

Spektraler Nachweis von Carbonylverbindungen der Lanthanoide und Actinoide^[**]

Von Raymond K. Sheline und James L. Slater^[*]

Cokondensation von Lanthanoid- bzw. Actinoid-Atomen und eines Gemisches aus viel Argon und wenig Kohlenmonoxid auf einer mit flüssigem Helium gekühlten Oberfläche führt nach Tempern der so gebildeten Matrix zu einer Reihe neuer binärer Lanthanoid- bzw. Actinoid-Carbonyl-Verbindungen. Eine erste Auswertung ihrer IR-Spektren weist darauf hin, daß für jedes Metall mindestens sechs Komplexe $M(CO)_{1-6}$ beobachtet werden. Die Ytterbium-Derivate zeigen deutlich abweichende Spektren, wahrscheinlich aufgrund der Tatsache, daß dem Ytterbium ein Elektron zur vollen 4f-Schale fehlt. Mögliche Orbitalhybridisierungen und deren Einfluß auf die M—C—O-Bindung, welche den Unterschied zwischen Ytterbium und den anderen Lanthanoiden erklären könnten, werden diskutiert.

1. Einleitung

In den letzten Jahren ist die Synthese vieler neuer binärer „Metallcarbonyle“ unter Verwendung zweier ziemlich verschiedener experimenteller Methoden gelungen, denen jedoch gemeinsam ist, daß wenig stabile Spezies in einer Matrix isoliert werden.

Nach der einen Verfahrensweise wird eine stabile binäre Carbonylmetallverbindung in der Matrix eingefroren; durch Photolyse lassen sich daraus unter Abspaltung eines oder auch mehrerer CO-Liganden Fragmente niedrigerer Koordinationszahl erzeugen, deren Existenz IR-spektroskopisch nachweisbar ist. Anfänglich hatte unsere Arbeitsgruppe^[1] einige Pentacarbonylderivate $M(CO)_5$ mit $M = Cr, Mo$ und W durch Photolyse der entsprechenden Hexacarbonylverbindungen in starren Kohlenwasserstoff-Matrizes bei ca. 77°K dargestellt. Weitergehende Untersuchungen von Turner et al.^[2] führten zu einer Vielfalt niederer Metallcarbonyle und deren Derivaten, insbesondere $M(CO)_{2-5}$ mit $M = Cr, Mo, W$. Andere Ausgangsverbindungen waren $Ni(CO)_4$ ^[3], $HMn(CO)_5$ ^[4] und $Fe_2(CO)_9$ ^[5].

Beim zweiten Verfahren werden gleichzeitig Metallatome und CO-haltiges Argon auf einer mit flüssigem Helium gekühlten Oberfläche kondensiert, gefolgt von kontrolliertem Tempern der so gebildeten Argon-Matrix. Dabei entstehende Verbindungen können wiederum spektroskopisch identifiziert werden. Als erster fand DeKock^[6] auf diese Weise $Ni(CO)_4$ und, mit Vorbehalt, $Ta(CO)_6$. Mit der gleichen Apparatur wie DeKock gelang Slater in unserem Laboratorium^[7] die Darstellung von $U(CO)_6$. Seither wurden mit dieser Methode zahlreiche Metallcarbonyle erhalten, unter anderem $Cu(CO)_x$ ^[8], $Ag(CO)_x$ ^[9], $Pd(CO)_4$ ^[9], $Pt(CO)_4$ ^[10], $Al_x(CO)_2$ ^[11], $Ge(CO)_x$ ^[12] und $Sn(CO)_x$ ^[12]. Die Vermutung, daß die Methode zur Synthese binärer Carbonylverbindungen der meisten (und wahrscheinlich aller) Metalle herangezogen werden kann, erscheint gerechtfertigt.

Im vorliegenden Fortschrittsbericht geben wir eine Bestandsaufnahme der binären Carbonyle der Actinoide und Lanthanoide^[7, 13, 14].

Der Darstellung von $U(CO)_6$ kommt historisches Interesse zu. Das „Manhattan-Projekt“ erforderte seinerzeit flüchtige Uranverbindungen zur Trennung der Isotope ^{235}U und ^{238}U durch Diffusion in der Gasphase. Man nahm an, daß „Uranacarbonyl“ besonders geeignet wäre, da Metallcarbonyle allgemein flüchtig sind und eine Carbonylverbindung wesentlich weniger korrodierend sein sollte als das ebenfalls flüchtige UF_6 . Die meisten, wenn nicht alle, der bekannten Methoden zur Erzeugung von Metallcarbonylen wurden ausprobiert. Dazu gehörte auch die Umsetzung von Uranmetall, -hydrid oder -halogenid mit Kohlenmonoxid und einem Reduktionsmittel unter variierten Reaktionsbedingungen, vorzugsweise jedoch bei hohen Temperaturen im Autoklaven. Allen Anstrengungen zum Trotz, wurden so keine Carbonylderivate des Urans entdeckt^[15].

2. Neue experimentelle Befunde

Der Weg, der uns schließlich ins Ziel, nämlich zu binären Carbonyluranverbindungen geführt hat, sei – weil exemplarisch für die Synthese anderer Actinoid- sowie von Lanthanoid-

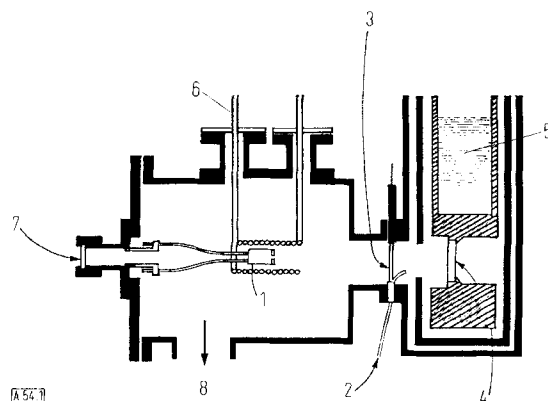


Abb. 1. Apparatur zur Erzeugung von Actinoid- und Lanthanoidcarbonylen durch Matrix-Isolierung [16]. 1: Probenzelle für die Metallverdampfung. 2: Gaseinlaß, 3: beweglicher Verschuß, 4: gekühltes Fenster, 5: flüssiges Helium, 6: Induktionsheizung, 7: Fenster zur Temperaturmessung, 8: Hochvakuum.

[*] Prof. Dr. R. K. Sheline
Chemistry Department, Florida State University
Tallahassee, Florida 32306 (USA)

Dr. J. L. Slater
Chemistry Department, University of Virginia
Charlottesville, Virginia (USA)

[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12. 15. Mai 1974). Diese Arbeit wurde zum Teil von der U.S. Atomic Energy Commission (Contract No. AT-(40-1)-2434) unterstützt.

carbonylen – näher beschrieben. Voraussetzung für den Erfolg war eine von Weltner^[16] entworfene und gebaute Apparatur (Abb. 1).

Das pulverisierte, chemisch reine Uranmetall wurde in einer Probenzelle aus Tantal oder Wolfram (zur Reinigung durch Erhitzen auf hohe Temperatur vorbehandelt) im Induktionsofen unter Hochvakuum bei ca. 1950°K verdampft (Dampfdruck ca. 10^{-5} Torr). Dies gewährleistet, daß nur monoatomares Uran in der Dampfphase vorhanden ist. Alle Kühlfallen wurden mit flüssigem Helium gekühlt. Es wurde 30–50 min gewartet, um den Metallatomen und dem Ar-CO-Gemisch die Kondensation am gekühlten CsJ-Fenster zu ermöglichen. Nach Bildung eines Matrix-Films wurde das ganze System (Dewar, Fenster und Kupferblock) um 90° gedreht, so daß IR-Spektren aufgenommen werden konnten. Die Temperatur des Fensters läßt sich durch Regulierung der Fließgeschwindigkeit des flüssigen Heliums zum Kupferblock variieren.

Argon bildet bei 4°K eine starre Matrix. Bei ca. 16°K verliert sie jedoch ihre Starrheit, und die CO-Moleküle beginnen in der Matrix zu diffundieren. Diese Diffusion wurde durch „Tempern“ der Matrix überwacht. Sobald dabei die Temperatur den gewünschten Wert erreichte, wurde die Matrix sofort durch Öffnen des den Heliumfluß kontrollierenden Ventils auf 4°K abgeschreckt. IR-Spektren wurden nach sukzessivem Tempern unter Temperatursteigerung jeweils bei 4°K registriert.

Diese Synthesemethode basiert auf dem hohen Verdünnungsverhältnis zwischen der chemisch inaktiven Matrix und den eingeschlossenen reaktionsfähigen Atomen oder Molekülen, das keine Wechselwirkung zwischen den reaktiven Spezies im starren Gitter zuläßt. Es wird angenommen, daß die Aktivierungsenergien niedrig genug sind, so daß die Bildungsgeschwindigkeit der Metallcarbonyle von Diffusionsprozessen bestimmt wird.

Abbildung 2 zeigt die IR-Spektren im Bereich 1800–2100 cm^{-1} , welche so in verschiedenen Stadien des Temperns einer

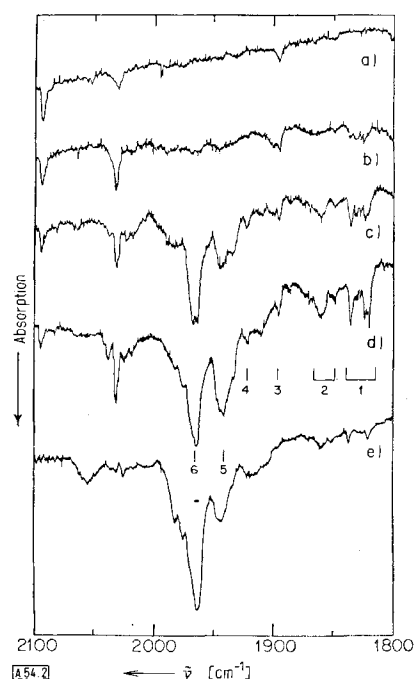


Abb. 2. IR-Spektren einer Ar-CO-Matrix (300:1) mit Uran-Atomen: a) Ohne Tempern, b) 17°K, c) 19°K, d) 20°K, e) 30°K. Die Zahlenangaben beziehen sich auf die Koordinationszahl n in $\text{U}(\text{CO})_n$ nach vorläufiger Zuordnung.

mit dem Verdünnungsverhältnis 1:300 von CO in Argon hergestellten Matrix erhalten wurden. Die starke ^{12}CO -Bande ist bei 2138 cm^{-1} in allen Spektren vorhanden, sie wurde in der Abbildung nicht berücksichtigt. Spektrum a repräsentiert die Matrix vor dem Tempern; man beobachtet eine CO-Valenzschwingung bei 2092 cm^{-1} , die der natürlichen Beimischung (ca. 1%) von ^{13}CO zuzuordnen ist, sowie drei sehr schwache Banden bei 2029, 1893 und 1800 cm^{-1} . Infolge des Temperns wachsen weitere Banden in das Spektrum hinein (Spektren b und c). In den Spektren d und e dominieren zwei Banden relativ hoher Intensität bei 1961 und 1938 cm^{-1} neben einer breiten Bande bei 1920 cm^{-1} .

Ähnliche Serien von IR-Spektren für verschiedene Stadien kontrollierten Temperns ergeben Ar-CO-Matrices, die anstelle von Uran-Atomen ein Lanthanoid (Pr, Nd, Gd, Ho oder Yb) enthalten (vgl. Abb. 3 und 4).

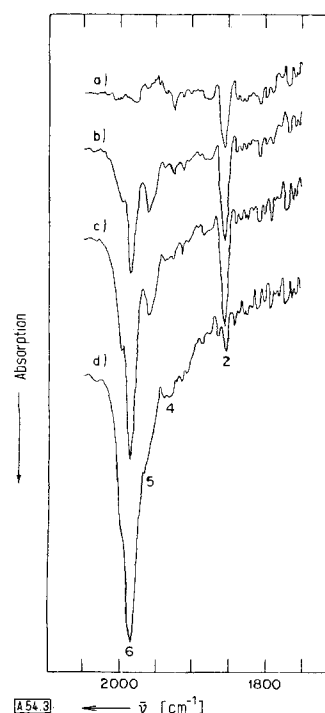


Abb. 3. IR-Spektren von $\text{Pr}(\text{CO})_n$ in einer Argon-Matrix mit 2 Mol-% CO: a) Vor dem Tempern; b)–d) in verschiedenen Stadien des Temperns. Vgl. Tabelle 1.

Die durch das Tempern hervorgerufenen systematischen Änderungen in den Spektren sind sehr ähnlich für die Uran-, Praseodym-, Neodym-, Gadolinium- und Holmiumcarbonyle (Tabelle 1). Hingegen zeigen die Spektren der Ytterbiumcarbonyle wesentliche Unterschiede; die Frequenzen ihrer IR-aktiven Schwingungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Diese Unterschiede sind nicht unerwartet. U bzw. Pr, Nd, Gd und Ho sind typische Actinoide bzw. Lanthanoide, die als normale Oxidationsstufe +3 bevorzugen. Yb andererseits kommt in seinen physikalischen Eigenschaften eher Sr oder Ba nahe und hat eine normale Oxidationsstufe von +2^[17]. Eine Erklärung dieser abrupten Änderung in den Eigenschaften findet man darin, daß beim Ytterbium, dem in der Regel ein Elektron zur abgeschlossenen 4f-Schale fehlt, das 5d-Elektron promoviert, um die stabilere Konfiguration der abgeschlossenen 4f-Schale zu erhalten.

Die Schwierigkeiten bei der Zuordnung der IR-Frequenzen zu spezifischen Carbonylverbindungen erhöhen sich durch

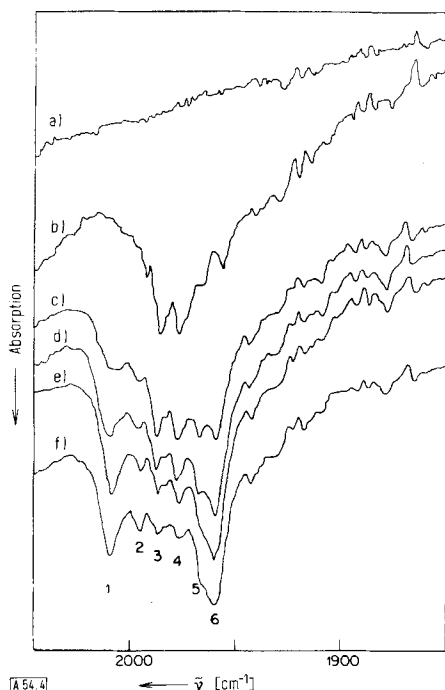


Abb. 4. IR-Spektren von Yb(CO)_n in einer Argon-Matrix mit 1 Mol-% CO: a) Ohne Tempern, b) 32°K, c) 36°K, d) 39°K (2 min), e) 39°K (35 min), f) 39°K (80 min). Vgl. Tabelle 2.

Tabelle 1. CO-Valenzschwingungsfrequenz von Actinoid- und Lanthanoidcarbonylen $[\text{cm}^{-1}]$.

U	Pr	Nd	Gd	Ho	Zuordnung
1961	1989	1990	1986	1982	M(CO)_6
1938	1965	1965	1967	1961	M(CO)_5
1919	1940	1940	1945	1929	M(CO)_4
1893	1885	1891	1901	1902	M(CO)_3
1855	1858	1861	1864	1859	M(CO)_2
1846					
1832	1835	1840	1841	1830	M(CO)
1817					

Tabelle 2. CO-Valenzschwingungsfrequenz von Ytterbiumcarbonylen $[\text{cm}^{-1}]$; keine Bandenzuordnung.

Yb	1958	1966	1976	1986	1995	2008
----	------	------	------	------	------	------

die Tatsache, daß wir noch nicht einmal wissen, welche Spezies, insbesondere welche Konfigurationen, zu erwarten sind. Die in Tabelle 1 angegebene Zuordnung stützt sich auf die folgenden experimentellen Befunde: Erstens wurden die Banden niedrigster Frequenz schon ohne Tempern an jedem der betrachteten Metall-Carbonyl-Systeme beobachtet. Zweitens veränderte sich das spektrale Bild bei ansteigenden Temperaturn in frappant ähnlicher Weise. Drittens lassen sich die beobachteten CO-Valenzschwingungen zu Koordinationszahlen in Beziehung setzen. Dies wird in Abbildung 5 verdeutlicht, wo im oberen Teil die durch Matrix-Photolyse bekannter Hexacarbonylmetallkomplexe erzeugten Spezies mit den Lanthanoid- und Actinoidcarbonylen dieser Studie verglichen werden; im unteren Teil wird der Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und CO-Valenzschwingungsfrequenz für die unter Vorbehalt zugeordneten Carbonylderivate dargestellt. Man findet eine lineare Abhängigkeit für die Lanthanoidcarbonyle und analog, nur mit größerer Steigung, für die Urancarbonyle. Die Korrelation zwischen Ta(CO)_{1-6}

und den Lanthanoid- sowie Actinoidcarbonylen ist auffallend gut.

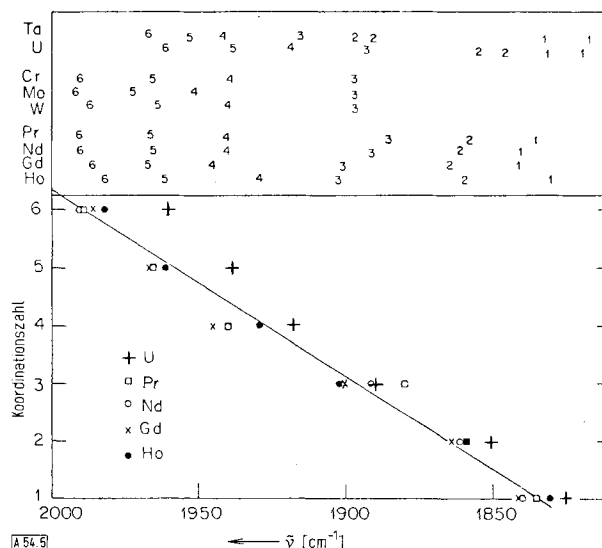


Abb. 5. Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und CO-Valenzschwingungsfrequenz bei Carbonylmetallverbindungen (vgl. Text).

Es gibt jedoch einige experimentelle und theoretische Probleme mit diesen Zuordnungen. Zunächst einmal wurden nur einkernige Verbindungen berücksichtigt. Angesichts der großen Verdünnung des Metalls und der Tatsache, daß die Banden mit den niedrigsten Frequenzen, welche ungefähr dem Frequenzbereich brückenbildender CO-Liganden entsprechen, zuerst auftreten, erscheint diese Annahme berechtigt. Jedoch stößt man in den IR-Spektren (vgl. Abb. 2-4) auch auf einige schwächere Banden, deren Ursprung schwer zu ergründen ist. Zu den meisten Koordinationszahlen gibt es mehr als nur eine IR-aktive Spezies. In Tabelle 3 ist die Anzahl der IR-aktiven

Tabelle 3. Symmetriemöglichkeiten und die entsprechenden IR-aktiven CO-Schwingungen für M(CO)_{1-6} .

Molekül	Symmetrie (Geometrie)	CO-Valenzschwingung
M(CO)	$C_{\infty v}$ (linear)	$1 \Sigma^+$
M(CO)_2	$D_{\infty h}$ (linear)	$1 \Sigma_g^+$
M(CO)_2	C_{2v} (angular)	$1 A_1 + 1 B_1$
M(CO)_3	D_{3h} (trigonal-planar)	$1 E'$
M(CO)_3	C_{3v} (trigonal-pyramidal)	$1 A_1 + 1 E$
M(CO)_4	T_d (tetraedrisch)	$1 T_2$
M(CO)_4	D_{4h} (tetragonal-planar)	$1 E_g$
M(CO)_4	C_{4v} (tetragonal-pyramidal)	$1 A_1 + 1 E$
M(CO)_5	D_{3h} (trigonal-bipyramidal)	$1 A_1' + 1 E'$
M(CO)_5	C_{4v} (tetragonal-pyramidal)	$2 A_1 + 1 E$
M(CO)_6	O_h (oktaedrisch)	$1 T_{1g}$
M(CO)_6	D_{3h} (trigonal-prismatisch)	$1 A_1' + 1 E$
M(CO)_7	D_{5h} (pentagonal-bipyramidal)	$1 E_1 + 1 A_2'$
M(CO)_7	C_{2v} (TaF_7^{3-} -Struktur [a])	$3 A_1 + 1 B_2 + 2 B_2$
M(CO)_8	C_{2v} (trigonal-dodekaedrisch)	$4 A_1 + 2 B_1 + 2 B_2$

[a] Trigonaes Prisma, die siebente Position befindet sich in einer der Rechtecksflächen.

Banden für verschiedene molekulare Symmetrien von Metallcarbonylen mit Koordinationszahlen von 1 bis 8 zusammengestellt. Um hier eine Antwort zu finden, müßte die molekulare Konfiguration und die Koordinationszahl bestimmt werden. Aufgrund der Kompliziertheit und der geringen Qualität der Spektren ist dies mit den vorliegenden Meßdaten nicht möglich.

Eine andere Erklärung für die „überschüssigen“ IR-Banden könnte das Wirksamwerden von Kristallaufspaltung in der Argon-Matrix sein (vgl.¹⁶⁾).

Es wird kein Versuch unternommen, Koordinationszahlen oder Strukturen der Ytterbiumcarbonyle zu bestimmen; sie sollten sich von denen der typischen Lanthanoid- sowie Actinoidcarbonyle beträchtlich unterscheiden. Zumindestens ist gesichert, daß mehrere einkernige Carbonylverbindungen entstehen. Die Kompliziertheit der IR-Spektren ließe sogar auf mehr Verbindungen und höhere Koordinationszahlen schließen als für die normalen f-Elementcarbonyle.

3. Strukturelle Betrachtung aufgrund von Orbitalhybridisierungen

Die Aussagen aufgrund spektraler Ähnlichkeit und möglicher Koordinationszahlen im vorangegangenen Abschnitt gehen auf rein experimentelle Befunde zurück. Es besteht kein Zweifel, daß wir in jedem der Spektren eine Reihe neuer binärer Metallcarbonyle mit Koordinationszahlen von 1 bis 6 beobachtet haben. Im folgenden wollen wir versuchen, aus theoretischen Argumenten, die auf Valenzhybridisierung der Actinoid- und Lanthanoidorbitale beruhen, Vorhersagen über mögliche Strukturen abzuleiten.

Es sei zunächst wiederholt, daß die Spektren der normalen Lanthanoid- und Actinoidcarbonyle (mit Ausnahme der Ytterbiumcarbonyle) einander sehr ähnlich sind. Da die Zahl der f-Elektronen in diesen Spezies jedoch verschieden ist, nehmen wir an, daß die f-Elektronen und somit die f-Orbitale nicht wesentlich zur Bindung beitragen. Diese Schlußfolgerung wird von der Tatsache erhärtet, daß gerade dort, wo wie im Ytterbium eine Umgruppierung der 5d-Elektronen in das 4f-Orbital genügt, um dieses ganz zu füllen, die Spektren stark verschiedene Verbindungen vermuten lassen. Wir gehen also davon aus, daß sich hauptsächlich die 5d-, 6s- und 6p- oder im Falle des Urans die 6d-, 7s- und 7p-Metallorbitale an Bindungen beteiligen. Somit und unter der Annahme, daß jedes Kohlenmonoxidmolekül zwei Elektronen zu einer kovalenten Bindung beiträgt, ist es möglich, die entstehenden Strukturen nach *Kimball*^[18] vorauszusagen. Die möglichen Strukturen und Koordinationszahlen von 1 bis 8 sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Legt man der Hybridisierung der „typischen“ Lanthanoide bzw. Actinoide die Elektronenkonfiguration $5d^3 6s^0 6p^0$ bzw. $6d^3 7s^0 7p^0$ zugrunde, so ergeben sich die in Spalte 4 von Tabelle 4 für die zugehörigen Koordinationszahlen aufgeführten Hybridisierungen und Strukturen. Analoges gilt für die Elektronenkonfiguration $5d^2 6s^0 6p^0$ des Ytterbiums (Spalte 5).

Aus diesen einfachen Hybridisierungsbetrachtungen geht hervor, daß die typischen Lanthanoid- und Actinoidcarbonyle Koordinationszahlen von 1 bis 7 haben sollten, anstatt 1 bis 6, wie es die experimentellen Daten nahelegen. Im Falle von Ytterbium sind Koordinationszahlen von 1 bis 8 zu erwarten.

Es bleibt noch die schwierige Aufgabe, die experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen in Einklang zu bringen. In der Tat mag die Diskrepanz kleiner sein, als es zunächst scheint. So kann man z. B. in den Hochfrequenzflanken der starken Banden im Bereich um 2000 cm^{-1} eine zusätzliche IR-Bande erkennen, welche vom siebenfach koordinierten Me-

tallcarbonyl herrühren könnte. Darüber hinaus wurde ja eine Anzahl zusätzlicher Banden beobachtet, deren Herkunft offen geblieben ist. Es besteht also die Möglichkeit, daß schließlich die theoretischen Vermutungen durch eine vollständige Interpretation der Experimente bestätigt werden. Andererseits könnte die beträchtlich niedrigere Symmetrie des siebenfach koordinierten Systems – trotz des beim Erreichen der Edelgas-konfiguration zu erwartenden Energiegewinns – verhindern, daß solche Spezies entstehen.

Die theoretischen Betrachtungen erhellen zwei Aspekte. Sie machen einen Mechanismus plausibel, der die sehr unterschiedlichen Spektren typischer Lanthanoid- und Actinoidcarbonyle einerseits sowie der Ytterbiumcarbonyle andererseits erklärt. Nicht nur sind die maximalen Koordinationszahlen verschieden, sondern auch die für Koordinationszahlen >3 erwarteten Strukturen. Ferner wird die π -Rückbindung zwischen den Metallatomen und CO schwächer mit zunehmender Koordinationszahl (vgl. Spalte 6 und 7 von Tabelle 4). Dieser Effekt wird noch deutlicher, wenn die abgeschwächte π -Rückbindung auf die einzelnen Bindungen verteilt wird. Eine verminderte π -Rückbindung vom Metall zu CO bedeutet eine erhöhte CO-Bindungsordnung und CO-Valenzschwingungsfrequenz mit zunehmender Koordinationszahl, wie zuerst von *DeKock* gezeigt wurde. Genau solches Verhalten beobachten wir in unserem Experiment (vgl. Tabelle 1).

Wegen der Existenz von mindestens einem ungepaarten Elektron in jeder der hybridisierten Carbonylverbindungen der typischen Lanthanoide sowie Actinoide sind die in Tabelle 4 vorausgesetzten einfachen symmetrischen Strukturen aufgrund des Jahn-Teller-Effekts nicht erlaubt. Jedoch spricht die Einfachheit des IR-Spektrums im Falle von $\text{V}(\text{CO})_6$ und das Fehlen von P-, Q- und R-Zweigen im gleichfalls beobachteten Gasspektrum^[19] für einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt, welcher keine statische Verzerrung der oktaedrischen (O_h) Symmetrie in diesem Molekül bewirkt. Daher erscheint es wahrscheinlich, daß eventuell die in Tabelle 4 aufgeführten einfachen Symmetrien für die typischen Lanthanoid- und Actinoidcarbonyle doch erwartet werden können. Wegen der Promovierung des d-Elektrons im Ytterbium sollten die vorhergesagten Strukturen der Carbonylverbindungen dieses diamagnetischen Metalls nicht beeinflußt werden, da für solche Moleküle ein Jahn-Teller-Effekt auszuschließen ist.

4. Ausblick

Dieser erste Fortschrittsbericht über binäre Carbonylverbindungen von Lanthanoiden und Actinoiden läßt erkennen, daß noch viel zusätzliche experimentelle sowie theoretische Arbeit notwendig ist, um die komplizierten Einzelheiten der Spektren und der Strukturen der neuen Verbindungen zu verstehen. Von ESR-Experimenten erhoffen wir Aufklärung darüber, wie weit die hier vorgeschlagenen Hybridisierungen zutreffen. Es wäre besonders interessant zu untersuchen, ob die Ytterbiumcarbonyle im Gegensatz zum erwarteten Paramagnetismus der übrigen Lanthanoid- oder Actinoidcarbonyle diamagnetisch sind.

Unter praktischen Aspekten erscheint vor allem eine Untersuchung der thermischen Stabilität dieser Verbindungen geboten. Bisher konnten sie nur in extrem kleinen Mengen erzeugt

Tabelle 4. Hybridisierung und Struktur bei Actinoid- und Lanthanoidcarbonylen [18].

KZ	Hybridisierung	Struktur	„typisch“ [a]	Yb [a]	π-Rückbindung [b]	
					stark	schwach
1	s	linear			p ² d ²	—
1	p	linear			p ² d ²	—
1	d	linear	x	x	p ² d ²	—
2	sp	linear			p ² d ²	—
2	dp	linear			p ² d ²	—
2	p ²	angular			d(pd)	d(sd)
2	ds	angular			d(pd)	d(pd)
2	d ²	angular	x	x	d(pd)	d(sp)d
3	sp ²	trigonal-planar			pd ²	d ²
3	dp ²	trigonal-planar			pd ²	d ²
3	d ² s	trigonal-planar			pd ²	p ²
3	d ³	trigonal-planar	x	x	pd ²	p ²
3	dsp	unsymm. planar			pd ²	(pd)d
3	p ³	trigonal-pyramidal			—	(sd)d ⁴
3	d ² p	trigonal-pyramidal			—	(sd)p ² d ²
4	sp ³	tetraedrisch			d ²	d ³
4	d ³ s	tetraedrisch	x		d ²	p ³
4	dsp ²	tetragonal-planar			d ³ p	—
4	d ² p ²	tetragonal-planar			d ³ p	—
4	d ² sp	irregulär tetraedrisch			—	d
4	dp ³	irregulär tetraedrisch			—	s
4	d ³ p	irregulär tetraedrisch			—	s
4	d ⁴	tetragonal-pyramidal		x	d	(sp)p
5	dsp ³	trigonal-bipyramidal			d ²	d ²
5	d ³ sp	trigonal-bipyramidal	x		d ²	p ²
5	d ² sp ²	tetragonal-pyramidal			d	pd ²
5	d ⁴ s	tetragonal-pyramidal		x	d	p ³
5	d ² p ³	tetragonal-pyramidal			d	sd ²
5	d ⁴ p	tetragonal-pyramidal			d	sp ²
5	d ³ p ²	pentagonal-planar			pd ²	—
5	d ⁵	pentagonal-pyramidal			—	(sp)p ²
6	d ² sp ³	oktaedrisch			d ³	—
6	d ⁴ sp	trigonal-prismatisch		x	—	p ² d
6	d ³ p	trigonal-prismatisch			—	p ² s
6	d ³ p ³	trigonal-antiprismatisch			—	sd
6	d ³ sp ²	gemischt	x		—	—
6	d ⁵ s	gemischt			—	—
6	d ⁴ p ²	gemischt			—	—
7	d ³ sp ³	pentagonal-bipyramidal	x		—	d ²
7	d ⁵ sp	pentagonal-bipyramidal			—	p ²
7	d ⁴ sp ²	TaF ₇ ²⁻ -Struktur		x	—	dp
7	d ⁴ p ³				—	ds
7	d ⁵ p ²				—	ps
8	d ⁴ sp ³	trigonal-dodekaedrisch		x	d	—
8	d ⁵ p ³	antiprismatisch			—	s
8	d ⁵ sp ²	flächenzentriert prismatisch			p	—

[a] Hybridisierung ohne Beteiligung von f-Orbitalen; „typische“ Actinoide bzw. Lanthanoide sind U bzw. Pr, Nd, Gd und Ho.

[b] Runde Klammern kennzeichnen Alternativen, nur ein Orbital wird daraus ausgewählt.

werden. Zur Darstellung größerer Mengen empfiehlt sich die Methode von Timms^[20]. Obwohl es in der Vergangenheit nicht möglich war, Urancarbonyle bei Raumtemperatur darzustellen, ist es doch keinesfalls sicher, daß Urancarbonyle bei Raumtemperatur nicht existenzfähig sind – wie Timms in anderen Fällen schon gezeigt hat. Diese Möglichkeit könnte für die Trennung von Uranisotopen nach wie vor verlockend sein.

Wir danken Professor William Weltner, University of Florida, für seine Mitarbeit und Unterstützung bei der Untersuchung der Urancarbonyle. Danken möchte insbesondere einer von uns (J. L. S.) Professor V. Calder und Mr. T. C. DeVore, Iowa

State University, für die Zusammenarbeit bei der Untersuchung der Lanthanoidcarbonyle.

Eingegangen am 15. Mai 1974 [A 54]

Übersetzt von Dr. Harald Mahnke, Ludwigshafen

[1] I. W. Stoltz, G. R. Dohson u. R. K. Sheline, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3589 (1962); 85, 1013 (1963).

[2] M. A. Graham, M. Poliakoff u. J. J. Turner, J. Chem. Soc. A 1971, 2939.

[3] A. J. Rest u. J. J. Turner, Chem. Commun. 1969, 1026.

[4] A. J. Rest u. J. J. Turner, Chem. Commun. 1969, 375.

[5] M. Poliakoff u. J. J. Turner, J. Chem. Soc. A 1971, 2403.

[6] R. L. DeKock, Inorg. Chem. 10, 1205 (1971).

[7] J. L. Slater, R. K. Sheline, K. C. Lin u. W. Weltner, Jr., J. Chem. Phys. 55, 5129 (1971).

[8] J. S. Ogden, Chem. Commun. 1971, 978.

- [9] J. H. Darling u. J. S. Ogden, *Inorg. Chem.* 11, 666 (1972).
 [10] E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Mol. Struct.* 14, 137 (1972).
 [11] A. J. Hinchcliffe, J. S. Ogden u. D. D. Oswald, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 338.
 [12] A. Bos, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 26.
 [13] J. L. Slater, T. C. DeVore u. V. Calder, *Inorg. Chem.* 12, 1918 (1973).
 [14] J. L. Slater, T. C. DeVore u. V. Calder, *Inorg. Chem.*, im Druck.

- [15] J. J. Katz u. E. Rabinawitch: *The Chemistry of Uranium*. McGraw-Hill, New York 1951, S. 356–364.
 [16] W. Weltner, Jr. in *L. Eyring: Advances in High Temperature Chemistry*, Vol. 2. Academic Press, New York 1969, S. 85.
 [17] K. A. Gschneidner, *J. Less-Common Metals* 25, 405 (1971).
 [18] G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.* 8, 188 (1940).
 [19] H. Haas u. R. K. Sheline, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3219 (1966).
 [20] P. L. Timms, *Chem. Commun.* 1969, 1033; *Angew. Chem.* 87, 295 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, Nr. 5 (1975).

CO-Ligandenaustausch in Carbonylmetallverbindungen und seine Frequenz in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^[**]

Von Raymond K. Sheline und Harald Mahnke^[*]

Temperaturabhängige NMR-Experimente haben vielfach qualitativ erwiesen, daß den meisten Carbonylmetallverbindungen keine starre Struktur zukommt. Die quantitative Bestimmung der Ligandenaustauschfrequenz ν_e ist oft durch Linienformanalyse des NMR-Absorptionsspektrums oder durch Messung der transversalen Relaxationszeit T_2 nach der Carr-Purcell-Methode möglich. Im Falle eines sehr schnellen Austausches versagen jedoch beide Methoden. In diesem Beitrag wird gezeigt, daß durch simultane Anpassung der IR- oder Raman-Spektren einerseits und der NMR-Spektren andererseits die Bestimmung von ν_e auch für „sehr schnellen“ Austausch gelingt und in Fällen eines „langsamen“ sowie „schnellen“ Austausches beträchtlich erleichtert wird. Die so für flüssiges $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gefundene Ligandenaustauschfrequenz $1.1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ist unerwartet hoch; ein Vergleich mit temperaturabhängigen Messungen an festem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ergibt ähnliche Energieschwellen. Es wird ein Austauschmechanismus vorgeschlagen, der dem Berry-Mechanismus eng verwandt ist. Schließlich werden die Konsequenzen dieser überraschend hohen Ligandenaustauschfrequenz im Hinblick auf die Zuordnung von IR-Banden für molekulare „Fragmente“ $\text{M}(\text{CO})_x$ (M = Übergangsmetall, typisches Lanthanoid oder Actinoid; x = Koordinationszahl) erörtert.

1. Einleitung

Viele physikalische Veränderungen laufen an Molekülen mit extrem hoher Geschwindigkeit ab, beispielsweise eine Bindungswanderung, wie sie etwa bei Wasserstoffbrückenbindungen angetroffen wird, eine molekulare Assoziation, intramolekulare Rotationen oder Pseudorotationen und konformationsbedingte Bewegungen in Stereoisomeren. Wenn sich solche Austauschprozesse zwischen unterscheidbaren Positionen auf einer Zeitskala abspielen, die die Erscheinungsform der NMR-Banden beeinflusst, läßt sich daraus eine Abschätzung der zur physikalischen Umwandlung benötigten Zeit erhalten.

Die Form Y der beobachteten NMR-Banden wird meistens durch^[1]

$$Y(\omega - \omega_0) = f(\nu_e, \delta\sigma^0, P_a, P_b) \quad (1)$$

beschrieben, wobei ω und ω_0 die variable Frequenz bzw. die Frequenz des Absorptionsmaximums, ν_e die Frequenz des Ligandenaustausches, $\delta\sigma^0$ die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den austauschenden Positionen a und b und P_a, P_b die Besetzungszahlen in diesen Positionen bedeuten. Wenn die Besetzungszahlen P_a und P_b als konstant betrachtet werden, hängt die Erscheinungsform des Spektrums von ν_e und $\delta\sigma^0$ ab. Man kann drei Fälle unterscheiden:

1. ν_e ist mindestens fünfmal kleiner als der Linienabstand $\Delta\nu$, welcher im Falle keines Austausches beobachtbar wäre und in Gl. (1) $\delta\sigma^0$ entspricht.
2. ν_e und $\Delta\nu$ haben dieselbe Größenordnung.
3. ν_e ist mindestens fünfmal größer als $\Delta\nu$.

Im ersten Fall wird ein scharfes Spektrum beobachtet, das einer starren Struktur entspricht. Der zweite Fall ergibt ein sehr breites, nicht aufgelöstes Spektrum; manchmal werden diese Banden so breit, daß sie nicht mehr beobachtbar sind. Im dritten Fall wird ein scharfes, zeitlich gemitteltes Spektrum registriert; seine Erscheinungsform ist viel einfacher als im ersten Fall, und Information wie Spin-Spin-Kopplung geht wegen der zeitlichen Mittelung verloren.

Für die Temperaturabhängigkeit der Austauschfrequenz ν_e gilt eine Art Arrhenius-Gleichung

[*] Prof. Dr. R. K. Sheline und Dr. H. Mahnke
 Chemistry Department, Florida State University
 Tallahassee, Florida 32306 (USA)

[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V. in Darmstadt (12.–15. Mai 1974). Diese Arbeit wurde zum Teil von der U.S. Atomic Energy Commission (Contract No. AT-(40-1)-2434) unterstützt.