH_3)_2]^+$ -Kations<sup>142)</sup>.

Abstände und Winkel	i = 1	i = 2	i = 3	Mittelwert
$ \vec{r}_{U-cent,i} $	246.0	247.0	249.0	247.4
$ \vec{r}_{U-N,i} $	261.0	258.0		259.5
$ \vec{r}_{N,i-C,i} $	115.0	109.0		112.0
cent,i-U-cent,j	115.9	121.1	122.7	119.9
cent,i-U-N(1)	89.3	91.2	87.1	89.2
cent,i-U-N(2)	90.2	93.2	89.2	90.8
N(1)-U-N(2)	178.4			

### VI. 3. 2. 2. BERECHNUNG DER LADUNGSVERTEILUNG

Das Dipolmoment dieses Kations berechnet sich analog dem der  $(C_5H_5)_3UX+B$  -Moleküle nach der etwas modifizierten Gleichung VI/3.1a.:

$$|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U(B)_2}| = |\vec{\mu}_{B(1)}| - |\vec{\mu}_{B(2)}| - |\vec{\mu}_{U-B(1)}| + |\vec{\mu}_{U-B(2)}| - |\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}| \quad (Gl.VI/3.1a.)$$

Das Dipolmoment muß gegen Null gehen weil:

- a)  $|\vec{\mu}_{B(1)}| = |\vec{\mu}_{B(2)}|$
- b)  $|\vec{\mu}_{U-B(1)}| = |\vec{\mu}_{U-B(2)}|$
- c)  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3U''}| = 0.12 \text{ Debye}$

Diese kationischen Verbindungen mit zwei Basen sind analoge Verbindungen zu den 1:2 Addukten der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen mit Acetonitril,  $(C_5H_5)_3Ln(B)_2$ , die allerdings nur in der festen Phase stabil sind. In Lösung sind sie nur dann existent

wenn das Lösungsmittel ebenfalls Acetonitril ist. Die homologe Verbindung bildet sich auch aus  $(C_5H_5)_3UI$  bei seinem Auflösen in Acetonitril  $[(C_5H_5)_3U(NC-CH_3)_2]^+I^-$ <sup>143)</sup>. Die Absorptionsspektren zeigen deutlich die trigonal bipyramidale Struktur dieser Verbindung<sup>143)</sup>.

Es ist zu erwarten, daß das stark polare Lösungsmittel, Acetonitril, die Ionen solvatisiert. Die inneren Ionenpaare  $[(C_5H_5)_3U(B)_2]^+[X]^-$  werden getrennt, so daß isolierte solvatisierte Ionen in Lösung vorliegen. Die Platten des Kondensators des Messgerätes werden in Anwesenheit von Ionen polarisiert, da trotz des angelegten Wechselfeldes Ladungen durch die vorhandenen Ionen transportiert werden. Das Kondensatorfeld bricht, bedingt durch den fließenden Strom, zusammen. Die Dipolmomentbestimmung von  $[(C_5H_5)_3U(NC-CH_3)_2]^+[I]^-$  war aufgrund der oben beschriebenen Ursachen nicht möglich.

Das Resonanzsignal zur Abstimmung der beiden Schwingungskreise des Dipolmeters war nicht zu ermitteln. In einem unpolaren Lösungsmittel, das Dipolmoment des inneren Ionenpaares  $[(C_5H_5)_3U(NC-CH_3)_2]^+[I]^-$  zu bestimmen ist ebenfalls nicht möglich, weil die Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln nicht existiert und wieder in die tetraedrische Anordnung übergeht.

Die homologen Verbindungen  $[(C_5H_5)_3U(NC-CH_3)_2]^+[X]^-$  mit  $X = Cl, Br$  bilden sich aus den  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen in Acetonitrillösungen nicht. Dies zeigen die jeweiligen Absorptionsspektren deutlich<sup>143)</sup>. Die Spektren zeigen ausschließlich Banden, die für die tetraedrisch gebauten  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen charakteristisch sind. Es wäre zu erwarten, daß die Dipolmomente dieser Moleküle in Acetonitril (unter Berücksichtigung des Dipolmomentes des Base) als Lösungsmittel dieselben Werte liefern sollten wie die Messungen an tetraedrisch gebauten Verbindungen in benzolischen Lösungen.

Das Experiment gibt jedoch einen anderen Sachverhalt wieder. Die Bestimmung des Dipolmomentes der  $(C_5H_5)_3UBr$ -Moleküle in Acetonitril als Lösungsmittel war wie beim  $(C_5H_5)_3UI$  nicht möglich ( $(C_5H_5)_3UI$  geht in Acetonitril über in den Komplex  $[(C_5H_5)_3U(NC-CH_3)_2]^+[I]^-$ ). Das Resonanzsignal war auch in

diesem Fall aufgrund des zusammengebrochenen Kondensatorfeldes nicht zu ermitteln. Dies zeigt, daß in Acetonitrillösungen auch das  $(C_5H_5)_3UBr$  zu einem kleinen Teil analog der  $(C_5H_5)_3UI$ -Moleküle in  $[(C_5H_5)_3U(NC-CH_3)_2]^+$  und  $Br^-$  dissoziiert

$(C_5H_5)_3UCl$  zeigt in Acetonitril zwar ein Resonanzsignal, welches jedoch über mehrere Stunden nicht stabilisiert werden konnte. Das Kondensatorfeld ist auch im Fall  $(C_5H_5)_3UCl$  nicht stabil. Ein sehr kleiner Anteil (0.1%) der  $(C_5H_5)_3UCl$ -Moleküle solvatisiert wie das  $(C_5H_5)_3UI$  zu den trigonal bipyramidalen Kationen und den Halogenidanionen. Dieses Solvolysegleichgewicht ist in der Abbildung VI/3.4. schematisch dargestellt.

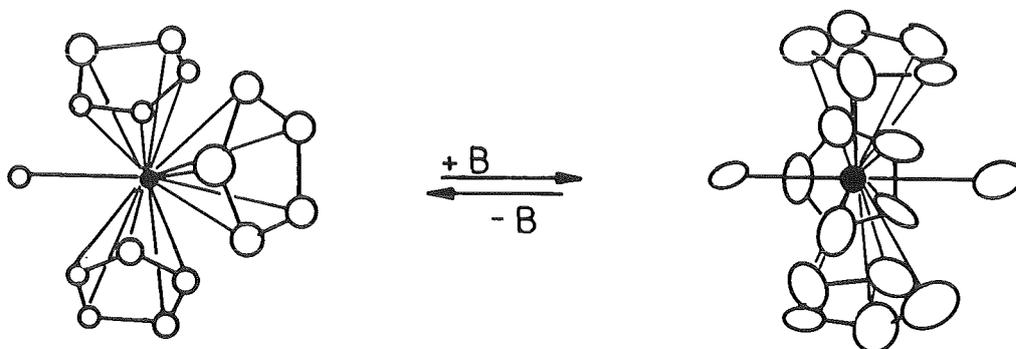


Abbildung VI/3.4.: Schematische Darstellung des Solvolysegleichgewichtes der  $(C_5H_5)_3UX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ )-Verbindungen in Acetonitril.

Für das  $(C_5H_5)_3UI$  ist das Gleichgewicht vollständig nach rechts verschoben, während es für das  $(C_5H_5)_3UCl$  nahezu vollständig auf der linken Seite liegt. Im Fall des  $(C_5H_5)_3UBr$  liegt das Solvolysegleichgewicht ebenfalls nur zu einem sehr kleinen Anteil auf der rechten Seite. Dieser Anteil reicht jedoch für das Zusammenbrechen des Kondensatorfeldes aus. Die Absorptionsspektren lassen einen Nachweis der trigonal bipyramidal gebauten Ionen nicht zu, wenn ihr prozentualer Anteil unter einem Prozent liegt, während das Kondensatorfeld schon bei einem sehr kleinen Ionenanteil von ca. 0.001% empfindlich reagiert und zusammenbricht. Aufgrund der Unzugänglichkeit experimenteller Daten sind Aussagen über die Ladungsverteilung der Verbindungen des Typs  $[(C_5H_5)_3U(NC-CH_3)_2]^+ X^-$  nicht möglich.

VI. 3. 3. DIE  $[(C_5H_5)_3UXY]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$ -VERBINDUNGEN MIT  
X, Y = NCS UND  $NCBH_3$  (MOLEKÜL ANIONISCH).

Ein anderes Verhalten wird für die anionischen Komplexe des vierwertigen Urans vom Typ  $[(C_5H_5)_3UXY]^-$  erwartet, die durch das Tetra-n-butyl-ammoniumsalz stabilisiert werden. Die Moleküle dieser Verbindungen sind in Benzol als Lösungsmittel als innere Ionenpaare löslich.

VI. 3. 3. 1. DIE GEOMETRIE DER  $[(C_5H_5)_3UXY]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$ -  
VERBINDUNGEN.

Das Anion dieser Verbindungsklasse ist analog den  $[(C_5H_5)_3UX+B]^-$ -Molekülen und den  $[(C_5H_5)_3U(B_2)]^+$ -Kationen ebenfalls trigonal bipyramidal gebaut. Das Anion besitzt in seiner symmetrischen Form, ( d.h.  $X = Y$  ), eine  $D_{3h}$ -Symmetrie. Die beiden Liganden X und Y liegen auf der  $C_3$ -Achse während die drei Cyclopentadienalringe symmetrisch um die  $C_3$ -Achse in der Uranebene angeordnet sind (analog des  $[(C_5H_5)_3U(B)_2]^+$ -Moleküls in der Abbildung VI/3.3.).

Dieses symmetrische Anion sollte nach außen kein resultierendes Dipolmoment besitzen, da sich die Partialmomente wie in Abschnitt VI. 3. 2. beschrieben wurde gegenseitig aufheben. Aufgrund von sehr kleinen Symmetriestörungen wäre nur ein sehr kleines Dipolmoment möglich (  $< 1.0$  Debye ).

Das Tetrabutylammonium-Ion ist kugelsymmetrisch und besitzt ebenfalls kein Dipolmoment.

Was effektiv bleibt ist die Struktur des inneren Ionenpaares, welches für sich gesehen ein Dipolmoment besitzt. Dieses Dipolmoment ist gekennzeichnet durch den Abstand zwischen dem Kation und dem Anion  $|\vec{r}_{\delta^+ \delta^-}|$ . Aufgrund der Symmetrie des Kations und des Anions können die Ladungsschwerpunkte der positiven und der negativen Ladung am jeweiligen Zentralion (Massenschwerpunkte des Anions und des Kations) angenommen werden.

Diese ionische Struktur müßte zu einem sehr hohen Dipolmoment dieser Verbindungen trotz ihrer hohen Symmetrie führen.

### VI. 3. 3. 2. DIE EXPERIMENTELL BESTIMMTEN LADUNGSVERTEILUNGEN

Die ähnlich gebauten ionischen Verbindungen  $[(n-C_4H_9)_4N]^+[ClO_4]^-$  und  $[(n-C_4H_9)_4N]^+[TcO_4]^-$  zeigen in Benzol ebenfalls ein molekulargelöstes Verhalten. Sie neigen jedoch wie von verschiedenen Autoren für  $[(n-C_4H_9)_4N]^+[ClO_4]^-$  <sup>56) 144)</sup> und für das  $[(n-C_4H_9)_4N]^+[TcO_4]^-$  in unserem Arbeitskreis <sup>57)</sup> festgestellt wurde, mit zunehmender Konzentration dimere und höhere Assoziate zu bilden. Infolge dessen nimmt die Orientierungspolarisation und damit das Dipolmoment mit zunehmender Konzentration stark ab.

Unter diesem Aspekt müssen die ersten aus dem Experiment erhaltenen Daten für die Verbindungen  $[(C_5H_5)_3U(NCS)_2]^-$   $[(n-C_4H_9)_4N]^+$ ,  $[(C_5H_5)_3U(NCS)(NC-BH_3)]^-$   $[(n-C_4H_9)_4N]^+$  und  $[(C_5H_5)_3U(NC-BH_3)_2]^-$   $[(n-C_4H_9)_4N]^+$  betrachtet werden. Die Daten sind der Tabelle VI/3.5. zu entnehmen.

Tabelle VI/3.5.: Orientierungspolarisation und Dipolmomente der  $[(C_5H_5)_3UXY]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$ -Komplexe mit X,Y = NCS und NC-BH<sub>3</sub>.

X	Y	c · (10 <sup>-4</sup> ) (mol/l)	P <sub>2∞</sub> (cm <sup>3</sup> )	D <sub>E</sub> <sup>P</sup> (cm <sup>3</sup> )	μ <sub>exp</sub> <sup>+</sup>   (Debye)
NCS	NCS	1.826	1405	346	7.13
		1.870	1456	425	7.03
NCBH <sub>3</sub>	NCBH <sub>3</sub>	3.502	1035	438	5.35
		3.746	994	431	5.19
NCS	NCBH <sub>3</sub>	2.450	1694	320	8.12
		2.874	1645	328	7.95

|μ<sub>exp</sub><sup>+</sup>| : experimentell bestimmte Dipolmomente.

Die Dipolmomente aus jeweils zwei Messungen sind im Rahmen der Standardabweichung gleich. Betrachtet man jedoch alle Messungen im Zusammenhang, so stellt man fest, daß die Dipolmomente

für alle drei Verbindungen mit steigender Konzentration abnehmen. Ferner sind die ermittelten Dipolmomente zum Beispiel für  $[(C_5H_5)_3U(NCS)_2]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$  mit ca. 7 Debye im Vergleich zu den Dipolmomenten der  $[TcO_4]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$  bzw.  $[ClO_4]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$  Verbindungen mit ca. 15 Debye<sup>56) 57) 144)</sup>, sehr klein.

Das Dipolmoment eines solchen Ionenpaares berechnet sich aus dem Abstand der Ladungsschwerpunkte und der Ladung analog der Gleichung VI/3.4. zu:

$$|\vec{\mu}| = q_i \cdot |\vec{r}_{\delta^+\delta^-}| \quad (Gl.VI/3.4a.)$$

mit:  $q_i = 1$  Elementarladung

Der Abstand  $|\vec{r}_{\delta^+\delta^-}|$  kann näherungsweise aus der Summe der Ionenradien berechnet werden. Für den Radius des  $[(n-C_4H_9)_4N]^+$ -Kations wird der van der Waals-Radius als Ionenradius  $|\vec{r}_+| = 415 \text{ pm}^{145)}$  eingesetzt. Der Radius des  $[(C_5H_5)_3U(NCS)_2]^-$ -Anions kann aus den Molekülstrukturdaten des  $[(C_5H_5)_3UNCS^+NC-CH_3]$ -Moleküls abgeschätzt werden. Die kurze Achse a des ellipsoiden Ions ist durch die Abstände  $|\vec{r}_{U-cent}|$  und durch den Ionenradius des vierwertigen Kohlenstoffes bestimmt.

$$a = |\vec{r}_{U-cent}| + |\vec{r}_{C^{4+}}| \quad (Gl.VI/3.5.)$$

$$a = 249 \text{ pm} + 14 \text{ pm} = 263 \text{ pm}$$

Die große Achse b berechnet sich aus den folgenden Abständen:

$$b = |\vec{r}_{U-N(1)}| + |\vec{r}_{N(1)-C(1)}| + |\vec{r}_{C(1)-S(1)}| + |\vec{r}_S^{2+}| \quad (Gl.VI/3.6.)$$

$$b = 241 \text{ pm} + 120 \text{ pm} + 162 \text{ pm} + 29 \text{ pm}$$

$$b = 552 \text{ pm}$$

Die Zahlenwerte entsprechen den Abständen für das  $[(C_5H_5)_3UNCS^+NC-CH_3]$  Molekül<sup>142)</sup>. Wird nur die kurze Achse a des ellipsoiden Anions und der van der Waals-Radius für das Kation  $[(n-C_4H_9)_4N]^+$  als Abstand der Ladungsschwerpunkte an-

genommen so läßt sich der Abstand zwischen den Schwerpunkten der positiven und negativen Ladung zu

$$|\vec{r}_{\delta^+ \delta^-}| = 415 \text{ pm} + 263 \text{ pm} = 678 \text{ pm}$$

berechnen. Mit dem Abstand  $|\vec{r}_{\delta^+ \delta^-}|$  von 678 pm berechnet sich das Dipolmoment zu :

$$|\vec{\mu}| = 1.60219 \cdot 10^{-19} \cdot 6.78 \cdot 10^{-10} \text{ Cm}$$

$$|\vec{\mu}| = 32.5 \text{ Debye}$$

Experimentell wurde ein Dipolmoment von nur 7.0 Debye gefunden. Dieser sehr kleine ermittelte Wert für das Dipolmoment und die leichte Konzentrationsabhängigkeit deutet darauf hin, daß sich wie bei den  $[(n-C_4H_9)_4N]^+ [ClO_4]^{-56)144)}$  und  $[(n-C_4H_9)_4N]^+ [TcO_4]^{-57)}$  - Ionenpaare dimere Assoziate bilden, bei denen sich die Dipolmomente der einzelnen Ionenpaare gegenseitig aufheben. Aufgrund dieser Vermutung wurden die Dipolmomente und die Molekulargewichte dieser Verbindungen über einen größeren Konzentrationsbereich ermittelt. Die Meßwerte für die einzelnen Verbindungen sind der Tabelle A 18 im Anhang zu entnehmen.

Die Orientierungspolarisationen der Verbindungen  $[(C_5H_5)_3U(NCS)_2]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$ ,  $[(C_5H_5)_3U(NCS)(NC-BH_3)]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$  und  $[(C_5H_5)_3U(NC-BH_3)]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$  zeigen eine starke Konzentrationsabhängigkeit im Bereich von  $1 \cdot 10^{-3}$  bis  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l. Sie fällt für alle drei Verbindungen mit steigender Konzentration stark ab. Wie bereits vermutet wurde, neigen diese ionischen Verbindungen zur Bildung von Assoziaten. Bei sehr kleinen Konzentrationen bleibt die Orientierungspolarisation nahezu konstant. Dies geht deutlich aus der Auftragung der Orientierungspolarisation ( $P_{2\infty} - P_E$ ) gegen den Logarithmus der Konzentration hervor, (Abbildung VI/3.5.). Die graphische Auftragung zeigt für die drei Verbindungen einen homologen S-förmigen Kurvenverlauf. Für sehr hohe Konzentrationen ( $c > 10^{-2}$  mol/l) geht die Orientierungspolarisation gegen Null, während für sehr kleine Konzentrationen ( $c < 10^{-6}$  mol/l) die Orientierungspolarisation einem konstanten endlichen Wert zustrebt.

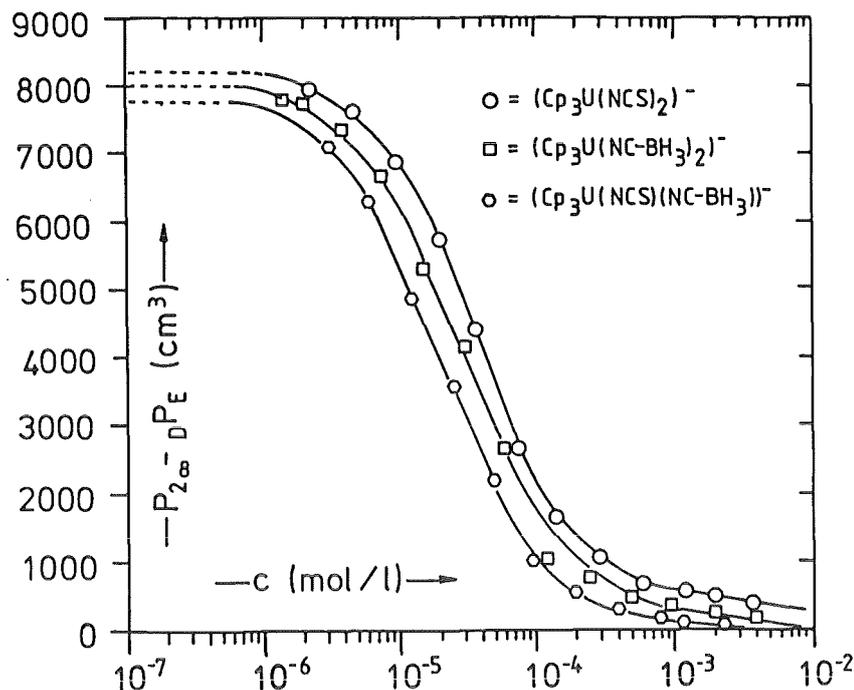


Abbildung VI/3.5.: Orientierungspolarisation als Funktion der Konzentration der Verbindungen  $[(C_5H_5)_3UXY]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$  mit  $X, Y = NCS$  und  $NC-BH_3$

Das bedeutet, daß die dimeren Assoziate keinen Beitrag zur Orientierungspolarisation liefern, da sich die Partialmomente der beiden monomeren Einheiten gegenseitig aufheben.

Die Orientierungspolarisation setzt sich für ein Gemisch aus monomeren und dimeren Einheiten wie folgt additiv zusammen:

$$(P_{2\infty} - P_D^E)_{ges.} = (P_{2\infty} - P_D^E)_{mono.} \cdot x_{mono.} + (P_{2\infty} - P_D^E)_{dim.} \cdot x_{dim.} \quad (Gl.VI/3.7.)$$

mit:  $x_{dim.}, x_{mono.}$  = Anteile von Monomeren und Dimeren an der Gesamtkonzentration.

Ferner gilt:

- a)  $P_{2\infty, dim} = 0$
- b)  $P_{D^E, dim.} \ll (P_{2\infty} - P_D^E)_{mono.}$

Der Term  $(P_{2\infty} - P_D^E)_{mono.}$  entspricht dem nach unendlicher Verdün-

nung extrapolierten Wert. Die Gl.VI/3.7. ermöglicht damit die Berechnung des Anteils an Monomeren.

Unabhängig von der Dipolmomentbestimmung (Orientierungspolarisation wurde für die entsprechenden Konzentrationen, soweit dies möglich war, auch die Molekulargewichte durch kryoskopische Messungen ermittelt. Die experimentell bestimmten Daten sind in der Tabelle A 25 im Anhang zusammengefaßt. Ein Vergleich der aus der Orientierungspolarisation berechneten Polymerisationsgrade mit den aus der Molekulargewichtsbestimmung ermittelten zeigt eine nahezu vollständige Übereinstimmung. Es kann festgehalten werden, daß maximal dimere und keine höheren Assoziate gebildet werden. In der Abbildung VI/3.6. sind die Polymerisationsgrade  $n = \text{MG}/\text{MG}_{\text{mono}}$  als Funktion der Konzentration aufgetragen.

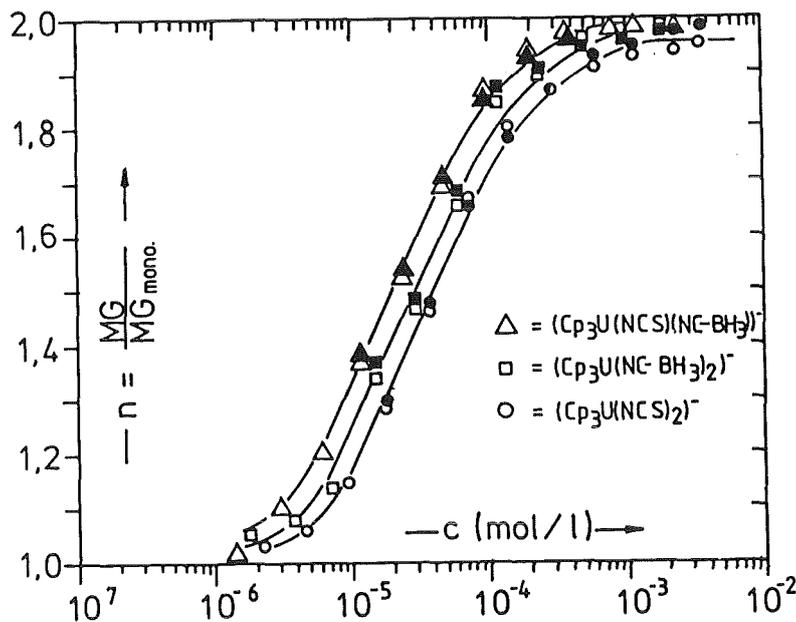
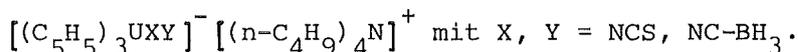


Abbildung VI/3.6.: Polymerisationsgrad  $n$  als Funktion der Konzentration für die Verbindungen  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UXY}]^- [(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$  mit  $X, Y = \text{NCS}$  und  $\text{NC-BH}_3$ ; ●, ■, ▲: kryoskopisch bestimmte Daten; ○, □, Δ: aus Gl.VI/3.7. berechnete Daten.

Die bei unendlicher Verdünnung ermittelten Orientierungspolarisationen sind zusammen mit den daraus berechneten Dipolmomenten der Tabelle VI/3.6. zu entnehmen.

Tabelle VI/3.6.: Orientierungspolarisation, Dipolmomente und die Elektronenpolarisierbarkeiten der einzelnen Ionen der Verbindungen



X =	Y =	$P_{2\infty} - P_E$ (cm <sup>3</sup> )	$\alpha \cdot (10^{-24})$ (cm <sup>3</sup> )	$\alpha_+ \cdot (10^{-24})$ (cm <sup>3</sup> )	$\alpha_- \cdot (10^{-24})$ (cm <sup>3</sup> )	$ \vec{\mu}_{exp}^+ $ (Debye)
NCS	NCS	8200	105.2	32.5	77.7	19.84
NCBH <sub>3</sub>	NCBH <sub>3</sub>	8000	100.7	32.5	68.2	19.60
NCS	NCBH <sub>3</sub>	7800	102.7	32.5	70.2	19.34

$|\vec{\mu}_{exp}^+|$  : experimentell bestimmtes Dipolmoment

Die Dipolmomente sind wie erwartet, aufgrund der ionischen Struktur sehr groß. Sie unterscheiden sich kaum voneinander. Das  $[(C_5H_5)_3U(NCS)_2]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$  besitzt ein etwas größeres Dipolmoment als das  $[(C_5H_5)_3U(NC-BH_3)_2]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$ . Beide Moleküle besitzen die gleiche Symmetrie, so daß diese Differenz der beiden Dipolmomente auf einem etwas größeren Radius des  $[(C_5H_5)_3U(NCS)_2]^-$ -Anions im Vergleich zum  $[(C_5H_5)_3U(NC-BH_3)_2]^-$ -Anion beruht. Das Molekül mit den gemischten Liganden (X ≠ Y) besitzt das kleinste Dipolmoment, obwohl der Ionenradius des Anions zwischen dem der beiden anderen Anionen (X = Y) liegen sollte. Die zusätzliche Erniedrigung des Dipolmomentes beruht auf der Ungleichheit der beiden Liganden X = NCS und Y = NC-BH<sub>3</sub>. Die unterschiedlichen Liganden erzeugen durch ihre unterschiedlichen Partialmomente  $|\vec{\mu}_{U-X}| \neq |\vec{\mu}_{U-Y}|$  ein Dipolmoment. Dieses Dipolmoment des Anions ist dem Dipolmoment des Ionenpaares teilweise entgegengerichtet, so daß makroskopisch für das Ionenpaar ein etwas kleineres Dipolmoment wirksam wird.

### VI. 3. 3. 3. BERECHNUNG DES ABSTANDES DER LADUNGSSCHWERPUNKTE FÜR DIE VERBINDUNGEN $[(C_5H_5)_3UXY]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$ MIT X, Y = NCS UND NC-BH<sub>3</sub>.

Die Dipolmomente berechnen sich aus dem Produkt zwischen der

Ladung und dem Abstand der Ladungsschwerpunkte. Die einfachste Beschreibung des Dipolmomentes eines Ionenpaares lautet:

$$|\vec{\mu}| = q_i \cdot |\vec{r}_{\delta^+\delta^-}| \quad (\text{Gl.VI/3.4a.})$$

mit:  $q_i = 1$  Elementarladung  
 $|\vec{r}_{\delta^+\delta^-}| =$  Abstand der Ladungsschwerpunkte

Die Dipolmomente wurden durch die Extrapolation der experimentell gewonnenen Daten gegen  $c \rightarrow 0$  ermittelt (siehe Kapitel VI.3.3.2.). Damit kann nach Gl.VI/3.4a. der Abstand der Ladungsschwerpunkte berechnet werden. Die berechneten Abstände sind in der Tabelle VI/3.7. Spalte 4 zusammengefaßt.

Eine genaue Gleichung, in dieser Form gültig für sphärisch symmetrische Ionen liefern, Bauge und Smith<sup>144</sup>):

$$|\vec{\mu}| = q \cdot |\vec{r}_{\delta^+\delta^-}| - \left( \frac{|\vec{r}_{\delta^+\delta^-}|^4 \cdot (\alpha_+ + \alpha_-) + 4 \cdot |\vec{r}_{\delta^+\delta^-}| \cdot \alpha_+ \cdot \alpha_-}{|\vec{r}_{\delta^+\delta^-}|^6 - 4 \cdot \alpha_+ \cdot \alpha_-} \right) \quad (\text{Gl.VI/3.8.})$$

wobei:  $\alpha_+; \alpha_- =$  Polarisierbarkeiten des Kations und des Anions  
 $|\vec{r}_{\delta^+\delta^-}| =$  Abstand der Ladungsschwerpunkte

Die Polarisierbarkeiten des Kations  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$  wurde aus Referenz 145) entnommen ( $\alpha_+ = 32.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ), während die Polarisierbarkeit des Anions aus der experimentell bestimmten Elektronenpolarisierbarkeit  $D_{\text{PE}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \alpha_{\text{E}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (\alpha_+ + \alpha_-)$  berechnet wurde. Die Polarisierbarkeiten der Ionen sind der Tabelle VI/3.6. Spalte 4 bis 6 zu entnehmen.

Der Abstand der Ladungsschwerpunkte  $|\vec{r}_{\delta^+\delta^-}|$  für die Ionenpaare  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UXY}]^- [(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$  wurde nach Gl.VI/3.8. berechnet. Die Werte sind in der Tabelle VI/3.7. zusammenfassend dargestellt.

Vergleicht man die berechneten Werte für  $|\vec{r}_{\delta^+\delta^-}|$  mit der Summe der Ionenradien, so stellt man fest, daß die nach Gl.VI/3.4a. berechneten Werte zu klein sind, während die nach der verfeinerten Gleichung VI/3.8. berechneten Werte mit der Summe der Ionen-

radien gut übereinstimmt.

$$|\vec{r}_{\delta^+\delta^-}| = |\vec{r}_+| + a = 678 \text{ pm} \quad (\text{Gl.VI/3.9a.})$$

$$|\vec{r}_{\delta^+\delta^-}| = |\vec{r}_+| + b = 815 \text{ pm} \quad (\text{Gl.VI/3.9b.})$$

mit :  $|\vec{r}_+|$  = Ionenradius des  $[(n-C_4H_9)_4N]^+$ -Kations  
 $a, b$  = kurze und lange Achse des Ellipsoids

Tabelle VI/3.7.: Dipolmomente und Abstände der Ladungsschwerpunkte für die Verbindungen  $[(C_5H_5)_3UXY]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$  mit X, Y = NCS und NC-BH<sub>3</sub>.

X =	Y =	$ \vec{\mu}_{\text{exp}} $ (Debye)	$ r_{\delta^+\delta^-} $ (pm) (Gl.VI/3.4a.)	$ \vec{r}_{\delta^+\delta^-} $ (pm) (Gl.VI/3.9.)
NCS	NCS	19.84	413.0	703,5
NCBH <sub>3</sub>	NCBH <sub>3</sub>	19.60	408.0	695.0
NCS	NCBH <sub>3</sub>	19.34	402.6	695.0

$|\vec{\mu}_{\text{exp}}|$  : experimentell bestimmtes Dipolmoment

Aus diesen Zahlenwerten erkennt man, daß sich das kugelsymmetrische  $[(n-C_4H_9)_4N]^+$ -Kation so an das ellipsoide Anion anlagert, daß die beiden Ladungsschwerpunkte den kleinsten Abstand zueinander einnehmen. Der berechnete Abstand,  $|\vec{r}_{\delta^+\delta^-}| = 703 \text{ pm}$  für das  $[(C_5H_5)_3U(NCS)_2]^- [(n-C_4H_9)_4N]^+$ -Molekül differiert nur um 25 pm mit der Summe der Ionenradien ( 3.5% Abweichung ). Eine Ursache für diese Abweichung liegt im Gültigkeitsbereich der Berechnungsgleichung VI/3.8.. Sie besitzt nur für die sphärisch symmetrischen Ionen Gültigkeit, wobei das  $[(C_5H_5)_3UXY]^-$ -Anion mit Sicherheit nicht kugelsymmetrisch gebaut ist. Es wird jedoch deutlich, daß die Extrapolation der Orientierungspolarisation und damit die Berechnung des Dipolmomentes für unendlich verdünnte Lösungen gerechtfertigt ist und Gültigkeit besitzt.

#### VI. 4. DIE VERBINDUNGEN DES TYPES $(C_5R_5)_2AnX_2$ MIT $R = CH_3$

Ausgehend von den  $(C_5H_5)_4An$ -Verbindungen mit einer leicht gestörten Td-Symmetrie (Kapitel VI.1.) über die  $(C_5H_5)_3AnX$ -Verbindungen mit einer  $C_{3v}$ -Molekülsymmetrie (Kapitel VI.2.) ist der Einfluß der Molekülsymmetriereduktion auf die Ladungsverteilung in den metallorganischen Komplexen der Actinoide mit einer  $C_{2v}$ -Molekülsymmetrie von großem Interesse.

In Analogie zu den  $(C_5H_5)_3AnX$ -Komplexen liegt es nahe durch die Substitution eines weiteren Cyclopentadienylringes durch einen zweiten Halogenidliganden X zu Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_2AnX_2$  ( $UCl_4 + 2K(C_5H_5) \longrightarrow (C_5H_5)_2UCl_2 + 2KCl$ )<sup>170</sup> mit einer ebenfalls tetraedrischen Koordination des Zentralions und einer  $C_{2v}$ -Molekülsymmetrie zu gelangen. Später konnte gezeigt werden, daß dieser Komplex formal der dreifachen Moleküleinheit " $(C_5H_5)_2UCl_2$ " entspricht, mit zwei zusätzlich koordinativ gebundenen Lösungsmittelmolekülen (B)

$((C_5H_5)_2UCl_2)_3 + 2B$  und als Koordinationsverbindung zwischen  $UCl_4$  und  $(C_5H_5)_3UCl$  aufzufassen ist<sup>171</sup>).

Werden die Cyclopentadienylringe durch völlig substituierte Cyclopentadienylanionen ersetzt, so erhält man homologe isolierbare Verbindungen des Typs  $(C_5R_5)_2AnX_2$  ( $R=CH_3$ ). Von dieser Verbindungsklasse sind jedoch nur einige Vertreter der Actinoide bekannt:



Im Gegensatz zu diesen Actinoid-Komplexen sind zahlreiche homologe Komplexe der vierwertigen diamagnetischen Übergangsmetalle Zirkon und Titan mit Cyclopentadienyl- als auch mit substituierten Cyclopentadienyl-Liganden bekannt<sup>154-155</sup>). Weil die Strukturen der beiden Verbindungsklassen ähnlich sind können sie als diamagnetische Referenzsubstanzen bei der Ermittlung der Ladungsverteilung der  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Komplexe herangezogen werden.

## VI. 4. 1. DIE MOLEKÜLGEOMETRIE DER $(C_5R_5)_2AnX_2$ -VERBINDUNGEN (R = CH<sub>3</sub>)

Durch Untersuchung von Komplexen im fernen Infrarotbereich (unterhalb 400 cm<sup>-1</sup>) kann man zuverlässige Informationen über die räumliche Anordnung der Liganden und die Koordinations-symmetrie des Zentralions gewinnen. Von den 9 möglichen Gerüstschwingungen eines tetraedrisch koordinierten Zentralions sind bei einer C<sub>2v</sub>-Molekülsymmetrie 8 Schwingungen IR aktiv. Die FIR-Spektren<sup>151-153)</sup> der  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Komplexe weisen 8 Absorptionsbanden auf und bestätigen die vermutete C<sub>2v</sub>-Molekülsymmetrie. Die FIR-Spektren der  $(C_5H_5)_2MX_2$ -Komplexe<sup>73) 172)</sup> (M=Ti, Zr) und vor allem des  $(C_5R_5)_2ZrCl_2$ <sup>153)</sup> besitzen die gleiche Bandenstruktur wie die homologen Komplexe der vierwertigen Actinoide. Die Verbindungen der vierwertigen Actinoide sind somit mit den der vierwertigen Übergangsmetalle Zirkon und Titan isostrukturell.

Während für die Actinoid-Verbindungen keine Kristallstrukturuntersuchungen (Röntgenstrukturuntersuchungen der  $(C_5R_5)_2UCl_2$ ,  $(C_5R_5)_2UBr_2$  und  $(C_5R_5)_2ThCl_2$ -Verbindungen werden zur Zeit von J. Rebizant et al. durchgeführt) vorliegen, die Informationen über Abstände und Winkel geben könnten, sind die  $(C_5H_5)_2MX_2$ -Komplexe (M=Ti und Zr) röntgenographisch teilweise untersucht. Die Molekülstrukturdaten (Winkel und Abstände) der  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Verbindungen werden aus den bekannten Strukturen der  $(C_5H_5)_2MX_2$  und  $(C_5R_5)_2MX_2$ -Verbindungen näherungsweise ermittelt.

Die aus der Literatur bekannten Molekülstrukturdaten der Verbindungen  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ <sup>127)</sup>,  $(C_5H_5)_2Ti(N_3)_2$ <sup>156)</sup>,  $(C_5H_5)_2Ti(NCO)_2$ <sup>157-158)</sup>,  $(C_5H_5)_2Ti(NCS)_2$ <sup>159)</sup>,  $(C_5H_5)_2ZrF_2$ <sup>160)</sup>,  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ <sup>165)</sup>,  $(C_5H_5)_2ZrI_2$ <sup>160)</sup>,  $(C_5H_5)_2Zr(NCO)_2$ <sup>157)</sup> und  $(C_5H_5)_2Zr(CH_3)_2$ <sup>161)</sup> zeigen, daß in allen  $(C_5H_5)_2MX_2$ -Verbindungen eine C<sub>2v</sub>-Molekülsymmetrie vorliegt. Die Molekülstrukturdaten sind in der Tabelle VI/4.1. zusammengefaßt.

Die Ebene, welche durch die Ringschwerpunkte und das Zentralion festgelegt ist (E1) und die Ebene, die durch die Koordina-

tionsatome der Liganden X und das Zentralion gegeben ist (E2), stehen senkrecht aufeinander. Das Molekül besitzt eine  $C_2$ -Achse, die die Schnittgerade der beiden Ebenen definiert (Abbildung VI/4.1.).

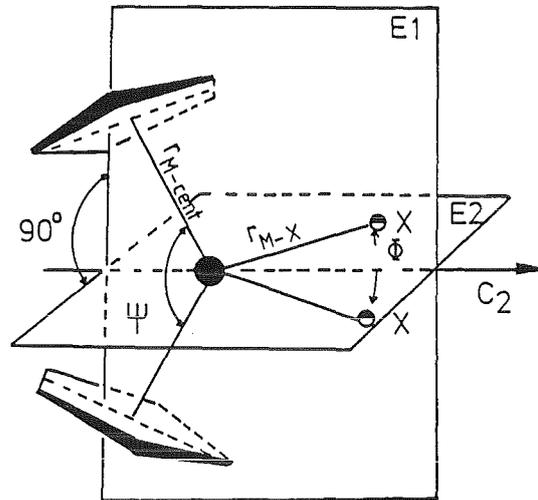


Abbildung VI/4.1.: Schematische Darstellung der Molekülsymmetrie der  $(C_5H_5)_2MX_2$ -Moleküle ( $M = Ti$  und  $Zr$ ).

Wie aus den Molekülstrukturdaten der  $(C_5H_5)_2MX_2$ -Verbindungen entnommen werden kann (Tabelle VI/4.1.), bleibt für das jeweilige Zentralion  $Zr^{4+}$  und  $Ti^{4+}$ , die Partialeinheit " $(C_5H_5)_2M$ " eine vom Liganden X in 1. Näherung unabhängige Größe. Der Abstand zwischen dem jeweiligen Metallion und dem Schwerpunkt des Cyclopentadienylanions variiert nur um wenige Pikometer:

$$\begin{aligned} |\vec{r}_{M-cent}| &= 219 - 223 \text{ pm} && \text{für } M = Zr^{4+} \\ |\vec{r}_{M-cent}| &= 203 - 206 \text{ pm} && \text{für } M = Ti^{4+} \end{aligned}$$

Die Winkel zwischen den Ringschwerpunkten und dem Metallion  $\Psi$  ( $\hat{=}$  cent,i-M-cent,j ( $i \neq j$ )) ist ebenfalls für die Zirkon- und Titan-Verbindungen eine nahezu konstante Größe, die unabhängig vom Liganden X ist (Tabelle VI/4.1.):

$$\begin{aligned} \Psi &= 126.3 - 127.8^\circ && \text{für } M = Zr; X = F, Cl, Br, I \\ \Psi &= 131.0 - 132.5^\circ && \text{für } M = Zr; X = \text{Alkyl}, NCO, NCS, N_3 \\ \Psi &= 130.9 - 133.7^\circ && \text{für } M = Ti \end{aligned}$$

Tabelle VI/4.1.: Abstände und Winkel der röntgenographisch untersuchten  $(C_5H_5)_2TiX_2$ - und  $(C_5H_5)_2ZrX_2$ -Verbindungen.

$(C_5H_5)_2MX_2$		$ r_{M-cent}^+ $	$ r_{M-X}^+ $	cent-M-cent	X-M-X	cent-M-X	Ref.
M	X	(pm)	(pm)	(°)	(°)	(°)	
Ti	Cl	205,6	236,7	130,9	94,4	106,5	127)
		205,8	236,1			106,4	
Ti	N <sub>3</sub>	203,0	203,0	132,2	94,1	106,0	156)
		206,0	203,0			106,0	
Ti	NCO	205,3	200,7	132,8	94,7	105,7	157)
		205,8	201,8			105,7	
Ti	NCS	204,4	202,1	133,7	93,9	105,6	159)
		204,4	202,1			105,6	
Zr	F	221,0	198,0	127,8	96,2	107,0	160)
		221,0	198,0			107,0	
Zr	Cl	220,0	244,6	126,6	97,1	107,3	165)
		219,0	243,6			107,3	
Zr	I	219,0	283,0	126,3	96,6	107,5	160)
		219,0	283,0			107,5	
Zr	NCO	219,4	211,9	130,9	96,4	106,0	157)
		219,5	210,1			106,0	
Zr	CH <sub>3</sub>	223,0	228,0	132,5	95,6	105,6	161)
		223,0	227,3			105,6	

Für die isostrukturellen Actinoid-Verbindungen des Typs  $(C_5R_5)_2AnX_2$  ( $R = CH_3$ ) wird für die jeweiligen Zentralionen eine ebenfalls konstante " $(C_5R_5)_2An$ "-Struktureinheit erwartet. Die Abstände zwischen dem Zentralion und dem Zentrum des aromatischen Ringes wird sich analog der  $(C_5H_5)_3AnX$ -Komplexe von der  $Th^{4+}$ -Verbindung zur  $Np^{4+}$ -Verbindung etwas verkürzen, während die Winkel  $\psi$  wie in den Titan- und Zirkonverbindungen trotz der sehr unterschiedlichen Ionenradien ( $r_{Ti^{4+}} = 68$  pm und  $r_{Zr^{4+}} = 86$  pm<sup>45)</sup>) konstant bleiben.

a) Die Abstände  $|\vec{r}_{\text{An-cent}}|$ :

Die Abstände sind ungefähr gleich groß den entsprechenden Abständen in den  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{AnX}$ -Verbindungen. In den  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Komplexen sind die Ln-cent-Abstände ebenfalls nahezu gleich den entsprechenden Abständen in den dimeren  $((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LnX})_2$ -Verbindungen (siehe Kapitel V.1.1. und V.4.1.):

$$\begin{aligned} |\vec{r}_{\text{Yb-cent}}| &= 235.2 \text{ pm} \quad \text{für } (\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Yb}^{7)} \\ |\vec{r}_{\text{Yb-cent}}| &= 231.0 \text{ pm} \quad \text{für } ((\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{YbCl})_2^{28)} \\ |\vec{r}_{\text{Sm-cent}}| &= 249.0 \text{ pm} \quad \text{für } (\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm}^{1)} \\ |\vec{r}_{\text{Sm-cent}}| &= 244.0 \text{ pm} \quad \text{für } ((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{SmC}\equiv\text{C-C}(\text{CH}_3)_3)_2^{34)} \end{aligned}$$

Der Abstand zwischen dem Zentralion und dem Ringzentrum ist in Molekülen mit einer  $\text{C}_{2v}$ -Molekülsymmetrie um ca. 5 pm kürzer als in Molekülen mit einer pseudo- $\text{C}_{3v}$ -Molekülsymmetrie ( $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ ).

Wird der Cyclopentadienylring durch einen pentamethylierten Cyclopentadienylring substituiert, vergrößern sich die Abstände zwischen dem Zentralion und dem Ringschwerpunkt nur geringfügig. Die Größenordnung wird anhand der Molekülstrukturdaten des  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2^{127)}$  ( $|\vec{r}_{\text{Ti-cent}}| = 205.8 \text{ pm}$ ) und  $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{TiCl}_2$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3^{164)}$  ( $|\vec{r}_{\text{Ti-cent}}| = 212.7 \text{ pm}$ ) abgeschätzt. Sie beträgt ca. 6.9 pm.

Werden beide gegenläufig wirkende Faktoren berücksichtigt, ergibt sich für die Abstände Ringschwerpunkt-Actinoidion in den  $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{AnX}_2$ -Verbindungen einen um ca. 2 pm längeren Abstand als in den  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{AnX}$ -Verbindungen. Für die  $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{AnX}_2$ -Komplexe lassen sich aus den obigen Betrachtungen folgende Abstände errechnen:

$$\begin{aligned} |\vec{r}_{\text{Th-cent}}| &= 277.5 \text{ pm} \quad \text{für } (\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{ThCl}_2 \\ |\vec{r}_{\text{U-cent}}| &= 249.5 \text{ pm} \quad \text{für } (\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{UCl}_2 \\ |\vec{r}_{\text{U-cent}}| &= 249.5 \text{ pm} \quad \text{für } (\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{UBr}_2 \\ |\vec{r}_{\text{Np-cent}}| &= 242.0 \text{ pm} \quad \text{für } (\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{NpCl}_2 \end{aligned}$$

b) Die Winkel  $\Psi$  (  $\hat{=}$  cent,i-An-cent,j (i $\neq$ j) ):

Der Winkel  $\Psi$  ist wie erwähnt, sowohl vom Liganden als auch vom Zentralion nahezu unabhängig. Deshalb kann für die Verbindungen der Actinoide (  $(C_5R_5)_2AnX_2$  ) der gleiche Winkel wie in den homologen Titan- bzw. Zirkonverbindungen, der auch mit den entsprechenden Winkeln der  $(C_5H_5)_2LnX_2$ -Moleküle ( ca.  $129^\circ$  ) übereinstimmt, gesetzt werden. Infolge des pentamethylierten Cyclopentadienylringes wird sich der Winkel aus sterischen Gründen etwas aufweiten. Die Größenordnung dieser Winkelaufweitung kann wie die Abstandsvergrößerung mit Hilfe der Molekülstruktur des  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ <sup>127)</sup> ( $\Psi = 130.9^\circ$ ) und des  $(C_5R_5)_2TiCl_2$ <sup>164)</sup> ( $\Psi = 137.4^\circ$ ) zu  $6.5^\circ$  abgeschätzt werden. Als Grundlage werden die Winkel  $\Psi$  der  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ -Moleküle herangezogen, da in diesem Molekül keine sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Cyclopentadienylringen mehr bestehen kann. Unter Berücksichtigung der Winkelaufweitung ergeben sich für die Komplexe der Actinoide folgende Winkel  $\Psi$ :

$$\begin{aligned} \Psi &= \text{cent,i-Th-cent,j (i}\neq\text{j)} = 133.5^\circ \text{ für } (C_5R_5)_2ThCl_2 \\ \Psi &= \text{cent,i-U-cent,j (i}\neq\text{j)} = 133.5^\circ \text{ für } (C_5R_5)_2UCl_2 \\ \Psi &= \text{cent,i-U-cent,j (i}\neq\text{j)} = 133.5^\circ \text{ für } (C_5R_5)_2UBr_2 \\ \Psi &= \text{cent,i-Np-cent,j (i}\neq\text{j)} = 133.5^\circ \text{ für } (C_5R_5)_2NpCl_2 \end{aligned}$$

c) Die Winkel  $\Phi$  (  $\hat{=}$  X-An-X )

Betrachte man wiederum die Molekülstrukturdaten der Titan- und Zirkonverbindungen (Tabelle VI/4.1.) des Typs  $(C_5H_5)_2MX_2$  so stellt man fest, daß die Winkel  $\Phi$  (  $\hat{=}$  X-M-X ) für ein breites Spektrum von Liganden X unabhängig vom Zentralion sich nur geringfügig ändern:

$$\begin{aligned} \Phi &= \text{X-Zr-X} = 95.6 - 97.1^\circ \text{ für } (C_5H_5)_2ZrX_2 \\ \Phi &= \text{X-Ti-X} = 94.0 - 94.7^\circ \text{ für } (C_5H_5)_2TiX_2 \end{aligned}$$

Die entsprechenden Winkel in den  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Verbindungen können ebenfalls als konstant angesehen werden. Aufgrund der Aufweitung des Winkels  $\Psi$  (  $\hat{=}$  cent,i-An-cent,j (i $\neq$ j) ) als Folge

der Substitution des  $(C_5H_5)^-$ -Ringes durch einen  $(C_5R_5)^-$ -Ring ( $R=CH_3$ ) wird der Winkel  $\Phi$  etwas kleiner. Die Winkelverengung beträgt für die entsprechenden Titanverbindungen<sup>127) 164)</sup>  $1.5^\circ$ . Sie wird zusammen mit dem Winkel  $\Phi$  ( $= Cl-Zr-Cl = 95.5^\circ$ ) des  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ -Moleküls<sup>165)</sup> herangezogen um die X-An-X Winkel der  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Moleküle näherungsweise abzuschätzen. Der abgeschätzte Wert für die  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Verbindungen beträgt:

$$\Phi = X-An-X = 94.0^\circ$$

d) Die Abstände  $|\vec{r}_{An-X}|$ :

Die Abstände M-X in Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_2MX_2$  sind unabhängig von der Art und Anzahl der Substituenten am Cyclopentadienylring, wie die Abstände in den folgenden Verbindungen zeigen:

$ \vec{r}_{Ti-Cl} $	= 236.4 pm	für $(C_5H_5)_2TiCl_2$ <sup>127)</sup>
$ \vec{r}_{Ti-Cl} $	= 236.1 pm	für $(CH_3-C_5H_4)_2TiCl_2$ <sup>128)</sup>
$ \vec{r}_{Ti-Cl} $	= 237.2 pm	für $((CH_3)_2CH-C_5H_4)_2TiCl_2$ <sup>162)</sup>
$ \vec{r}_{Ti-Cl} $	= 237.0 pm	für $((CH_3)_3C-C_5H_4)_2TiCl_2$ <sup>163)</sup>
$ \vec{r}_{Ti-Cl} $	= 235.0 pm	für $((CH_3)_5C_5)_2TiCl_2$ <sup>164)</sup>
$ \vec{r}_{Zr-Cl} $	= 244.2 pm	für $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ <sup>165)</sup>
$ \vec{r}_{Zr-Cl} $	= 246.1 pm	für $(C_6H_5-CH_2-C_5H_4)_2ZrCl_2$ <sup>166)</sup>
$ \vec{r}_{Zr-Cl} $	= 245.7 pm	für $((CH_3)_3C-C_5H_4)_1ZrCl_2$ <sup>167)</sup>

Für die Abstände  $|\vec{r}_{M-cent}|$  konnte gezeigt werden, daß sie für die  $(C_5H_5)_3Ln$ - und  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungsklassen nahezu gleich lang sind. Die Abstände  $|\vec{r}_{M-X}|$  sollten analog dazu in den Verbindungen  $(C_5H_5)_3AnX$  und  $(C_5R_5)_2AnX_2$  ungefähr gleich lang sein (tetraedrische Koordination des Zentralions und gleiche Art von Liganden in beiden Verbindungsklassen). Aus röntgenographischen ermittelten Molekülstrukturdaten der  $(C_5H_5)_3AnX$ -Verbindungen<sup>15-16)</sup> (Kapitel VI.2.1.) konnten die folgenden Abstände entnommen werden:

$$\begin{aligned} |\vec{r}_{\text{Th-Cl}}| &= 272.6 \text{ pm}^*) \\ |\vec{r}_{\text{U-Cl}}| &= 261.5 \text{ pm}^{15)} \\ |\vec{r}_{\text{U-Br}}| &= 281.9 \text{ pm}^{16)} \\ |\vec{r}_{\text{Np-Cl}}| &= 255.6 \text{ pm}^*) \end{aligned}$$

In der Tabelle VI/4.2. sind die aus den obigen Betrachtungen abgeleiteten Strukturdaten der  $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{AnX}_2$ -Moleküle zusammengefaßt.

Tabelle VI/4.2.: Ermittelte Strukturdaten der  $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{AnX}_2$ -Verbindungen mit  $\text{R} = \text{CH}_3$ .

		$(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{ThCl}_2$	$(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{UCl}_2$	$(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{UBr}_2$	$(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{NpCl}_2$
$ \vec{r}_{\text{An-cent}} $	(pm)	259.0	249.5	249.5	242.0
$ \vec{r}_{\text{An-X}} $	(pm)	272.6	261.5	281.9	255.6
cent-An-cent ( $\psi$ )	(°)	133.5	133.5	133.5	133.5
X - An - X ( $\phi$ )	(°)	94.0	94.0	94.0	94.0

## VI. 4. 2. ERMITTLUNG DER DIPOLMOMENTE UND BERECHNUNG DER PARTIALMOMENTE DER VERBINDUNGEN $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{MX}_2$ . ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{An}$ ; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

### VI. 4. 2. 1. DAS MODELL

An das Modell zur Berechnung der Partial- und Dipolmomente wer-

-----  
\*) abgeschätzte Werte siehe Kapitel VI.2.6. und VI.2.7.

den folgende in Kapitel V.4.3. bereits ausführlich erläuterten Forderungen gestellt:

- Die Moleküle besitzen eine  $C_{2v}$ -Molekülsymmetrie.
- Die Abstände und Winkel entsprechen den in der Literatur angegebenen oder durch Näherungen ermittelten Werte.
- Es gilt das Punktladungsmodell.
- Der aromatische Cyclopentadienylring bzw. der pentamethylierte Cyclopentadienylring besitzt eine negative Elementarladung (siehe Kapitel V. 1. ).

Das Dipolmoment eines  $(C_5R_5)_2MX_2$ -Moleküls setzt sich aus den folgenden vier Partialmomente vektoriell zusammen:

$$\vec{\mu}_{(C_5R_5)_2MX_2} = \vec{\mu}_{M-cent,1} + \vec{\mu}_{M-cent,2} + \vec{\mu}_{M-X,1} + \vec{\mu}_{M-X,2} \quad (Gl.VI/4.1.)$$

In der Abbildung VI/4.2. sind die einzelnen Partialmomente sowie deren Komponenten senkrecht und parallel zur Hauptsymmetrieachse des Moleküls ( $C_{2v}$ -Achse) schematisch dargestellt:

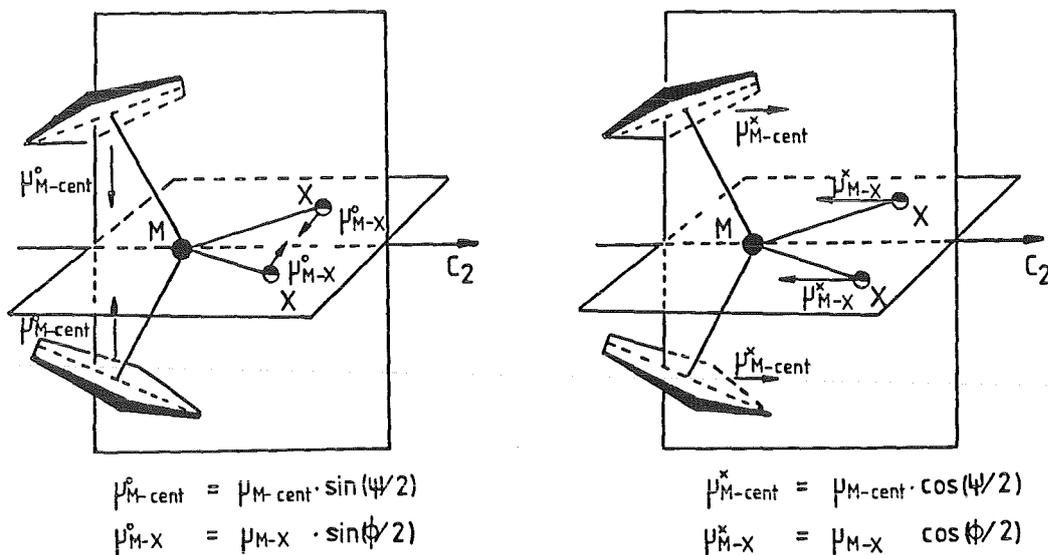


Abbildung VI/4.2.: Schematische Darstellung der Molekülgeometrie und der Partialmomente der  $(C_5R_5)_2MX_2$ -Verbindungen.

Für den Betrag des Dipolmoments mit den in der Abbildung VI/4.1. definierten Molekülvariablen gilt:

$$\begin{aligned}
 |\vec{\mu}_{(C_5R_5)_2MX_2}| = & \left( \left( \sum_{i=1}^2 q_{X,i} \cdot |\vec{r}_{M-X,i}| \cos(\Phi/2) - \right. \right. \\
 & \left. \left. - \sum_{j=1}^2 q_{cent,j} \cdot |\vec{r}_{M-cent,j}| \cdot \cos(\Psi/2) \right)^2 + \right. \\
 & \left. + \left( q_{cent,1} \cdot |\vec{r}_{M-cent,1}| \cdot \sin(\Psi/2) - q_{cent,2} \cdot \right. \right. \\
 & \left. \left. \cdot |\vec{r}_{M-cent,2}| \cdot \sin(\Psi/2) \right)^2 + \left( q_{X,1} \cdot |\vec{r}_{M-X,1}| \cdot \right. \right. \\
 & \left. \left. \cdot \sin(\Phi/2) - q_{X,2} \cdot |\vec{r}_{M-X,2}| \cdot \sin(\Phi/2) \right)^2 \right)^{1/2}
 \end{aligned}$$

(Gl.VI/4.2.)

Berücksichtigt man die Molekülsymmetrie so vereinfacht sich die Gleichung VI/4.2. zu:

$$\begin{aligned}
 |\vec{\mu}_{(C_5R_5)_2MX_2}| = & \sum_{i=1}^2 q_{X,i} \cdot |\vec{r}_{M-X,i}| \cdot \cos(\Phi/2) - \\
 & - \sum_{j=1}^2 q_{cent,j} \cdot |\vec{r}_{M-cent,j}| \cdot \cos(\Psi/2)
 \end{aligned}$$

(Gl.VI/4.3.)

bzw.

$$|\vec{\mu}_{(C_5R_5)_2MX_2}| = |\vec{\mu}_{"MX_2"}| - |\vec{\mu}_{"(C_5R_5)_2M"}|$$

(Gl.VI/4.4.)

wobei:

$$\begin{aligned}
 |\vec{\mu}_{"(C_5R_5)_2M"}| &= \sum_{j=1}^2 q_{cent,j} \cdot |\vec{r}_{M-cent,j}| \cos(\Psi/2) \\
 |\vec{\mu}_{"MX_2"}| &= \sum_{i=1}^2 q_{X,i} \cdot |\vec{r}_{M-X,i}| \cos(\Phi/2)
 \end{aligned}$$

(Gl.VI/4.4a-b.)

Weiterhin gilt:

$$\begin{aligned}
 q_{cent,1} \cdot |\vec{r}_{M-cent,1}| \cdot \sin(\Psi/2) &= q_{cent,2} \cdot |\vec{r}_{M-cent,2}| \cdot \sin(\Psi/2) \\
 q_{X,1} \cdot |\vec{r}_{M-X,1}| \cdot \sin(\Phi/2) &= q_{X,2} \cdot |\vec{r}_{M-X,2}| \cdot \sin(\Phi/2)
 \end{aligned}$$

VI. 4. 3. LADUNGSVERTEILUNG IN DEN  $(C_5H_5)_2MX_2^-$  (M = Zr, Ti; X = F, Cl, Br, I) UND  $(C_5R_5)_2MX_2^-$  (R = CH<sub>3</sub>; M = Zr, Th, U, Np; X = Cl, Br) VERBINDUNGEN.

Zunächst wird an der  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$  und  $(C_5R_5)_2ZrCl_2$ -Verbindung gezeigt, daß Vergleiche zwischen den pentamethylierten Cyclopentadienyl- und den nicht methylierten Cyclopentadienylverbindungen bezüglich ihrer Ladungsverteilung im Molekül erlaubt sind.

VI. 4. 3. 1. LADUNGSVERTEILUNG IN DEN  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$  UND  $(C_5R_5)_2ZrCl_2$ -MOLEKÜLEN.

Während die Molekülstruktur des  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ -Moleküls bekannt ist<sup>165)</sup> kann die Molekülstruktur der homolog gebauten Verbindung  $(C_5R_5)_2ZrCl_2$  aus den Kristallstrukturdaten der homologen  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ <sup>127)</sup> - und  $(C_5R_5)_2TiCl_2$ <sup>164)</sup>-Verbindungen (R = CH<sub>3</sub>) (analog der  $(C_5R_5)_2AnX_2$  - Verbindungen in Abschnitt VI.4.1.) abgeleitet werden (Molekülstrukturdaten siehe Tabelle VI/4.3.).

Tabelle VI/4.3.: Molekülstrukturdaten, berechnete Partial- und Dipolmomente sowie die experimentell bestimmten Dipolmomente der  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ - und  $(C_5R_5)_2ZrCl_2$ -Verbindungen.

		$(C_5H_5)_2ZrCl_2$	$(C_5R_5)_2ZrCl_2$
$ \vec{r}_{Zr-cent}^+ $	(pm)	219.5	226.5
$ \vec{r}_{Zr-Cl}^+ $	(pm)	244.2	242.7
cent-Zr-cent	(°)	126.6	133.1
X - Zr - X	(°)	97.1	95.6
<hr/>			
$ \vec{\mu}_{(C_5R_5)_2M}^+ $	(Debye)	9.47	8.66
$ \vec{\mu}_{MX_2}^+ $	(Debye)	15.53	15.66
$ \vec{\mu}_{(C_5R_5)_2MX_2,ber.}^+ $	(Debye)	6.06	7.00
<hr/>			
$ \vec{\mu}_{(C_5R_5)_2MX_2,exp.}^+ $	(Debye)	4.86	5.78
$ \vec{\mu}_{(C_5R_5)_2MX_2,Lit.}^+ $	(Debye)	4.86 <sup>168)</sup> 5.90 <sup>169)</sup>	---

mit R = CH<sub>3</sub>; Index: Lit. = Literaturwert;  
exp. = experimentell bestimmter Wert  
ber. = berechneter Wert

Die Partialmomente  $|\vec{\mu}_{MX_2}|$  und  $|\vec{\mu}_{(C_5R_5)_2M}|$  werden durch Einsetzen der Abstände und Winkel in die Gleichungen VI/4.4a. und VI/4.4b. und das Dipolmoment des Moleküls mit Hilfe der berechneten Partialmomente nach Gl.VI/4.4. berechnet. Weiterhin wurden die Dipolmomente der beiden Verbindungen experimentell in verdünnten benzolischen Lösungen bestimmt. Die berechneten Partial- und Dipolmomente, sowie die experimentell bestimmten Dipolmomente sind der Tabelle VI/4.3. zu entnehmen.

Die berechneten Dipolmomente sind um 1.20 Debye für das  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ - und 1.22 Debye für das  $(C_5R_5)_2ZrCl_2$ -Molekül größer als die experimentell ermittelten Werte. Die Ursache ist (wie in Kapitel VI.2.2.; Fall c gezeigt wurde) auf die effektive Ladung am Liganden X, die kleiner als 1 Elementarladung ist, zurückzuführen, falls der Abstand zwischen den Ladungsschwerpunkten gleich dem Abstand der Massenschwerpunkte zwischen Zentralion und Ligand X ist.

Unter der Annahme, daß die berechneten gleich den experimentell bestimmten Dipolmomenten sind, kann die effektive Ladung des Liganden X (hier X = Cl) berechnet werden:

$$q_{Cl,eff} = \frac{|\vec{\mu}_{(C_5R_5)_2ZrCl_2}| + |\vec{\mu}_{(C_5R_5)_2Zr}|}{2 \cdot |\vec{r}_{Zr-Cl}| \cdot \cos(\phi/2)} \quad (Gl.VI/4.5.)$$

$$q_{Cl,eff} = 0.9227 e^- \quad \text{für } (C_5H_5)_2ZrCl_2$$

$$q_{Cl,eff} = 0.9220 e^- \quad \text{für } (C_5R_5)_2ZrCl_2 \quad (R=CH_3)$$

Die effektive Ladung des aromatischen Cyclopentadienylringes bzw. des Pentamethylcyclopentadienylringes, da das aromatische Ringsystem erhalten bleibt und damit die Hückelregel erfüllt sein muß, entspricht einer negativen Elementarladung (Kapitel V.1.).

Damit konnte gezeigt werden, daß durch die Substitution der beiden Cyclopentadienylringe durch zwei Pentamethylcyclopentadienylringe zwar die Geometrie sich leicht ändert, die partielle Ladungsverteilung aber nicht verändert wird.

Zwischen den  $(C_5H_5)_2TiX_2$ - bzw.  $(C_5H_5)_2ZrX_2$ -Verbindungen und den  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Komplexen wird ein analoges Verhalten erwartet. Demnach sind vergleichende Betrachtungen bei diesen homologen Komplexen durchaus erlaubt.

Die Abweichung des von uns experimentell ermittelten Dipolmomentes des  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ -Moleküls ( $|\vec{\mu}| = 4.86$  Debye) vom Literaturwert ( $|\vec{\mu}| = 5.90$  Debye)<sup>169)</sup> beruht auf drei unabhängigen Ursachen. Bei der Bestimmung des Dipolmomentes durch Giddings und Best galten die folgenden Bedingungen:

- a) Die Temperatur betrug  $30^\circ C$  (bei unseren Messungen  $20^\circ C$ ).
- b) Die Konzentration der Lösung betrug  $4 \cdot 10^{-2}$  mol/l (40 mal größer als bei unseren Messungen).
- c) Die Genauigkeit der Dielektrizitätskonstantenbestimmung betrug  $1 \cdot 10^{-3}$  DK-Einheiten (bei und  $4 \cdot 10^{-5}$  DK-Einheiten).

#### VI. 4. 3. 2. LADUNGSVERTEILUNG IN DEN $(C_5H_5)_2TiX_2$ - UND $(C_5H_5)_2ZrX_2$ -VERBINDUNGEN (X = F, Cl, Br, I).

Die Molekülstrukturdaten der  $(C_5H_5)_2ZrX_2$  (X = F, Cl, I)- und  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ -Moleküle sind aus der Literatur bekannt, während Abstände und Winkel der übrigen Verbindungen aus den publizierten Daten der kristallographisch untersuchten Verbindungen näherungsweise ermittelt werden konnten<sup>173)</sup>. Die Winkel und Abstände sind in der Tabelle VI/4.4. aufgelistet.

Die Partialmomente der  $(C_5H_5)_2^M$ -Einheit und der  $MX_2$ -Einheit können nach Gl. VI/4.4a. und VI/4.4b. und den in der Tabelle VI/4.4. zusammengefaßten Molekülstrukturdaten berechnet werden. Die Dipolmomente der Verbindungen wurden sowohl nach Gl. VI/4.4. berechnet, als auch experimentell bestimmt. Die Partial- und Dipolmomente sind der Tabelle VI/4.5. zu entnehmen.

Tabelle VI/4.4.: Molekülstrukturdaten der  $(C_5H_5)_2MX_2$ -Verbindungen mit M = Ti und Zr; X = F, Cl, Br und I.

$(C_5H_5)_2MX_2$	$ \vec{r}_{M-cent}^+ $ (pm)	$ \vec{r}_{M-X}^+ $ (pm)	cent-M-cent (°)	X - M - X (°)
$(C_5H_5)_2ZrF_2$	221.0 221.0	198.0 198.0	127.8	96.2
$(C_5H_5)_2ZrCl_2$	219.0 220.0	244.6 243.6	126.6	97.1
$(C_5H_5)_2ZrBr_2$	219.8 219.8	259.1 259.1	126.9	96.4
$(C_5H_5)_2ZrI_2$	219.0 219.0	283.0 283.0	126.3	96.6
$(C_5H_5)_2TiF_2$	205.7 205.7	188.4 188.4	130.9	94.4
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	205.6 205.8	236.1 236.7	130.9	94.4
$(C_5H_5)_2TiBr_2$	205.7 205.7	251.4 251.4	130.9	94.4
$(C_5H_5)_2TiI_2$	205.7 205.7	275.4 275.4	130.9	94.4

Tabelle VI/4.5.: Berechnete Partial- und Dipolmomente, sowie experimentell bestimmte Dipolmomente der  $(C_5H_5)_2MX_2$ -Verbindungen mit M = Ti und Zr; X = F, Cl, Br und I.

$(C_5H_5)_2MX_2$		$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_2MX_2,exp.}^+ $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_2MX_2,ber.}^+ $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{(C_5H_5)_2M}^+ $ (Debye)	$ \vec{\mu}_{MX_2}^+ $ (Debye)
M	X				
Zr	F	3.79	3.36	9.34	12.70
Zr	Cl	4.86	6.06	9.47	15.53
Zr	Br	5.20	7.15	9.44	16.59
Zr	I	5.57	8.58	9.50	18.08
Ti	F	4.28	4.08	8.21	12.30
Ti	Cl	5.59	7.22	8.21	15.43
Ti	Br	5.83	8.20	8.21	16.41
Ti	I	6.17	9.76	8.21	17.97

Das Partialmoment  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_2M}^+|$  ist für sämtliche Verbindungen mit dem gleichen Zentralion eine konstante Größe ( $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_2Ti}^+| = 8.21$  Debye und  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_2Zr}^+| = 9.44$  Debye).

Nach Gl. VI/4.4. bzw. Gl. VI/4.3. ist das Dipolmoment des Moleküls somit nur noch eine Funktion des Partialmomentes  $|\vec{\mu}_{MX_2}^+|$

und damit vom Abstand  $|\vec{r}_{M-X}|$ . Die Auftragung der experimentell gemessenen Dipolmomente gegen die kristallographischen Abstände  $|\vec{r}_{M-X}|$  zeigt für die jeweilige Verbindungsklasse eine lineare Korrelation, die laut Gl. VI/4.4b. erwartet wurde (Abbildung VI/4.3.). Die Gültigkeit des aufgestellten Modells wird durch diesen Befund bestätigt.

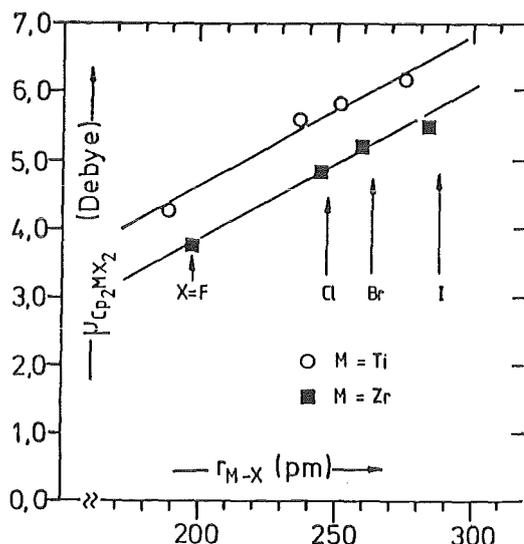


Abbildung VI/4.3.: Dipolmomente der  $(C_5H_5)_2MX_2$ -Moleküle (M = Ti, Zr; X = F, Cl, Br, I) als Funktion des Abstandes  $|\vec{r}_{M-X}|$ .

Die berechneten Dipolmomente sind mit Ausnahme der Fluorid-Verbindungen größer als die experimentell ermittelten Dipolmomente (analog den  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen; siehe Kapitel VI.2.2.).

Wäre die Differenz zwischen berechneten und experimentell bestimmten Dipolmomenten eine konstante Größe, so wäre die Ursache der Differenz im Partialmoment  $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_2M}|$  zu suchen, da sie jedoch vom Fluorid- zum Jodid-Komplex analog den Partialmomenten  $|\vec{\mu}_{MX_2}|$  ansteigt, muß der Grund in der  $MX_2$ -Partialeinheit liegen.

Das Partialmoment  $|\vec{\mu}_{MX_2}|$  ist gleich dem Produkt aus Ladung des Liganden X und dem Abstand der Ladungsschwerpunkte; der Winkelterm  $\cos(\Phi/2)$  gibt nur die Projektion auf die  $C_2$ -Achse wieder. Der Abstand der Ladungsschwerpunkte kann wie im Fall c) in Kapitel VI.2.2. für die  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen, gleich dem

kristallographischen Abstand zwischen dem Zentralion und dem einatomigen Liganden gesetzt werden. Die Differenz der berechneten und experimentell ermittelten Ladungsverteilung beruht auf der Abnahme der effektiven Ladung des Liganden X vom Fluorid- zum Jodid-Liganden hin.

Zur Berechnung der effektiven Ladung der Liganden X werden die berechneten gleich den experimentell gemessenen Dipolmomenten gesetzt und die Gleichung VI/4.3. bzw. Gl. VI/4.5. nach  $q_{X,eff}$  aufgelöst. Die effektiven Ladungen der Liganden X nahmen vom Fluorid zum Jodid sowohl in den Titan- als auch in den homologen Zirkonkomplexen ab. Die nach Gl.VI/4.5. berechneten effektiven Ladungen der Liganden X sind zusammen mit den Elektronegativitäten der Liganden (nach Pauling) in der Tabelle VI/4.6. aufgelistet.

Tabelle VI/4.6.: Effektive Ladungen, Elektronegativitäten, Energien der Charge-Transfer-Banden und Elektronenpolarisierbarkeiten der  $(C_5H_5)_2MX_2$ -Verbindungen ( M = Ti, Zr; X = F, Cl, Br und I ).

$(C_5H_5)_2MX_2$		$q_{X,eff}$	$q_{X,eff}^{korr.}$	EN	CT-Bande	$\alpha_{el} \cdot (10^{-24})$
M	X	( $e^-$ )	( $e^-$ )	(nach Pauling)	(kK)	( $cm^3$ )
Zr	F	1.034	1.000	3.98	35.714	38.00
Zr	Cl	0.922	0.888	3.16	29.850	50.00
Zr	Br	0.886	0.852	2.96	27.624	62.25
Zr	I	0.828	0.794	2.66	24.570	74.96
Ti	F	1.015	1.000	3.98	31.259	30.00
Ti	Cl	0.894	0.879	3.16	25.582	52.03
Ti	Br	0.855	0.840	2.96	24.515	64.55
Ti	I	0.800	0.785	2.66	21.953	78.54

Die Elektronegativität der Liganden nimmt vom Fluorid zum Jodid ab und damit die Fähigkeit die Elektronendichte am Liganden zu binden. Die Liganden  $X^-$  sind in der Lage einen Teil ihrer Elektronendichte ans Zentralion abzugeben. Dieser Effekt ist beim Fluorid nicht oder nur unwesentlich ausgeprägt, steigt jedoch vom Chlorid über das Bromid zum Jodid an. Die effektive Ladung muß demnach mit der Elektronegativität korrelieren. Die Korrelation wird durch die Auftragung der effektiven Ladung der Li-

ganden gegen deren Elektronegativität bestätigt (Abbildung VI/4.4.).

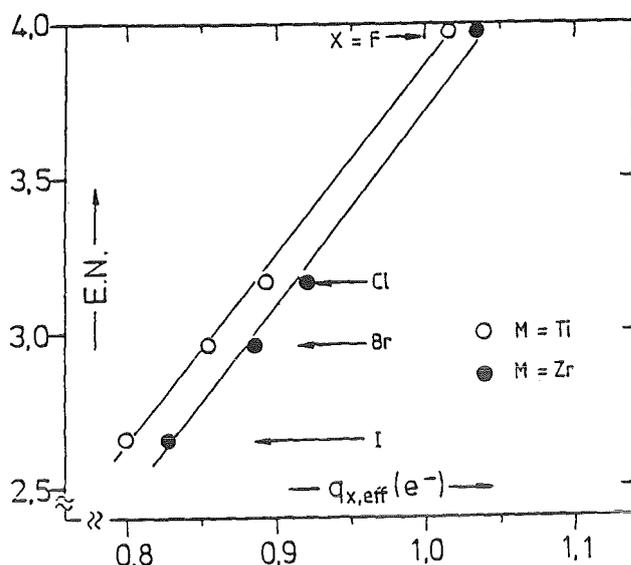


Abbildung VI/4.4.: Effektive Ladung der Liganden X als Funktion der Elektronegativität des Liganden X für die  $(C_5H_5)_2MX_2$ -Komplexe.

Die beiden Korrelationsgeraden für die  $(C_5H_5)_2TiX_2$ - und für die  $(C_5H_5)_2ZrX_2$ -Verbindungen verlaufen parallel und sind nur um eine Konstante von 0.03 Elementarladungen verschoben. Die etwas höheren effektiven Ladungen der Liganden X in den Zirkonverbindungen beruhen auf der größeren Abschirmung der Kernladung durch die 3d-Elektronen des Zentralions.

Die berechneten effektiven Ladungen der Liganden sind als relatives Maß für die Elektronendichte um den Liganden X zu verstehen.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der berechneten effektiven Ladungen der Liganden X kann durch die Korrelation mit den Energien der Charge-Transfer-Banden erbracht werden. Die Energie der Charge-Transfer-Banden entspricht der Energie die für die Ladungsübertragung vom Liganden ans Zentralion benötigt wird. Die Wellenlänge der Charge-Transfer-Bande ist eine unabhängige physikalische Größe und experimentell bestimmbar. Die untersuchten  $(C_5H_5)_2MX_2$ -Moleküle zeigen zwei solcher Banden im UV-Wellenlängenbereich <sup>173)</sup>, von denen die erste, bei höheren

Energien liegende, konstant bleibt ( 244-256 nm für M = Ti und 291-309 nm für M = Zr). Aufgrund ihrer energetischen Lage wird sie dem Ladungsübergang vom Cyclopentadienylring zum Metallion zugeordnet<sup>173)</sup>. Die für diesen Ladungsübergang notwendigen hohen Energien bestätigen die Erhaltung des aromatischen Ringsystems und die damit angenommene effektive Ladung des Cyclopentadienylringes von einer Elementarladung.

Die zweite Charge-Transfer-Bande entspricht der Energie der Ladungsübertragung vom Liganden X ans Metallion. Diese Banden werden von der Fluoridverbindung ausgehend zur Jodidverbindung stark zu kleineren Energie verschoben:

319.9 nm für  $(C_5H_5)_2TiF_2$  und 455.5 nm für  $(C_5H_5)_2TiI_2$   
 285.0 nm für  $(C_5H_5)_2ZrF_2$  und 358.0 nm für  $(C_5H_5)_2ZrI_2$

Die Ladungsübertragung erfolgt für das Jodid bei kleineren Energien, da die Kernladung des Liganden durch die inneren Elektronenschalen stärker abgeschirmt werden; d.h. die Elektronendichte des Liganden kann leichter ans Zentralion abgegeben werden. Diese Elektronendonorfunktion ist beim Jodid am stärksten ausgeprägt und nimmt zum Fluorid hin ab.

Die Auftragung der effektiven Ladung der Liganden als Funktion der Energie der Charge-Transfer-Bande zeigt sowohl für die  $(C_5H_5)_2TiX_2$ - als auch für die  $(C_5H_5)_2ZrX_2$ -Verbindungen eine lineare Korrelation (Abbildung VI/4.5.).

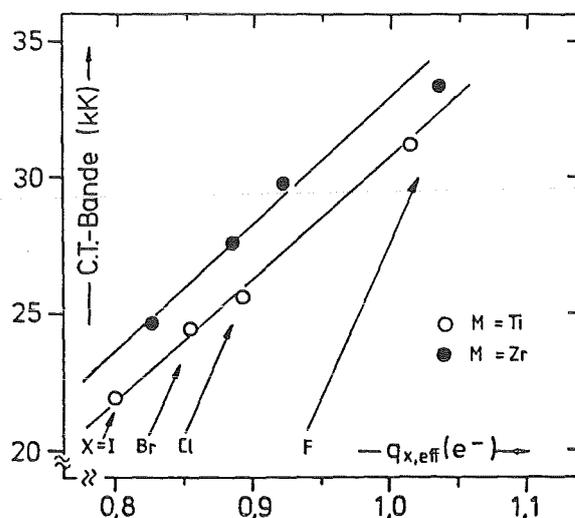


Abbildung VI/4.5.: Effektive Ladung der Liganden X als Funktion der Energie der Charge-Transfer-Banden.

Die Gültigkeit der ermittelten relativen effektiven Ladungen der Liganden X ( $q_{X,eff}$ ) wurde damit nochmals bestätigt. Die Energien der Charge-Transfer-Banden sind der Tabelle VI/4.6. zu entnehmen.

Die vom Liganden zum Zentralion fließende Elektronendichte ist nicht mehr am Liganden punktförmig lokalisiert sondern längs der chemischen Bindungen verteilt. Die Polarisierbarkeit nicht "lokalisierter Elektronen" ist im elektrischen Wechselfeld größer als von Elektronen, die am Liganden lokalisiert sind. Dementsprechend nimmt die Polarisierbarkeit der Moleküle mit abnehmender effektiver Ladung des Liganden zu (Abbildung VI/4.6.). Eine direkte Korrelation zwischen der Elektronenpolarisierbarkeit des Moleküls und den effektiven Ladungen der Liganden ist erlaubt, da für alle betrachteten Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_2MX_2$ , die  $(C_5H_5)_2M$ -Partialeinheit sowohl von der Geometrie als auch vom elektronischen Verhalten her (effektive Ladung der Cyclopentadienylringe), als konstant angesehen werden kann.

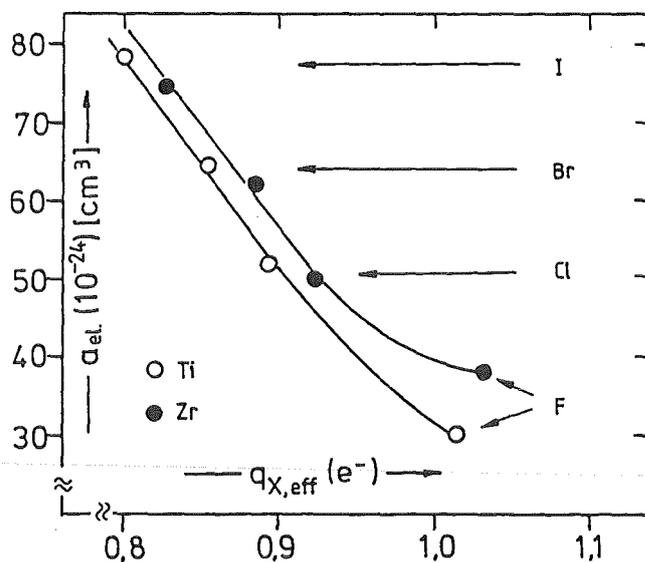


Abbildung VI/4.5.: Effektive Ladung der Liganden X als Funktion der Elektronenpolarisierbarkeit der  $(C_5H_5)_2MX_2$ -Verbindungen.

Wie in Abbildung VI/4.6. zu sehen weichen die Werte für die beiden Fluorid-Verbindungen vom linearen Verhalten zwischen der Mo-

lekülpolarisierbarkeit und der effektiven Ladung des Liganden ab. Im Gegensatz zu den Chlorid-Komplexen, ist die Elektronendichte bei den Fluoridverbindungen stärker am Liganden lokalisiert. Die experimentell gemessene Polarisierbarkeit setzt sich aus der Polarisierbarkeit der  $(C_5H_5)_2M$ -Einheit und derjenigen der Liganden X zusammen. Bei der kleinen Polarisierbarkeit des Fluoridions (relativ zu  $Cl^-$ ) macht sich die fast konstante Polarisierbarkeit der  $(C_5H_5)_2M$ -Einheit bemerkbar.

Die Korrelation zwischen der effektiven Ladung und der Elektro negativität der Liganden einerseits, und zwischen der Energie des Ladungsübergangs vom Liganden X ans Zentralion und der Elektronenpolarisierbarkeit des Moleküls andererseits, zeigt die realen Grundlagen der aus den Strukturdaten und experimentell bestimmten Dipolmomenten, berechneten effektiven Ladungen der Liganden deutlich auf.

Die für die Fluoridliganden berechneten effektiven Ladungen von  $1.015 e^-$  (Ti),  $1.035 e^-$  (Zr) sind größer als eine Elementarladung. Wenn aber berücksichtigt wird, daß in Lösung die Abstände zwischen Zentralion und Ligand X, aufgrund der fehlenden Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen etwas größer werden können, heben sich diese Dipolmomente auf. Die für eine effektive Ladung von  $1 e^-$  am Fluoridion erforderlichen M-F-Abstände in Lösung sind für den Titankomplex um 3 pm ( $|\vec{r}_{Ti-F,krist.}| = 188.4$  pm,  $|\vec{r}_{Ti-F,Lsg.}| = 191.4$  pm) und für die Zirkonverbindung um 5 pm ( $|\vec{r}_{Zr-F,krist.}| = 198.0$  pm,  $|\vec{r}_{Zr-F,Lsg.}| = 203.0$  pm) länger als in der festen Phase.

Mit dieser geringfügigen Erweiterung der M-F-Bindung im gelösten Molekül, entspricht die effektive Ladung der Fluorid-Liganden gleich einer Elementarladung, was aufgrund der hohen Elektronegativität des Liganden auch zu erwarten ist. Die auf diese Weise korrigierten effektiven Ladungen der Liganden X (siehe Tabelle VI/4.6.) sind nur um einen konstanten minimalen Betrag von  $0.015$  bzw.  $0.034 e^-$  für die Titan- bzw. Zirkonverbindungen kleiner als die aus den Kristallstrukturdaten berechneten effektiven Ladungen.

Sowohl das  $Ti^{4+}$ - als auch das  $Zr^{4+}$ -Ion ist ein diamagnetisches Ion mit der Elektronenkonfiguration  $d^0$ . Die effektive Ladung an den Liganden ist zwar für die homologen Verbindungen nahezu gleich groß, es fällt jedoch auf, daß die effektive Ladung des jeweiligen Liganden am Titan-Zentralion um ca.  $0.03 e^-$  größer ist als in den entsprechenden Zirkonverbindungen. Die Ursache liegt in der kleineren nach außen wirksamen effektiven positiven Ladung des  $Zr^{4+}$ -Ions als Folge der besseren Abschirmung der Kernladung durch die im Vergleich zum  $Ti^{4+}$ -Ion zusätzlichen Elektronenschalen.

### VI. 4. 3. 3. LADUNGSVERTEILUNG IN DEN $(C_5H_5)_2AnX_2$ -VERBINDUNGEN (R = $CH_3$ ).

Die Molekülstrukturdaten der  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Komplexe (R =  $CH_3$ ) wurden in Abschnitt VI.4.1. aus Vergleichen und Näherungen abgeschätzt. Die Partialmomente  $|\vec{\mu}_{(C_5R_5)_2An}|$  und  $|\vec{\mu}_{AnX_2}|$  sowie die Dipolmomente der Moleküle können durch Einsetzen der entsprechenden Abstände und Winkel in die Gleichungen VI/4.4a., VI/4.4b und VI/4.4. berechnet werden. Die berechneten Partial- und Dipolmomente sind zusammen mit den experimentell bestimmten Dipolmomenten in der Tabelle VI/4.7. zusammengefaßt.

Tabelle VI/4.7.: Berechnete Partial- und Dipolmomente sowie experimentell bestimmte Dipolmomente der  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Komplexe (R =  $CH_3$ ).

		$(C_5R_5)_2ThCl_2$	$(C_5R_5)_2UCl_2$	$(C_5R_5)_2UBr_2$	$(C_5R_5)_2NpCl_2$
$ \vec{\mu}_{(C_5R_5)_2An} $	(Debye)	9.82	9.46	9.46	9.18
$ \vec{\mu}_{AnX_2} $	(Debye)	17.86	17.13	18.47	16.74
$ \vec{\mu}_{(C_5R_5)_2AnX_2,ber.} $	(Debye)	8.04	7.67	9.01	7.56
$ \vec{\mu}_{(C_5R_5)_2AnX_2,exp.} $	(Debye)	3.91	3.60	4.34	2.06

Analog den homologen Zirkon- und Titan-Verbindungen bleibt das  $|\vec{\mu}_{(C_5R_5)_2M}|$ -Partialmoment, aufgrund der gleichbleibenden Struktur, für die homologe Verbindungen des selben Zentralions unabhängig vom Liganden konstant. Dagegen ist das Partialmoment  $|\vec{\mu}_{MX_2}|$  für das Dipolmoment des Moleküls verantwortlich. Das Partialmoment  $|\vec{\mu}_{MX_2}|$  und damit auch das Dipolmoment (siehe Gl.VI/4.4b und Gl.VI/4.4.) ist eine Funktion des Abstandes  $|\vec{r}_{An-X}|$ . Die lineare Korrelation der beiden Größen konnte durch die Auftragung in Abbildung VI/4.3. für die Titan- und Zirkonverbindungen bewiesen werden.

Wird das experimentell bestimmte Dipolmoment des  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Moleküls gegen den Abstand  $|\vec{r}_{An-X}|$  aufgetragen, so müssen in Analogie zu den Ergebnissen der homologen Titan- und Zirkonverbindungen die Korrelationsgeraden der Thorium- und Neptunium-Komplexe parallel zur entsprechenden Korrelationsgeraden des Urans, die durch die beiden Punkte der  $(C_5R_5)_2UCl_2$  und  $(C_5H_5)_2UBr_2$ -Moleküle festgelegt ist, verlaufen (Abbildung VI/4.7.).

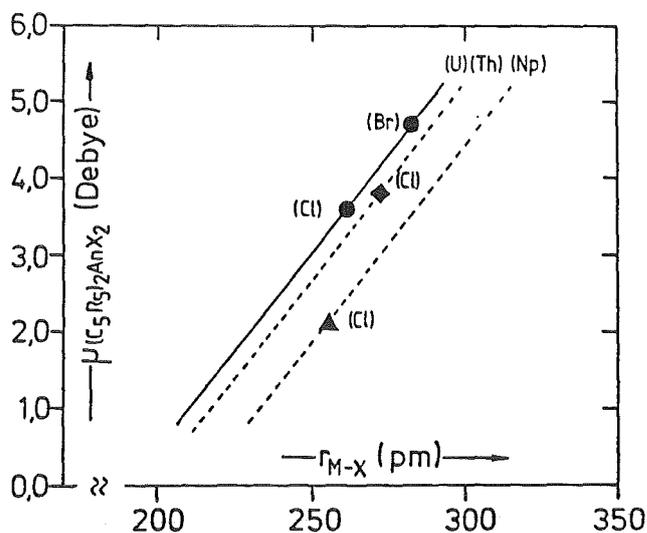


Abbildung VI/4.7.: Dipolmomente der  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Verbindungen als Funktion des Abstandes  $|\vec{r}_{An-X}|$ .

Falls die Synthese der homologen Komplexe  $(C_5R_5)_2AnX_2$  der leichteren  $An^{IV}$  mit allen Halogeniden gelingt, kann anhand der experimentell bestimmbaren Dipolmomente die Abstände zwischen dem Halogenid-Liganden und dem Zentralion mit Hilfe des Diagramms in Abbildung VI/4.7. ermittelt werden.

Wie bei den  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen sind auch in dieser Verbindungsklasse die berechneten Dipolmomente stets größer als die experimentell ermittelten Momente (Tabelle VI/4.6.). Die Ursache liegt darin, daß die effektive Ladung des Liganden X, aufgrund der Wechselwirkung mit der Elektronendichte des Zentralions kleiner als eine Elementarladung ist. Wird vorausgesetzt, daß der Abstand zwischen den Ladungsschwerpunkten gleich dem Abstand der Massenschwerpunkte und das berechnete Dipolmoment gleich dem experimentell bestimmten gesetzt, kann die effektive Ladung des Liganden X ( $q_{X,eff}$ ) nach Gl. VI/4.5. berechnet werden (siehe Kapitel VI.2.2.; Fall c.).

$$q_{X,eff.} = \frac{|\vec{\mu}_{(C_5R_5)_2AnX_2}| + |\vec{\mu}_{(C_5R_5)_2An''}|}{2 \cdot |\vec{r}_{An-X}| \cdot \cos(\Phi/2)} \quad (\text{Gl. VI/4.5.})$$

Die effektive Ladung des Chloridliganden ist größer als die effektive Ladung des Bromidliganden, der aufgrund seiner kleineren Elektronegativität leichter Elektronendichte ans Zentralion abgeben kann (siehe Kapitel VI.2.2.). Die effektive Ladung der Liganden X korreliert (analog den homologen Titan- und Zirkonverbindungen) mit der Elektronegativität der Liganden (siehe Abbildung VI/4.5. bzw. VI/2.4.).

In Abbildung VI/4.8. ist die effektive Ladung des Liganden X der  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Verbindungen als Funktion der Elektronegativität des Liganden aufgetragen. Auch hier müssen die Korrelationsgeraden der Thorium- und Neptuniumverbindungen, analog zu den Titan- und Zirkonverbindungen, parallel zur Korrelationsgeraden der homologen entsprechenden Uranverbindungen verlaufen. Die Elektronegativität der Halogenidliganden ist bekannt, deshalb können die effektiven Ladungen dieser Liganden in den  $(C_5R_5)_2AnX_2$  ( $R=CH_3$ )-Komplexen ( $An = Th, U, Np$ ) anhand des Diagramms in der Abbildung VI/4.8. für die noch nicht bekannten Verbindungen vorausgesagt werden (leere Punkte). Die Zahlenwerte sind der Tabelle VI/4.8. in Klammern zusammen mit den nach Gl. VI/4.5. und den experimentell bestimmten Dipolmomenten berechneten effektiven Ladungen der  $(C_5R_5)_2AnX_2$ - und

$(C_5H_5)_3AnX$ -Komplexe, aufgelistet.

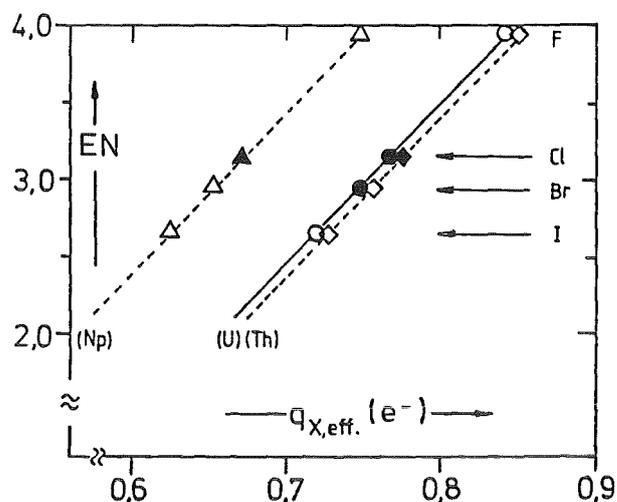


Abbildung VI/4.8.: Effektive Ladung der Liganden X als Funktion der Elektronegativität (volle Punkte ●, ▲, ◆: experimentelle Werte; leere Punkte ○, △, ◇: vorausgesagte Werte).

Die effektive Ladung an den Liganden X ist für die  $(C_5R_5)_2ThX_2^-$  und  $(C_5R_5)_2UX_2^-$ -Verbindungen gleich groß den effektiven Ladungen der entsprechenden Liganden der  $(C_5H_5)_3ThX$ - bzw.  $(C_5H_5)_3UX$ -Komplexen.

Tabelle VI/4.8.: Effektive Ladung der Liganden X der  $(C_5R_5)_2AnX_2^-$  und  $(C_5H_5)_3AnX$ -Verbindungen ( in Klammern gesetzte Werte wurden aus der Korrelation des Diagramms VI/4.8. ermittelt).

X =	$q_{X,eff.} (Th)$		$q_{X,eff.} (U)$		$q_{X,eff.} (Np)$	
	$(C_5R_5)_2ThX_2^-$	$(C_5H_5)_3ThX$	$(C_5R_5)_2UX_2^-$	$(C_5H_5)_3UX$	$(C_5R_5)_2NpCl_2^-$	$(C_5H_5)_3NpX$
F	(0.848)		(0.838)	0.827	(0.748)	
Cl	0.768	0.769	0.767	0.767	0.671	0.747
Br	(0.756)		0.746	0.746	(0.654)	
I	(0.728)		(0.718)	0.711	(0.642)	0.707

R = CH<sub>3</sub>

Das heißt, daß die Reduktion der Molekülsymmetrie ausgehend von C<sub>3v</sub> bei den  $(C_5H_5)_3AnX$ -Molekülen zu C<sub>2v</sub> bei der  $(C_5R_5)_2AnX_2^-$  Verbindungsklasse keinen Einfluß auf die partielle Ladungsver-

teilung ausübt. Die Ladungsverteilung zwischen dem Zentralion ( $An^{4+}$ ) und dem Liganden X bleibt, unabhängig von der Molekülsymmetrie, konstant. Die Elektronendichte der " $(C_5H_5)_3An$ "-Partialeinheit für die  $(C_5H_5)_3AnX$ -Komplexe und der " $(C_5R_5)_2An$ "-Partialeinheit für die  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Verbindungen ist gleichartig rotationssymmetrisch um die Hauptsymmetrieachse des Moleküls verteilt. Dagegen ist die Ladungsdichte der An-X-Partialeinheit der  $(C_5H_5)_3AnX$ -Moleküle direkt längs der  $C_3$ -Achse lokalisiert, während die Elektronendichte der " $AnX_2$ "-Partialeinheit wie die der " $(C_5R_5)_2An$ "-Partialeinheit rotationssymmetrisch um die  $C_2$ -Achse angeordnet ist.

Die Addition einer Base (z.B.  $NC-CH_3$ ) muß an einem  $(C_5H_5)_3AnX$ -Molekül, aufgrund der kleinsten Elektronendichte und der damit geringsten Coulombabstoßungskräfte für das  $(C_5H_5)_3AnX$ -Molekül durch den Zwischenraum der drei Ringe längs der  $C_3$ -Achse erfolgen.

Ferner ist wie die Abbildung VI/4.9a-b. verdeutlicht zwischen den Cyclopentadienylringen, längs der  $C_3$ -Achse genügend Platz zur Anlagerung einer Base B.

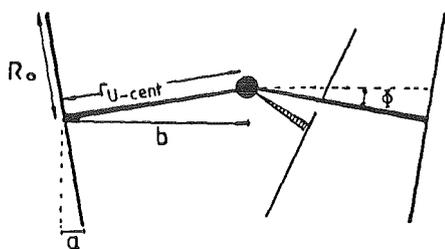


Abb. a)

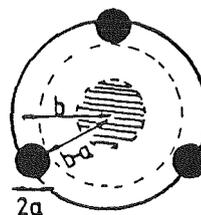


Abb. b)

$$R_0 = 318.2 \text{ pm}$$

$$r_{U-cent} = 247.5 \text{ pm}$$

$$a = R_0 \cdot \sin \phi = 55.8 \text{ pm}$$

$$\phi = 9.9^\circ$$

$$b = r_{U-cent} \cdot \cos \phi = 243.6 \text{ pm}$$

Abbildung VI/4.9.: a) Schematische Darstellung der geometrischen Anordnung der " $(C_5H_5)_3U$ "-Partialeinheit um die  $C_3$ -Achse; b) Projektion der drei Cyclopentadienylringe auf eine Ebene unterhalb des Zentralions senkrecht zur  $C_3$ -Achse.

Die drei Cyclopentadienylringe stehen nahezu senkrecht zur  $C_3$ -

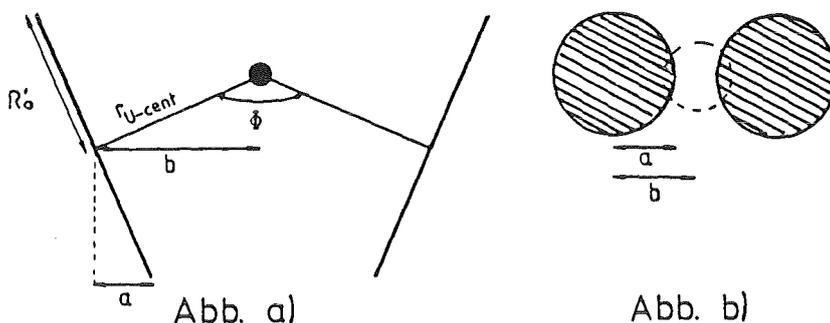
Achse ( $80^\circ$ ), so daß die Raumbeanspruchung in der Ebene (E1), senkrecht zur  $C_3$ -Achse klein ist. Die Abbildung VI/4.9. zeigt schematisch die geometrische Anordnung der Liganden und deren räumliche Ausdehnung in einer Ebene unterhalb des Zentralions senkrecht zur  $C_3$ -Achse. Die Schwerpunkte der Cyclopentadienylringe liegen im Abstand  $b$  ( $b = |\vec{r}_{U-cent}| \cdot \cos\phi = 243.6 \text{ pm}$ ) um das Zentralion symmetrisch verteilt. Die Projektion der aromatischen Ringe auf die oben definierte Ebene E1 wird durch die Kreise mit den Radien  $a$  ( $a = R_0 \cdot \sin\phi = 55.8 \text{ pm}$  mit  $R_0 =$  Radius des Cyclopentadienylringes siehe Kapitel V.2.2.1.) beschrieben.

Um das Zentralion ist eine kreisförmige Lücke, deren Mittelpunkt die  $C_3$ -Achse bildet und deren Radius  $c$  ( $c = b - a$ ) =  $187.8 \text{ pm}$  beträgt vorhanden, so daß eine Basenanlagerung auch aus sterischen Gründen längs der  $C_3$ -Achse zwischen den drei Cyclopentadienylringen erfolgen kann.

Ist die effektive Ladung des Liganden X nicht zu groß, so kommt es bei der Basenanlagerung zur Ausbildung der trigonal-bipyramidal gebauten Komplexe des Typs  $(C_5H_5)_3AnX+B$  (siehe Kapitel VI.3.1.). Typische Liganden mit kleiner effektiver Ladung sind mehratomige Liganden wie z.B. NCS, NCO,  $N_3$ ,  $C\equiv CH$  etc. Für Liganden mit großer negativer effektiver Ladung, wird durch die Koordination der Base die Coulombabstoßung zwischen den Ringen und  $X^-$  so groß, daß der Ligand X verdrängt wird. Als Zwischenstufe entsteht ein tetraedrisch koordinierter Komplex des Typs  $[(C_5H_5)_3An+B]^+$ , der durch eine weitere Basenanlagerung in die trigonal-bipyramidal gebauten Komplexe des Typs  $[(C_5H_5)_3An+2B]^+$  übergeht (Abbildung VI/4.11.). Typische Verbindungen an denen solche Basenadditionen erfolgen sind J, Br,  $ReO_4$  etc. (siehe Kapitel VI.3.2.).

Spektroskopische Untersuchungen der  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Verbindungen in polaren Lösungsmitteln, zeigten daß auch diese Verbindungsklasse, wenn auch schwach, 1:1 Addukte mit Lewis-Basen bilden. Eine Basenanlagerung zwischen den pentamethylierten Cyclopentadienylringen ist aufgrund des größeren Radius des Anions und des kleineren Winkels zur Hauptsymmetrieachse des Moleküls

( $C_2$ -Achse) nicht möglich (siehe Abbildung VI/4.10a-b.).



$$\begin{array}{ll}
 R'_0 = 424.2 \text{ pm} & r_{U-cent} = 249.5 \text{ pm} \\
 a = R'_0 \cdot \sin(\phi/2) = 168 \text{ pm} & \phi = 133.5^\circ \\
 b = r_{U-cent} \cdot \sin(\phi/2) = 229 \text{ pm} &
 \end{array}$$

Abbildung VI/4.10.: a) Schematische Darstellung der geometrischen Anordnung der  $(C_5R_5)_2$ -An-Partialeinheit um die  $C_2$ -Achse des Moleküls; b) Projektion der beiden pentamethylierten Cyclopentadienylringe auf eine Ebene senkrecht zur  $C_2$ -Achse.

Der Radius eines pentamethylierten Cyclopentadienylringes kann analog dem nicht methylierten Cyclopentadienylring (Kapitel V.2.2.1.) anhand der kristallographischen Daten berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 R_0 = & \left| \vec{r}_{cent-C(\eta^5)}^{164} \right| + \left| \vec{r}_{C(\eta^5)-C(\sigma)}^{164} \right| + \left| \vec{r}_{C(\sigma)-H}^{164} \right| \cdot \cos(71^\circ) + \\
 & + \left| \vec{r}_{H;v.d.W.}^{95} \right| = 424.2 \text{ pm}
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{ll}
 \text{mit } \left| \vec{r}_{cent-C(\eta^5)} \right| & = 118.2 \text{ pm} \\
 \left| \vec{r}_{C(\eta^5)-C(\sigma)} \right| & = 150.0 \text{ pm} \\
 \left| \vec{r}_{C(\sigma)-H} \right| & = 32.0 \text{ pm} \\
 \left| \vec{r}_{H;v.d.W.} \right| & = 124.0 \text{ pm}
 \end{array}$$

Der Abstand zwischen den beiden aromatischen Ringschwerpunkten berechnet sich wie folgt (Molekülgeometriedaten Kapitel VI.4.1.):

$$2 \cdot b = 2 \cdot \left| \vec{r}_{U-cent} \right| \cdot \sin(133.5^\circ/2)$$

Die Projektion der pentamethylierten Ringe auf die Ebene senk-

recht zur  $C_2$ -Achse entspricht der Fläche eines Kreises mit dem Radius  $a = \sin \phi \cdot R_0$ .

Zwischen den beiden pentamethylierten Cyclopentadienylingen bleibt eine kleine Lücke von  $2 \cdot (b-a) = 122 \text{ pm}$  die eine Basenanlagerung nicht mehr zuläßt. Die Abbildung VI/4.10b. verdeutlicht diesen Befund.

Weiterhin spricht die hohe effektive Ladung der aromatischen Ringe von einer Elementarladung, aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen, gegen die Anlagerung einer Base zwischen den beiden Ringen.

Die Basenaddition an die  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Moleküle muß aufgrund der kleinsten Elektronendichte und der räumlichen Anordnung zwischen den beiden Liganden X, deren effektive Ladung deutlich kleiner als eine Elementarladung ist, längs der  $C_2$ -Achse erfolgen. Hier sind die Coulombabstoßungskräfte am kleinsten (Modell der Anlagerung; Abbildung VI/4.11.). Besonders geeignet wären auch hier Verbindungen des Typs  $(C_5R_5)_2AnX_2$  mit  $X = NCS, NCO, N_3, J Br, \text{ etc.}$ , deren Liganden X eine kleine effektive Ladung besitzen. Über solche Adduktbildungen wurde auch in der Literatur bereits berichtet<sup>174)</sup>.

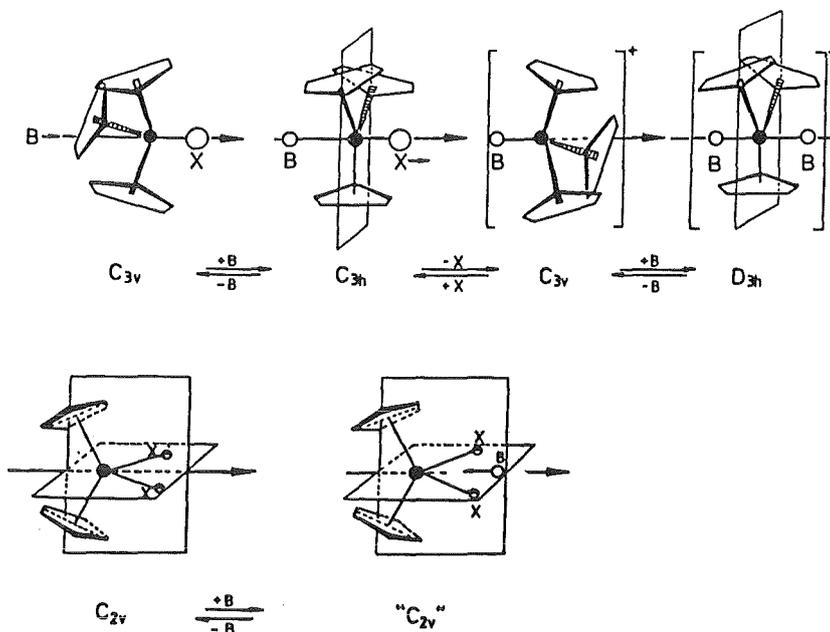


Abbildung VI/4.11.: Modell zur Erklärung der Basenanlagerung an Verbindungen des Typs  $(C_5H_5)_3AnX$  und  $(C_5R_5)_2AnX_2$  ( $R=CH_3$ ).

Nach Fertigstellung dieser Arbeit wurde von Dr. C. Apostolidis der  $(C_5R_5)_2U(NCS)_2$ -Komplex synthetisiert und isoliert. Das experimentell ermittelte Dipolmoment dieser Verbindung beträgt 6.58 Debye. Zur Berechnung des Dipolmomentes werden analog dem Vorgehen bei den homologen Halogenidverbindungen folgende Molekülstrukturdaten angenommen:  $|\vec{r}_{U-cent}| = 249.5$  pm, cent-U-cent =  $133.5^\circ$  N-U-N =  $94.0^\circ$  und analog der  $(C_5H_5)_3U(NCS)$ -Verbindung der Abstand der Ladungsschwerpunkte  $|\vec{r}_{U-\delta^-(NCS)}| = 332.5$  pm, sowie die effektive Ladung des NCS-Liganden gleich  $0.741 e^-$  gesetzt. Das Dipolmoment berechnet sich anhand dieser Daten zu 6.68 Debye. Die gute Übereinstimmung von experimentell ermitteltem und berechnetem Dipolmoment bestätigt das Modell ausgezeichnet.

Weiterhin gelang die Synthese des  $(C_5R_5)_2U(NCS)_2(NC-CH_3)$ -Adduktes. Wird für das Molekül die gleiche Molekülgeometrie angenommen wie sie für das  $(C_5R_5)_2UCl_2(N_2C_3H_4)$ -Addukt von C.W. Eigenbrot<sup>174)</sup> mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde, so kann das Dipolmoment des Acetonitriladduktes berechnet werden. Das Bindungsmoment der Base ans Zentralion wird gleich dem Bindungsmoment des  $CH_3CN$ -Moleküls im trigonalbipyramidal gebauten Komplex  $(C_5H_5)_3U(NCS)(NC-CH_3)$  (Kapitel VI.3.1.2.) gesetzt. Das berechnete Dipolmoment beträgt damit 0.68 Debye. Experimentell wurde für das  $(C_5R_5)_2U(NCS)_2(NC-CH_3)$ -Addukt ein Dipolmoment von 0.61 Debye ermittelt. Die Übereinstimmung bestätigt sowohl die angenommene Molekülgeometrie des Komplexes als auch die Modellvorstellung der Adduktbildung.

Die effektive Ladung des Chloridliganden in der  $(C_5R_5)_2NpCl_2^-$  Verbindung ist im Gegensatz zu den behandelten Thorium- und Urankomplexen deutlich kleiner als im  $(C_5H_5)_3NpCl$ -Komplex. Die Ursache ist wie Apostolidis und Kanellakopulos<sup>152)</sup> anhand des magnetischen Verhaltens des Komplexes feststellten in einer Np-Cl-Np-Wechselwirkung zu suchen. Infolge solcher Metall-Chlorid-Metall-Wechselwirkung wird die Elektronendichte des Liganden  $Cl^-$  zu beiden Metallzentren übertragen, so daß die am Liganden verbleibende Elektronendichte kleiner als in Verbindungen ohne derartigen Metall-Ligand-Metall-Wechselwirkungen ist.

## VII. ZUSAMMENFASSUNG

Zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen der Molekülstruktur und der Ladungsverteilung im Molekül werden Strukturdaten über die Geometrie der Moleküle in Lösung benötigt.

Die Ermittlung der Molekülstruktur erfolgt durch Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen in fester Phase. Es sind jedoch nur wenige Röntgenstrukturuntersuchungen von metallorganischen Komplexen der Lanthanoide und Actinoide mit Cyclopentadienyl als Ligand bekannt. Die Gerüstgeometrie der Moleküle kann aus den FIR-Spektren ermittelt und die isostrukturelle Molekülgeometrie homologer Verbindungen nachgewiesen werden.

Molekulargewichtsbestimmungen und NMR-Spektren beweisen die molekulare Löslichkeit der Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln und zeigen eine etwaige Addukt- oder Assoziatbildung in Lösung auf. Zusätzlich können Absorptionsspektren (IR- und UV-VIS-Spektren) sowohl in fester Phase als auch in Lösung Auskunft über die Molekülgeometrie geben.

Ein Vergleich zwischen der Molekülgeometrie in der festen Phase und in Lösung zeigt, daß die Struktur in Lösung erhalten bleiben kann ( $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ ,  $(C_5H_5)_3AnX$ ,  $((C_5H_5)_2LnX)_2$  etc. ), daß sie aber auch sehr stark von der Struktur der Moleküle in der festen Phase abweichen kann [ $(C_5H_5)_3UXY$ ]<sup>-</sup> [ $(n-C_4H_9)_4N$ ]<sup>+</sup>;  $(C_5H_5)_3Ln$ ). Die Abbildung VII/1. zeigt schematisch das Vorgehen bei der Ermittlung der Molekülstruktur auf.

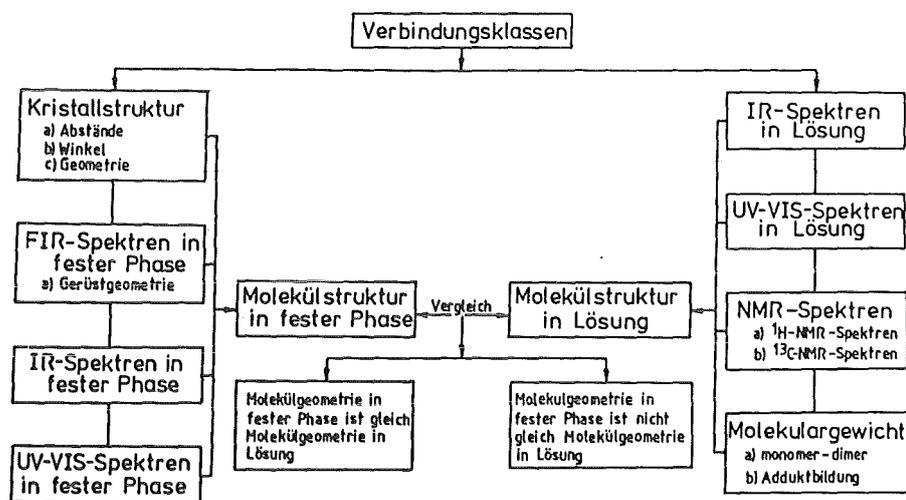
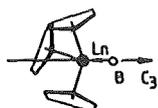


Abbildung VII/1.: Schematische Darstellung des Vorgehens bei der Ermittlung der Molekülgeometrie in fester Phase und in Lösung.

Für die einzelnen Verbindungsklassen wurden Modelle abgeleitet, die sowohl die Molekülstruktur als auch die experimentell ermittelte Ladungsverteilung der Moleküle richtig wiedergibt und die Berechnung von Partial- und Bindungsmomenten zuläßt.

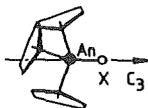
Anhand der ermittelten partiellen Ladungsverteilung können für die jeweiligen Verbindungsklassen zahlreiche molekulare Eigenschaften erklärt und gedeutet werden.



- a) Die Bindungsmomente zwischen Lewis-Basen und den Lewis sauren Zentralionen der Tris(cyclopentadienyl)-lanthanoide bzw. -actinoide. Die Austauschbarkeit der an die  $(C_5H_5)_3Ln$  koordinativ gebundenen Base durch eine andere Base beruht auf den unterschiedlich hohen Bindungsmomente zwischen Base und Zentralion.



- b) Die ermittelten Bindungsmomente erlauben weiterhin die Berechnung der effektiven Ladung an den Koordinationsatomen der Basen und damit die Elektronenakzeptorfunktion der Zentralionen innerhalb der Lanthanoidenreihe als Funktion der Kernladungszahl Z.



- c) Für metallorganische Komplexe, die neben Cyclopentadienylliganden, andere Liganden X, z.B. Halogenide, Pseudohalogenide, Alkyle, Alkoxygruppen etc. enthalten ( $(C_5H_5)_3AnX$ ,  $(C_5R_5)_2MX_2$ ) ist das Bindungsmoment  $|\vec{\mu}_{M-X}|$  für die makroskopische Ladungsverteilung bestimmend, d.h. die effektive Ladung des Liganden X und der Abstand der Ladungsschwerpunkte zwischen dem Zentralion und dem Liganden X. Für verschiedene Grenzfälle gelingt es sowohl die effektive Ladung der Liganden X, als auch den Abstand der Ladung zu berechnen. Werden die Molekulpolarisierbarkeiten und einige Randbedingungen berücksichtigt, so können die relativen effektiven

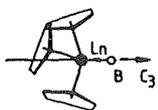
Ladungen und die Abstände der Ladungsschwerpunkte für reale Fälle diskutiert werden.

Die Richtigkeit der realen effektiven Ladung der Liganden X die zum Teil deutlich kleiner als 1 Elementarladung ist und für die Halogenide vom Fluorid zum Jodid abnehmen, wird durch die Korrelation mit der Elektronegativität der Liganden und mit der Energie der Charge-Transfer-Bande (Ladungsübertragung zwischen Ligand X und Zentralion), die als unabhängige experimentell bestimmbare Variable für die Elektronendonorfunktion des Liganden X steht bestätigt.



- d) Am Beispiel der  $(C_5H_5)_4An$ -Verbindungen wird deutlich, daß die Ladungsverteilung im Molekül gegenüber einer Variation der Abstände zwischen Zentralion und Ligand annähernd konstant bleibt, daß eine Veränderung der Winkel zwischen den Liganden und dem Zentralion jedoch zu großen Änderungen führt.

- e) Sind für eine Verbindungsklasse die Molekülstruktur zweier Komplexe bekannt, so können anhand der experimentell ermittelten Ladungsverteilung und der Korrelation mit Strukturvariablen (Winkel und Abstände), die Molekülstrukturparameter röntgenographisch nicht untersuchter Komplexe der jeweiligen Verbindungsklasse ausschließlich mit Hilfe der entsprechenden Ladungsverteilung vorausgesagt werden (siehe:  $(C_5H_5)_3Yb$ ,  $(C_5H_5)_2YbBr$ ,  $(C_5H_5)_3UOC_6H_5$ ).



- f) Die Variation der an die  $(C_5H_5)_3Ln$  Lewis-Säuren koordinierten Base ermöglicht für die Komplexe der jeweiligen Zentralionen den Nachweis eines direkten linearen Einflusses des Dipolmomentes der freien Base auf die Ladungsverteilung des Adduktes.

Ferner kann die Geometrieänderung und die Deformation der Elektronenhülle der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Partial-einheit infolge der Adduktbildung und deren Beiträge an der Gesamtladungsverteilung im Molekül in Form der beiden Partialmomente  $\Delta\mu_{Geom.änd.}$

und  $\Delta\mu_{\text{El. def.}}$  quantitativ erfaßt werden.

- g) Die Molekölpolarisierbarkeit homologer Komplexe der Lanthanoide (La bis Lu) sowie der leichten Actinoide (Th bis Np) veranschaulichen den Einfluß der f-Elektronen auf die Ladungsverteilung. Unter Einbeziehung von diamagnetischen Referenzsubstanzen, wie z.B. das  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  und  $\text{Y}^{3+}$  für die dreiwertigen Lanthanoide oder das  $\text{Th}^{4+}$  für die vierwertigen Actinoide gelang es anhand der experimentell ermittelten Ladungsverteilung, der Molekölpolarisierbarkeit und der Normierung bezüglich der diamagnetischen Referenzsubstanzen den Anteil der f-Elektronen auf die Ladungsverteilung in Form des Partialmoments  $\Delta\mu_{\text{f-El.}}$  zu berechnen ( für die  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}\leftarrow\text{B}$ -Addukte in Kapitel V.3.2. ; für die  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{AnX}$ -Komplexe in Kapitel VI.2.8. ).

Der Beitrag der f-Elektronen zur Ladungsverteilung ist für die Komplexe der Actinoide mit Elektronen in den 5f-Orbitalen größer als in den Verbindungen der Lanthanoide mit besetzten 4f-Orbitalen. Die radiale Ausdehnung der 4f-Orbitale reicht praktisch nicht über die 5s und 5p-Orbitale hinaus, dagegen besitzen die 5f-Orbitale aufgrund der abschirmenden Wirkung der 4f-Orbitale ein höheres Potential und dehnen sich deshalb radial weiter aus. Zwischen den 5f-Elektronen des Zentralions und der Elektronendichte um den Liganden besteht eine höhere Wechselwirkung als für die 4f-Elektronen (Kapitel VI.2.8.1.).

Abbildung VII/2. demonstriert zusammenfassend das Vorgehen bei der Diskussion von Ladungsverteilung und Molekülgeometrie der einzelnen Verbindungsklassen und die daraus resultierenden Erkenntnisse.

Die Betrachtung aller diskutierter Verbindungsklassen unterstreicht, wie in Abschnitt V.2.2.1. speziell für die  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}\leftarrow\text{B}$ -Addukte gezeigt wurde, daß die Molekülgeometrie der Komplexe nicht, wie von einigen Autoren berichtet wurde, eine Folge sterischer Wechselwirkung (d.h. räumlichen Bedarf der Liganden) ist, sondern hauptsächlich durch Coulomb-Wechselwirkungen zwi-

schen den Liganden und dem Zentralion festgelegt wird. Hierbei bewirken die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen negativ geladenen Liganden und positiv geladenem Kern und die Coulomb-Abstoßungskräfte der negativ geladenen Liganden untereinander eine konstante partielle Moleküleinheit bei Komplexen gleicher Molekülgeometrie.

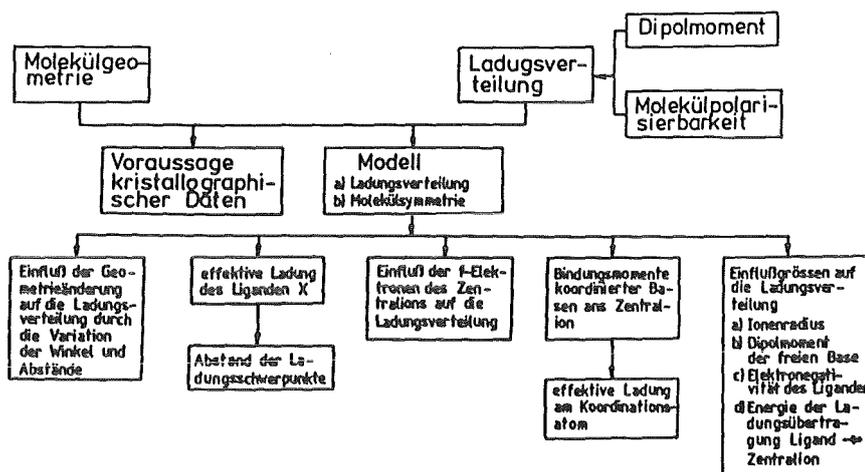
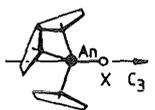
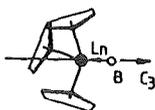


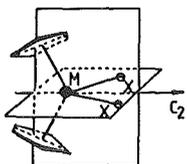
Abbildung VII/2.: Schematische Darstellung des Vorgehens bei der Diskussion von Molekülgeometrie und Ladungsverteilung und die daraus erzielbaren Informationen für die jeweilige Verbindungsklasse.

Die strukturbestimmenden Variablen (Winkel) für Moleküle mit gleicher Molekülsymmetrie ( $C_{3V}$ ,  $C_{2V}$ , etc.) sind nahezu konstant. Für die  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$  und  $(C_5H_5)_3An \leftarrow B$ -Addukte variieren die Winkel  $cent, i-M-cent, j$  ( $i \neq j$ ) bzw.  $cent, i-M-B$  zwischen  $116.0-118.5^\circ$  bzw.  $95.9-100.1^\circ$  (Tabelle VII/1.) unabhängig vom Ionenradius des Zentralions (z.B.  $r_{La^{3+}} = 106.1$  pm;  $r_{Lu^{3+}} = 84.8$  pm) und unabhängig von der Natur der koordinierten Base. Weiterhin besitzen die Komplexe der vierwertigen Actinoide  $(C_5H_5)_3AnX$  die nahezu gleichen Winkel wie die 1:1-Addukte der Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide bzw. -actinoide.

Sterische Effekte als strukturbestimmende Ursache können aufgrund gleicher Molekülgeometrie von Verbindungen mit sehr unterschiedlich großen Zentralionen z.B.  $La^{3+}$  und  $Lu^{3+}$  oder sogar  $U^{3+}$  ( $r_{U^{3+}} = 102.5$  pm) und



$U^{4+}$  ( $r_{U^{4+}} = 89.0 \text{ pm}$ ) nicht maßgebend sein. Vielmehr sind die elektrostatischen Coulomb-Abstoßungskräfte der drei negativ geladenen Cyclopentadienylringe für die Molekülgeometrie entscheidend.



Moleküle mit einer  $C_{2V}$ - bzw. pseudo- $C_{2V}$ -Molekülsymmetrie besitzen ebenfalls eine vom Zentralion und Ligand unabhängige Molekülgeometrie, die sich jedoch sehr stark von der Molekülgeometrie der Komplexe mit einer  $C_{3V}$ -Molekülsymmetrie unterscheidet (Tabelle VII/1.).

Deutlich wird dies bei der Betrachtung der cent-Ln-cent-Winkel verschiedener Verbindungsarten wie  $((C_5H_5)_2LnX)_2$  ( $128.0-130.2^\circ$ ),  $(C_5H_5)_2LnX+B$  ( $125.6-130.2^\circ$ ),  $(C_5H_5)_2ZrX_2$  ( $126.3-132.5^\circ$ ),  $(C_5H_5)_2TiX_2$  ( $130.9-133.7^\circ$ ),  $(C_5R_5)_2AnX_2$  ( $133.5^\circ$ ) und  $(C_5R_5)_2TiCl_2$  ( $137.4^\circ$ ) wobei  $R = CH_3$  ist.

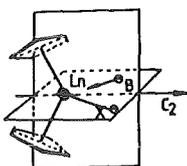


Tabelle VII/1.: Molekülstrukturdaten der untersuchten Verbindungsklassen.

Verbindungsklasse	cent-M-cent ( $^\circ$ )	cent-M-X(B) ( $^\circ$ )	X - M - X ( $^\circ$ )	$ r_{M-cent}^+ $ (pm)
$(C_5H_5)_3Ln+B$	117.0-118.1	98.0-100.1	---	257.6 ( $La^{3+}$ ) 241.6 ( $Lu^{3+}$ )
$(C_5H_5)_3An+B$	116.0-118.5	95.9-100.0	---	252.3 ( $U^{3+}$ )
$(C_5H_5)_3UX$	116.7-118.0	98.4-100.4	---	243.6-245.7
$((C_5H_5)_2LnX)_2$	128.2-130.2	105.0-110.0	82.0- 85.0	244.0 ( $Sm^{3+}$ ) 230.0 ( $Yb^{3+}$ ) 228.0 ( $Lu^{3+}$ )
$(C_5H_5)_2LnX+B$	125.6-130.2	105.0-110.0	90.0- 94.1	236.7 ( $Yb^{3+}$ ) 233.0 ( $Lu^{3+}$ )
$(C_5H_5)_2ZrX_2$ *)	126.3-127.8	105.6-106.6	95.6- 97.1	219-223
$(C_5H_5)_2ZrY_2$ **)	131.0-132.5	105.6-106.6	95.6- 97.1	219-223
$(C_5H_5)_2TiX_2$	130.9-133.7	105.4-107.5	93.6- 94.7	203-206
$(C_5R_5)_2TiX_2$ +)	137.4	107.4	92.9	212.7
$(C_5R_5)_2AnX_2$ +)	133.5		94.0	249.5 ( $U^{4+}$ )

\*) X = F, Cl, Br, I;

\*\*\*) X = NCO, NCS,  $N_3$ , Alkyl, Alkoxylat

+ ) R =  $CH_3$

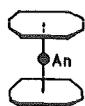
Die " $(C_5H_5)_2M$ "-Partialeinheit ist bezüglich der Geometrie eine konstante Struktureinheit, die unabhängig von der Größe des Zentralions (Ionenradius) und vom Liganden X ist. Sterische Wechselwirkungen werden erst bei den pentamethylierten Cyclopentadienylverbindungen und hier vor allem bei den kleinen Zentralionen wie  $Ti^{4+}$  wirksam.

Weiterhin ist auch der zweite strukturbestimmende Winkel ( $X-M-X$ ) in Molekülen mit einer  $C_{2v}$ -Molekülsymmetrie nahezu konstant ( $93-97^\circ$ ; siehe Tabelle VII/1.). Eine Ausnahme bilden nur die verbrückten dimeren  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Moleküle, deren Zentralion zwar an zwei Liganden X koordiniert ist, die beiden Liganden jedoch gleichzeitig als Brücke zwischen zwei Zentralionen fungieren. Hier liegen deshalb anormal große Abstände zwischen den Liganden X und dem Zentralion vor, mit der Konsequenz, daß der Öffnungswinkel  $X-M-X$  unter Konstanthaltung des Abstandes zwischen den beiden X-Liganden klein wird.

Der Abstand zwischen Zentralion und Ligand ist ausschließlich eine Funktion vom Zentralion und unabhängig von anderen koordinierten Liganden oder Basen. Steigt der Elektronenakzeptorcharakter des Zentralions mit steigender Kernladungszahl an, so verkürzt sich der Abstand aufgrund der ansteigenden Anziehungskräfte zwischen negativ geladenem Ligand und positivem Zentralion (z.B. für die  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -Addukte:  $|\vec{r}_{La-cent}| = 257.6$  pm und  $|\vec{r}_{Lu-cent}| = 241.6$  pm).

Die hier diskutierten Argumente belegen eindeutig, daß die Molekülgeometrie (Winkel und Abstände) primär durch elektrostatische Wechselwirkungskräfte und nicht durch sterische Wechselwirkungen beeinflusst wird.

Die nach außen wirksame Gesamtladungsverteilung eines Moleküls (Dipolmoment) ist sehr stark von der Molekülsymmetrie abhängig.

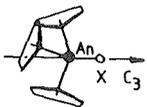


In hochsymmetrischen Molekülen heben sich die einzelnen Bindungsmomente gegenseitig auf, so daß die Moleküle über kein Dipolmoment verfügen. Die Dicyclooctatetraenyl-Komplexe der Actinoide mit ihrer  $D_{8h}$ -Molekülsymmetrie ( $(C_8H_8)_2Th^{175}$ ,  $(C_8H_8)_2U^{176}$ ,  $(C_8H_8)_2Np^{68}$ )

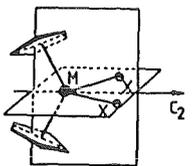
und das  $(C_5H_5)_2Fe^{177}$  (Ferrocen) mit einer  $D_{5h}$ -Symmetrie sind typische Vertreter hochsymmetrischer Verbindungsklassen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen der Ladungsverteilung beweisen, daß diese Moleküle vollkommen unpolar sind, und kein Dipolmoment besitzen (Tabelle A 22 im Anhang).



Bei einer geringfügigen Störung der Molekülsymmetrie heben sich jedoch die einzelnen Partialmomente, selbst gleicher Liganden vektoriell gegenseitig nicht mehr vollständig auf, so daß ein zwar kleines aber eindeutig nachweisbares Dipolmoment des Moleküls resultiert. Die  $(C_5H_5)_4An$ -Komplexe (Abschnitt VI.1.) vertreten eine solche Verbindungsklasse.



Wird die Molekülsymmetrie weiter reduziert z.B. ausgehend von den Tetrakis(cyclopentadienyl)actinoiden durch Substitution eines Cyclopentadienylliganden durch einen anderen Liganden X ( $Td$ -Symmetrie  $\longrightarrow C_{3v}$ -Symmetrie), so besitzen die Moleküle mit reduzierter Molekülsymmetrie deutlich höhere Dipolmomente ( $(C_5H_5)_4An$ :  $|\vec{\mu}| = 0.77$  D;  $(C_5H_5)_3AnCl$ :  $|\vec{\mu}| = 3.24$  Debye für  $An = U$ ). Zwar heben sich die Partialmomente (der drei Cyclopentadienylliganden) zwischen Liganden und Zentralion senkrecht zur Hauptsymmetrieachse ( $C_3$ -Achse) auf, dagegen, aufgrund der nicht mehr vorhandenen Äquivalenz der Bindungsmomente verschiedener Liganden, können die Partialmomente parallel zur  $C_3$ -Achse sich nicht mehr gegenseitig kompensieren ( $|\vec{\mu}_{U-cent}| \neq |\vec{\mu}_{U-X}|$ ), so daß das Molekül ein Dipolmoment besitzt.



Durch Substitution eines weiteren Cyclopentadienylringes durch einen Liganden X kann die Symmetrie des Moleküls weiter verringert werden ( $(C_5H_5)_3UX$  ( $C_{3v}$ )  $\longrightarrow$   $(C_5R_5)_2UX_2$  ( $C_{2v}$ )), was mit einer Erhöhung des Dipolmomentes als Folge der ungleichen Partialmomente zwischen den Liganden und dem Zentralion verbunden ist ( $|\vec{\mu}_{(C_5H_5)_3UCl}| = 3.24$  Debye;  $|\vec{\mu}_{(C_5R_5)_2UC1_2}| = 3.60$  Debye).

Im Gegensatz zur makroskopisch nach außen wirksamen Ladungsverteilung (Dipolmoment) ist die partielle Ladungsverteilung von der Molekülsymmetrie unabhängig. Die partielle Ladungsverteilung zwischen Ligand und Zentralion ist ausschließlich eine Funktion des Zentralions und des Liganden. Das Bindungsmoment zwischen einem Cyclopentadienylring und dem jeweiligen Zentralion ist aufgrund der von der Molekülstruktur unabhängigen effektiven Ladung von einer negativen Elementarladung nahezu konstant. Die geringfügigen Unterschiede basieren nur auf der kleinen Variationsmöglichkeit der Abstände zwischen Zentralion und Zentrum des Cyclopentadienylringes. Dieser Effekt ist jedoch nur von sekundärer Bedeutung wie die partiellen Bindungsmomente  $|\vec{\mu}_{U-cent}|$  und  $|\vec{\mu}_{Lu-cent}|$  für verschiedene Verbindungsklassen zeigen:

$ \vec{\mu}_{U-cent} $	= 12.20 Debye in $(C_5H_5)_4U$	Td
$ \vec{\mu}_{U-cent} $	= 11.80 Debye in $(C_5H_5)_3UCl$	$C_{3v}$
$ \vec{\mu}_{U-cent} $	= 11.98 Debye in $(C_5R_5)_2UCl_2$ (R=CH <sub>3</sub> )	$C_{2v}$
$ \vec{\mu}_{Lu-cent} $	= 11.60 Debye in $(C_5H_5)_3Lu\leftarrow B$	$C_{3v}$
$ \vec{\mu}_{Lu-cent} $	= 11.00 Debye in $((C_5H_5)_2LuX)_2$	$C_{2v}$
$ \vec{\mu}_{Lu-cent} $	= 11.20 Debye in $(C_5H_5)_2LuX\leftarrow B$	$\Psi-C_{2v}$

Die Ladungsverteilung zwischen den Liganden X und dem Zentralion ist ebenfalls von der Molekülgeometrie unabhängig. Die effektive Ladung der Liganden X z.B. X = F, Cl, Br, I ist wie in Kapitel VI.4. gezeigt wurde, unabhängig von der Molekülgeometrie. Der Halogenidligand besitzt bezüglich desselben Zentralions immer die gleiche effektive Ladung ( $q_{eff,Cl} = 0.767 e^-$  für  $(C_5R_5)_2UCl_2$ ;  $q_{eff,Cl} = 0.767 e^-$  für  $(C_5H_5)_3UCl$  für den Grenzfall daß  $|\vec{r}_{U-\delta^-}| = |\vec{r}_{U-X}|$  ist; siehe Tabelle VI/4.8. Kapitel VI.4.). Eine Ausnahme bilden die  $(C_5R_5)_2NpX_2$ -Verbindungen bei denen im Vergleich zu den  $(C_5H_5)_3NpX$ -Komplexen die kleineren effektiven Ladungen auf eine Metall-Halogenid-Metall-Wechselwirkung zurückzuführen sind (Tabelle VI/4.8.).

Die Ladungsverteilung zwischen Ligand und Zentralion hängt jedoch wie die effektive Ladung des Halogenid-Liganden zeigt sehr stark vom Liganden und dessen Elektronendichteverteilung

ab (Tabelle VII/2.).

Zusätzlich wird die effektive Ladung des Liganden durch das Zentralion beeinflusst; d.h. die Wechselwirkung zwischen der Elektronendichte des Zentralions und des Liganden ist für die effektive Ladung des Liganden mit verantwortlich. Aufgrund der f-Elektronenanteile des Actinoidions nimmt die effektive Ladung ausgehend von den  $\text{Th}^{4+}$ -Komplexen ( $5f^0$ ) zu den  $\text{Np}^{4+}$ -Komplexen ( $5f^3$ ) leicht ab (Tabelle VI/4.8.).

Die Abhängigkeit der Ladungsverteilung wird bei der vergleichenden Betrachtung der effektiven Ladung der Halogenidliganden in homologen Komplexen mit Übergangsmetallionen ( $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{Zr}^{4+}$ ), Lanthanoidionen (z.B.  $\text{Yb}^{3+}$ ) und Actinoidionen (z.B.  $\text{U}^{4+}$ ) deutlich. Die effektive Ladung der Liganden X in den  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX}_2$ -Komplexen ist immer, aufgrund der etwas kleineren radialen Ausdehnung der 4f-Orbitale im Vergleich zu den 5f-Orbitalen größer als in den  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$  bzw.  $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{UX}_2$ -Verbindungen. Die kleinen Differenzen zeigen jedoch, daß die Unterschiede in der Ladungsverteilung zwischen Komplexen der 4f- und 5f-Elemente nur eine untergeordnete Rolle spielt (Tabelle VII/2.).

Tabelle VII/2.: Effektive Ladung der Halogenidliganden in verschiedenen Verbindungsklassen ( $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}_2$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX}_2$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX}^+\text{CN}^-\text{C}_6\text{H}_{11}$ ).

X =	$q_{\text{eff}(X)} \quad (e^-)$				
	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}_2$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX}_2$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX}^+\text{B}^*$
F	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Cl	0.879	0.888	0.942/0.917	0.947	0.920
Br	0.840	0.852	0.930	0.938	0.840
I	0.785	0.794	0.909	0.912	0.730

\*) =  $\text{CN}^-\text{C}_6\text{H}_{11}$

Im Vergleich zu den Lanthanoid- und Actinoid-Komplexen sind die effektiven Ladungen der Halogenidliganden bei den Übergangsmetallen deutlich kleiner. Die Ursache liegt in den feh-

lenden inneren Elektronenschalen (3d, 4d, 4s, 4p ...), die die Kernladung in den Actinoid- bzw. Lanthanoidkomplexen zusätzlich abschirmen. Die höhere Ladungsdichte des Liganden X in den Zirkonkomplexen gegenüber den homologen Titanverbindungen ( $\Delta q_{\text{eff}, X} = 0.015 e^-$ ) bestätigt ebenfalls den abschirmenden Einfluß der 3d-Elektronen auf die Kernladung des Zirkons und die damit verbundene kleinere Wechselwirkung mit der Elektronendichte des Liganden X (Tabelle VII/2.).

Die extrem niedrigen effektiven Ladungen der Halogenidliganden in den  $(C_5H_5)_2YbX+CN-C_6H_{11}$ -Addukten des Ytterbiums sind die Folge der  $nf \rightarrow \pi^*$ -Rückbindungsanteile der Cyclohexylisonitrilbase. Solche Effekte wie  $nf \rightarrow \pi^*$ -Rückbindungen müssen immer separat behandelt und berücksichtigt werden (siehe Kapitel VI.5.).

Die partielle Ladungsverteilung zwischen Zentralion und Ligand ist vollkommen unabhängig von der Molekülsymmetrie. Sie hängt nur vom Ligand selbst und vom Zentralion ab. Dagegen sind die Dipolmomente, d.h. die vektorielle Summe der Partialmomente, eine Funktion der Molekülgeometrie.

Mit Kenntnissen über die partielle Ladungsverteilung in den Komplexen können die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten dieser Verbindungen mit Lewis-Basen oder einem weiteren zusätzlichen Liganden X erklärt werden. Die Addition einer Lewis-Base an die  $(C_5H_5)_3AnX$ -Verbindung erfolgt generell längs der  $C_3$ -Molekülachse ( die Elektronendichte ist zwischen den Cyclopentadienylringen längs der  $C_3$ -Achse am kleinsten; siehe Kapitel VI.4.). In Verbindungen deren Liganden X eine kleine effektive Ladung besitzen, lagert sich die Base B unter Bildung der trigonal-bipyramidalen Komplexe  $[(C_5H_5)_3UX+B]$  an ( $X = NCS, NCO, C \equiv CH$  etc.), während Liganden mit einer hohen effektiven Ladung (z.B. Br,  $ReO_4$  etc. aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung aus den Komplexen verdrängt werden und als Zwischenstufe ein tetraedrisch koordiniertes  $[(C_5H_5)_3U+B]^+$ -Kation entsteht, das mit einem weiteren Basemolekül in die trigonal bipyramidalen  $[(C_5H_5)_3U+2B]^+$ -Komplexe übergeht.

In den  $(C_5R_5)_2AnX_2$ -Komplexen dagegen wird das Basemolekül längs der  $C_2$ -Achse zwischen den beiden Liganden X, deren effektive

Ladung im Gegensatz zu den substituierten Cyclopentadienylringen kleiner als eine Elementarladung sind, angelagert. Mit Hilfe der partiellen Ladungsverteilung ist ein solch unterschiedliches Reaktionsverhalten erklärbar und wird sogar erwartet (Kapitel VI.4.). Die Abbildung VII/3. verdeutlicht schematisch die Möglichkeit einer Basenanlagerung an die  $(C_5H_5)_3UX$  bzw.  $(C_5R_5)_2UX_2$ -Komplexe.

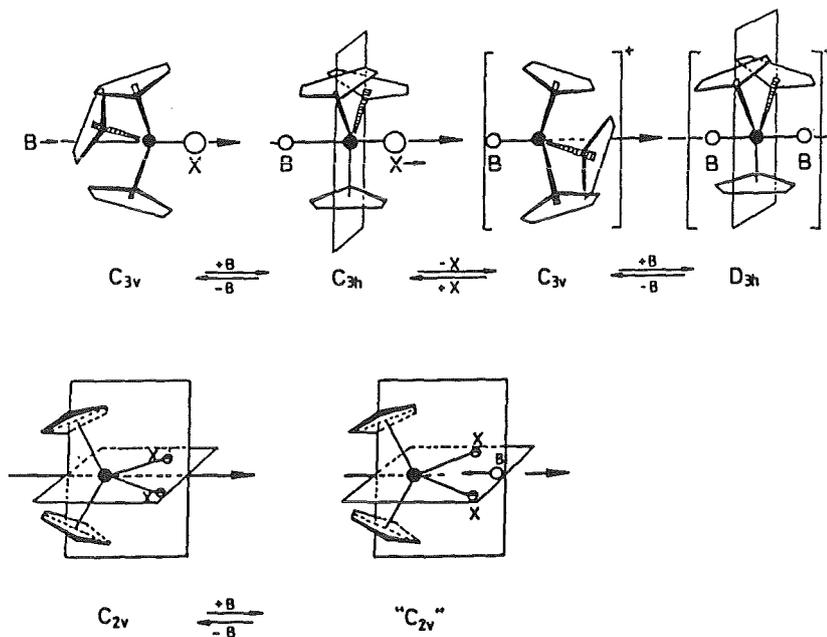


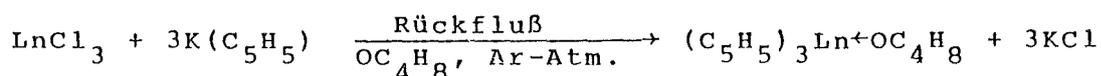
Abbildung VII/3.: Möglichkeiten einer Basenanlagerung an die  $(C_5H_5)_3UX$ - bzw.  $(C_5R_5)_2UX_2$ -Moleküle ( $R=CH_3$ ).

VIII. ANHANG

## SYNTHESEN

### Synthese der $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen für Ln = La bis Lu außer Pm und Eu.

Die wasserfreien Trichloride der Lanthanoide wurden mit 3 Äquivalenten Kaliumcyclopentadienid in Tetrahydrofuran suspendiert und 5 Tage unter Rückfluß und absoluter Argonschutzgasatmosphäre gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde das Gemisch mit Benzol zur Extraktion gebracht. Nach ca. 7 Tagen wurde die Extraktion abgebrochen und das Benzol abdestilliert. Im Hochvakuum ( $4 \cdot 10^{-3}$  Torr) bei 120-150° (ca. 6-7 Stunden) wurde das Tetrahydrofuran vollständig abgespalten. Nach einer weiteren Benzolextraktion (bzw. n-Pentanextraktion) konnten die analysenreinen, adduktfreien Triscyclopentadienyl-Verbindungen isoliert werden.



In der folgenden Tabelle sind die Ansätze der einzelnen Verbindungen und die Ausbeuten an Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid-Tetrahydrofuran-Addukt aufgelistet.

Ln	$n_{LnCl_3}$ (mmol)	$n_{K(C_5H_5)}$ (mmol)	$n_{(C_5H_5)_3Ln + OC_4H_8}$ (mmol)	Ausbeute (%)	Farbe
La	12.303	36.904	10.824	88.0	weiß
Ce	14.872	44.624	11.607	78.0	braun
Pr	18.381	55.144	15.920	86.6	hellgrün
Nd	18.830	56.487	16.005	85.0	violett-blau
Sm	17.360	52.081	15.622	90.1	orange
Gd	9.362	28.090	6.593	70.5	weiß
Tb	14.283	42.840	11.853	82.9	beige
Dy	17.610	52.831	13.543	77.9	elfenbein
Ho	21.354	64.064	16.934	79.3	gelb
Er	13.859	41.573	11.945	86.2	rosa
Tm	10.690	32.070	9.547	89.3	grün
Yb	20.726	62.187	18.778	90.6	dunkelgrün
Lu	13.504	40.518	12.398	91.0	weiß

Synthese der  $(C_5H_5)_3Ln+B$ -Addukte mit  $B = NC-R$  und  $CN-C_6H_{11}$ :

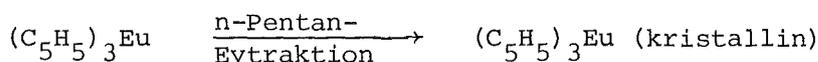
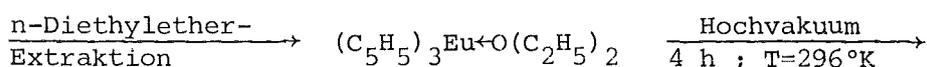
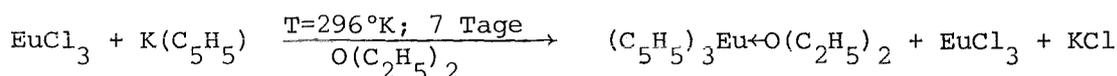
Bei der Synthese aller  $(C_5H_5)_3Ln+B$ -Addukte mit Ausnahme der Eu-Verbindungen wurde von den adduktfreien Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide ausgegangen. Zu einer Suspension des  $(C_5H_5)_3La$  in ca. 50 ml n-Pentan wurde die freie Base für die Verbindungen der Lanthanoide La bis Nd im äquimolaren Verhältnis ( $(C_5H_5)_3Ln:B = 1:1$ ) und für die Lanthanoide Sm bis Lu in geringem Überschuß ( $(C_5H_5)_3Ln:B = 1:1.4$ ) zugegeben. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Das n-Pentan wurde abdekantiert und die polykristalline Substanz mit ca. 70 ml n-Pentan zur Extraktion gebracht. Nach 2-3 Tagen wurde die Extraktion abgebrochen. Das Lösungsmittel abdekantiert und die Kristalle im Vakuum (ca. 10 Torr) getrocknet. Aus diesem Weg wurden die analysenreinen 1:1 Addukte der Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide isoliert. Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Addukte der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammen mit den gemachten Ansätzen und erhaltenen Ausbeuten zusammengefaßt.

Ln	B	$n_{(C_5H_5)_3Ln}$ (mmol)	$n_B$ (mmol)	$n_{(C_5H_5)_3Ln+B}$ (mmol)	Ausbeute (%)	Farbe
Ce	NC-CH <sub>3</sub>	0.7155	0.7308	0.3745	52.3	gelb-braun
Ce	NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0.9302	0.9442	0.4558	49.0	gelb-braun
Ce	CN-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0.8765	0.8702	0.5038	58.3	gelb-braun
Pr	NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1.4753	1.4761	0.8389	56.8	hellgrün
Pr	NC-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.1124	1.1143	0.6415	57.7	hellgrün
Pr	NC-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.3950	1.3953	0.8108	59.2	hellgrün
Pr	NC-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.9096	1.9103	1.1267	59.0	blaßgrün
Gd	NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0.7063	0.9841	0.6142	86.9	weiß
Gd	NC-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.0807	1.2510	0.7459	69.0	weiß
Gd	NC-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.9715	1.3592	0.6128	63.1	weiß
Gd	NC-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.0538	1.4642	0.7374	70.0	weiß
Tm	NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1.1916	1.7222	0.7500	63.0	grün
Tm	NC-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.8758	1.2113	0.5169	59.0	grün
Tm	NC-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.0104	1.4074	0.5454	54.0	grün
Tm	NC-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.1586	1.5709	0.7510	64.8	grün
Lu	NC-CH <sub>3</sub>	0.5861	0.8285	0.3768	64.5	weiß
Lu	NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0.8669	1.2893	0.5454	63.0	weiß
Lu	NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0.9399	1.2663	0.7033	75.0	weiß
Lu	NC-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.9809	1.3748	0.7693	78.0	weiß
Lu	NC-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.1478	1.5998	0.8579	81.6	weiß
Lu	NC-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.7832	1.0763	0.4710	60.1	elfenbein
Lu	CN-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0.6563	0.9160	0.4714	72.0	weiß

Synthese des  $(C_5H_5)_3Eu$ :

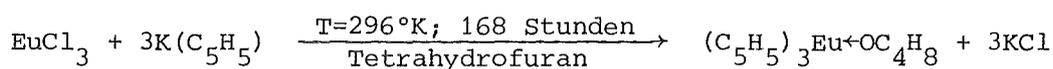
Die Synthese von  $(C_5H_5)_3Eu$  aus den 1:1 Addukten mit Tetrahydrofuran durch thermische Abspaltung der koordinativ gebundenen Lewis-Base bei 70°C im Hochvakuum wie von Tsutsui, Takino und Lorentz berichtet wurde<sup>146)</sup> ist aufgrund der thermischen Instabilität der Verbindung<sup>147)</sup> nicht möglich. Das Präparat ist immer mit  $Eu^{2+}$ -Komponenten verunreinigt (magnetische Messungen)<sup>148)</sup>. Über eine modifizierte Synthese konnte das  $(C_5H_5)_3Eu$  (in reiner Form) isoliert werden.

In einem Kolben wurden 3.0155 g ( $1.1673 \cdot 10^{-2}$  mol) wasserfreies  $EuCl_3$  in ca. 50 ml n-Diethylether suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 1.2772 g ( $1.225 \cdot 10^{-2}$  mol)  $K(C_5H_5)$  gegeben. Das Verhältnis  $EuCl_3 : K(C_5H_5)$  betrug 1 : 1.05. Die Suspension wurde 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt, anschließend vom Lösungsmittel befreit und mit n-Diethylether zur Extraktion gebracht. Die Extraktion wurde nach 5 Tagen abgebrochen. Aus der braunen Lösung wurde das  $(C_5H_5)_3Eu \leftarrow O(C_2H_5)_2$ -Addukt isoliert. Der weißgraue Rückstand auf der Fritte wurde nochmals mit 1.277 g  $K(C_5H_5)$  in Ether suspendiert und 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbte sich abermals braun. Mittels einer Extraktion mit n-Diethylether konnte weiteres  $(C_5H_5)_3Eu \leftarrow O(C_2H_5)_2$ -Addukt isoliert werden. Im Hochvakuum ( $5 \cdot 10^{-3}$  Torr) bei Raumtemperatur wurde der n-Diethylether aus dem Addukt abgespalten (ca. 4 h). Das  $(C_5H_5)_3Eu$ -Rohprodukt wurde mit n-Pentan durch Extraktion umkristallisiert. Aus der hellbraunen Lösung bildeten sich dunkelbraune Kristalle. Nach 21 Tagen konnte 1.0133 g  $(C_5H_5)_3Eu$  isoliert werden (Ausbeute 25%). Magnetische Messungen<sup>148)</sup> ergaben, daß das Europium vollständig in der Oxidationsstufe +3 vorlag.



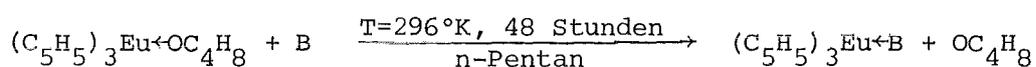
Synthese des  $(C_5H_5)_3Eu \leftarrow OC_4H_8$ :

3.501 g (  $1.355 \cdot 10^{-2}$  mol )  $EuCl_3$  und 4.235 g (  $4.065 \cdot 10^{-2}$  mol )  $K(C_5H_5)$  wurden in ca. 50 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Nach 7 Tagen wurde das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation abgezogen und der dunkelbraune Rückstand mit n-Pentan extrahiert. Aus der hellbraunen n-Pentan-Lösung bildeten sich schwarz-braune Kristallnadeln. Nach 14 Tagen wurde die Extraktion abgebrochen. Die Gesamtausbeute betrug 4.716 g  $(C_5H_5)_3Eu \leftarrow OC_4H_8$  (  $\cong 83\%$  ). Magnetische Messungen<sup>148)</sup> zeigten, daß in diese bei niedrigen Temperaturen (  $T < 310^\circ K$  ) hergestellten Verbindungen das Europium ausschließlich in der Wertigkeitsstufe +3 vorliegt, während bei Präparationen aus siedenden Tetrahydrofuranlösungen immer ein Teil des  $Eu^{3+}$  zu  $Eu^{2+}$  reduziert wurde.



Synthese der  $(C_5H_5)_3Eu \leftarrow B$ -Addukte mit  $B = NC-R$  und  $CN-C_6H_{11}$ :

Durch einen Basenaustausch konnten die  $(C_5H_5)_3Eu \leftarrow B$ -Addukte ausgehend vom Tetrahydrofuran-Addukt isoliert werden. Dazu wurde zu einer Suspension von  $(C_5H_5)_3Eu \leftarrow OC_4H_8$  in ca. 40 ml n-Pentan die Base B im molaren Verhältnis 1 : 1.5 zugegeben und das Gemisch 48 Stunden bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Nach dem Abdekantieren des Pentans und 2 fachem Waschen des Pulvers wurde das Rohprodukt mit n-Pentan extrahiert. Nach 5 Tagen wurde die Extraktion abgebrochen und die  $(C_5H_5)_3Eu \leftarrow B$ -Addukte in Form schwarz-brauner Kristallnadeln isoliert. Die Reaktion läuft quantitativ ab, aufgrund der sehr viel stärkeren Koordination von Nitrilen und Isonitrilen ans Zentralion (siehe Kapitel V. 2. ).



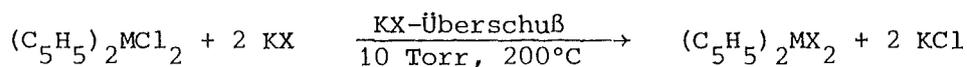
In der folgenden Tabelle sind die Ansätze und Ausbeuten sämtlicher im Rahmen dieser Arbeit präparierten  $(C_5H_5)_3Eu \leftarrow B$ -Addukte

zusammengefaßt.

B =	$n_{(C_5H_5)_3Eu+OC_4H_8}$ (mmol)	$n_B$ (mmol)	$n_{(C_5H_5)_3Eu+B}$ (mmol)	Ausbeute (%)
NC-CH <sub>3</sub>	0.8274	1.2423	0.5794	70.0
NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1.4236	2.1427	0.9669	67.9
CN-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0.9777	1.4655	0.6989	71.5

Synthese der Verbindungen  $(C_5H_5)_2MX_2$  (M=Zr, X=F; M=Ti, X=Br, I):

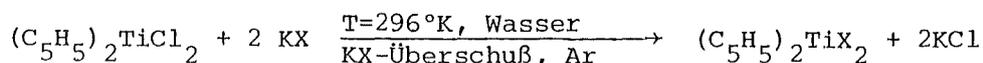
Ein Gemisch aus  $(C_5H_5)_2MCl_2$  und einem 4 fachen Überschuß an KX, X = F, Br, I wurde in einem Schlenkrohr bzw. in einer Ampulle im Vakuum auf 200°C erhitzt. Täglich wurde das Reaktionsgemisch neu verpulvert und mit einer dünnen Schicht zusätzlichen Kaliumhalogenid bedeckt. Die Reaktionszeit betrug zwischen 96 und 216 Stunden. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das überschüssige KX und das gebildete KCl mittels einer Benzolextraktion entfernt. Nach einer weiteren Extraktion mit n-Pentan konnten die chloridfreien, kristallinen Substanzen isoliert werden.



Ausgangsverbindungen		$n_{(C_5H_5)_2MCl_2}$ (mmol)	$n_{(C_5H_5)_2MX_2}$ (mmol)	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%)	Farbe
$(C_5H_5)_2MCl_2$	KX					
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	KBr	2.0867	0.8848	96	42.4	dunkelrot
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	KI	3.0718	1.6004	120	52.1	schwarz
$(C_5H_5)_2ZrCl_2$	KF	3.7230	2.1928	216	58.9	farblos

Synthese der  $(C_5H_5)_2TiX_2$ -Verbindungen ( $X = F, NCO, N_3, NCS$ ):

Bei der Synthese der  $(C_5H_5)_2TiX_2$ - ( $X=F, NCO, N_3, NCS$ ) wurde von einem Gemisch aus  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  und  $KX$  im Verhältnis von 1 : 2.1 bis 1 : 4.5 in sauerstofffreiem Wasser unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre ausgegangen. Dabei wird die wäßrige  $KX$ -Lösung zur  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ -Suspension langsam zugetropft. Die Suspension wurde 1-15 Stunden bei Raumtemperatur intensiv gerührt, anschließend das  $(C_5H_5)_2TiX_2$  abfiltriert und mehrmals mit sauerstofffreiem Wasser und Methanol gewaschen. Der Niederschlag wurde 2.5 Stunden bei 60-70°C getrocknet und anschließend mit Benzol extrahiert. Die chloridfreien, polykristallinen Substanzen wurden nach 3 Tagen isoliert.

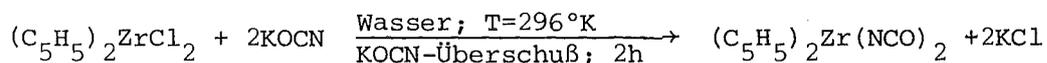


X	$n_{(C_5H_5)_2TiCl_2}$ (mmol)	$n_{KX}$ (mmol)	$n_{(C_5H_5)_2TiX_2}$ (mmol)	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%)	Farbe
F	9.920	20.834	5.754	1	58	gelb
NCO	10.070	44.050	5.740	3	57	orange
$N_3$	8.412	17.663	4.795	15	57	orange
NCS	10.151	25.197	3.045	4	30	violett

Synthese des  $(C_5H_5)_2Zr(NCO)_2$ :

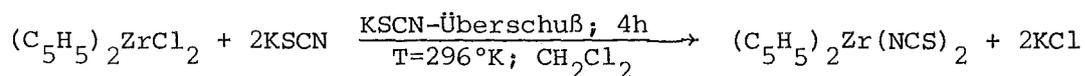
0.9870 g (  $3.376 \cdot 10^{-3}$  mol )  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$  wurden in 50 ml sauerstofffreiem Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 1.0954 g (  $1.350 \cdot 10^{-2}$  mol ) in Wasser gelöstes KOCN langsam zugegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Anschließend wurde das  $(C_5H_5)_2Zr(NCO)_2$  abfiltriert und mehrmals mit sauerstofffreiem Wasser und Methanol gewaschen. Die Substanz wurde bei 60°C zwei Stunden getrocknet und danach mit n-Pentan zur Extraktion gebracht. Eventuell noch ent-

haltenes  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$  war im Extraktionsprodukt enthalten, das verworfen wurde (<20 mg). Der Rückstand wurde 24 Stunden mit Benzol extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert und 0.500 g weißes, polykristallines  $(C_5H_5)_2Zr(NCO)_2$  isoliert. Das Produkt war chloridfrei. Die Ausbeute betrug 48.5%.



Synthese des  $(C_5H_5)_2Zr(NCS)_2$ :

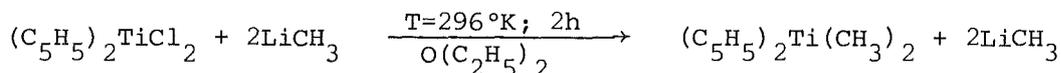
1.0315 g ( $3.528 \cdot 10^{-3}$  mol)  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$  und 0.7545 g ( $7.763 \cdot 10^{-3}$  mol) KSCN wurden in ca. 50 ml Dichloromethan intensiv gerührt. Nach 4 Stunden wurde das überschüssige KSCN und das gebildete KCl abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrates abgezogen. Das gelbe Pulver wurde 22 Stunden mit n-Pentan extrahiert um eventuell nicht umgesetztes  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$  abzutrennen. Die n-Pentan-Fraktion (<30 mg) wurde verworfen. Der Rückstand auf der Fritte wurde mit frisch destilliertem n-Pentan 120 Stunden extrahiert. Die gelb-weißen, chloridfreien Kristalle wurden durch abdekantieren des n-Pentans isoliert. Die Ausbeute betrug 42.4% (0.565 g).



Synthese des  $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2$ :

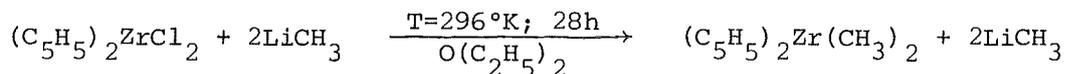
2.497 g  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  ( $\approx 1.003 \cdot 10^{-2}$  mol) und 0.441 g ( $2.006 \cdot 10^{-2}$  mol) Methyl-Lithium wurden in n-Diethylether bei Raumtemperatur 2 Stunden im Dunkeln gerührt. Anschließend wurde das orange-farbene Reaktionsgemisch mit Eiswasser zersetzt. Die etherische Lösung, welche das  $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2$  enthielt, wurde 24 Stunden über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels

wurde das isolierte orangefarbene Pulver in 60 ml n-Pentan gelöst und umkristallisiert. Durch langsames Abkühlen auf  $-80^{\circ}\text{C}$  bildeten sich lange orangefarbene Kristallnadeln. Die Ausbeute betrug 66.8% (  $\approx 1.39$  g  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  ).



Synthese des  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ :

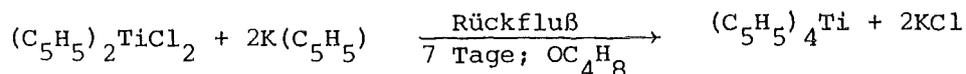
In n-Diethylether wurden 3.000 g (  $1.026 \cdot 10^{-2}$  mol )  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$  und 10.8 ml einer zwei molaren Methyl-Lithium-Suspension (ca.  $2.1 \cdot 10^{-2}$  mol) 28 Stunden intensiv gerührt. Nach Abzug des Lösungsmittels wurde mit n-Pentan 86 Stunden extrahiert. Das Extraktionsmittel wurde im Argonstrom vertrieben und zur Feinreinigung wurde die isolierte braune Substanz bei  $100^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum ( $5 \cdot 10^{-3}$  Torr) sublimiert. Die Sublimation ergab 1.08 g weißes, kristallines  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ . Die Ausbeute betrug 41.8%.



Synthese des  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ti}$ :

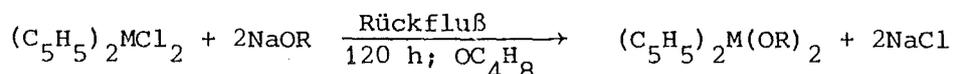
3.758 g (  $1.506 \cdot 10^{-2}$  mol )  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  wurden mit 3.14 g (  $3.12 \cdot 10^{-2}$  mol )  $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5)$  in Tetrahydrofuran 7 Tage am Rückfluß gekocht. Nachdem Abziehen des Lösungsmittels wurde das braune Pulver mit n-Pentan, worin das  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ti}$  nur wenig löslich war, extrahiert. Nach 7 Tagen wurde die Extraktion abgebrochen und die aus der gelb-braunen Lösung auskristallisierten braunen Kristalle isoliert. Das n-Pentan wurde abdekantiert und die Kristalle im Argonstrom getrocknet. Die Ausbeute betrug

61% (  $\cong$  2.832 g  $(C_5H_5)_4Ti$  ).



Synthese der  $(C_5H_5)_2M(OR)_2$ -Verbindungen ( $M = Ti, Zr; R = C_2H_5, C_6H_{11}$ ) :

$(C_5H_5)_2MCl_2$  wurde mit NaOR in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel im molaren Verhältnis 1:2, 120 Stunden am Rückfluß gekocht bis die überstehende Lösung chloridfrei war. Das Lösungsmittel wurde mittels einer Vakuumdestillation abgezogen, das Produkt mit Hilfe einer Benzolextraktion (3 Tage) vom NaCl befreit. Nachdem Abziehen des Lösungsmittels und mehrmaligem Waschen mit n-Pentan (bei den Titanverbindungen), einer nachfolgenden n-Pentan-Extraktion zur Feinreinigung, wurde nach 5 Tagen das n-Pentan abdekantiert und die Kristalle im Argonstrom trocken geblasen.



Die Ansätze für die verschiedenen Produkte und die erhaltenen Ausbeuten sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Ausgangsverbindungen		$n_{(C_5H_5)_2MCl_2}$ (mmol)	$n_{(C_5H_5)_2M(OR)_2}$ (mmol)	Ausbeute (%)	Farbe
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	NaOR				
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.161	1.355	22	rotbraun
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	NaOC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	2.671	0.534	20	dunkelbraun
$(C_5H_5)_2ZrCl_2$	NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.371	4.621	86	elfenbein

Tabelle A 1: Meßdaten zur Eichung des Kryoskopiegerätes.

Substanz	Empfindlichkeit	$m_{\text{Sub.}}$ (g)	$V_{\text{Pr.}}$ (ml)	Meßwert (Skt)	$\delta$ (mol/kgLM)	$c$ (mol/l)	MG (g/mol)
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	A 1	0.45560	25.0	49.2	$1.113 \cdot 10^{-1}$	$9.782 \cdot 10^{-2}$	186.03
	A 1	0.22780	25.0	24.0	$5.569 \cdot 10^{-2}$	$4.894 \cdot 10^{-2}$	186.03
	A 1	0.11390	25.0	12.0	$2.784 \cdot 10^{-2}$	$2.447 \cdot 10^{-2}$	186.03
	A 1	0.04556	20.0	6.0	$1.392 \cdot 10^{-2}$	$1.223 \cdot 10^{-2}$	186.03
	A 1	0.02276	20.0	3.0	$6.96 \cdot 10^{-3}$	$6.12 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A 1	0.00569	10.0	1.8	$3.48 \cdot 10^{-3}$	$3.06 \cdot 10^{-3}$	186.03
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	A 2	0.45560	25.0	99.0	$1.113 \cdot 10^{-1}$	$9.782 \cdot 10^{-2}$	186.03
	A 2	0.22780	25.0	49.5	$5.569 \cdot 10^{-2}$	$4.894 \cdot 10^{-2}$	186.03
	A 2	0.11390	25.0	26.0	$2.784 \cdot 10^{-2}$	$2.447 \cdot 10^{-2}$	186.03
	A 2	0.04556	20.0	12.0	$1.392 \cdot 10^{-2}$	$1.223 \cdot 10^{-2}$	186.03
	A 2	0.02276	20.0	6.0	$6.96 \cdot 10^{-3}$	$6.12 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A 2	0.00569	10.0	3.0	$3.48 \cdot 10^{-3}$	$3.06 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A 2	0.00285	10.0	1.5	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$1.53 \cdot 10^{-3}$	186.03
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	A 4	0.04556	20.0	25.0	$1.392 \cdot 10^{-2}$	$1.223 \cdot 10^{-2}$	186.03
	A 4	0.02276	20.0	13.0	$6.96 \cdot 10^{-3}$	$6.12 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A 4	0.00569	10.0	6.5	$3.48 \cdot 10^{-3}$	$3.06 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A 4	0.00285	10.0	2.8	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$1.53 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A 4	0.00143	10.0	1.3	$8.70 \cdot 10^{-4}$	$7.65 \cdot 10^{-4}$	186.03
	A 4	0.00071	10.0	0.8	$4.35 \cdot 10^{-4}$	$3.82 \cdot 10^{-4}$	186.03
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	A 8	0.04556	20.0	50.0	$1.392 \cdot 10^{-2}$	$1.223 \cdot 10^{-2}$	186.03
	A 8	0.02276	20.0	25.0	$6.96 \cdot 10^{-3}$	$6.12 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A 8	0.00569	10.0	12.5	$3.48 \cdot 10^{-3}$	$3.06 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A 8	0.00285	10.0	6.2	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$1.53 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A 8	0.00143	10.0	3.2	$8.70 \cdot 10^{-4}$	$7.65 \cdot 10^{-4}$	186.03
	A 8	0.00071	10.0	1.5	$4.35 \cdot 10^{-4}$	$3.82 \cdot 10^{-4}$	186.03
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	A16	0.02276	20.0	49.0	$6.96 \cdot 10^{-3}$	$6.12 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A16	0.00569	10.0	24.2	$3.48 \cdot 10^{-3}$	$3.06 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A16	0.00285	10.0	12.0	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$1.53 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A16	0.00143	10.0	6.2	$8.70 \cdot 10^{-4}$	$7.65 \cdot 10^{-4}$	186.03
	A16	0.00071	10.0	3.0	$4.35 \cdot 10^{-4}$	$3.82 \cdot 10^{-4}$	186.03
	A16	0.00036	10.0	1.5	$2.17 \cdot 10^{-4}$	$1.91 \cdot 10^{-4}$	186.03
$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Fe}$	A32	0.02276	20.0	98.0	$6.96 \cdot 10^{-3}$	$6.12 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A32	0.00569	10.0	47.7	$3.48 \cdot 10^{-3}$	$3.06 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A32	0.00285	10.0	24.0	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$1.53 \cdot 10^{-3}$	186.03
	A32	0.00143	10.0	12.0	$8.70 \cdot 10^{-4}$	$7.65 \cdot 10^{-4}$	186.03
	A32	0.00071	10.0	6.0	$4.35 \cdot 10^{-4}$	$3.82 \cdot 10^{-4}$	186.03
	A32	0.00036	10.0	3.0	$2.17 \cdot 10^{-4}$	$1.91 \cdot 10^{-4}$	186.03
	A32	0.00018	10.0	1.5	$1.08 \cdot 10^{-4}$	$9.55 \cdot 10^{-5}$	186.03

Tabelle A 2: Meßdaten zur Eichung des Dipolmeters ohne Hochfrequenzbrücke.

Meßzelle	Meßzelle	Eichsubstanzen	$\epsilon$ (DK-Einheiten)	$\epsilon$ (Skalenteile)	Eichkonstante C (DK-Einheiten/Skalenteile)
DFL 1	D 1	Luft/Argon	1.0006	385.0	$4,3752 \cdot 10^{-4}$
		Cyclohexan	2.0228	2725.9	
		Benzol	2.2825	3322.0	
DFL 1	D 2	Cyclohexan	2.0228	685.5	$4,5580 \cdot 10^{-4}$
		Benzol	2.2825	1257.4	
		n-Dibutylether	3.0890	3093.0	
MFL 1	MI	Cyclohexan	2.0228	322.1	$1,8262 \cdot 10^{-3}$
		n-Dibutylether	3.0890	882.5	
		Chlorbenzol	5.6895	2313.5	
MFL 2	MI	Chlorbenzol	5.6895	213.2	$6,0632 \cdot 10^{-3}$
		1,2-Dichlorethan	10.6630	1015.6	
		Aceton	21.400	2804.3	
MFL 3	MI	Aceton	21.400	248.2	$2,411 \cdot 10^{-2}$
		Nitrobenzol	35.150	834.6	
		Wasser (dest.)	80.360	2693.1	

Tabelle A 3: Meßdaten zur Eichung des Dipolmeters mit Hochfrequenzbrücke.

Meßzelle	Meßbereich	Eichsubstanzen	$\epsilon$ (DK-Einheiten)	$\epsilon$ (Skalenteile)	Eichkonstante C (DK-Einheiten/Skalenteile)
DFL 1	D 1	Luft/Argon	1.0006	1563.9	$4,3645 \cdot 10^{-4}$
		n-Pentan	1.8440	3503.8	
		Cyclohexan	2.0228	3911.0	
DFL 1	D 2	n-Pentan	1.8440	1441.8	$4,3467 \cdot 10^{-4}$
		Cyclohexan	2.0228	1849.1	
		Benzol	2.2825	2451.8	
MFL 1	MI	Benzol	2.2825	1616.3	$1,8434 \cdot 10^{-3}$
		n-Dibutylether	3.0890	2043.1	
		Chlorbenzol	5.6895	3464.5	
MFL 2	MI	Chlorbenzol	5.6895	1308.9	$6,0304 \cdot 10^{-3}$
		1,2-Dichlorethan	10.6630	2139.1	
		Aceton	21.400	3914.2	
MFL 3	MI	Aceton	21.400	1407.0	$2,3882 \cdot 10^{-2}$
		Nitrobenzol	35.150	2030.6	
		Wasser (dest.)	80.360	3875.3	

Tabelle A 4: Dipolmomentbestimmung der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen.

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D^P E$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_3La$	0.0072	50.2500	$3.768 \cdot 10^{-4}$	$8.750 \cdot 10^{-4}$	$3.003 \cdot 10^{-5}$	493.81	125.18	4.20
	0.0093	47.7788	$5.119 \cdot 10^{-4}$	$1.203 \cdot 10^{-3}$	$5.255 \cdot 10^{-5}$	498.36	128.99	4.21
$(C_5H_5)_3Ce$	0.0163	40.6849	$1.049 \cdot 10^{-3}$	$2.750 \cdot 10^{-3}$	$1.051 \cdot 10^{-4}$	468.80	128.98	4.03
	0.0222	48.5796	$1.197 \cdot 10^{-3}$	$2.581 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	467.14	129.02	4.02
$(C_5H_5)_3Pr$	0.0242	44.3409	$1.426 \cdot 10^{-3}$	$3.281 \cdot 10^{-3}$	$1.651 \cdot 10^{-4}$	490.81	131.84	4.15
	0.0389	41.0109	$2.479 \cdot 10^{-3}$	$5.731 \cdot 10^{-3}$	$2.702 \cdot 10^{-4}$	492.76	130.72	4.17
$(C_5H_5)_3Nd$	0.0472	47.5801	$2.568 \cdot 10^{-3}$	$5.644 \cdot 10^{-3}$	$3.003 \cdot 10^{-4}$	475.38	133.17	4.05
	0.0471	46.9003	$2.600 \cdot 10^{-3}$	$5.753 \cdot 10^{-3}$	$2.853 \cdot 10^{-4}$	477.91	131.97	4.07
$(C_5H_5)_3Sm$	0.0201	36.6101	$1.290 \cdot 10^{-3}$	$1.750 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	339.75	135.06	3.13
	0.0199	49.8503	$1.015 \cdot 10^{-3}$	$1.400 \cdot 10^{-3}$	$9.009 \cdot 10^{-5}$	343.33	130.50	3.19
$(C_5H_5)_3Eu$	0.0391	38.7910	$2.551 \cdot 10^{-3}$	$3.369 \cdot 10^{-3}$	$2.708 \cdot 10^{-4}$	334.37	133.95	3.10
	0.0571	39.3900	$3.668 \cdot 10^{-3}$	$4.856 \cdot 10^{-3}$	$4.219 \cdot 10^{-4}$	334.93	135.40	3.09
$(C_5H_5)_3Gd$	0.0350	52.6142	$1.658 \cdot 10^{-3}$	$1.794 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	297.07	133.13	2.80
	0.0235	44.2982	$1.322 \cdot 10^{-3}$	$1.422 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	295.94	133.16	2.79
$(C_5H_5)_3Tb$	0.0446	35.2675	$3.137 \cdot 10^{-3}$	$3.303 \cdot 10^{-3}$	$3.153 \cdot 10^{-4}$	292.93	137.26	2.73
	0.0291	54.5426	$1.328 \cdot 10^{-3}$	$1.246 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	274.75	133.72	2.60
$(C_5H_5)_3Dy$	0.0165	43.5254	$9.313 \cdot 10^{-4}$	$5.687 \cdot 10^{-4}$	$9.007 \cdot 10^{-5}$	221.79	135.67	2.03
	0.0136	42.2102	$7.916 \cdot 10^{-4}$	$5.125 \cdot 10^{-4}$	$9.007 \cdot 10^{-5}$	230.37	138.73	2.09
$(C_5H_5)_3Ho$	0.0419	59.5744	$1.717 \cdot 10^{-3}$	$7.219 \cdot 10^{-4}$	$1.802 \cdot 10^{-4}$	191.40	137.99	1.60
	0.0501	57.4658	$2.128 \cdot 10^{-3}$	$8.750 \cdot 10^{-4}$	$2.102 \cdot 10^{-4}$	189.86	136.97	1.59
$(C_5H_5)_3Er$	0.0276	48.2343	$1.442 \cdot 10^{-3}$	$5.687 \cdot 10^{-4}$	$1.952 \cdot 10^{-4}$	183.86	139.23	1.45
	0.0442	52.6234	$2.117 \cdot 10^{-3}$	$9.188 \cdot 10^{-4}$	$3.003 \cdot 10^{-4}$	189.73	140.31	1.54
$(C_5H_5)_3Tm$	0.0371	40.4206	$2.215 \cdot 10^{-3}$	$5.687 \cdot 10^{-4}$	$2.402 \cdot 10^{-4}$	166.09	140.01	1.11
	0.0254	45.1587	$1.355 \cdot 10^{-3}$	$3.609 \cdot 10^{-4}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	167.57	140.37	1.14
$(C_5H_5)_3Yb$	0.0194	57.6889	$8.026 \cdot 10^{-4}$	$8.750 \cdot 10^{-5}$	$9.009 \cdot 10^{-5}$	143.29	141.99	0.24
	0.0425	47.8438	$2.120 \cdot 10^{-3}$	$2.187 \cdot 10^{-4}$	$1.802 \cdot 10^{-4}$	142.35	137.43	0.48
$(C_5H_5)_3Lu$	0.0533	52.6456	$2.403 \cdot 10^{-3}$	$2.187 \cdot 10^{-4}$	$2.101 \cdot 10^{-4}$	140.96	138.55	0.34
	0.0603	58.8874	$2.430 \cdot 10^{-3}$	$1.968 \cdot 10^{-4}$	$2.251 \cdot 10^{-4}$	139.47	139.41	0.05

Tabelle A 5: Dipolmomentbestimmung der  $(C_5H_5)_3Ln^+NC-CH_3$ -Verbindungen

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_{DE}^P$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_3La^+NC-CH_3$	0.0450	54.8669	$1.707 \cdot 10^{-3}$	$8.006 \cdot 10^{-3}$	$1.351 \cdot 10^{-4}$	809.71	137.37	5.68
	0.0405	48.2678	$1.746 \cdot 10^{-3}$	$8.137 \cdot 10^{-3}$	$1.351 \cdot 10^{-4}$	805.21	137.11	5.66
$(C_5H_5)_3Ce^+NC-CH_3$	0.0306	57.2197	$1.248 \cdot 10^{-3}$	$7.471 \cdot 10^{-3}$	$9.007 \cdot 10^{-5}$	750.25	138.07	5.42
	0.0164	55.4204	$6.909 \cdot 10^{-4}$	$2.647 \cdot 10^{-3}$	$6.004 \cdot 10^{-5}$	755.15	140.53	5.43
$(C_5H_5)_3Pr^+NC-CH_3$	0.0575	43.2565	$3.097 \cdot 10^{-3}$	$1.339 \cdot 10^{-2}$	$3.003 \cdot 10^{-4}$	836.11	142.43	5.77
	0.0552	52.3299	$2.457 \cdot 10^{-3}$	$1.032 \cdot 10^{-2}$	$2.107 \cdot 10^{-4}$	816.07	140.57	5.69
$(C_5H_5)_3Nd^+NC-CH_3$	0.0083	44.7366	$4.285 \cdot 10^{-4}$	$1.662 \cdot 10^{-3}$	$4.504 \cdot 10^{-5}$	764.36	144.93	5.45
	0.0127	51.5400	$5.691 \cdot 10^{-4}$	$2.253 \cdot 10^{-3}$	$4.504 \cdot 10^{-5}$	774.89	140.57	5.51
$(C_5H_5)_3Sm^+NC-CH_3$	0.0216	50.6013	$9.703 \cdot 10^{-4}$	$3.456 \cdot 10^{-3}$	$7.508 \cdot 10^{-5}$	714.52	142.37	5.24
	0.0228	41.8745	$1.237 \cdot 10^{-3}$	$4.681 \cdot 10^{-3}$	$1.051 \cdot 10^{-5}$	750.60	143.63	5.39
$(C_5H_5)_3Eu^+NC-CH_3$	0.0265	38.8349	$1.544 \cdot 10^{-3}$	$5.206 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	683.77	143.00	5.09
	0.0425	43.7953	$2.196 \cdot 10^{-3}$	$7.459 \cdot 10^{-3}$	$1.805 \cdot 10^{-4}$	687.98	143.78	5.11
$(C_5H_5)_3Gd^+NC-CH_3$	0.0210	40.6367	$1.154 \cdot 10^{-3}$	$3.653 \cdot 10^{-3}$	$7.502 \cdot 10^{-5}$	652.21	142.63	4.94
	0.0357	48.5068	$1.644 \cdot 10^{-3}$	$5.403 \cdot 10^{-3}$	$1.202 \cdot 10^{-4}$	671.90	143.97	5.03
$(C_5H_5)_3Tb^+NC-CH_3$	0.0296	45.4637	$1.447 \cdot 10^{-3}$	$5.512 \cdot 10^{-3}$	$9.009 \cdot 10^{-5}$	755.10	142.70	5.42
	0.0286	41.9109	$1.517 \cdot 10^{-3}$	$5.775 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	757.32	148.80	5.40
$(C_5H_5)_3Dy^+NC-CH_3$	0.0255	43.2586	$1.299 \cdot 10^{-3}$	$4.200 \cdot 10^{-3}$	$1.051 \cdot 10^{-4}$	664.83	147.04	4.98
	0.0274	43.9402	$1.374 \cdot 10^{-3}$	$4.506 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	672.44	148.08	5.01
$(C_5H_5)_3Ho^+NC-CH_3$	0.0415	47.0711	$1.931 \cdot 10^{-3}$	$6.825 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	714.91	147.33	5.22
	0.0147	47.7044	$6.749 \cdot 10^{-4}$	$2.362 \cdot 10^{-3}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	709.02	149.25	5.18
$(C_5H_5)_3Er^+NC-CH_3$	0.0192	43.6711	$9.574 \cdot 10^{-4}$	$2.406 \cdot 10^{-3}$	$7.508 \cdot 10^{-5}$	548.67	148.22	4.38
	0.0197	47.6775	$8.998 \cdot 10^{-4}$	$2.187 \cdot 10^{-3}$	$9.009 \cdot 10^{-5}$	535.13	151.78	4.29
$(C_5H_5)_3Tm^+NC-CH_3$	0.0150	49.9179	$6.516 \cdot 10^{-4}$	$1.509 \cdot 10^{-3}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	516.98	151.06	4.19
	0.0487	43.0222	$2.455 \cdot 10^{-3}$	$5.688 \cdot 10^{-3}$	$2.102 \cdot 10^{-4}$	517.20	149.94	4.19
$(C_5H_5)_3Yb^+NC-CH_3$	0.0090	53.5559	$3.634 \cdot 10^{-4}$	$6.562 \cdot 10^{-4}$	$3.003 \cdot 10^{-5}$	433.86	149.86	3.69
	0.0078	48.3279	$3.490 \cdot 10^{-4}$	$5.469 \cdot 10^{-4}$	$3.003 \cdot 10^{-5}$	389.30	150.12	3.38
$(C_5H_5)_3Lu^+NC-CH_3$	0.0599	55.0660	$2.324 \cdot 10^{-3}$	$3.740 \cdot 10^{-3}$	$1.651 \cdot 10^{-4}$	403.43	149.57	3.49
	0.0379	44.8699	$1.805 \cdot 10^{-3}$	$2.865 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	399.88	148.83	3.47

Tabelle A 6: Dipolmomentbestimmung der  $(C_5H_5)_3Ln^+NC-C_2H_5$ -Verbindungen

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_{DE}^P$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_3La^+NC-C_2H_5$	0.0301	42.6644	$1.593 \cdot 10^{-3}$	$7.109 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	862.75	142.91	5.87
	0.0232	55.3510	$9.463 \cdot 10^{-4}$	$4.265 \cdot 10^{-3}$	$7.507 \cdot 10^{-5}$	869.99	143.57	5.90
$(C_5H_5)_3Ce^+NC-C_2H_5$	0.0343	44.0789	$1.751 \cdot 10^{-3}$	$6.956 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	782.91	145.04	5.53
	0.0451	34.7999	$2.916 \cdot 10^{-3}$	$1.168 \cdot 10^{-2}$	$2.552 \cdot 10^{-4}$	788.29	145.34	5.55
$(C_5H_5)_3Pr^+NC-C_2H_5$	0.0152	44.7030	$7.639 \cdot 10^{-4}$	$3.500 \cdot 10^{-3}$	$7.507 \cdot 10^{-5}$	882.84	147.36	5.94
	0.0324	36.4687	$1.996 \cdot 10^{-3}$	$9.166 \cdot 10^{-3}$	$1.802 \cdot 10^{-4}$	884.52	146.04	5.95
$(C_5H_5)_3Nd^+NC-C_2H_5$	0.0183	50.3937	$8.889 \cdot 10^{-4}$	$3.522 \cdot 10^{-3}$	$7.507 \cdot 10^{-5}$	846.75	147.58	5.79
	0.0166	49.4866	$7.472 \cdot 10^{-4}$	$3.237 \cdot 10^{-3}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	843.24	145.52	5.78
$(C_5H_5)_3Sm^+NC-C_2H_5$	0.0101	38.5380	$5.749 \cdot 10^{-4}$	$2.100 \cdot 10^{-3}$	$4.504 \cdot 10^{-5}$	734.08	147.22	5.30
	0.0402	48.7045	$1.810 \cdot 10^{-3}$	$6.694 \cdot 10^{-3}$	$1.802 \cdot 10^{-4}$	741.31	150.74	5.32
$(C_5H_5)_3Eu^+NC-C_2H_5$	0.0421	37.5190	$2.451 \cdot 10^{-3}$	$8.663 \cdot 10^{-3}$	$2.407 \cdot 10^{-4}$	715.27	151.08	5.20
	0.0597	38.1799	$3.415 \cdot 10^{-3}$	$1.199 \cdot 10^{-2}$	$3.009 \cdot 10^{-4}$	711.31	149.42	5.19
$(C_5H_5)_3Gd^+NC-C_2H_5$	0.0173	42.6843	$8.740 \cdot 10^{-4}$	$2.909 \cdot 10^{-3}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	683.40	147.93	5.07
	0.0454	55.8622	$1.752 \cdot 10^{-3}$	$5.906 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	690.14	150.75	5.08
$(C_5H_5)_3Tb^+NC-C_2H_5$	0.0468	33.2332	$3.023 \cdot 10^{-3}$	$9.669 \cdot 10^{-3}$	$2.703 \cdot 10^{-4}$	662.00	151.36	4.95
	0.0390	43.0546	$1.953 \cdot 10^{-3}$	$6.256 \cdot 10^{-3}$	$1.802 \cdot 10^{-4}$	662.78	151.84	4.95
$(C_5H_5)_3Dy^+NC-C_2H_5$	0.0280	42.2427	$1.411 \cdot 10^{-3}$	$4.112 \cdot 10^{-3}$	$1.351 \cdot 10^{-4}$	617.47	154.19	4.71
	0.0203	42.5193	$1.016 \cdot 10^{-3}$	$2.975 \cdot 10^{-3}$	$9.009 \cdot 10^{-5}$	619.47	153.01	4.73
$(C_5H_5)_3Ho^+NC-C_2H_5$	0.0283	42.9068	$1.396 \cdot 10^{-3}$	$3.850 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	591.85	152.58	4.59
	0.0254	59.7469	$9.050 \cdot 10^{-4}$	$2.537 \cdot 10^{-3}$	$9.009 \cdot 10^{-5}$	599.10	154.82	4.61
$(C_5H_5)_3Er^+NC-C_2H_5$	0.0369	45.0600	$1.723 \cdot 10^{-3}$	$4.397 \cdot 10^{-3}$	$1.651 \cdot 10^{-4}$	559.79	155.80	4.40
	0.0381	45.0831	$1.778 \cdot 10^{-3}$	$4.550 \cdot 10^{-3}$	$1.651 \cdot 10^{-4}$	560.71	155.30	4.41
	0.0251	45.0604	$1.172 \cdot 10^{-3}$	$3.040 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	566.56	156.90	4.43
$(C_5H_5)_3Tm^+NC-C_2H_5$	0.0211	34.9363	$1.266 \cdot 10^{-3}$	$2.953 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	524.47	156.20	4.20
	0.0390	44.8260	$1.823 \cdot 10^{-3}$	$4.244 \cdot 10^{-3}$	$1.802 \cdot 10^{-4}$	523.54	156.85	4.19
	0.0344	35.6701	$1.988 \cdot 10^{-3}$	$4.681 \cdot 10^{-3}$	$1.952 \cdot 10^{-4}$	528.05	156.75	4.22
$(C_5H_5)_3Yb^+NC-C_2H_5$	0.0086	52.4179	$3.430 \cdot 10^{-4}$	$6.344 \cdot 10^{-4}$	$3.003 \cdot 10^{-5}$	445.93	155.37	3.73
	0.0169	44.2014	$7.993 \cdot 10^{-4}$	$1.487 \cdot 10^{-3}$	$7.507 \cdot 10^{-5}$	452.27	156.43	3.76
$(C_5H_5)_3Lu^+NC-C_2H_5$	0.0515	52.7404	$2.017 \cdot 10^{-3}$	$3.522 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	430.48	154.84	3.63
	0.0218	57.2508	$7.868 \cdot 10^{-4}$	$1.378 \cdot 10^{-3}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	431.50	155.16	3.64

Tabelle A 7: Dipolmomentbestimmung der  $(C_5H_5)_3Ln^+CN-C_6H_{11}$ -Verbindungen

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D^P_E$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_3La^+CN-C_6H_{11}$	0.0327	44.7574	$1.448 \cdot 10^{-3}$	$7.175 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	961.54	162.27	6.19
	0.0206	47.6168	$8.577 \cdot 10^{-4}$	$4.287 \cdot 10^{-3}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	968.68	160.13	6.23
$(C_5H_5)_3Ce^+CN-C_6H_{11}$	0.0266	51.7692	$1.015 \cdot 10^{-3}$	$4.594 \cdot 10^{-3}$	$9.009 \cdot 10^{-5}$	891.29	163.64	5.91
	0.0311	50.9197	$1.207 \cdot 10^{-3}$	$5.512 \cdot 10^{-3}$	$1.050 \cdot 10^{-4}$	898.35	163.37	5.93
	0.0271	58.7483	$9.119 \cdot 10^{-4}$	$4.134 \cdot 10^{-3}$	$7.506 \cdot 10^{-5}$	893.20	162.59	5.92
$(C_5H_5)_3Pr^+CN-C_6H_{11}$	0.0340	47.4610	$1.414 \cdot 10^{-3}$	$7.044 \cdot 10^{-3}$	$1.351 \cdot 10^{-4}$	967.04	165.06	6.20
	0.0528	48.3759	$2.154 \cdot 10^{-3}$	$1.072 \cdot 10^{-3}$	$2.102 \cdot 10^{-4}$	966.16	165.40	6.20
$(C_5H_5)_3Nd^+CN-C_6H_{11}$	0.0273	45.9375	$1.164 \cdot 10^{-3}$	$5.600 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	940.24	167.45	6.09
	0.0186	55.5243	$6.561 \cdot 10^{-4}$	$3.150 \cdot 10^{-3}$	$9.009 \cdot 10^{-5}$	938.52	165.51	6.09
$(C_5H_5)_3Sm^+CN-C_6H_{11}$	0.0164	44.9765	$7.047 \cdot 10^{-4}$	$2.778 \cdot 10^{-3}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	799.93	166.50	5.50
	0.0206	44.2772	$8.991 \cdot 10^{-4}$	$3.456 \cdot 10^{-3}$	$7.508 \cdot 10^{-5}$	782.88	166.22	5.43
$(C_5H_5)_3Eu^+CN-C_6H_{11}$	0.0471	38.7410	$2.341 \cdot 10^{-3}$	$8.225 \cdot 10^{-3}$	$1.956 \cdot 10^{-4}$	730.35	166.77	5.20
	0.0279	35.7189	$1.504 \cdot 10^{-3}$	$5.294 \cdot 10^{-3}$	$1.354 \cdot 10^{-4}$	731.33	167.84	5.20
$(C_5H_5)_3Gd^+CN-C_6H_{11}$	0.0118	51.3093	$4.377 \cdot 10^{-4}$	$1.465 \cdot 10^{-3}$	$3.002 \cdot 10^{-5}$	704.97	166.05	5.08
	0.0242	49.3634	$9.332 \cdot 10^{-4}$	$3.172 \cdot 10^{-3}$	$6.005 \cdot 10^{-5}$	713.30	165.35	5.13
$(C_5H_5)_3Tb^+CN-C_6H_{11}$	0.0053	56.3693	$1.783 \cdot 10^{-4}$	$8.094 \cdot 10^{-4}$	$1.501 \cdot 10^{-5}$	900.40	169.22	5.93
	0.0624	52.1747	$2.268 \cdot 10^{-3}$	$1.061 \cdot 10^{-2}$	$1.801 \cdot 10^{-4}$	923.09	168.33	6.01
	0.0344	49.0086	$1.331 \cdot 10^{-3}$	$6.212 \cdot 10^{-3}$	$1.051 \cdot 10^{-4}$	921.21	168.41	6.01
$(C_5H_5)_3Dy^+CN-C_6H_{11}$	0.0300	47.0682	$1.199 \cdot 10^{-3}$	$5.119 \cdot 10^{-3}$	$9.007 \cdot 10^{-5}$	857.01	168.89	5.74
	0.0425	52.9756	$1.510 \cdot 10^{-3}$	$6.519 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	865.30	169.63	5.77
$(C_5H_5)_3Ho^+CN-C_6H_{11}$	0.0502	41.7867	$2.249 \cdot 10^{-3}$	$1.010 \cdot 10^{-2}$	$1.651 \cdot 10^{-4}$	894.97	169.33	5.90
	0.0471	40.3039	$2.189 \cdot 10^{-3}$	$9.866 \cdot 10^{-3}$	$1.651 \cdot 10^{-4}$	897.01	169.67	5.88
$(C_5H_5)_3Er^+CN-C_6H_{11}$	0.0518	47.8542	$2.016 \cdot 10^{-3}$	$9.144 \cdot 10^{-3}$	$1.651 \cdot 10^{-4}$	902.64	171.64	5.92
	0.0246	41.7160	$1.095 \cdot 10^{-3}$	$5.075 \cdot 10^{-3}$	$9.007 \cdot 10^{-5}$	916.50	171.66	5.98
$(C_5H_5)_3Tm^+CN-C_6H_{11}$	0.0519	52.7731	$1.826 \cdot 10^{-3}$	$6.606 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	753.22	172.22	5.28
	0.0313	52.5552	$1.105 \cdot 10^{-3}$	$3.784 \cdot 10^{-3}$	$9.009 \cdot 10^{-5}$	721.10	172.10	5.13
$(C_5H_5)_3Yb^+CN-C_6H_{11}$	0.0146	50.6488	$5.305 \cdot 10^{-4}$	$1.531 \cdot 10^{-3}$	$3.003 \cdot 10^{-5}$	634.80	169.35	4.72
	0.0067	32.1518	$3.857 \cdot 10^{-4}$	$1.137 \cdot 10^{-3}$	$3.003 \cdot 10^{-5}$	647.82	172.95	4.77
$(C_5H_5)_3Lu^+CN-C_6H_{11}$	0.0380	56.8202	$1.323 \cdot 10^{-3}$	$3.740 \cdot 10^{-3}$	$7.506 \cdot 10^{-5}$	625.58	170.01	4.67
	0.0326	45.9954	$1.299 \cdot 10^{-3}$	$3.697 \cdot 10^{-3}$	$7.506 \cdot 10^{-5}$	628.70	170.19	4.69

Tabelle A 8: Dipolmomentbestimmungen der  $(C_5H_5)_3Ln^+OC_4H_8^-$ -Verbindungen

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_{DE}^P$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_3La^+OC_4H_8^-$	0.0561	46.4832	$2.611 \cdot 10^{-3}$	$8.684 \cdot 10^{-3}$	$2.102 \cdot 10^{-4}$	682.58	149.46	5.05
	0.0287	42.2121	$1.471 \cdot 10^{-3}$	$4.902 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	683.43	153.04	5.04
$(C_5H_5)_3Ce^+OC_4H_8^-$	0.0432	40.1475	$2.320 \cdot 10^{-3}$	$7.306 \cdot 10^{-3}$	$2.402 \cdot 10^{-4}$	653.93	153.69	4.90
	0.0391	35.3571	$2.385 \cdot 10^{-3}$	$7.525 \cdot 10^{-3}$	$2.402 \cdot 10^{-4}$	655.05	153.23	4.90
$(C_5H_5)_3Pr^+OC_4H_8^-$	0.0581	30.6029	$4.087 \cdot 10^{-3}$	$1.301 \cdot 10^{-2}$	$4.954 \cdot 10^{-4}$	660.09	156.89	4.91
	0.0319	50.5940	$1.357 \cdot 10^{-3}$	$4.375 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	666.45	155.13	4.95
$(C_5H_5)_3Nd^+OC_4H_8^-$	0.0217	47.8712	$9.678 \cdot 10^{-4}$	$2.931 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	635.71	158.49	4.78
	0.0351	67.3396	$1.113 \cdot 10^{-3}$	$3.369 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	635.46	155.81	4.79
$(C_5H_5)_3Sm^+OC_4H_8^-$	0.0182	51.3328	$5.246 \cdot 10^{-3}$	$1.444 \cdot 10^{-3}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	592.45	158.94	4.56
	0.0360	58.3027	$1.111 \cdot 10^{-3}$	$3.018 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	586.62	157.88	4.53
$(C_5H_5)_3Eu^+OC_4H_8^-$	0.0418	40.7961	$2.147 \cdot 10^{-3}$	$5.687 \cdot 10^{-3}$	$2.407 \cdot 10^{-4}$	576.20	159.09	4.47
	0.0247	38.3998	$1.348 \cdot 10^{-3}$	$3.587 \cdot 10^{-3}$	$1.504 \cdot 10^{-4}$	578.23	159.01	4.48
$(C_5H_5)_3Gd^+OC_4H_8^-$	0.0171	42.7455	$8.427 \cdot 10^{-4}$	$2.143 \cdot 10^{-3}$	$9.007 \cdot 10^{-5}$	560.84	159.96	4.38
	0.0281	48.8771	$1.190 \cdot 10^{-3}$	$3.018 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	559.57	158.96	4.38
$(C_5H_5)_3Tb^+OC_4H_8^-$	0.0418	39.4718	$2.183 \cdot 10^{-3}$	$5.381 \cdot 10^{-3}$	$2.552 \cdot 10^{-4}$	548.51	162.21	4.30
	0.0199	37.4879	$1.094 \cdot 10^{-3}$	$2.668 \cdot 10^{-3}$	$1.351 \cdot 10^{-4}$	544.18	163.30	4.27
$(C_5H_5)_3Dy^+OC_4H_8^-$	0.0410	39.4710	$2.123 \cdot 10^{-3}$	$5.206 \cdot 10^{-3}$	$2.805 \cdot 10^{-4}$	547.56	166.30	4.27
	0.0217	36.1548	$1.227 \cdot 10^{-3}$	$3.019 \cdot 10^{-3}$	$1.651 \cdot 10^{-4}$	548.93	166.36	4.28
$(C_5H_5)_3Ho^+OC_4H_8^-$	0.0156	42.8203	$7.408 \cdot 10^{-4}$	$1.619 \cdot 10^{-3}$	$9.007 \cdot 10^{-5}$	504.83	165.01	4.03
	0.0478	33.8239	$2.873 \cdot 10^{-3}$	$6.322 \cdot 10^{-3}$	$3.303 \cdot 10^{-4}$	507.34	163.91	4.06
$(C_5H_5)_3Er^+OC_4H_8^-$	0.0393	43.6669	$1.819 \cdot 10^{-3}$	$3.763 \cdot 10^{-3}$	$2.552 \cdot 10^{-4}$	486.32	168.88	3.90
	0.0271	35.7700	$1.532 \cdot 10^{-3}$	$3.172 \cdot 10^{-3}$	$2.102 \cdot 10^{-4}$	486.81	168.38	3.90
$(C_5H_5)_3Tm^+OC_4H_8^-$	0.0294	39.4710	$1.500 \cdot 10^{-3}$	$3.019 \cdot 10^{-3}$	$1.951 \cdot 10^{-4}$	477.81	167.75	3.85
	0.0471	42.4279	$2.236 \cdot 10^{-3}$	$4.462 \cdot 10^{-3}$	$3.003 \cdot 10^{-4}$	475.16	168.45	3.83
$(C_5H_5)_3Yb^+OC_4H_8^-$	0.0487	35.3671	$2.748 \cdot 10^{-3}$	$5.075 \cdot 10^{-3}$	$3.303 \cdot 10^{-4}$	452.22	167.48	3.69
	0.0511	34.8892	$2.597 \cdot 10^{-3}$	$5.425 \cdot 10^{-3}$	$3.632 \cdot 10^{-4}$	453.74	168.00	3.70
$(C_5H_5)_3Lu^+OC_4H_8^-$	0.0338	52.8306	$1.271 \cdot 10^{-3}$	$2.143 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	426.62	167.79	3.52
	0.0195	42.8690	$9.037 \cdot 10^{-4}$	$1.575 \cdot 10^{-3}$	$1.050 \cdot 10^{-4}$	435.81	167.49	3.58
$(C_5H_5)_3Y^+OC_4H_8^-$	0.0391	45.6714	$2.111 \cdot 10^{-3}$	$4.922 \cdot 10^{-3}$	$5.550 \cdot 10^{-4}$	502.70	163.02	4.03
	0.0417	40.1122	$2.564 \cdot 10^{-3}$	$5.862 \cdot 10^{-3}$	$6.756 \cdot 10^{-4}$	495.47	163.09	3.99
$(C_5H_5)_3U^+OC_4H_8^-$	0.0338	56.0383	$1.234 \cdot 10^{-3}$	$3.828 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	679.70	189.50	4.88
	0.0217	40.0124	$9.430 \cdot 10^{-4}$	$2.931 \cdot 10^{-3}$	$1.050 \cdot 10^{-4}$	680.68	187.81	4.89

Tabelle A 9: Dipolmomentbestimmung der  $(C_5H_5)_3Ln^{\leftarrow}NCR$ -Verbindungen  
mit  $R = CH_2CH_2CH_3$ ,  $CH(CH_3)_2$ ,  $C(CH_3)_3$  und  $C_6H_5$ .

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_{DE}^P$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_3La^{\leftarrow}NCH_2CH_2CH_3$	0.0475	43.4799	$2.380 \cdot 10^{-3}$	$1.120 \cdot 10^{-2}$	$1.802 \cdot 10^{-4}$	907.06	147.66	6.03
	0.0371	42.9751	$1.881 \cdot 10^{-3}$	$8.859 \cdot 10^{-3}$	$1.352 \cdot 10^{-4}$	907.80	147.00	6.04
$(C_5H_5)_3La^{\leftarrow}NCH(CH_3)_2$	0.0973	56.1005	$3.779 \cdot 10^{-3}$	$1.859 \cdot 10^{-2}$	$3.603 \cdot 10^{-4}$	942.40	150.92	6.16
	0.0411	38.8785	$2.303 \cdot 10^{-3}$	$1.133 \cdot 10^{-2}$	$2.251 \cdot 10^{-4}$	942.26	151.33	6.16
$(C_5H_5)_3La^{\leftarrow}NCC(CH_3)_3$	0.0914	44.8758	$4.289 \cdot 10^{-3}$	$2.174 \cdot 10^{-2}$	$4.503 \cdot 10^{-4}$	971.72	157.23	6.25
	0.0417	45.6797	$1.922 \cdot 10^{-3}$	$9.647 \cdot 10^{-3}$	$1.351 \cdot 10^{-4}$	963.31	151.47	6.24
$(C_5H_5)_3La^{\leftarrow}NCC_6H_5$	0.0220	40.4022	$1.094 \cdot 10^{-3}$	$6.081 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	1058.11	169.27	6.53
	0.0417	38.7170	$2.164 \cdot 10^{-3}$	$1.194 \cdot 10^{-2}$	$3.003 \cdot 10^{-4}$	1051.79	169.53	6.50
-----								
$(C_5H_5)_3Pr^{\leftarrow}NCH_2CH_2CH_3$	0.0174	42.4172	$8.895 \cdot 10^{-4}$	$4.331 \cdot 10^{-3}$	$9.009 \cdot 10^{-5}$	934.63	152.58	6.12
	0.0487	39.3942	$2.680 \cdot 10^{-3}$	$1.297 \cdot 10^{-2}$	$2.102 \cdot 10^{-4}$	929.82	148.80	6.11
$(C_5H_5)_3Pr^{\leftarrow}NCH(CH_3)_2$	0.0373	43.8998	$1.837 \cdot 10^{-3}$	$9.122 \cdot 10^{-3}$	$2.101 \cdot 10^{-4}$	950.27	154.75	6.18
	0.0419	46.5494	$1.952 \cdot 10^{-3}$	$9.756 \cdot 10^{-3}$	$1.951 \cdot 10^{-4}$	955.81	152.37	6.19
$(C_5H_5)_3Pr^{\leftarrow}NCC(CH_3)_3$	0.0464	49.9017	$1.946 \cdot 10^{-3}$	$9.931 \cdot 10^{-3}$	$1.801 \cdot 10^{-4}$	977.53	155.82	6.26
	0.0391	40.0017	$2.049 \cdot 10^{-3}$	$1.041 \cdot 10^{-2}$	$2.101 \cdot 10^{-4}$	974.34	157.49	6.26
$(C_5H_5)_3Pr^{\leftarrow}NCC_6H_5$	0.0303	46.3497	$1.307 \cdot 10^{-3}$	$7.350 \cdot 10^{-3}$	$1.801 \cdot 10^{-4}$	1079.26	170.03	6.60
	0.0293	44.9860	$1.303 \cdot 10^{-3}$	$7.372 \cdot 10^{-3}$	$2.102 \cdot 10^{-4}$	1075.26	173.94	6.56
-----								
$(C_5H_5)_3Gd^{\leftarrow}NCH_2CH_2CH_3$	0.0161	51.4001	$6.529 \cdot 10^{-4}$	$2.362 \cdot 10^{-3}$	$4.503 \cdot 10^{-5}$	735.63	152.70	5.29
	0.0314	47.4916	$1.378 \cdot 10^{-3}$	$4.987 \cdot 10^{-3}$	$1.057 \cdot 10^{-4}$	735.68	153.90	5.28
$(C_5H_5)_3Gd^{\leftarrow}NCH(CH_3)_3$	0.0239	40.4053	$1.115 \cdot 10^{-3}$	$4.244 \cdot 10^{-3}$	$1.051 \cdot 10^{-4}$	746.69	156.40	5.31
	0.0517	41.4045	$2.609 \cdot 10^{-3}$	$9.625 \cdot 10^{-3}$	$2.403 \cdot 10^{-4}$	746.86	156.21	5.32
$(C_5H_5)_3Gd^{\leftarrow}NCC(CH_3)_3$	0.0301	41.4843	$1.464 \cdot 10^{-3}$	$5.731 \cdot 10^{-3}$	$1.206 \cdot 10^{-4}$	788.76	159.52	5.49
	0.0571	49.8868	$2.628 \cdot 10^{-3}$	$1.034 \cdot 10^{-2}$	$2.403 \cdot 10^{-4}$	792.51	161.08	5.50
$(C_5H_5)_3Gd^{\leftarrow}NCC_6H_5$	0.0262	46.3516	$1.090 \cdot 10^{-3}$	$4.812 \cdot 10^{-3}$	$1.502 \cdot 10^{-4}$	877.30	175.50	5.80
	0.0417	39.4716	$2.037 \cdot 10^{-3}$	$8.991 \cdot 10^{-3}$	$2.853 \cdot 10^{-4}$	877.04	175.86	5.80

Fortsetzung der Tabelle A 9:

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_E^D$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_3Tm + NOCH_2CH_2CH_3$	0.0421	39.8007	$2.145 \cdot 10^{-3}$	$5.206 \cdot 10^{-3}$	$1.952 \cdot 10^{-4}$	544.66	160.26	4.29
	0.0399	41.8843	$1.932 \cdot 10^{-3}$	$4.725 \cdot 10^{-3}$	$1.801 \cdot 10^{-4}$	547.66	160.64	4.31
$(C_5H_5)_3Tm + NOCH(CH_3)_2$	0.0338	38.6061	$1.775 \cdot 10^{-3}$	$4.572 \cdot 10^{-3}$	$2.102 \cdot 10^{-4}$	568.79	164.81	4.40
	0.0417	39.9471	$2.117 \cdot 10^{-3}$	$5.425 \cdot 10^{-3}$	$2.403 \cdot 10^{-4}$	566.77	164.00	4.39
$(C_5H_5)_3Tm + NCC(CH_3)_3$	0.0458	42.2683	$2.128 \cdot 10^{-3}$	$5.687 \cdot 10^{-3}$	$2.253 \cdot 10^{-4}$	589.56	167.44	4.50
	0.0247	38.3825	$1.264 \cdot 10^{-3}$	$3.347 \cdot 10^{-3}$	$1.352 \cdot 10^{-4}$	585.52	167.61	4.47
$(C_5H_5)_3Tm + NCC_6H_5$	0.0225	43.2337	$9.786 \cdot 10^{-4}$	$2.975 \cdot 10^{-3}$	$2.702 \cdot 10^{-4}$	656.53	181.60	4.79
	0.0471	39.4114	$2.247 \cdot 10^{-3}$	$7.000 \cdot 10^{-3}$	$4.353 \cdot 10^{-4}$	668.80	188.71	4.80
-----								
$(C_5H_5)_3Lu + NOCH_2CH_2CH_3$	0.0347	37.1414	$1.868 \cdot 10^{-3}$	$3.412 \cdot 10^{-3}$	$1.352 \cdot 10^{-4}$	448.42	159.19	3.72
	0.0470	38.4177	$2.447 \cdot 10^{-3}$	$4.462 \cdot 10^{-3}$	$1.822 \cdot 10^{-4}$	448.01	159.41	3.72
$(C_5H_5)_3Lu + NOCH(CH_3)_2$	0.0410	48.7014	$1.684 \cdot 10^{-3}$	$3.172 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	455.31	161.98	3.75
	0.0593	41.7738	$2.841 \cdot 10^{-3}$	$5.381 \cdot 10^{-3}$	$3.002 \cdot 10^{-4}$	459.59	164.72	3.76
$(C_5H_5)_3Lu + NCC(CH_3)_3$	0.0359	40.3492	$1.724 \cdot 10^{-3}$	$3.396 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	476.08	166.32	3.85
	0.0201	45.0338	$8.652 \cdot 10^{-4}$	$1.684 \cdot 10^{-3}$	$7.506 \cdot 10^{-5}$	472.95	166.28	3.83
$(C_5H_5)_3Lu + NCC_6H_5$	0.0285	41.2684	$1.315 \cdot 10^{-3}$	$3.150 \cdot 10^{-3}$	$2.101 \cdot 10^{-4}$	548.89	181.07	4.20
	0.0187	39.9421	$8.919 \cdot 10^{-4}$	$2.143 \cdot 10^{-3}$	$1.502 \cdot 10^{-4}$	550.40	182.49	4.20

Tabelle A 10: Dipolmomentbestimmung der angelagerten Lewis-Basen

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ ( $\text{cm}^3$ )	$D_{DE}^P$ ( $\text{cm}^3$ )	$\mu$ (Debye)
$\text{OC}_4\text{H}_8$	0.0459	45.9786	$1.216 \cdot 10^{-2}$	$3.500 \cdot 10^{-3}$	$-1.801 \cdot 10^{-4}$	71.66	21.63	1.54
	0.0359	46.1356	$9.485 \cdot 10^{-3}$	$3.500 \cdot 10^{-3}$	$-1.801 \cdot 10^{-4}$	84.98	26.98	1.75
$\text{CH}_3\text{CN}$	0.0393	50.1204	$1.678 \cdot 10^{-2}$	$2.318 \cdot 10^{-2}$	$-5.105 \cdot 10^{-4}$	240.27	8.69	3.34
	0.0393	49.1385	$1.712 \cdot 10^{-2}$	$2.362 \cdot 10^{-2}$	$-5.105 \cdot 10^{-4}$	240.03	8.79	3.35
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	0.0316	45.7108	$1.103 \cdot 10^{-2}$	$1.695 \cdot 10^{-2}$	$-5.254 \cdot 10^{-4}$	270.16	10.54	3.53
	0.0632	75.6307	$1.334 \cdot 10^{-2}$	$2.052 \cdot 10^{-2}$	$-8.406 \cdot 10^{-4}$	270.40	10.46	3.54
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	0.0159	43.7869	$4.623 \cdot 10^{-3}$	$7.809 \cdot 10^{-3}$	$-3.603 \cdot 10^{-4}$	277.49	10.21	3.58
	0.0318	46.8403	$8.644 \cdot 10^{-3}$	$1.338 \cdot 10^{-2}$	$-6.906 \cdot 10^{-4}$	276.91	9.89	3.58
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$	0.0154	43.1748	$4.554 \cdot 10^{-3}$	$7.350 \cdot 10^{-3}$	$-2.702 \cdot 10^{-4}$	287.54	13.30	3.62
	0.0309	36.6808	$1.052 \cdot 10^{-2}$	$1.710 \cdot 10^{-2}$	$-5.404 \cdot 10^{-4}$	284.78	14.77	3.60
$(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$	0.0312	41.1398	$8.018 \cdot 10^{-3}$	$1.312 \cdot 10^{-2}$	$-6.305 \cdot 10^{-4}$	295.24	14.83	3.66
	0.0624	38.2569	$1.724 \cdot 10^{-2}$	$2.795 \cdot 10^{-2}$	$-1.441 \cdot 10^{-4}$	293.90	13.90	3.66
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	0.0505	50.5992	$8.508 \cdot 10^{-2}$	$1.772 \cdot 10^{-2}$	$9.007 \cdot 10^{-5}$	376.07	36.30	4.03
	0.1010	40.9172	$2.104 \cdot 10^{-2}$	$4.419 \cdot 10^{-2}$	$3.302 \cdot 10^{-4}$	379.29	37.15	4.05
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$	0.0362	47.2455	$6.166 \cdot 10^{-3}$	$1.579 \cdot 10^{-2}$	$-4.805 \cdot 10^{-4}$	456.20	23.63	4.55
	0.0181	37.3231	$3.903 \cdot 10^{-3}$	$1.028 \cdot 10^{-2}$	$-2.703 \cdot 10^{-4}$	468.09	25.07	4.61
$\text{CH}_3\text{CN}$	0.0002	35.1560	$1.194 \cdot 10^{-4}$	$1.750 \cdot 10^{-4}$	0.000	239.33	13.98	3.29
	0.0010	35.1560	$5.980 \cdot 10^{-4}$	$8.275 \cdot 10^{-4}$	$-9.007 \cdot 10^{-5}$	226.38	-11.00	3.37
	0.0039	35.1560	$2.391 \cdot 10^{-3}$	$3.281 \cdot 10^{-3}$	$-1.801 \cdot 10^{-4}$	236.69	1.49	3.36
	0.0078	35.1560	$4.718 \cdot 10^{-3}$	$6.650 \cdot 10^{-3}$	$-3.601 \cdot 10^{-4}$	239.75	1.49	3.38
	0.0393	35.1560	$2.389 \cdot 10^{-2}$	$3.290 \cdot 10^{-2}$	$-1.260 \cdot 10^{-3}$	241.93	6.66	3.36
	0.0785	35.1560	$4.772 \cdot 10^{-2}$	$6.584 \cdot 10^{-2}$	$-1.801 \cdot 10^{-3}$	242.55	9.15	3.33
	0.1178	35.1560	$7.176 \cdot 10^{-2}$	$9.560 \cdot 10^{-2}$	$-1.530 \cdot 10^{-3}$	234.41	12.34	3.27
	0.2356	35.1560	$1.435 \cdot 10^{-1}$	$1.764 \cdot 10^{-1}$	$-3.900 \cdot 10^{-3}$	217.91	11.99	3.14
	0.3142	35.1560	$1.894 \cdot 10^{-1}$	$2.204 \cdot 10^{-1}$	$-5.830 \cdot 10^{-3}$	207.35	12.17	3.06
	0.4713	35.1560	$2.870 \cdot 10^{-1}$	$6.584 \cdot 10^{-1}$	$-3.150 \cdot 10^{-3}$	200.03	12.24	3.00
	0.6285	35.1560	$3.752 \cdot 10^{-1}$	$4.051 \cdot 10^{-1}$	$-7.795 \cdot 10^{-3}$	194.70	12.14	2.96

Tabelle A 11: Dipolmomentbestimmungen der  $((C_5H_5)_2YbX)_2$ -Verbindungen

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_{DE}^P$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$((C_5H_5)_2YbF)_2$	0.0247	46.7865	$7.199 \cdot 10^{-4}$	$2.406 \cdot 10^{-4}$	$1.351 \cdot 10^{-4}$	274.22	247.04	1.14
	0.0122	25.9125	$6.683 \cdot 10^{-4}$	$2.187 \cdot 10^{-4}$	$9.009 \cdot 10^{-5}$	273.10	238.28	1.29
$((C_5H_5)_2YbCl)_2$	0.0491	42.4385	$1.501 \cdot 10^{-3}$	$1.094 \cdot 10^{-3}$	$3.603 \cdot 10^{-4}$	349.72	266.48	1.99
	0.0349	41.3248	$1.087 \cdot 10^{-3}$	$7.219 \cdot 10^{-4}$	$2.702 \cdot 10^{-4}$	338.12	267.52	1.84
$((C_5H_5)_2YbBr)_2$	0.0408	32.2876	$1.449 \cdot 10^{-3}$	$1.531 \cdot 10^{-3}$	$3.002 \cdot 10^{-4}$	433.92	291.08	2.62
	0.0440	34.6968	$1.454 \cdot 10^{-3}$	$1.444 \cdot 10^{-3}$	$3.002 \cdot 10^{-4}$	423.42	290.96	2.52
$((C_5H_5)_2YbI)_2$	0.0186	34.2670	$5.544 \cdot 10^{-4}$	$7.658 \cdot 10^{-4}$	$1.351 \cdot 10^{-4}$	518.96	328.62	3.02
	0.0266	39.2599	$6.922 \cdot 10^{-4}$	$9.188 \cdot 10^{-4}$	$1.801 \cdot 10^{-4}$	510.18	331.38	2.92
$((C_5H_5)_2YbN_3)_2$	0.0040	42.9981	$4.721 \cdot 10^{-4}$	$5.906 \cdot 10^{-4}$	$3.002 \cdot 10^{-4}$	439.62	336.58	2.22
	0.0079	45.9442	$8.737 \cdot 10^{-4}$	$1.072 \cdot 10^{-3}$	$5.405 \cdot 10^{-4}$	435.74	333.72	2.21
$((C_5H_5)_2YbNCO)_2$	0.0184	40.7917	$5.740 \cdot 10^{-4}$	$7.437 \cdot 10^{-4}$	$3.604 \cdot 10^{-4}$	458.10	346.24	2.31
	0.0111	45.1112	$2.993 \cdot 10^{-4}$	$3.500 \cdot 10^{-4}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	437.58	325.32	2.32
$((C_5H_5)_2YbNCS)_2$	0.0203	46.1899	$5.346 \cdot 10^{-4}$	$1.203 \cdot 10^{-4}$	$3.604 \cdot 10^{-4}$	614.32	353.94	3.53
	0.0211	45.8298	$5.600 \cdot 10^{-4}$	$1.225 \cdot 10^{-4}$	$3.604 \cdot 10^{-4}$	603.96	348.86	3.50

Tabelle A 12: Dipolmomentbestimmungen der  $(C_5H_5)_2YbX \leftarrow CN - C_6H_{11}$ -Verbindungen

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_{DE}^P$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$((C_5H_5)_2YbF \leftarrow CN - R)$	0.0204	52.2212	$7.996 \cdot 10^{-4}$	$1.006 \cdot 10^{-3}$	$4.503 \cdot 10^{-5}$	352.16	153.19	3.09
	0.0139	39.7681	$7.154 \cdot 10^{-4}$	$1.006 \cdot 10^{-3}$	$3.003 \cdot 10^{-5}$	376.40	150.81	3.29
$((C_5H_5)_2YbCl \leftarrow CN - R)$	0.0252	44.1724	$1.124 \cdot 10^{-3}$	$3.193 \cdot 10^{-3}$	$1.051 \cdot 10^{-4}$	623.30	164.86	4.69
	0.0412	47.8073	$1.699 \cdot 10^{-3}$	$4.681 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	600.15	164.02	4.57
$((C_5H_5)_2YbBr \leftarrow CN - R)$	0.0129	32.7819	$7.054 \cdot 10^{-4}$	$1.859 \cdot 10^{-3}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	598.23	178.37	4.48
	0.0070	40.7291	$3.081 \cdot 10^{-4}$	$7.656 \cdot 10^{-4}$	$1.501 \cdot 10^{-5}$	573.55	172.32	4.38
$((C_5H_5)_2YbI \leftarrow CN - R)$	0.0333	52.8191	$1.031 \cdot 10^{-3}$	$2.253 \cdot 10^{-3}$	$1.051 \cdot 10^{-4}$	540.47	196.90	4.06
	0.0416	42.8093	$1.589 \cdot 10^{-3}$	$3.456 \cdot 10^{-3}$	$1.351 \cdot 10^{-4}$	538.78	194.10	4.06

R  $\hat{=}$   $C_6H_{11}$

Tabelle A 13: Dipolmomentbestimmung der  $((C_5H_5)_2LnX)_2$ -Verbindungen

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_D^P$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$((C_5H_5)_2SnCl)_2$	0.0214	39.4521	$7.543 \cdot 10^{-4}$	$6.781 \cdot 10^{-4}$	$2.101 \cdot 10^{-4}$	362.43	258.00	2.23
	0.0547	45.4589	$1.673 \cdot 10^{-3}$	$1.465 \cdot 10^{-3}$	$4.203 \cdot 10^{-4}$	358.60	253.45	2.24
$((C_5H_5)_2SnN_3)_2$	0.0479	39.4507	$1.654 \cdot 10^{-3}$	$2.493 \cdot 10^{-3}$	$1.081 \cdot 10^{-3}$	466.44	324.59	2.60
	0.0471	40.7100	$1.576 \cdot 10^{-3}$	$2.340 \cdot 10^{-3}$	$1.005 \cdot 10^{-3}$	462.73	322.65	2.59
$((C_5H_5)_2SnNCO)_2$	0.0501	38.4799	$1.773 \cdot 10^{-3}$	$2.778 \cdot 10^{-3}$	$1.171 \cdot 10^{-3}$	476.10	325.75	2.68
	0.0471	41.4107	$1.550 \cdot 10^{-3}$	$2.406 \cdot 10^{-3}$	$1.005 \cdot 10^{-3}$	473.91	323.91	2.68
$((C_5H_5)_2SnNCS)_2$	0.0329	40.7175	$1.048 \cdot 10^{-3}$	$2.887 \cdot 10^{-3}$	$7.356 \cdot 10^{-4}$	676.12	338.06	4.02
	0.0503	45.7191	$1.427 \cdot 10^{-3}$	$3.981 \cdot 10^{-3}$	$1.021 \cdot 10^{-3}$	681.61	340.25	4.04
$((C_5H_5)_2GdCl)_2$	0.0371	49.4106	$1.022 \cdot 10^{-3}$	$7.109 \cdot 10^{-4}$	$2.101 \cdot 10^{-4}$	333.83	250.47	2.00
	0.0491	45.9970	$1.453 \cdot 10^{-3}$	$1.006 \cdot 10^{-3}$	$3.002 \cdot 10^{-4}$	333.31	250.74	1.99
$((C_5H_5)_2GdN_3)_2$	0.0311	41.1179	$1.037 \cdot 10^{-3}$	$1.312 \cdot 10^{-3}$	$6.005 \cdot 10^{-4}$	431.55	316.85	2.34
	0.0477	40.0077	$1.547 \cdot 10^{-3}$	$2.012 \cdot 10^{-3}$	$9.308 \cdot 10^{-4}$	437.25	320.57	2.36
$((C_5H_5)_2GdNCO)_2$	0.0271	39.9717	$9.045 \cdot 10^{-4}$	$1.203 \cdot 10^{-3}$	$5.404 \cdot 10^{-4}$	442.13	319.94	2.42
	0.0374	44.1347	$1.130 \cdot 10^{-3}$	$1.509 \cdot 10^{-3}$	$6.756 \cdot 10^{-4}$	442.94	319.93	2.43
$((C_5H_5)_2GdNCS)_2$	0.0244	40.9970	$7.571 \cdot 10^{-4}$	$1.837 \cdot 10^{-3}$	$4.804 \cdot 10^{-4}$	632.54	336.83	3.76
	0.0375	45.5941	$1.046 \cdot 10^{-3}$	$2.515 \cdot 10^{-3}$	$6.455 \cdot 10^{-4}$	628.85	333.93	3.76
$((C_5H_5)_2DyCl)_2$	0.0414	44.6812	$1.242 \cdot 10^{-3}$	$1.050 \cdot 10^{-3}$	$3.002 \cdot 10^{-4}$	362.03	260.02	2.21
	0.0388	40.2121	$1.292 \cdot 10^{-3}$	$1.093 \cdot 10^{-3}$	$3.303 \cdot 10^{-4}$	362.07	262.28	2.18
$((C_5H_5)_2DyN_3)_2$	0.0497	40.9441	$1.593 \cdot 10^{-3}$	$2.253 \cdot 10^{-3}$	$9.909 \cdot 10^{-4}$	459.37	327.47	2.51
	0.0374	38.4579	$1.276 \cdot 10^{-3}$	$1.837 \cdot 10^{-3}$	$8.107 \cdot 10^{-4}$	463.51	329.66	2.53
$((C_5H_5)_2DyNCO)_2$	0.0292	40.0011	$9.585 \cdot 10^{-4}$	$1.400 \cdot 10^{-3}$	$6.005 \cdot 10^{-4}$	467.04	328.26	2.58
	0.0497	41.8848	$1.558 \cdot 10^{-3}$	$2.340 \cdot 10^{-3}$	$1.005 \cdot 10^{-3}$	473.87	329.85	2.61
$((C_5H_5)_2DyNCS)_2$	0.0211	35.7144	$7.402 \cdot 10^{-4}$	$1.925 \cdot 10^{-3}$	$4.954 \cdot 10^{-4}$	664.48	346.12	3.90
	0.0409	50.4549	$1.015 \cdot 10^{-3}$	$2.603 \cdot 10^{-3}$	$6.606 \cdot 10^{-4}$	658.35	342.99	3.89
$((C_5H_5)_2ErCl)_2$	0.0373	43.3779	$1.135 \cdot 10^{-3}$	$1.028 \cdot 10^{-3}$	$3.152 \cdot 10^{-4}$	375.02	269.15	2.25
	0.0399	40.4488	$1.302 \cdot 10^{-3}$	$1.181 \cdot 10^{-3}$	$3.453 \cdot 10^{-4}$	375.25	267.06	2.27
$((C_5H_5)_2ErN_3)_2$	0.0391	45.4551	$1.113 \cdot 10^{-3}$	$1.662 \cdot 10^{-3}$	$7.206 \cdot 10^{-4}$	475.57	334.87	2.59
	0.0409	38.6221	$1.370 \cdot 10^{-3}$	$2.078 \cdot 10^{-3}$	$9.008 \cdot 10^{-4}$	479.32	336.52	2.61
$((C_5H_5)_2ErNCO)_2$	0.0416	36.6691	$1.468 \cdot 10^{-3}$	$2.275 \cdot 10^{-3}$	$9.609 \cdot 10^{-4}$	484.75	336.05	2.67
	0.0398	39.9991	$1.288 \cdot 10^{-3}$	$2.034 \cdot 10^{-3}$	$8.708 \cdot 10^{-4}$	489.70	339.66	2.68
$((C_5H_5)_2ErNCS)_2$	0.0294	50.5075	$7.195 \cdot 10^{-4}$	$1.881 \cdot 10^{-3}$	$4.954 \cdot 10^{-4}$	670.00	352.50	3.90
	0.0445	49.7791	$1.105 \cdot 10^{-3}$	$2.887 \cdot 10^{-3}$	$7.657 \cdot 10^{-4}$	669.77	353.23	3.89

Tabelle A 14: Dipolmomentbestimmungen der  $(R-C_5H_4)_4An$ -Verbindungen.

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_{DE}^P$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_4Th$	0.0138	46.3098	$5.296 \cdot 10^{-4}$	$1.312 \cdot 10^{-4}$	$4.505 \cdot 10^{-5}$	209.01	179.77	1.18
	0.0102	39.9613	$4.536 \cdot 10^{-4}$	$1.203 \cdot 10^{-4}$	$4.505 \cdot 10^{-5}$	211.87	182.14	1.19
$(C_5H_5)_4U$	0.0155	52.6745	$5.189 \cdot 10^{-4}$	$8.750 \cdot 10^{-5}$	$6.005 \cdot 10^{-5}$	197.39	186.16	0.73
	0.0122	54.3272	$3.960 \cdot 10^{-4}$	$8.750 \cdot 10^{-5}$	$6.005 \cdot 10^{-5}$	205.95	192.11	0.81
$(C_5H_5)_4Np$	0.0272	39.5753	$1.214 \cdot 10^{-3}$	$3.719 \cdot 10^{-4}$	$1.804 \cdot 10^{-4}$	219.54	191.28	1.16
	0.0071	41.4254	$3.028 \cdot 10^{-4}$	$8.750 \cdot 10^{-5}$	$4.511 \cdot 10^{-5}$	216.79	191.35	1.10
$(CH_3-C_5H_4)_4Th$	0.0434	44.6002	$1.559 \cdot 10^{-3}$	$9.406 \cdot 10^{-4}$	$5.706 \cdot 10^{-4}$	285.61	244.53	1.42
	0.0132	43.0686	$4.910 \cdot 10^{-4}$	$2.953 \cdot 10^{-4}$	$1.802 \cdot 10^{-4}$	285.26	244.66	1.39
$(CH_3-C_5H_5)_4U$	0.0214	44.3101	$6.273 \cdot 10^{-4}$	$2.625 \cdot 10^{-4}$	$1.951 \cdot 10^{-4}$	257.38	237.40	0.97
	0.0327	36.8986	$1.404 \cdot 10^{-3}$	$6.037 \cdot 10^{-4}$	$4.203 \cdot 10^{-4}$	259.24	235.44	1.06

Tabelle A 15: Dipolmomentbestimmungen der  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen.

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_{DE}^D$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_3UF$	0.0114	47.6442	$4.649 \cdot 10^{-4}$	$3.500 \cdot 10^{-4}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	277.25	172.95	2.23
	0.0137	45.4863	$5.852 \cdot 10^{-4}$	$3.937 \cdot 10^{-4}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	264.18	168.55	2.14
$(C_5H_5)_3UCl$	0.0320	73.1624	$8.200 \cdot 10^{-4}$	$1.356 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	400.12	186.73	3.20
	0.0132	47.8484	$5.172 \cdot 10^{-4}$	$7.437 \cdot 10^{-4}$	$6.005 \cdot 10^{-5}$	394.96	178.97	3.22
	0.0136	54.7030	$4.661 \cdot 10^{-4}$	$7.000 \cdot 10^{-4}$	$6.005 \cdot 10^{-5}$	405.40	181.08	3.28
	0.0056	51.5405	$2.037 \cdot 10^{-4}$	$3.062 \cdot 10^{-4}$	$3.002 \cdot 10^{-5}$	405.60	184.16	3.26
$(C_5H_5)_3UBr$	0.0150	41.4897	$6.191 \cdot 10^{-4}$	$1.269 \cdot 10^{-3}$	$9.007 \cdot 10^{-5}$	510.12	196.06	3.88
	0.0188	46.7182	$6.891 \cdot 10^{-4}$	$1.444 \cdot 10^{-3}$	$9.007 \cdot 10^{-5}$	517.60	193.62	3.94
$(C_5H_5)_3UI$	0.0055	53.4869	$1.622 \cdot 10^{-4}$	$3.937 \cdot 10^{-4}$	$3.005 \cdot 10^{-5}$	587.09	217.42	4.21
	0.0118	45.2983	$4.109 \cdot 10^{-4}$	$1.006 \cdot 10^{-3}$	$6.005 \cdot 10^{-5}$	596.61	210.93	4.26
$(C_5H_5)_3UN_3$	0.0130	50.4276	$4.766 \cdot 10^{-4}$	$7.656 \cdot 10^{-4}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	424.72	211.52	3.20
	0.0129	43.6101	$5.469 \cdot 10^{-4}$	$8.750 \cdot 10^{-4}$	$1.951 \cdot 10^{-4}$	423.66	218.47	3.13
$(C_5H_5)_3UNCO$	0.0070	51.1153	$2.532 \cdot 10^{-4}$	$4.375 \cdot 10^{-4}$	$6.005 \cdot 10^{-5}$	440.84	202.66	3.38
	0.0065	56.6884	$2.120 \cdot 10^{-4}$	$3.937 \cdot 10^{-4}$	$6.005 \cdot 10^{-5}$	471.13	231.52	3.39
$(C_5H_5)_3UNCS$	0.0420	61.9824	$1.212 \cdot 10^{-3}$	$5.338 \cdot 10^{-3}$	$3.604 \cdot 10^{-4}$	887.89	235.00	5.60
	0.0371	55.8572	$1.188 \cdot 10^{-3}$	$5.250 \cdot 10^{-3}$	$3.604 \cdot 10^{-4}$	890.24	214.94	5.69
$(C_5H_5)_3UC\equiv CH$	0.0226	51.0005	$8.317 \cdot 10^{-4}$	$6.563 \cdot 10^{-3}$	$2.703 \cdot 10^{-4}$	285.25	207.95	1.93
	0.0185	59.1337	$6.000 \cdot 10^{-4}$	$3.937 \cdot 10^{-3}$	$9.007 \cdot 10^{-5}$	263.50	178.40	2.02
$(C_5H_5)_3UCH_3$	0.0287	42.9738	$1.309 \cdot 10^{-3}$	$9.187 \cdot 10^{-3}$	$2.102 \cdot 10^{-4}$	267.39	176.82	2.08
	0.0346	37.4422	$1.811 \cdot 10^{-3}$	$1.247 \cdot 10^{-4}$	$2.702 \cdot 10^{-4}$	265.32	174.93	2.08
$(C_5H_5)_3UC_6H_5$	0.0471	38.9176	$2.084 \cdot 10^{-3}$	$1.246 \cdot 10^{-3}$	$3.452 \cdot 10^{-4}$	271.78	198.48	1.87
	0.0592	40.4197	$2.522 \cdot 10^{-3}$	$1.531 \cdot 10^{-3}$	$4.203 \cdot 10^{-4}$	273.22	198.68	1.89
$(C_5H_5)_3UOCH_3$	0.0125	50.1319	$4.719 \cdot 10^{-4}$	$1.750 \cdot 10^{-4}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	218.88	176.62	1.42
	0.0074	48.4221	$2.892 \cdot 10^{-4}$	$1.313 \cdot 10^{-4}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	232.43	189.95	1.42
$(C_5H_5)_3UOC_2H_5$	0.0068	50.1228	$2.272 \cdot 10^{-4}$	$8.750 \cdot 10^{-5}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	225.98	204.04	1.02
	0.0137	51.7612	$4.862 \cdot 10^{-4}$	$2.187 \cdot 10^{-4}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	236.59	211.11	1.09
$(C_5H_5)_3UOC_6H_5$	0.0451	46.4516	$1.621 \cdot 10^{-3}$	$6.125 \cdot 10^{-4}$	$2.702 \cdot 10^{-4}$	241.17	204.02	1.33
	0.0341	45.4110	$1.253 \cdot 10^{-3}$	$4.375 \cdot 10^{-4}$	$2.101 \cdot 10^{-4}$	236.44	204.18	1.24
$(C_5H_5)_3UOC_{27}H_{45}$	0.0691	55.9222	$1.326 \cdot 10^{-3}$	$3.718 \cdot 10^{-4}$	$2.251 \cdot 10^{-4}$	325.24	302.87	1.03
	0.0801	44.7582	$1.918 \cdot 10^{-3}$	$5.252 \cdot 10^{-4}$	$3.152 \cdot 10^{-4}$	323.56	301.95	1.01
$(C_5H_5)_3UBH_4$	0.0106	43.8008	$4.746 \cdot 10^{-4}$	$4.813 \cdot 10^{-4}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	318.58	191.06	2.47
	0.0105	39.1421	$5.260 \cdot 10^{-4}$	$5.250 \cdot 10^{-4}$	$9.005 \cdot 10^{-5}$	315.96	178.50	2.56

Tabelle A 16: Dipolmomentbestimmungen der  $(C_5H_5)_3ThX$ -Verbindungen.

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_E^P$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_3ThCl$	0.0561	47.7158	$2.223 \cdot 10^{-3}$	$3.894 \cdot 10^{-3}$	$2.702 \cdot 10^{-4}$	444.98	175.90	3.59
	0.0389	50.4509	$1.457 \cdot 10^{-3}$	$2.537 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	443.16	172.82	3.60
$(C_5H_5)_3ThC\equiv CH$	0.0338	46.7319	$1.405 \cdot 10^{-3}$	$1.225 \cdot 10^{-3}$	$2.802 \cdot 10^{-4}$	296.73	185.23	2.31
	0.0416	48.1010	$1.680 \cdot 10^{-3}$	$1.487 \cdot 10^{-3}$	$3.302 \cdot 10^{-4}$	298.95	184.17	2.34
$(C_5H_5)_3ThNCO$	0.0221	30.7416	$1.346 \cdot 10^{-3}$	$2.800 \cdot 10^{-3}$	$4.204 \cdot 10^{-4}$	500.19	209.06	3.73
	0.0387	44.7499	$1.619 \cdot 10^{-3}$	$3.347 \cdot 10^{-3}$	$4.645 \cdot 10^{-4}$	498.03	209.56	3.72
$(C_5H_5)_3ThNCS$	0.0278	54.5596	$9.186 \cdot 10^{-5}$	$4.440 \cdot 10^{-3}$	$3.003 \cdot 10^{-4}$	956.91	217.55	5.95
	0.0186	51.4675	$6.515 \cdot 10^{-5}$	$3.237 \cdot 10^{-3}$	$2.101 \cdot 10^{-4}$	979.12	216.84	6.05
$(C_5H_5)_3ThC_6H_5$	0.0271	39.3907	$1.199 \cdot 10^{-3}$	$9.188 \cdot 10^{-5}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	297.23	189.75	2.27
	0.0397	35.4009	$1.954 \cdot 10^{-3}$	$1.487 \cdot 10^{-4}$	$2.702 \cdot 10^{-4}$	296.39	191.93	2.23

Tabelle A 17: Dipolmomentbestimmungen der  $(C_5H_5)_3NpX$ -Verbindungen.

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_E^P$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_3NpCl$	0.0227	37.1177	$1.149 \cdot 10^{-3}$	$1.570 \cdot 10^{-3}$	$1.804 \cdot 10^{-4}$	383.62	182.76	3.10
	0.0102	37.4547	$5.118 \cdot 10^{-4}$	$7.219 \cdot 10^{-4}$	$9.024 \cdot 10^{-4}$	390.13	185.96	3.13
$(C_5H_5)_3NpI$	0.0217	40.7933	$8.361 \cdot 10^{-4}$	$1.925 \cdot 10^{-3}$	$1.504 \cdot 10^{-4}$	567.18	217.19	4.09
	0.0241	41.1179	$9.213 \cdot 10^{-4}$	$2.122 \cdot 10^{-3}$	$1.504 \cdot 10^{-4}$	567.33	214.43	4.11
$(C_5H_5)_3NpNCS$	0.0097	36.7480	$4.732 \cdot 10^{-4}$	$1.990 \cdot 10^{-3}$	$1.805 \cdot 10^{-4}$	855.38	227.59	5.49
	0.0088	34.7174	$4.544 \cdot 10^{-4}$	$1.925 \cdot 10^{-3}$	$1.654 \cdot 10^{-4}$	860.22	224.72	5.52
$(C_5H_5)_3NpCH_3$	0.0470	40.1229	$2.301 \cdot 10^{-3}$	$1.443 \cdot 10^{-3}$	$3.910 \cdot 10^{-4}$	252.07	178.06	1.88
	0.0371	38.7119	$1.883 \cdot 10^{-3}$	$1.225 \cdot 10^{-3}$	$3.158 \cdot 10^{-4}$	258.84	177.70	1.97
$(C_5H_5)_3NpC_6H_5$	0.0199	39.3131	$8.745 \cdot 10^{-4}$	$4.594 \cdot 10^{-4}$	$1.504 \cdot 10^{-4}$	259.50	199.20	1.70
	0.0100	35.2850	$4.890 \cdot 10^{-4}$	$2.625 \cdot 10^{-4}$	$9.025 \cdot 10^{-5}$	261.36	201.28	1.69

Tabelle A 18: Dipolmomentbestimmungen der  $((C_5H_5)_3UXY)((n-C_4H_9)_4N)$ -Verbindungen.

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	c (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_{DE}^P$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)	
$((C_5H_5)_3U(NCS)_2)^-$ $((n-C_4H_9)_4N)^+$	0.08550	26.367	$3.600 \cdot 10^{-3}$	$9.756 \cdot 10^{-3}$	$1.051 \cdot 10^{-3}$	713	313	4.37	
	0.05700	26.367	$2.400 \cdot 10^{-3}$	$8.225 \cdot 10^{-3}$	$7.506 \cdot 10^{-4}$	830	317	4.96	
	0.02850	26.367	$1.200 \cdot 10^{-3}$	$4.768 \cdot 10^{-3}$	$4.103 \cdot 10^{-4}$	921	323	5.35	
	0.01425	26.367	$6.00 \cdot 10^{-4}$	$3.018 \cdot 10^{-3}$	$2.402 \cdot 10^{-4}$	1093	331	6.04	
	0.00712	26.367	$3.00 \cdot 10^{-4}$	$2.012 \cdot 10^{-3}$	$1.201 \cdot 10^{-4}$	1366	331	7.05	
	0.00356	26.367	$1.50 \cdot 10^{-4}$	$1.575 \cdot 10^{-3}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	1987	331	8.91	
	0.00178	26.367	$7.50 \cdot 10^{-5}$	$1.247 \cdot 10^{-3}$	$3.003 \cdot 10^{-5}$	2989	331	11.30	
	0.00089	26.367	$3.75 \cdot 10^{-5}$	$1.007 \cdot 10^{-3}$	0.000	4659	265	14.52	
	0.00044	26.367	$1.87 \cdot 10^{-5}$	$6.562 \cdot 10^{-4}$	0.000	5995	265	16.58	
	0.00022	26.367	$9.37 \cdot 10^{-6}$	$3.937 \cdot 10^{-4}$	0.000	7140	265	18.16	
	0.00011	26.367	$4.68 \cdot 10^{-6}$	$2.187 \cdot 10^{-4}$	0.000	7904	265	19.15	
	0.00005	26.367	$2.34 \cdot 10^{-6}$	$1.137 \cdot 10^{-4}$	0.000	8209	265	19.53	
	0.00002	26.367	$1.17 \cdot 10^{-6}$	$(5.68 \cdot 10^{-5})$	0.000	(8209)	265	(19.53)	
	$((C_5H_5)_3U(NC-BH_3)_2)^-$ $((n-C_4H_9)_4N)^+$	0.09060	26.367	$4.000 \cdot 10^{-3}$	$5.359 \cdot 10^{-3}$	$1.050 \cdot 10^{-3}$	476	296	2.93
0.04530		26.367	$2.000 \cdot 10^{-3}$	$3.215 \cdot 10^{-3}$	$5.704 \cdot 10^{-4}$	520	300	3.24	
0.02275		26.367	$1.000 \cdot 10^{-3}$	$2.588 \cdot 10^{-3}$	$3.303 \cdot 10^{-4}$	679	308	4.22	
0.01137		26.367	$5.00 \cdot 10^{-4}$	$1.684 \cdot 10^{-3}$	$1.801 \cdot 10^{-4}$	809	312	4.88	
0.00568		26.367	$2.50 \cdot 10^{-4}$	$1.225 \cdot 10^{-3}$	$1.050 \cdot 10^{-4}$	1061	322	5.95	
0.00294		26.367	$1.25 \cdot 10^{-4}$	$8.312 \cdot 10^{-4}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	1348	332	6.98	
0.00147		26.367	$6.25 \cdot 10^{-5}$	$1.050 \cdot 10^{-3}$	$3.003 \cdot 10^{-5}$	3015	332	11.35	
0.00073		26.367	$3.12 \cdot 10^{-5}$	$7.875 \cdot 10^{-4}$	0.000	4396	253	14.10	
0.00037		26.367	$1.56 \cdot 10^{-5}$	$5.031 \cdot 10^{-4}$	0.000	5546	253	15.96	
0.00018		26.367	$7.80 \cdot 10^{-6}$	$3.172 \cdot 10^{-4}$	0.000	6923	253	17.90	
0.00009		26.367	$3.90 \cdot 10^{-6}$	$1.750 \cdot 10^{-4}$	0.000	7615	253	18.80	
0.00004		26.367	$1.95 \cdot 10^{-6}$	$9.18 \cdot 10^{-5}$	0.000	7980	253	19.25	
$((C_5H_5)_3U(NC-BH_3)(NCS))^-$ $((n-C_4H_9)_4N)^+$		0.05590	26.367	$2.408 \cdot 10^{-3}$	$1.729 \cdot 10^{-3}$	$7.506 \cdot 10^{-4}$	392	317	1.89
		0.02795	26.367	$1.204 \cdot 10^{-3}$	$1.181 \cdot 10^{-3}$	$4.103 \cdot 10^{-4}$	433	315	2.28
	0.01863	26.367	$8.02 \cdot 10^{-4}$	$1.181 \cdot 10^{-3}$	$3.302 \cdot 10^{-4}$	503	327	2.91	
	0.00931	26.367	$4.01 \cdot 10^{-4}$	$8.969 \cdot 10^{-4}$	$1.801 \cdot 10^{-4}$	628	333	3.76	
	0.00475	26.367	$2.00 \cdot 10^{-4}$	$7.437 \cdot 10^{-4}$	$1.050 \cdot 10^{-4}$	869	346	5.01	
	0.00237	26.367	$1.00 \cdot 10^{-4}$	$6.761 \cdot 10^{-4}$	$6.006 \cdot 10^{-5}$	1368	358	6.96	
	0.00118	26.367	$5.00 \cdot 10^{-5}$	$7.000 \cdot 10^{-4}$	$3.003 \cdot 10^{-5}$	2545	358	10.24	
	0.00059	26.367	$2.50 \cdot 10^{-5}$	$4.569 \cdot 10^{-4}$	0.000	3830	259	13.09	
	0.00029	26.367	$1.25 \cdot 10^{-5}$	$3.718 \cdot 10^{-4}$	0.000	5014	259	15.26	
	0.00015	26.367	$6.25 \cdot 10^{-6}$	$2.406 \cdot 10^{-4}$	0.000	6541	259	17.37	
	0.00007	26.367	$3.12 \cdot 10^{-6}$	$1.356 \cdot 10^{-4}$	0.000	7340	259	18.43	
	0.00003	26.367	$1.56 \cdot 10^{-6}$	$7.44 \cdot 10^{-5}$	0.000	8025	259	19.30	

Tabelle A 19: Dipolmomentbestimmung der  $(C_5H_5)_2TiX_2$ -Verbindungen.

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ ( $cm^3$ )	$D_{FE}^P$ ( $cm^3$ )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_2TiF_2$	0.0144	34.2590	$1.709 \cdot 10^{-3}$	$3.959 \cdot 10^{-3}$	$3.009 \cdot 10^{-4}$	452.43	72.78	4.27
	0.0172	39.4715	$1.772 \cdot 10^{-3}$	$4.178 \cdot 10^{-3}$	$9.027 \cdot 10^{-4}$	459.31	78.62	4.27
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	0.0626	40.0466	$5.517 \cdot 10^{-3}$	$2.358 \cdot 10^{-2}$	$1.591 \cdot 10^{-3}$	784.06	131.17	5.59
	0.0417	41.4177	$3.554 \cdot 10^{-3}$	$1.518 \cdot 10^{-2}$	$1.027 \cdot 10^{-3}$	783.65	131.35	5.59
$(C_5H_5)_2TiBr_2$	0.0361	44.3311	$2.118 \cdot 10^{-3}$	$9.800 \cdot 10^{-3}$	$6.318 \cdot 10^{-4}$	871.95	162.67	5.83
	0.0471	39.3941	$3.109 \cdot 10^{-3}$	$1.439 \cdot 10^{-2}$	$9.326 \cdot 10^{-4}$	872.50	162.99	5.83
$(C_5H_5)_2TiI_2$	0.0388	44.5743	$1.772 \cdot 10^{-3}$	$9.144 \cdot 10^{-3}$	$5.772 \cdot 10^{-4}$	991.59	198.26	6.17
	0.0471	39.3471	$2.436 \cdot 10^{-3}$	$1.256 \cdot 10^{-2}$	$7.824 \cdot 10^{-4}$	990.55	198.01	6.16

Tabelle A 20: Dipolmomentbestimmung der  $(C_5H_5)_2ZrX_2$ -Verbindungen.

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ ( $cm^3$ )	$D_{FE}^P$ ( $cm^3$ )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_2ZrF_2$	0.0471	32.4710	$4.913 \cdot 10^{-3}$	$9.232 \cdot 10^{-3}$	$2.708 \cdot 10^{-4}$	395.80	96.05	3.79
	0.0111	40.4007	$3.142 \cdot 10^{-4}$	$1.750 \cdot 10^{-3}$	$4.814 \cdot 10^{-5}$	395.80	95.50	3.79
$(C_5H_5)_2ZrCl_2$	0.0636	72.5303	$2.630 \cdot 10^{-3}$	$8.991 \cdot 10^{-3}$	$4.503 \cdot 10^{-4}$	658.89	126.35	5.06
	0.0451	29.1752	$4.637 \cdot 10^{-3}$	$1.356 \cdot 10^{-2}$	$7.806 \cdot 10^{-4}$	578.17	125.87	4.65
$(C_5H_5)_2ZrBr_2$	0.0698	44.1943	$3.641 \cdot 10^{-3}$	$1.319 \cdot 10^{-2}$	$6.456 \cdot 10^{-4}$	722.67	157.14	5.20
	0.0817	38.7888	$4.867 \cdot 10^{-3}$	$1.748 \cdot 10^{-2}$	$8.558 \cdot 10^{-4}$	718.55	156.96	5.19
$(C_5H_5)_2ZrI_2$	0.0316	38.5711	$1.515 \cdot 10^{-3}$	$6.038 \cdot 10^{-3}$	$2.702 \cdot 10^{-4}$	813.82	188.80	5.47
	0.0285	49.0909	$1.074 \cdot 10^{-3}$	$4.244 \cdot 10^{-3}$	$1.952 \cdot 10^{-4}$	808.52	189.37	5.45

Tabelle A 21: Dipolmomentbestimmung der  $(C_5R_5)_2MX_2$ -Verbindungen ( $R = CH_3$ ).

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_{DE}^P$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$(C_5R_5)_2ZrCl_2$	0.0057	32.2000	$3.727 \cdot 10^{-4}$	$1.575 \cdot 10^{-3}$	$7.506 \cdot 10^{-5}$	833.58	173.28	5.63
	0.0871	43.7107	$4.194 \cdot 10^{-3}$	$1.750 \cdot 10^{-2}$	$6.306 \cdot 10^{-4}$	824.86	164.80	5.63
$(C_5R_5)_2ThCl_2$	0.0491	39.7125	$1.895 \cdot 10^{-3}$	$4.156 \cdot 10^{-3}$	$5.107 \cdot 10^{-4}$	554.18	236.82	3.90
	0.0731	41.9754	$2.669 \cdot 10^{-3}$	$5.906 \cdot 10^{-3}$	$7.360 \cdot 10^{-4}$	557.40	237.86	3.92
	0.0178	52.3091	$5.215 \cdot 10^{-4}$	$1.115 \cdot 10^{-3}$	$1.501 \cdot 10^{-4}$	545.27	239.86	3.83
$(C_5R_5)_2UCl_2$	0.0491	40.4478	$1.841 \cdot 10^{-3}$	$3.500 \cdot 10^{-3}$	$4.954 \cdot 10^{-4}$	508.37	238.76	3.60
	0.0671	46.0991	$2.208 \cdot 10^{-3}$	$4.200 \cdot 10^{-3}$	$5.855 \cdot 10^{-4}$	508.62	238.12	3.60
$(C_5R_5)_2UBr_2$	0.0710	38.7415	$2.410 \cdot 10^{-3}$	$6.388 \cdot 10^{-3}$	$6.451 \cdot 10^{-4}$	661.32	268.32	4.34
	0.0317	42.4775	$9.816 \cdot 10^{-4}$	$2.603 \cdot 10^{-3}$	$2.700 \cdot 10^{-4}$	661.61	269.55	4.34
$(C_5R_5)_2NpCl_2$	0.0200	37.0231	$8.210 \cdot 10^{-4}$	$6.125 \cdot 10^{-4}$	$2.105 \cdot 10^{-4}$	319.13	236.34	1.99
	0.0051	38.0721	$2.036 \cdot 10^{-4}$	$1.750 \cdot 10^{-4}$	$6.016 \cdot 10^{-5}$	337.70	242.82	2.13

$R \hat{=} CH_3$

Tabelle A 22: Dipolmomentbestimmung der  $(C_8H_8)_2An$ -Verbindungen.

Substanz	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)	$c$ (mol/l)	$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$	$\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$D_{DE}^P$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (Debye)
$(C_5H_5)_2Fe$	0.0881	40.6974	$1.022 \cdot 10^{-2}$	$5.687 \cdot 10^{-4}$	$6.005 \cdot 10^{-5}$	72.49	72.07	0.14
	0.0094	41.6941	$1.065 \cdot 10^{-3}$	$4.375 \cdot 10^{-5}$	$3.003 \cdot 10^{-5}$	70.10	67.19	0.37
$(C_8H_8)_2Th$	0.0614	45.5643	$2.689 \cdot 10^{-3}$	$5.687 \cdot 10^{-4}$	$5.705 \cdot 10^{-5}$	184.64	182.73	0.30
	0.0419	41.4349	$2.018 \cdot 10^{-3}$	$3.967 \cdot 10^{-4}$	$4.204 \cdot 10^{-5}$	182.27	182.08	0.09
$(C_8H_8)_2U$	0.0529	56.6438	$1.839 \cdot 10^{-3}$	$4.375 \cdot 10^{-4}$	$4.505 \cdot 10^{-4}$	190.98	190.17	0.19
	0.1009	51.5143	$3.857 \cdot 10^{-3}$	$9.188 \cdot 10^{-4}$	$9.609 \cdot 10^{-4}$	191.04	190.88	0.08
$(C_8H_8)_2Np$	0.0117	49.1708	$4.696 \cdot 10^{-4}$	$1.312 \cdot 10^{-4}$	$1.203 \cdot 10^{-4}$	197.43	191.70	0.52
	0.0371	39.4721	$1.855 \cdot 10^{-3}$	$4.539 \cdot 10^{-4}$	$4.813 \cdot 10^{-4}$	192.25	192.24	0.02

$C_8H_8^- \hat{=} \text{Cyclooctatetraen}$

Tabelle A 23: Molmassenbestimmung der  $(C_5H_5)_3Ln$ -Verbindungen

Substanz	Empfindlichkeit	$m_{Sub.}$ (g)	$V_{Pr.}$ (ml)	Meßwert (Skt.)	$\hat{c}$ (mol/kgLM)	c (mol/l)	MG (g/mol)
$(C_5H_5)_3Nd$	A 32	0.00135	10.0	6.5	$4.62 \cdot 10^{-4}$	$4.04 \cdot 10^{-4}$	348
	A 32	0.00067	10.0	3.2	$2.25 \cdot 10^{-4}$	$1.98 \cdot 10^{-4}$	344
	A 32	0.00070	20.0	1.5	$1.18 \cdot 10^{-4}$	$1.04 \cdot 10^{-4}$	348
	A 32	0.00035	20.0	0.7	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$	345
$(C_5H_5)_3Sm$	A 32	0.0014	10.0	6.5	$4.58 \cdot 10^{-4}$	$4.20 \cdot 10^{-4}$	348
	A 32	0.0007	10.0	3.2	$2.31 \cdot 10^{-4}$	$2.03 \cdot 10^{-4}$	344
	A 32	0.00014	5.0	1.6	$9.1 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-5}$	348
	A 32	0.00007	5.0	0.8	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	345
$(C_5H_5)_3Cd$	A 32	0.0070	10.0	31.0	$2.28 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	349
	A 32	0.0035	10.0	15.5	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	348
	A 32	0.00175	10.0	7.7	$5.70 \cdot 10^{-4}$	$5.01 \cdot 10^{-4}$	350
	A 32	0.00035	5.0	3.0	$2.27 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$	352
	A 32	0.00009	5.0	0.9	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$	350
$(C_5H_5)_3Dy$	A 32	0.0179	10.0	78.0	$5.69 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	358
	A 32	0.0043	10.0	18.5	$1.36 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-3}$	358
	A 32	0.00076	5.0	7.0	$4.87 \cdot 10^{-4}$	$4.28 \cdot 10^{-4}$	355
	A 32	0.00025	5.0	2.2	$1.58 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$	359
	A 32	0.00012	5.0	1.0	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$	357
$(C_5H_5)_3Lu$	A 32	0.0074	10.0	31.0	$2.27 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	370
	A 32	0.0037	10.0	15.5	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$9.93 \cdot 10^{-4}$	372
	A 32	0.00185	10.0	7.8	$5.72 \cdot 10^{-4}$	$5.02 \cdot 10^{-4}$	368
	A 32	0.00190	20.0	4.0	$2.90 \cdot 10^{-4}$	$2.54 \cdot 10^{-4}$	371
	A 32	0.00076	20.0	1.4	$1.15 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-4}$	370

$m_{Sub.}$  : Masse der eingewogenen Substanz;  $V_{Pr.}$  : Probevolumen; MG : Molekulargewicht

Tabelle A 24: Molmassenbestimmung einiger  $(C_5H_5)_2LnX$ -Verbindungen.

Substanz	Empfindlichkeit	$m_{Sub}$ (g)	$V_{Pr.}$ (ml)	Meßwert (Skt)	$\hat{c}$ (mol/kgLM)	c (mol/l)	MG (g/mol)
$(C_5H_5)_2SnCl$	A 32	0.03790	10.0	93.2	$6.83 \cdot 10^{-3}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$	633
	A 32	0.01895	10.0	46.0	$3.39 \cdot 10^{-3}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$	636
	A 32	0.00947	10.0	23.0	$1.71 \cdot 10^{-3}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	630
	A 32	0.00473	10.0	12.0	$8.50 \cdot 10^{-4}$	$7.50 \cdot 10^{-4}$	634
	A 32	0.00236	10.0	5.6	$4.25 \cdot 10^{-4}$	$3.75 \cdot 10^{-4}$	634
	A 32	0.00118	10.0	2.9	$2.10 \cdot 10^{-4}$	$1.87 \cdot 10^{-4}$	634
	A 32	0.00059	10.0	1.5	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$9.35 \cdot 10^{-5}$	630
	A 32	0.00029	10.0	0.7	$5.30 \cdot 10^{-5}$	$4.67 \cdot 10^{-5}$	635
$(C_5H_5)_2SnNCO$	A 16	0.05160	10.0	65.0	$9.06 \cdot 10^{-3}$	$8.00 \cdot 10^{-3}$	648
	A 32	0.02580	10.0	62.0	$4.53 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	648
	A 32	0.01290	10.0	31.0	$2.28 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	642
	A 32	0.00645	10.0	15.5	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	646
	A 32	0.00322	10.0	7.7	$5.70 \cdot 10^{-4}$	$5.00 \cdot 10^{-4}$	646
	A 32	0.00161	10.0	4.0	$2.90 \cdot 10^{-4}$	$2.50 \cdot 10^{-4}$	641
	A 32	0.00080	10.0	2.0	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-4}$	647
	A 32	0.00040	10.0	1.0	$7.00 \cdot 10^{-5}$	$6.25 \cdot 10^{-5}$	649
$(C_5H_5)_2SnNCS$	A 32	0.03385	10.0	78.0	$5.69 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	677
	A 32	0.01692	10.0	39.0	$2.85 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-3}$	677
	A 32	0.00846	10.0	19.5	$1.42 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	676
	A 32	0.00423	10.0	9.5	$7.10 \cdot 10^{-4}$	$6.25 \cdot 10^{-4}$	674
	A 32	0.00211	10.0	4.5	$3.60 \cdot 10^{-4}$	$3.12 \cdot 10^{-4}$	671
	A 32	0.00105	10.0	2.6	$1.75 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-4}$	684
	A 32	0.00052	10.0	1.3	$8.50 \cdot 10^{-5}$	$7.80 \cdot 10^{-5}$	677
	A 32	0.00026	10.0	0.7	$4.20 \cdot 10^{-5}$	$3.90 \cdot 10^{-5}$	680
$(C_5H_5)_2GdCl$	A 32	0.03890	10.0	96.0	$6.86 \cdot 10^{-3}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$	645
	A 32	0.01945	10.0	46.0	$3.39 \cdot 10^{-3}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$	645
	A 32	0.00972	10.0	23.5	$1.71 \cdot 10^{-3}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	646
	A 32	0.00486	10.0	11.5	$8.58 \cdot 10^{-4}$	$7.50 \cdot 10^{-4}$	645
	A 32	0.00243	10.0	6.0	$4.31 \cdot 10^{-4}$	$3.75 \cdot 10^{-4}$	642
	A 32	0.00121	10.0	3.0	$2.13 \cdot 10^{-4}$	$1.87 \cdot 10^{-4}$	646
	A 32	0.00060	10.0	1.5	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$9.35 \cdot 10^{-5}$	648
	A 32	0.00030	10.0	0.7	$5.33 \cdot 10^{-5}$	$4.67 \cdot 10^{-5}$	646
$(C_5H_5)_2GdNCS$	A 16	0.05550	10.0	65.0	$9.14 \cdot 10^{-3}$	$8.00 \cdot 10^{-3}$	691
	A 32	0.02775	10.0	62.5	$4.57 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	690
	A 32	0.01387	10.0	31.0	$2.28 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	690
	A 32	0.00693	10.0	15.5	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	692
	A 32	0.00346	10.0	8.0	$5.70 \cdot 10^{-4}$	$5.00 \cdot 10^{-4}$	692
	A 32	0.00173	10.0	4.0	$2.84 \cdot 10^{-4}$	$2.50 \cdot 10^{-4}$	694
	A 32	0.00086	10.0	2.0	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-4}$	690
	A 32	0.00043	10.0	1.0	$7.14 \cdot 10^{-5}$	$6.25 \cdot 10^{-5}$	691

Fortsetzung der Tabelle A 24:

Substanz	Empfind- lichkeit	m <sub>Sub.</sub> (g)	V <sub>Pr.</sub> (ml)	Meßwert (Skt)	$\hat{c}$ (mol/kgIM)	c (mol/l)	MG (g/mol)
$(C_5H_5)_2DyCl$	A 16	0.05250	10.0	54.5	$9.10 \cdot 10^{-3}$	$8.00 \cdot 10^{-3}$	656
	A 32	0.02625	10.0	58.5	$4.55 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	657
	A 32	0.01312	10.0	31.0	$2.27 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	656
	A 32	0.00656	10.0	15.5	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	654
	A 32	0.00328	10.0	7.5	$5.69 \cdot 10^{-4}$	$5.00 \cdot 10^{-4}$	659
	A 32	0.00164	10.0	4.0	$2.84 \cdot 10^{-4}$	$2.50 \cdot 10^{-4}$	660
	A 32	0.00082	10.0	2.0	$1.42 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-4}$	654
	A 32	0.00041	10.0	1.0	$7.11 \cdot 10^{-5}$	$6.25 \cdot 10^{-5}$	655
$(C_5H_5)_2DyNCS$	A 16	0.06310	10.0	71.0	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$9.00 \cdot 10^{-3}$	701
	A 32	0.03155	10.0	70.0	$5.12 \cdot 10^{-3}$	$4.50 \cdot 10^{-3}$	702
	A 32	0.01577	10.0	35.0	$2.56 \cdot 10^{-3}$	$2.25 \cdot 10^{-3}$	702
	A 32	0.00788	10.0	17.5	$1.28 \cdot 10^{-3}$	$1.12 \cdot 10^{-3}$	700
	A 32	0.00394	10.0	8.7	$6.35 \cdot 10^{-4}$	$5.60 \cdot 10^{-4}$	706
	A 32	0.00197	10.0	4.5	$3.21 \cdot 10^{-4}$	$2.80 \cdot 10^{-4}$	699
	A 32	0.00097	10.0	2.5	$1.59 \cdot 10^{-4}$	$1.40 \cdot 10^{-4}$	702
	A 32	0.00048	10.0	1.5	$7.97 \cdot 10^{-5}$	$7.00 \cdot 10^{-5}$	701
$(C_5H_5)_2ErCl$	A 32	0.03200	10.0	75.5	$5.52 \cdot 10^{-3}$	$4.80 \cdot 10^{-3}$	673
	A 32	0.01600	10.0	37.5	$2.76 \cdot 10^{-3}$	$2.40 \cdot 10^{-3}$	671
	A 32	0.00800	10.0	18.2	$1.33 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-3}$	671
	A 32	0.00400	10.0	9.5	$7.00 \cdot 10^{-4}$	$6.00 \cdot 10^{-4}$	672
	A 32	0.00200	10.0	4.5	$3.40 \cdot 10^{-4}$	$3.00 \cdot 10^{-4}$	666
	A 32	0.00100	10.0	2.2	$1.70 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-4}$	671
	A 32	0.00050	10.0	1.1	$8.50 \cdot 10^{-5}$	$7.50 \cdot 10^{-5}$	670
	A 32	0.00025	10.0	0.6	$4.20 \cdot 10^{-5}$	$3.75 \cdot 10^{-5}$	674
$(C_5H_5)_2ErNCO$	A 32	0.04245	10.0	97.2	$7.11 \cdot 10^{-3}$	$6.25 \cdot 10^{-3}$	679
	A 32	0.02122	10.0	48.5	$3.55 \cdot 10^{-3}$	$3.12 \cdot 10^{-3}$	679
	A 32	0.01061	10.0	24.0	$1.75 \cdot 10^{-3}$	$1.55 \cdot 10^{-3}$	682
	A 32	0.00530	10.0	11.8	$8.85 \cdot 10^{-4}$	$7.75 \cdot 10^{-4}$	676
	A 32	0.00265	10.0	5.5	$4.08 \cdot 10^{-4}$	$3.58 \cdot 10^{-4}$	677
	A 32	0.00132	10.0	3.1	$2.00 \cdot 10^{-4}$	$1.79 \cdot 10^{-4}$	684
	A 32	0.00066	10.0	1.5	$1.00 \cdot 10^{-4}$	$8.95 \cdot 10^{-5}$	680
	A 32	0.00033	10.0	0.7	$5.00 \cdot 10^{-5}$	$4.47 \cdot 10^{-5}$	685
$(C_5H_5)_2ErNCS$	A 16	0.04980	10.0	57.0	$7.96 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$	711
	A 32	0.02490	10.0	54.5	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$3.50 \cdot 10^{-3}$	711
	A 32	0.01245	10.0	27.0	$1.99 \cdot 10^{-3}$	$1.75 \cdot 10^{-3}$	712
	A 32	0.00622	10.0	13.0	$9.90 \cdot 10^{-4}$	$8.75 \cdot 10^{-4}$	716
	A 32	0.00311	10.0	7.3	$5.00 \cdot 10^{-4}$	$4.37 \cdot 10^{-4}$	712
	A 32	0.00155	10.0	4.0	$2.50 \cdot 10^{-4}$	$2.18 \cdot 10^{-4}$	716
	A 32	0.00077	10.0	2.0	$1.25 \cdot 10^{-4}$	$1.09 \cdot 10^{-4}$	706
	A 32	0.00038	10.0	1.0	$6.20 \cdot 10^{-5}$	$5.45 \cdot 10^{-5}$	706

Fortsetzung der Tabell A 24:

Substanz	Empfindlichkeit	$m_{\text{Sub.}}$ (g)	$V_{\text{Pr.}}$ (ml)	Meßwert (Skt)	$\hat{c}$ (mol/kgLM)	$c$ (mol/l)	MG (g/mol)
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbCl}$	A 16	0.06090	10.0	73.0	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$9.00 \cdot 10^{-3}$	676
	A 32	0.03045	10.0	69.8	$5.12 \cdot 10^{-3}$	$4.50 \cdot 10^{-3}$	676
	A 32	0.01522	10.0	35.2	$2.58 \cdot 10^{-3}$	$2.25 \cdot 10^{-3}$	671
	A 32	0.00761	10.0	17.2	$1.27 \cdot 10^{-3}$	$1.12 \cdot 10^{-3}$	677
	A 32	0.00380	10.0	8.5	$6.30 \cdot 10^{-4}$	$5.50 \cdot 10^{-4}$	682
	A 32	0.00190	10.0	4.3	$3.16 \cdot 10^{-4}$	$2.75 \cdot 10^{-4}$	670
	A 32	0.00095	10.0	2.0	$1.54 \cdot 10^{-4}$	$1.37 \cdot 10^{-4}$	684
	A 32	0.00047	10.0	1.0	$7.70 \cdot 10^{-5}$	$6.85 \cdot 10^{-5}$	670
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbI}$	A 32	0.05505	10.0	99.5	$7.28 \cdot 10^{-3}$	$6.40 \cdot 10^{-3}$	860
	A 32	0.02752	10.0	49.5	$3.64 \cdot 10^{-3}$	$3.20 \cdot 10^{-3}$	860
	A 32	0.01376	10.0	24.5	$1.82 \cdot 10^{-3}$	$1.60 \cdot 10^{-3}$	861
	A 32	0.00688	10.0	12.5	$9.20 \cdot 10^{-4}$	$8.00 \cdot 10^{-4}$	853
	A 32	0.00344	10.0	6.2	$4.55 \cdot 10^{-4}$	$4.00 \cdot 10^{-4}$	863
	A 32	0.00172	10.0	3.1	$2.30 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$	857
	A 32	0.00086	10.0	1.5	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$1.00 \cdot 10^{-4}$	870
	A 32	0.00043	10.0	0.8	$5.70 \cdot 10^{-5}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$	860
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbNCO}$	A 16	0.05520	10.0	64.5	$9.10 \cdot 10^{-3}$	$8.00 \cdot 10^{-3}$	690
	A 32	0.02760	10.0	62.0	$4.55 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	690
	A 32	0.01380	10.0	30.5	$2.26 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	687
	A 32	0.00690	10.0	15.5	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	693
	A 32	0.00345	10.0	7.7	$5.77 \cdot 10^{-4}$	$5.00 \cdot 10^{-4}$	680
	A 32	0.00172	10.0	3.7	$2.81 \cdot 10^{-4}$	$2.50 \cdot 10^{-4}$	697
	A 32	0.00086	10.0	2.0	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-4}$	697
	A 32	0.00043	10.0	0.9	$7.00 \cdot 10^{-5}$	$6.25 \cdot 10^{-5}$	680
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbNCS}$	A 16	0.05085	10.0	57.0	$8.00 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$	722
	A 32	0.02542	10.0	54.5	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$3.50 \cdot 10^{-3}$	718
	A 32	0.01271	10.0	27.0	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$1.75 \cdot 10^{-3}$	724
	A 32	0.00635	10.0	13.7	$1.01 \cdot 10^{-3}$	$8.75 \cdot 10^{-4}$	712
	A 32	0.00317	10.0	7.0	$4.95 \cdot 10^{-4}$	$4.37 \cdot 10^{-4}$	726
	A 32	0.00158	10.0	3.7	$2.55 \cdot 10^{-4}$	$2.20 \cdot 10^{-4}$	712
	A 32	0.00079	10.0	1.7	$1.25 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-4}$	715
	A 32	0.00039	10.0	1.0	$6.20 \cdot 10^{-5}$	$5.50 \cdot 10^{-5}$	728

$m_{\text{Sub.}}$  : Masse der eingewogenen Substanz;

$V_{\text{Pr.}}$  : Probenvolumen

MG : Molekulargewicht

Tabelle A 25: Molmassenbestimmung der  $((C_5H_5)_3UXY)((n-C_4H_9)_4N)$ -Verbindungen.

Substanz	Empfindlichkeit	$m_{\text{Sub.}}$ (g)	$V_{\text{Pr.}}$ (mL)	Meßwert (Skt)	$\hat{c}$ (mol/kgLM)	$c$ (mol/l)	MG (g/mol)
$((C_5H_5)_3U(NCS)_2)^-$ $((n-C_4H_9)_4N)^+$	A 32	0.08550	30.0	28.5	$2.09 \cdot 10^{-3}$	$1.84 \cdot 10^{-3}$	1544
	A 32	0.05700	30.0	19.5	$1.41 \cdot 10^{-3}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$	1536
	A 32	0.02850	30.0	9.6	$7.07 \cdot 10^{-4}$	$6.21 \cdot 10^{-4}$	1528
	A 32	0.01425	30.0	5.0	$3.57 \cdot 10^{-4}$	$3.14 \cdot 10^{-4}$	1512
	A 32	0.00712	30.0	2.7	$1.82 \cdot 10^{-4}$	$1.60 \cdot 10^{-4}$	1481
	A 32	0.00356	30.0	1.5	$9.48 \cdot 10^{-5}$	$8.33 \cdot 10^{-5}$	1425
	A 32	0.00178	30.0	1.1	$5.58 \cdot 10^{-5}$	$4.49 \cdot 10^{-5}$	1191
	A 32	0.00089	30.0	0.7	$2.92 \cdot 10^{-5}$	$2.56 \cdot 10^{-5}$	1156
	A 32	0.00044	30.0	0.35	$1.66 \cdot 10^{-5}$	$1.46 \cdot 10^{-5}$	1013
$((C_5H_5)_3U(NC-BH_3)_2)^-$ $((n-C_4H_9)_4N)^+$	A 32	0.09060	30.0	31.2	$2.30 \cdot 10^{-3}$	$2.02 \cdot 10^{-3}$	1496
	A 32	0.04530	30.0	15.6	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$1.01 \cdot 10^{-3}$	1496
	A 32	0.02265	30.0	8.2	$5.81 \cdot 10^{-4}$	$5.10 \cdot 10^{-4}$	1480
	A 32	0.01132	30.0	4.1	$2.92 \cdot 10^{-4}$	$2.56 \cdot 10^{-4}$	1473
	A 32	0.00566	30.0	2.2	$1.50 \cdot 10^{-4}$	$1.31 \cdot 10^{-4}$	1435
	A 32	0.00283	30.0	1.3	$7.69 \cdot 10^{-5}$	$6.75 \cdot 10^{-5}$	1397
	A 32	0.00141	30.0	0.8	$4.29 \cdot 10^{-5}$	$3.76 \cdot 10^{-5}$	1253
	A 32	0.00070	30.0	0.5	$2.40 \cdot 10^{-5}$	$2.11 \cdot 10^{-5}$	1118
	A 32	0.00035	30.0	0.2	$1.30 \cdot 10^{-5}$	$1.14 \cdot 10^{-5}$	1035
$((C_5H_5)_3U(NC-BH_3)(NCS))^-$ $((n-C_4H_9)_4N)^+$	A 32	0.05590	30.0	19.1	$1.38 \cdot 10^{-3}$	$1.21 \cdot 10^{-3}$	1539
	A 32	0.02795	30.0	9.5	$6.89 \cdot 10^{-4}$	$6.05 \cdot 10^{-4}$	1539
	A 32	0.01397	30.0	7.0	$4.61 \cdot 10^{-4}$	$4.05 \cdot 10^{-4}$	1531
	A 32	0.00698	30.0	4.0	$2.32 \cdot 10^{-4}$	$2.03 \cdot 10^{-4}$	1524
	A 32	0.00349	30.0	2.0	$1.17 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$	1501
	A 32	0.00174	30.0	1.4	$6.17 \cdot 10^{-5}$	$5.41 \cdot 10^{-5}$	1431
	A 32	0.00087	30.0	1.0	$3.37 \cdot 10^{-5}$	$2.96 \cdot 10^{-5}$	1307
	A 32	0.00043	30.0	0.6	$1.86 \cdot 10^{-5}$	$1.63 \cdot 10^{-5}$	1183
	A 32	0.00021	30.0	0.33	$1.04 \cdot 10^{-5}$	$9.12 \cdot 10^{-6}$	1059

Tabelle A 26: Korrespondierende Wertepaar für die Abstandsverkürzung und Verringerung der effektiven Ladung  $q_{\text{eff}}(X)$  der  $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen.

$(C_5H_5)_3UF$	$q_{\text{eff}}(F)$ ( $e^-$ )	$\Delta r_{U-F}$ (pm)
	1.000	36.5
	0.990	34.6
	0.980	32.8
	0.950	27.2
	0.930	23.1
	0.900	17.0
	0.870	7.9
	0.850	5.6
	0.840	3.2
	0.830	0.7
	0.827	0.0

$(C_5H_5)_3UBr$	$q_{\text{eff}}(Br)$ ( $e^-$ )	$\Delta r_{U-Br}$ (pm)
	1.000	71.5
	0.990	69.3
	0.980	67.1
	0.950	60.3
	0.900	48.0
	0.850	34.3
	0.800	18.8
	0.770	8.6
	0.760	5.0
	0.750	1.3
	0.746	0.0

$(C_5H_5)_3UCl$	$q_{\text{eff}}(Cl)$ ( $e^-$ )	$\Delta r_{U-Cl}$ (pm)
	1.000	59.4
	0.990	57.4
	0.980	55.3
	0.950	49.0
	0.900	37.5
	0.850	24.7
	0.800	10.2
	0.790	7.1
	0.780	3.9
	0.770	0.7
	0.767	0.0

$(C_5H_5)_3UCl$	$q_{\text{eff}}(Cl)$ ( $e^-$ )	$\Delta r_{U-Cl}$ (pm)
	1.000	65.0
	0.990	63.0
	0.980	60.9
	0.950	54.6
	0.900	43.1
	0.850	30.3
	0.800	15.8
	0.780	9.5
	0.770	6.3
	0.760	2.9
	0.751	0.0

$(C_5H_5)_3UI$	$q_{\text{eff}}(I)$ ( $e^-$ )	$\Delta r_{U-I}$ (pm)
	1.000	88.4
	0.990	86.1
	0.980	83.9
	0.950	76.9
	0.900	64.2
	0.850	49.9
	0.800	33.9
	0.750	15.8
	0.730	7.9
	0.720	3.7
	0.711	0.0

$(C_5H_5)_3UCH_3$	$q_{\text{eff}}(C)$ ( $e^-$ )	$\Delta r_{U-C}$ (pm)
	1.000	70.3
	0.990	68.5
	0.980	66.7
	0.950	61.1
	0.900	51.0
	0.850	39.8
	0.800	27.1
	0.750	12.7
	0.730	6.5
	0.720	3.2
	0.710	0.0

Fortsetzung der Tabelle A 26:

$(C_5H_5)_3UC\equiv CH$	$q_{eff(C)}$ ( $e^-$ )	$\Delta r_{U-C}$ (pm)
	1.000	66.4
	0.990	64.6
	0.980	62.8
	0.950	57.4
	0.900	47.5
	0.850	36.4
	0.800	23.9
	0.750	9.8
	0.730	3.6
	0.720	0.3
	0.719	0.0

Tabelle A 27: Differenzen der Dipolmomente und der Polarisierbarkeiten jeweils zweier Nitriladdukte des Verbindungstyps  $(C_5H_5)_3Ln+NC-R$ .

$(C_5H_5)_3La+NC-R_{1,j}$ (1, j = 1-6)		
$\Delta\mu =  \vec{\mu}_1  -  \vec{\mu}_j $ (Debye)	$\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_j \cdot 10^{-24}$ (cm <sup>3</sup> )	(1, j)
0.08	0.59	(4,5)
0.12	1.07	(3,4)
0.15	1.22	(2,3)
0.20	1.66	(3,5)
0.22	1.62	(1,2)
0.27	2.29	(2,4)
0.28	1.94	(5,6)
0.35	2.88	(2,5)
0.36	2.53	(4,6)
0.37	2.90	(1,3)
0.48	3.60	(3,6)
0.49	3.97	(1,4)
0.57	4.56	(1,5)
0.63	4.82	(2,6)
0.85	6.50	(1,6)

$(C_5H_5)_3Pr+NC-R_{1,j}$ (1, j = 1-6)		
$\Delta\mu =  \vec{\mu}_1  -  \vec{\mu}_j $ (Debye)	$\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_j \cdot 10^{-24}$ (cm <sup>3</sup> )	(1, j)
0.06	0.56	(3,4)
0.08	0.56	(4,5)
0.14	1.12	(3,5)
0.18	1.28	(2,3)
0.21	1.36	(1,2)
0.24	1.84	(2,4)
0.32	1.99	(5,6)
0.32	2.40	(2,5)
0.39	2.64	(1,3)
0.40	2.55	(4,6)
0.45	3.20	(1,4)
0.46	3.11	(3,6)
0.53	3.86	(1,5)
0.64	4.39	(2,6)
0.85	5.75	(1,6)

$(C_5H_5)_3Gd+NC-R_{1,j}$ (1, j = 1-6)		
$\Delta\mu =  \vec{\mu}_1  -  \vec{\mu}_j $ (Debye)	$\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_j \cdot 10^{-24}$ (cm <sup>3</sup> )	(1, j)
0.03	0.39	(3,4)
0.09	1.70	(1,2)
0.18	1.00	(4,5)
0.21	1.18	(2,3)
0.21	1.63	(3,5)
0.24	1.81	(2,4)
0.30	1.98	(5,6)
0.30	2.88	(1,3)
0.33	3.51	(1,4)
0.42	2.81	(2,5)
0.48	2.98	(4,6)
0.51	4.51	(1,5)
0.51	4.11	(3,6)
0.70	4.79	(2,6)
0.81	6.49	(1,6)

$(C_5H_5)_3Tm+NC-R_{1,j}$ (1, j = 1-6)		
$\Delta\mu =  \vec{\mu}_1  -  \vec{\mu}_j $ (Debye)	$\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_j \cdot 10^{-24}$ (cm <sup>3</sup> )	(1, j)
0.01	1.72	(1,2)
0.09	0.59	(4,5)
0.10	1.11	(3,4)
0.10	1.13	(2,3)
0.11	2.55	(1,3)
0.19	1.70	(3,5)
0.20	2.24	(2,4)
0.29	2.83	(2,5)
0.30	4.55	(1,5)
0.31	2.97	(5,6)
0.40	3.56	(4,6)
0.50	4.67	(3,6)
0.60	5.80	(2,6)
0.61	7.52	(1,6)
0.21	3.91	(1,4)

Fortsetzung Tabelle A 27:

$(C_5H_5)_3Ln+NC-R_{i,j}$ ( $i,j = 1-6$ )		
$\Delta\mu =  \vec{\mu}_i  -  \vec{\mu}_j $ (Debye)	$\Delta\alpha = \alpha_i - \alpha_j \cdot 10^{-24}$ ( $cm^3$ )	( $i,j$ )
0.04	1.10	(3,4)
0.08	0.53	(4,5)
0.08	1.32	(2,3)
0.12	2.42	(2,4)
0.12	1.63	(3,5)
0.16	1.60	(1,2)
0.20	2.95	(2,5)
0.24	2.92	(1,3)
0.28	4.02	(1,4)
0.36	3.10	(5,6)
0.36	4.55	(1,5)
0.44	3.63	(4,6)
0.48	4.73	(3,6)
0.56	6.05	(2,6)
0.72	7.65	(1,6)

mit:  $|\vec{\mu}_{i,j}|$  = experimentell bestimmte Dipolmomente der  $(C_5H_5)_3Ln+NC-R_{i,j}$ -Verbindungen  
 $\alpha_{i,j}$  = experimentell bestimmte Polarisierbarkeiten der  $(C_5H_5)_3Ln+NC-R_{i,j}$ -Verbindungen  
 $i < j$  und  $i, j = 1-6$   
 $i, j = 1$  :  $NC-CH_3$  ;  $i, j = 2$  :  $NC-CH_2-CH_3$  ;  $i, j = 3$  :  $NC-CH_2-CH_2-CH_3$   
 $i, j = 4$  :  $NC-CH(CH_3)_2$  ;  $i, j = 5$  :  $NC-C(CH_3)_3$  ;  $i, j = 6$  :  $NC-C_6H_5$

Tabelle A 28: Experimentell bestimmte und berechnete Dipolmomente, partielle Ladungen und Partialmomente als Folge des f-Elektroneneinflusses auf die Ladungsverteilung der  $(C_5H_5)_3Ln \leftarrow B$ -Addukte.

Ln <sup>3+</sup>	B = OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>				
	$ \vec{\mu}_{(Ln), exp.} $ (Debye)	$\Delta q \cdot 10^{-20}$ (C)	$ \vec{r}_{Ln-O}^+ ^{1)}$ (pm)	$ \vec{\mu}_{(Ln), cal.} $ (Debye)	$\Delta\mu = \Delta\mu_{f-E1.}$ (Debye)
La	5.05	0.00	257.1	5.05	0.00
Ce	4.90	0.04	255.8	4.93	+0.03
Pr	4.93	-0.06	255.5	4.88	-0.05
Nd	4.79	-0.03	254.1	4.77	-0.02
Pm	--	--	---	--	--
Sm	4.55	-0.01	251.1	4.54	-0.01
Eu	4.48	-0.05	250.3	4.44	-0.04
Gd	4.39	-0.08	249.4	4.33	-0.06
Tb	4.29	-0.05	248.1	4.25	-0.04
Dy	4.28	-0.12	247.9	4.19	-0.09
Ho	4.05	-0.03	245.4	4.03	-0.02
Er	3.90	+0.02	243.5	3.92	+0.02
Tm	3.84	-0.04	242.8	3.81	-0.03
Yb	3.70	+0.02	241.1	3.71	+0.01
Lu	3.55	0.00	239.2	3.55	0.00

Ln <sup>3+</sup>	B = NC-CH <sub>3</sub>				
	$ \vec{\mu}_{(Ln), exp.} $ (Debye)	$\Delta q \cdot 10^{-20}$ (C)	$ \vec{r}_{Ln-N}^+ ^{2)}$ (pm)	$ \vec{\mu}_{(Ln), cal.} $ (Debye)	$\Delta\mu = \Delta\mu_{f-E1.}$ (Debye)
La	5.67	0.00	265.7	5.67	0.00
Ce	5.42	+0.08	263.9	5.50	+0.08
Pr	5.73	-0.28	262.2	5.51	-0.22
Nd	5.54	-0.26	260.5	5.35	-0.19
Pm	--	--	---	--	--
Sm	5.31	-0.34	257.0	5.00	-0.31
Eu	5.10	-0.30	255.3	4.86	-0.24
Gd	4.99	-0.34	253.5	4.73	-0.26
Tb	5.42	-0.84	251.8	4.79	-0.63
Dy	5.00	-0.60	250.1	4.56	-0.44
Ho	5.10	-0.82	248.3	4.49	-0.61
Er	4.33	-0.30	246.4	4.14	-0.19
Tm	4.19	-0.30	244.8	3.98	-0.21
Yb	3.54	+0.10	243.1	3.63	+0.09
Lu	3.48	0.00	241.4	3.48	0.00

Fortsetzung Tabelle A 28:

Ln <sup>3+</sup>	B = NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>				
	$ \vec{\mu}_{(Ln), exp.}^+ $ (Debye)	$\Delta q \cdot 10^{-20}$ (C)	$ \vec{r}_{Ln-N}^+ ^{(3)}$ (pm)	$ \vec{\mu}_{(Ln), cal.}^+ $ (Debye)	$\Delta\mu = \Delta\mu_{f-E1}$ (Debye)
La	5.89	0.00	265.7	5.89	0.00
Ce	5.54	+0.17	263.9	5.68	+0.14
Pr	5.94	-0.30	262.2	5.70	-0.24
Nd	5.79	-0.31	260.5	5.55	-0.24
Pm	--	--	---	--	--
Sm	5.31	-0.15	257.0	5.19	-0.12
Eu	5.20	-0.18	255.3	5.06	-0.14
Gd	5.08	-0.26	253.5	4.88	-0.20
Tb	4.95	-0.24	251.8	4.78	-0.17
Dy	4.72	-0.17	250.1	4.59	-0.13
Ho	4.60	-0.21	248.3	4.44	-0.16
Er	4.41	-0.17	246.6	4.28	-0.13
Tm	4.20	-0.14	244.8	4.10	-0.10
Yb	3.73	+0.10	243.1	3.81	+0.08
Lu	3.64	0.00	241.1	3.64	0.00

Ln <sup>3+</sup>	B = CN-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>				
	$ \vec{\mu}_{(Ln), exp.}^+ $ (Debye)	$\Delta q \cdot 10^{-20}$ (C)	$ \vec{r}_{Ln-C}^+ ^{(4)}$ (pm)	$ \vec{\mu}_{(Ln), cal.}^+ $ (Debye)	$\Delta\mu = \Delta\mu_{f-E1}$ (Debye)
La	6.21	0.00	268.4	6.21	0.00
Ce	5.92	+0.15	266.7	6.04	+0.12
Pr	6.20	-0.16	265.0	6.07	-0.13
Nd	6.09	-0.16	263.2	5.92	-0.17
Pm	--	--	---	--	--
Sm	5.46	+0.18	259.8	5.60	+0.14
Eu	5.20	+0.30	258.0	5.43	+0.23
Gd	5.11	+0.26	256.3	5.31	+0.20
Tb	6.01	-0.56	254.5	5.58	-0.43
Dy	5.75	-0.42	252.8	5.43	-0.32
Ho	5.86	-0.60	251.1	5.41	-0.45
Er	5.95	-0.74	249.3	5.35	-0.60
Tm	5.20	-0.25	247.5	5.02	-0.18
Yb	4.74	+0.05	245.8	4.78	+0.04
Lu	4.68	0.00	244.0	4.68	0.00

mit :  $|\vec{\mu}_{(Ln), exp.}^+|$  = experimentell bestimmte Dipolmomente der Addukte  
 $|\vec{\mu}_{(Ln), cal.}^+|$  = berechnete Dipolmomente der Addukte

(1) : Abstände aus den Tabelle V/2.1. und V/2.3.

(2,3) : Abstände aus Ref. 25. für La und Yb und  $|\vec{r}_{Ln-N}^+| = |\vec{r}_{La-N}^+| - \frac{q}{13} \cdot (|\vec{r}_{La}^+| - |\vec{r}_{Yb}^+|)$

(4) : Abstände aus Ref. 26. für Pr-Isonitriladdukte und  $(|\vec{r}_{La}^+| - |\vec{r}_{Yb}^+|)$  aus Ref. 25 wie für (2,3):  $|\vec{r}_{Ln-C}^+| = |\vec{r}_{Pr-C}^+| - \frac{q'}{13} \cdot (|\vec{r}_{La}^+| - |\vec{r}_{Yb}^+|)$  und  $q' = q-1$ .

Tabelle A 29: Dipolmomente, Polarisierbarkeiten und der Quotienten zur Ermittlung des f-Elektroneneinflusses auf die Ladungsverteilung der  $(C_5H_5)_3Ln^+B$ -Verbindungen .

$Ln^{3+}$	B = NC-CH <sub>3</sub>			
	$ \vec{\mu}_{(Ln)} $ (Debye)	$\alpha_{(Ln)} \cdot 10^{-24}$ (cm <sup>3</sup> )	$\left(\frac{ \vec{\mu} }{\alpha^{1/3}}\right)_{(Ln)}$ (C)	$\left(\frac{ \vec{\mu} }{\alpha^{1/3}}\right)_{(La)} - \left(\frac{ \vec{\mu} }{\alpha^{1/3}}\right)_{(Ln)}$ (C)
La	5.67	54.40	$4.992 \cdot 10^{-20}$	$0.000 \cdot 10^{-20}$
Ce	5.42	55.22	$4.747 \cdot 10^{-20}$	$0.245 \cdot 10^{-20}$
Pr	5.73	56.09	$4.991 \cdot 10^{-20}$	$0.001 \cdot 10^{-20}$
Nd	5.54	56.49	$4.816 \cdot 10^{-20}$	$0.176 \cdot 10^{-20}$
Pm	—	---	---	---
Sm	5.31	56.69	$4.610 \cdot 10^{-20}$	$0.382 \cdot 10^{-20}$
Eu	5.10	56.84	$4.424 \cdot 10^{-20}$	$0.568 \cdot 10^{-20}$
Gd	4.99	56.80	$4.330 \cdot 10^{-20}$	$0.662 \cdot 10^{-20}$
Tb	5.42	57.78	$4.676 \cdot 10^{-20}$	$0.316 \cdot 10^{-20}$
Dy	5.00	58.49	$4.296 \cdot 10^{-20}$	$0.696 \cdot 10^{-20}$
Ho	5.10	58.76	$4.375 \cdot 10^{-20}$	$0.617 \cdot 10^{-20}$
Er	4.33	59.46	$3.700 \cdot 10^{-20}$	$1.292 \cdot 10^{-20}$
Tm	4.19	59.66	$3.576 \cdot 10^{-20}$	$1.416 \cdot 10^{-20}$
Yb	3.54	59.46	$3.025 \cdot 10^{-20}$	$1.967 \cdot 10^{-20}$
Lu	3.48	59.14	$2.979 \cdot 10^{-20}$	$2.013 \cdot 10^{-20}$

$Ln^{3+}$	B = NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>			
	$ \vec{\mu}_{(Ln)} $ (Debye)	$\alpha_{(Ln)} \cdot 10^{-24}$ (cm <sup>3</sup> )	$\left(\frac{ \vec{\mu} }{\alpha^{1/3}}\right)_{(Ln)}$ (C)	$\left(\frac{ \vec{\mu} }{\alpha^{1/3}}\right)_{(La)} - \left(\frac{ \vec{\mu} }{\alpha^{1/3}}\right)_{(Ln)}$ (C)
La	5.89	56.78	$5.111 \cdot 10^{-20}$	0.000
Ce	5.54	57.58	$4.685 \cdot 10^{-20}$	$0.326 \cdot 10^{-20}$
Pr	5.94	58.15	$5.114 \cdot 10^{-20}$	$-0.003 \cdot 10^{-20}$
Nd	5.79	58.10	$4.986 \cdot 10^{-20}$	$0.125 \cdot 10^{-20}$
Pm	--	---	---	---
Sm	5.31	59.06	$4.548 \cdot 10^{-20}$	$0.563 \cdot 10^{-20}$
Eu	5.20	59.58	$4.440 \cdot 10^{-20}$	$0.671 \cdot 10^{-20}$
Gd	5.08	59.20	$4.347 \cdot 10^{-20}$	$0.764 \cdot 10^{-20}$
Tb	4.95	60.01	$4.217 \cdot 10^{-20}$	$0.894 \cdot 10^{-20}$
Dy	4.72	60.89	$4.002 \cdot 10^{-20}$	$1.109 \cdot 10^{-20}$
Ho	4.60	60.93	$3.899 \cdot 10^{-20}$	$1.212 \cdot 10^{-20}$
Er	4.41	61.84	$3.719 \cdot 10^{-20}$	$1.392 \cdot 10^{-20}$
Tm	4.20	62.08	$3.538 \cdot 10^{-20}$	$1.573 \cdot 10^{-20}$
Yb	3.73	61.80	$3.147 \cdot 10^{-20}$	$1.964 \cdot 10^{-20}$
Lu	3.64	61.44	$3.077 \cdot 10^{-20}$	$2.034 \cdot 10^{-20}$

Fortsetzung Tabelle A 29:

Ln <sup>3+</sup>	B = OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>			
	$ \vec{\mu}_{(Ln)}^+ $ (Debye)	$\alpha_{(Ln)} \cdot 10^{-24}$ (cm <sup>3</sup> )	$\left(\frac{ \vec{\mu}^+ }{\alpha^{1/3}}\right)_{(Ln)}$ (C)	$\left(\frac{ \vec{\mu}^+ }{\alpha^{1/3}}\right)_{(La)} - \left(\frac{ \vec{\mu}^+ }{\alpha^{1/3}}\right)_{(Ln)}$ (C)
La	5.05	59.96	4.303 · 10 <sup>-20</sup>	0.000
Ce	4.90	60.83	4.155 · 10 <sup>-20</sup>	0.148 · 10 <sup>-20</sup>
Pr	4.93	61.85	4.158 · 10 <sup>-20</sup>	0.145 · 10 <sup>-20</sup>
Nd	4.79	62.30	4.030 · 10 <sup>-20</sup>	0.273 · 10 <sup>-20</sup>
Pm	--	---	---	---
Sm	4.55	62.80	3.818 · 10 <sup>-20</sup>	0.485 · 10 <sup>-20</sup>
Eu	4.48	63.05	3.754 · 10 <sup>-20</sup>	0.549 · 10 <sup>-20</sup>
Gd	4.39	63.10	3.678 · 10 <sup>-20</sup>	0.625 · 10 <sup>-20</sup>
Tb	4.29	64.52	3.567 · 10 <sup>-20</sup>	0.736 · 10 <sup>-20</sup>
Dy	4.28	65.93	3.533 · 10 <sup>-20</sup>	0.770 · 10 <sup>-20</sup>
Ho	4.05	65.19	3.356 · 10 <sup>-20</sup>	0.947 · 10 <sup>-20</sup>
Er	3.90	66.85	3.205 · 10 <sup>-20</sup>	1.098 · 10 <sup>-20</sup>
Tm	3.84	66.64	3.159 · 10 <sup>-20</sup>	1.144 · 10 <sup>-20</sup>
Yb	3.70	66.49	3.046 · 10 <sup>-20</sup>	1.257 · 10 <sup>-20</sup>
Lu	3.55	66.30	2.925 · 10 <sup>-20</sup>	1.378 · 10 <sup>-20</sup>

Ln <sup>3+</sup>	B = CN-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>			
	$ \vec{\mu}_{(Ln)}^+ $ (Debye)	$\alpha_{(Ln)} \cdot 10^{-24}$ (cm <sup>3</sup> )	$\left(\frac{ \vec{\mu}^+ }{\alpha^{1/3}}\right)_{(Ln)}$ (C)	$\left(\frac{ \vec{\mu}^+ }{\alpha^{1/3}}\right)_{(La)} - \left(\frac{ \vec{\mu}^+ }{\alpha^{1/3}}\right)_{(Ln)}$ (C)
La	6.21	63.90	5.181 · 10 <sup>-20</sup>	0.000
Ce	5.92	64.70	4.918 · 10 <sup>-20</sup>	0.263 · 10 <sup>-20</sup>
Pr	6.20	65.50	5.130 · 10 <sup>-20</sup>	0.051 · 10 <sup>-20</sup>
Nd	6.09	66.00	5.026 · 10 <sup>-20</sup>	0.155 · 10 <sup>-20</sup>
Pm	--	---	---	---
Sm	5.46	65.95	4.507 · 10 <sup>-20</sup>	0.674 · 10 <sup>-20</sup>
Eu	5.20	66.20	4.287 · 10 <sup>-20</sup>	0.894 · 10 <sup>-20</sup>
Gd	5.10	65.69	4.224 · 10 <sup>-20</sup>	0.957 · 10 <sup>-20</sup>
Tb	6.01	66.75	4.941 · 10 <sup>-20</sup>	0.240 · 10 <sup>-20</sup>
Dy	5.75	67.10	4.719 · 10 <sup>-20</sup>	0.462 · 10 <sup>-20</sup>
Ho	5.86	67.20	4.807 · 10 <sup>-20</sup>	0.374 · 10 <sup>-20</sup>
Er	5.95	68.05	4.861 · 10 <sup>-20</sup>	0.320 · 10 <sup>-20</sup>
Tm	5.20	68.25	4.244 · 10 <sup>-20</sup>	0.937 · 10 <sup>-20</sup>
Yb	4.74	67.85	3.876 · 10 <sup>-20</sup>	1.305 · 10 <sup>-20</sup>
Lu	4.68	67.43	3.835 · 10 <sup>-20</sup>	1.346 · 10 <sup>-20</sup>

mit :  $|\vec{\mu}_{(Ln)}^+|$  = experimentell bestimmtes Dipolmoment des jeweiligen Adduktes.  
 $\alpha_{(Ln)}$  = experimentell bestimmte Polarisierbarkeit des jeweiligen Adduktes.

## IX. LITERATURVERZEICHNIS

- ( 1) C. Wong, T.J. Lee, J.T. Lee  
*Acta Cryst.* 25B (1969) 2580-2587
- ( 2) J.H. Burns, W.H. Baldwin, F. Fink  
*Inorg. Chem.* 13 (1974) 1916-1920
- ( 3) W. Hinrichs, D. Metzler, W. Rehwoldt, R.D. Fischer  
W. Jahn  
*J. Organometal. Chem.* 251 (1983) 299-305
- ( 4) S.H. Eggers, J. Kopf, R.D. Fischer  
*Organometallics* 5 (1986) 383-384
- ( 5) S.H. Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer  
*J. Organometal. Chem.* 311 (1986) 313-323
- ( 6) S.H. Eggers, H. Schultze, J. Kopf, R.D. Fischer  
*Angew. Chem.* 98 (1986) 631-323
- ( 7) S.H. Eggers, J. Kopf, R.D. Fischer  
*Acta Cryst.* 43C (1987) 2288-2290
- ( 8) J. Rebizant, C. Apostolidis, M.R. Spirlet, B. Kanellakopulos  
*Acta Cryst.* 44C (1988) 614-616
- ( 9) C. Wong, T. Yen, T. Lee  
*Acta Cryst.* 18 (1965) 340-345
- (10) J.L. Atwood, C.F. Hains, jun  
*J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* (1973) 425-433
- (11) J.H. Burns  
*J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 3815-3817
- 
- J.H. Burns  
*J. Organometal. Chem.* 69 (1974) 225-233
- (12) R.R. Ryan, R.A. Penneman, B. Kanellakopulos  
*J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 4258-4260
- (13) J.L. Atwood, M. Tsutsui, N. Ely, A.E. Gebela  
*J. Coord. Chem.* 5 (1976) 209-215
- (14) G. Perego, M. Cesari, G. Lugli  
*Acta Cryst.* 32B (1976) 3034-3039

- (15) J. Rebizant, M.R. Spirlet, C. Apostolidis, B.Kanellakopulos  
*Unveröffentlichte Ergebnisse* (1986)
- (16) J. Rebizant, M.R. Spirlet, C. Apostolidis, B.Kanellakopulos  
*Unveröffentlichte Ergebnisse* (1986)
- (17) J. Rebizant, M.R. Spirlet, C. Apostolidis, B.Kanellakopulos  
*Unveröffentlichte Ergebnisse* (1987)
- (18) J. Rebizant, M.R. Spirlet, C. Apostolidis, B.Kanellakopulos  
*Unveröffentlichte Ergebnisse* (1988)
- (19) R.D. Rogers, J.L. Atwood, A. Emad, D.J. Sikora, M.D. Rausch  
*J. Organometal. Chem.* 216 (1981) 383-392
- (20) Fan Yuguo, Lü Punzhe, Jin Zhonsheng, Cheng Wenqi  
*Scientia Sinica* 27B (1984) 993-1001
- (21) J. Rebizant, M.R. Spirlet, C.Apostolidis, B.Kanellakopulos  
*Unveröffentlichte Ergebnisse* (1988)
- (22) F. Benetollo, G. Bombieri, C. Bisi Castellani, W. Jahn,  
R.D. Fischer.  
*Inorg. Chim. Acta.* 95 (1984) L7-L10
- (23) R.D. Rogers, vann Bynum, J.L. Atwood  
*J. Organometal. Chem.* 192 (1980) 65-73
- (24) Chaozhou Ni, Daoli Deng, Changtao Qian  
*Inorg. Chim. Acta.* 110 (1985) L7-L10
- (25) M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, B.Kanellakopulos  
*Acta Cryst.* 43C (1987) 2322-2324
- (26) J.H. Burns, W.H. Baldwin  
*J. Organometal. Chem.* 120 (1976) 361-368
- (27) Gl. B. Deacon, B.M. Gatehouse, S.N. Platts, D.L. Wilkinson  
*Austr. J. Chem.* 40 (1987) 907-914
- (28) E.C. Baker, L.D. Brown, K.N. Raymond  
*Inorg. Chem.* 14 (1975) 1376-1379
- (29) W. Lamberts, H. Lueken, U. Elsenhans  
*Inorg. Chim. Acta* 121 (1986) 81-87
- (30) H. Lueken, W. Lamberts, P. Hannibal  
*Inorg. Chim. Acta* 132 (1987) 111-118

- (31) W. Lamberts, H. Luecken  
*Inorg. Chim. Acta* 132 (1987) 119-122
- (32) W. Lamberts, H. Luecken, B. Hessner  
*Inorg. Chim. Acta* 134 (1987) 155-157
- (33) W. Lamberts, B. Hessner, H. Luecken  
*Inorg. Chim. Acta* 139 (1987) 215-217
- (34) W. J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter J.L. Atwood  
*Organometallics* 2 (1983) 709-714
- (35) J. Holton, M.F. Lappert. D.G.H. Ballard, R. Pearce,  
J.L. Atwood, W.E, Hunter  
*J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* (1979) 54-61
- (36) J.L. Atwood, W.E. Hunter, A.L. Wayda, W.J. Evans  
*Inorg. Chem.* 20 (1981) 4115-4119
- (37) R.D. Fischer, R. von Ammon, B. Kanellakopulos  
*J. Organometal. Chem.* 25 (1970) 123-137
- (38) R. von Ammon, B. Kanellakopulos, R.D. Fischer  
*Radiochim. Acta* 11 (1969) 162-168
- (39) R. von Ammon, R.D. Fischer, B. Kanellakopulos  
*Chem. Ber.* 105 (1972) 45-62
- (40) R. von Ammon, B. Kanellakopulos, R.D. Fischer,  
P. Laubereau  
*Inorg. Nucl. Chem. Letters* 5 (1969) 219-224
- (41) T.J. Marks, J.R. Kolb  
*J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 27-33
- (42) R. von Ammon, B. Kanellakopulos, R.D. Fischer  
*Chem. Phys. Letters* 4 (1970) 553-557
- (43) E.O. Fischer, Y. Hristidu  
*Z. Naturforschg.* 17b (1962) 275-276
- (44) E.O. Fischer, H. Fischer  
*J. Organometal. Chem.* 6 (1966) 141-148
- (45) R.D. Shannon  
*Acta Cryst.* 32A (1976) 751-767

W. Gschneider, R. Eyring

*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*

- Volume 3 (1979) 82 und 213

- Volume 6 (1984) 447

(46) K. Rosswog

*Diplomarbeit, Universität Freiburg (1953)*

(47) *Handbook for Chemistry and Physics 66th Edition E 50-53*

CRI Press Inc. 1985-1986; Boca Raton Florida

(48) R. Mecke, K. Rosswog

*Z. Elektrochem.* 60 (1956) 41-52

(49) R. Mecke, H. Specht

*Z. Elektrochem.* 62 (1958) 500-505

(50) H.A. Lorentz

*Elektronentheorie, (1909) Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig*

(51) P. Debye

*Physik. Zeitschrift* 13 (1912) 97-100

(52) N.E. Hill

*Dielectric Properties and Molecular Behaviour*

R. van Nostrand Inc., New York (1969)

(53) G. Hedestrand

*Z. Physikal. Chem.* 2B (1929) 428-444

(54) E. Weiss

*Z. anorg. allg. Chem.* 287 (1956) 236-241

(55) E. Weiss

*Z. anorg. allg. Chem.* 287 (1956) 223-235

(56) J.A. Geddes, C.A. Kraus

*Trans. Faraday Soc.* 32 (1935) 585-593

(57) V. Neck, R. Maier, B. Kanellakopoulos

*Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 123-127

(58) N.E. Hill

*Dielectric Properties and Molecular Behaviour*

R. van Nostrand Inc. New York (1969) Seite 43

(59) R. Maier

*Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1986)*

- (60) G. Wilkinson, J.M. Birmingham  
*J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 6210
- (61) R. Pappalardo, S. Losi  
*J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 733-735
- (62) E.O. Fischer, H. Fischer  
*Angew. Chem.* 77 (1965) 261
- (63) B. Kanellakopulos  
*Habilitationschrift, Universität Heidelberg* (1972)
- (64) Li Xing Fu, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer,  
C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, F. Benetollo, A. Polo,  
G. Bombieri  
*Inorg. Chim. Acta.* 100 (1985) 183-199
- (65) C. Apostolidis  
*Private Mitteilung* (1987/1988)
- (66) R.W. Maginn, S. Manstyrskyi, M. Dubeck  
*J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 672-676
- (67) U. Seemann  
*Dissertation, Universität Karlsruhe* (1987)
- (68) R. Bohlander  
*Dissertation, Universität Karlsruhe* (1986); *KfK-Bericht*  
*Nr.: 4152* (1986)
- (69) B. Kanellakopulos, C. Apostolidis, E. Dornberger  
*Private Mitteilung* (1987/1988)
- (70) B. Kanellakopulos, E. Dornberger  
*Unveröffentlichte Ergebnisse*
- (71) E. Dornberger, R. Klenze, B. Kanellakopulos  
*Inorg. Nucl. Chem. Letters* 14 (1978) 319-324
- (72) L.T. Reynolds, G. Wilkinson  
*J. Inorg. Nucl. Chem.* 2 (1956) 246-253
- (73) E. Mastaroudi  
*Diplomarbeit, Universität Heidelberg* (1977)
- (74) H. Zhang, B. Kanellakopulos, R. Maier  
*Unveröffentlichte Ergebnisse*

- (75) E. Samuel  
*Bull. Soc. Chim. France* 11 (1966) 2069-2072
- (76) R.S.P. Coutts, P.C. Wailes  
*Aust. J. Chem.* 24 (1971) 1075-1078
- (77) P.M. Druce, B.M. Kingston, M.F. Lappert, T.R. Spalding,  
R.C. Sriastava  
*J. Chem. Soc. A* (1969) 2106-2110
- (78) R.B. King, V. Weleman  
*Inorg. Chem.* 8 (1969) 2540-2543
- (79) K. Claus, H. Bestian  
*Justus Liebig Ann. Chem.* 654 (1962) 8
- (80) P.C. Wailes, H. Weingold, A.P. Bell  
*J. Organometal. Chem.* 34 (1972) 155-164
- (81) E.M. Brainina, G.G. Dvoryantseva  
*Izv. Akad. Nauk SSSR; Ser. Khim.* (1967) 442-443  
*Bull. Acad. Nauk USSR; Div. Chem. Sci.* (1965) 427-428
- (82) E.M. Brainina, M.K. Minacheva, R.K. Freidlina  
*Bull. Acad. Nauk USSR; Div. Chem. Sci.* (1965) 1839-1841
- (83) D.R. Gray, C.H. Brubaker  
*Inorg. Chem.* 10 (1971) 2143-2146
- (84) G. Chandra, M.F. Lappert  
*J. Chem. Soc. A* (1968) 1940-1945
- (85) K. Andrä, E. Hille  
*Z. Chem (Leipzig)* 8 (1968) 65-66
- (86) K. Andrä, E. Hille  
*Z. Naturforschg.* 24b (1969) 169-172
- (87) K. Andrä  
*Z. Chem. (Leipzig)* (1967) 318-320
- (88) K. Andrä  
*J. Organometal. Chem.* 11 (1968) 567-570
- (89) R. von Ammon, B. Kanellakopoulos, R.D. Fischer,  
P. Laubereau  
*Inorg. Nucl. Chem. Letters* 5 (1969) 315-319

- ( 90) H.J. Wasserman, A.J. Zozulin, D.C. Moody, P.R. Ryan,  
K.V. Salazar  
*J. Organometal. Chem.* 254 (1983) 305-311
- ( 91) Li Xing Fu, R.D. Fischer  
*Inorg. Chim. Acta* 94 (1984) 50-52
- ( 92) K. W. Bagnall  
*Inorg. Chim. Acta* 91 (1984) 3-6
- ( 93) K.W. Bagnall, Li Xing Fu  
*J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* (1982) 1365-1369
- ( 94) R.D. Fischer, Li Xing Fu  
*J. Less Common Met.* 112 (1985) 303-325
- ( 95) *Handbook for Chemistry and Physics; 64th. Edition*  
CRI Press Inc. 1983-1984; Boca Raton Florida  
D 191
- ( 96) F.J. Cripwell, G.B.Bm. Sutherland  
*Trans. Faraday Soc. A* 42 (1946) 149-152
- ( 97) G.P. van der Kelen  
*Bull. Soc. Chim. Belg.* 71 (1962) 421-430
- ( 98) A. Mansingh  
*Indian J. Pure Appl. Phys.* 2 (1964) 33-34
- ( 99) A.E. Lutskii, V.V. Prezhdo  
*Russ. J. Phys. Chem.* 45 (1971) 723-724
- (100) R.J.W. Fèvre, B.J. Orr, G.L.D. Ritchie  
*J. Chem. Soc. B* (1965) 2499-2505
- (101) J. Chatt  
*Proc. Chem. Soc.* (1962) 318-326
- (102) S.R. Jain, S. Soundarajan  
*J. Inorg. Nucl. Chem.* (1964) 26 1255-1261
- (103) W.F. Hassell, S. Walker  
*Trans. Faraday Soc* 62 (1966) 2695-2703
- (104) B. Kanellakopulos  
*Private Mitteilungen* 1987

- (105) R. von Ammon, B. Kanellakopulos  
*Ber. Bunsenges.; Physik. Chem.* 76 (1972) 995-999
- (106) B. Kanellakopulos, E. Dornberger, R. von Ammon,  
R.D. Fischer  
*Angew. Chem.* 82 (1970) 956-957
- (107) R. von Ammon, R.D. Fischer, B. Kanellakopulos  
*Chem. Ber.* 104 (1971) 1072-1087
- (108) R. von Ammon, B. Kanellakopulos, V. Formacek, R.D. Fischer  
*Z. Naturforschg.* 28b (1973) 200-206
- (109) H.J. Schmidt  
*Dissertation, Universität Heidelberg* (1974)
- (110) C.K. Jørgenson  
*Orbitals in Atom an Molecules; Academic Press New York*  
(1962)
- (111) C.K. Jørgenson  
*Molec. Phys.* 5 (1962) 271-277
- (112) E. Mastaroudi  
*Dissertation, Universität Heidelberg* (1979)
- (113) W.J. Evans, R. Dominquez, T.P. Hanusa  
*Organometallics* 5 (1986) 263-270
- (114) Qui Changtao, Deng Daoli, Zhang Zhiming, Ni Chaozhou  
*Yu chi hua hsüen* 5 (1985) 403-405
- (115) W.J. Evans, A.J. Wayda, W.E. Hunter, J.L. Atwood  
*J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* (1981) 292-293
- (116) H. Schumann, W. Genthe, W. Bruncks, J. Pckhardt  
*Organometallics* 1 (1982) 1194-1200
- (117) C. Apostolidis  
*Dissertation, Universität Heidelberg* (1982)
- (118) C. Apostolidis  
*Private Mitteilung* (1987)
- (119) R. von Ammon, B. Kanellakopulos, R.D. Fischer  
*Radiochim. Acta.* 11 (1969) 162-168

- (120) B. Kanellakopoulos, R. Klenze, G. Schilling,  
A. Stollenwerk  
*J. Chem. Phys.* 72 (1980) 6311-6312
- (121) D.G. Karakter, J.A. Stone  
*Inorg. Chem.* 11 (1972) 1742-1746
- (122) A. Stollenwerk  
*Dissertation, Universität Heidelberg* (1979)
- (123) B. Kanellakopoulos  
*Unveröffentlichte Ergebnisse*
- (124) R. Klenze  
*Dissertation, Universität Heidelberg* (1985)
- (125) H.D. Amberger, R.D. Fischer, B. Kanellakopoulos  
*Z. Naturforschg.* 31b (1976) 12-21
- (126) G. Adrian  
*Dissertation, Universität Karlsruhe* (1987); KfK-Bericht  
Nr. 4356 (1988)
- (127) A. Clearfield, P.K. Warner, C.H. Saladiaga-Molina  
*Can. J. Chem.* 53 (1975) 1622-1629
- (128) J.L. Petersen, L.F. Dahl  
*J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 1622-1629
- (129) H.D. Amberger  
*J. Organometal. Chem.* 116 (1976) 219-229
- (130) B. Kanellakopoulos  
*in: Gmelin Handbuch der Anorg. Chem.*  
(Edt. C. Keller und K.C. Buschbeck)  
*Uranium Suppl. Vol. E2* (1980) 113-176; Springer Verlag
- (131) E.C. Baker, G.W. Halstead, K.N. Raymond  
*Struct. Bonding* 25 (1976) 22-68 (Berlin).
- (132) I. Fragala, E. Gilberto, R.D. Fischer, G.R. Sienel,  
P. Zanella  
*J. Organometal. Chem.* 120 (1976) C5-C13
- (133) T.J. Marks, A.M. Segam  
*J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 6545-6546  
*J. Organometal. Chem* 67 (1974) 61-66

- (134) M. Tsutsui, N.Ely, A. Gebela  
*J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 3650-3651  
*Inorg. Chem.* 14 (1975) 78-81
- (135) R.D. Fischer, E. Klähne, J. Kopf  
*Z. Naturforschg.* 33b (1978) 1393-1397
- (136) J. Hristidu  
*Dissertation, München* (1962)
- (137) G.L. Ter Haar, M. Dubeck  
*Inorg. Chem.* 3 (1964) 1648-1650
- (138) T.J. Marks, A. Streitweiser  
*in: J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss*  
*The Chemistry of the Actinide Elements* 2 (1986)  
1547-1628; Chapman and Hall Press London
- (139) C.P. Smyth  
*Dielectric Constant and Molecular Structure; The Chemical*  
*Catalog Company; New York* (1931) Seite 117
- (140) B. Kanellakopulos  
*Unveröffentlichte Ergebnisse*
- (141) B. Kanellakopulos, C. Apostolidis  
*Unveröffentlichte Ergebnisse*
- (142) G. Bombieri, F. Benetollo, E. Klähne, R.D. Fischer  
*J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* (1983) 1115-1121
- (143) C. Apostolidis, B. Kanellakopulos  
*Unveröffentlichte Ergebnisse*
- (144) K. Bauge, J.W. Smith  
*J. Chem. Soc.* (1964) 4244-4249
- (145) A.K. Covington, T. Dickinson  
*Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*  
*Chapter 2 and 5; Plenum Press London* (1973)
- (146) M. Tsutsui, T. Takino, D. Lorentz  
*Z. Naturforschg.* 21b (1966) 1-2
- (147) S. Manastyrskji, M. Dubeck  
*Inorg. Chem.* (1964) 1647-1648

- (148) B. Kanellakopulos, B. Powietzka  
*Unveröffentlichte Ergebnisse*
- (149) F. Baumgärtner  
*Naturwiss.* 48 (1961) 478
- (150) J.M. Manriquez, P.J. Fagan, T.I. Marks  
*J. Amer. Chem. Soc.* 100 (1976) 2929
- (151) a) K. Raptis  
*Diplomarbeit (1987) Universität Heidelberg*
- b) B. Kanellakopulos  
*Unveröffentlichte Ergebnisse*
- (152) C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, B. Powietzka, J. Müller  
*18. Journée des Actinides (1988) Paris*
- (153) B. Kanellakopulos, C. Apostolids  
*Unveröffentlichte Ergebnisse*
- (154) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie  
*Zirkon: Organische Chemie; Ergänzungsband 10*  
*Kapitel 1.3.2.2. und 1.3.2.3. Seite 26-53.*
- (155) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie  
*Titan: Organische Verbindungen Teil 2*  
*von Ulf Thewalt Seite 80-83 und Seite 200-256*  
*Organotitanium Compounds Part 3*  
*von Ulf Thewalt Seite 2-23, Seite 134-136 und*  
*Seite 210-249.*
- (156) E.R. de Gil, M. de Buguera, V. Rivera, M. Maxfield  
*Acta Cryst.* B33 (1977) 578-579
- (157) S. Anderson, D.C. Brown, K.J. Finney  
*J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* (1979) 152-154
- (158) S. Anderson, D.C. Brown, A.H. Norbury  
*J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* (1974) 996-997
- (159) A.C. Villa, A. Gaetani, C. Guastini  
*Acta Cryst.* B32 (1976) 909-914
- (160) M.A. Bush, G.A. Sim  
*J. Chem. Soc. A* (1971) 2225-2229

- (161) W.E. Hunter, D.C. Hrncir, R. vann Bynum, R.A. Pentilla,  
J.L. Atwood  
*Organometallics* 2 (1983) 750-755
- (162) R.A. Howie, G.P. Mc.Quillan, D.W. Thompson  
*Acta Cryst.* C41 (1985) 1045-1047
- (163) R.A. Howie, G.P. Mc.Quillan  
*J. Organometal. Chem.* 268 (1984) 149-154
- (164) T.C. Mc.Kennzie, R.D. Sanner, J.E. Bercaw  
*J. Organometal. Chem.* 102 (1975) 457-466
- (165) K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley,  
B. Denton, G.V. Rees  
*Acta Cryst.* B30 (1974) 2290-2304
- (166) Y. Dusausooy, J. Protas  
*J. Organometal. Chem* 157 (1978) 167-172
- (167) R.A. Howie, G.P. Mc.Quillan, D.W. Thompson, G.A. Lock  
*J. Organometal. Chem* 303 (1986) 213-230
- (168) E.N. Karlamova, E.N. Brainina, G.N. Guryanova  
*Bull. Acad. Nauk. SSSR.; Sery. Khim.* (1970) 2468-2469  
*Izv. Akad. Nauk. SSSR,; Sery. Khim.* (1970) 2621
- (169) S.A. Giddings, R.J. Best  
*J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2393-2394
- (170) P. Zanella, S.Faleschini, L. Doretta, G. Fragilia  
*J. Organometal. Chem.* 26 (1971) 353-354
- (171) B. Kanellakopoulos, C. Aderhold, E. Dornberger  
*J. Organometal. Chem.* 66 (1974) 447-451
- (172) E. Samuel, R. Ferner, M. Bigorgne  
*Inorg. Chem.* 12 (1973) 881-887
- (173) X. Zhang, B. Kanellakopoulos, E. Mastarudi, R. Maier  
*Unveröffentlichte Ergebnisse*
- (174) C.W. Eigenbrot, Jr, K.N. Raymond  
*Inorg. Chem.* 21 (1982) 2653-2660

- (175) A. Avedeef, K.N. Raymond, K.O. Hodgson, A. Zalkin  
*Inorg. Chem.* 11 (1972) 1083-1088
- (176) A. Zalkin, K.N. Raymond  
*J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 5667-5668
- (177) J.D. Dunitz, L.E. Orgel, A. Rich  
*Acta. Cryst* 9 (1956) 373-375
- (178) D.F. Peppard, C.A. Bloomquist, E.D. Horwitz  
*J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 339-343
- (179) D.F. Peppard, G.W. Mason, S. Lewey  
*J. Inorg. Nucl. Chem.* 21 (1960) 2271-2272
- (180) S.P. Sinha in  
*Systematics and Properties of the Lanthanoides*  
Chapter 3; 71-125; Edited by S.P. Sinha  
NATO ASI Series; Serie C: Mathematical and Physikal  
Sciences No.: 109 (1982)  
D. Reidel Publishing Company Dordrecht Holland.
- (181) L.J. Nugent  
*J. Inorg. Nucl. Chem* 32 (1970) 3485-3491

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1986 bis Januar 1989 im Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Mein Dank gilt:

Meinem sehr verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. B. Kanellakopulos für die Überlassung dieses Themas, die ausgezeichnete Betreuung und für die vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen während der Durchführung dieser Arbeit,

Dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. K. Ebert für die Unterstützung durch die Infrastruktur des Instituts,

Herrn Prof. Dr. M. Ziegler für die wertvollen Diskussionen,

Herrn Dr. C. Apostolidis für das Überlassen zahlreicher Präparate, sowie für die zahlreichen wertvollen Anregungen und Diskussionen in präparativen und theoretischen Fragen.

Herrn J. Müller und Herrn A. Lenitschka für die Konstruktion der Handschuhboxen

Herrn E. Dornberger, Herrn B. Powietzka, Herrn J. Müller und allen nicht genannten Mitarbeitern des Arbeitskreises für die unzähligen freundschaftlichen Gespräche und Ratschläge,

Herrn H. Zhang aus der Volksrepublik China für eine 16 monatige intensive Zusammenarbeit in unserem Arbeitskreis.