Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Elektronenresonanz bei Übergangsmetall-Komplexen
Autor: Weber, G.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739602

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Elektronenresonanz bei Übergangsmetall-Komplexen

von G. Weber

Theoret.-Phys. Institut der Universität Jena

I. Konstitution einiger Übergangsmetall-Komplexarten

Für die paramagnetische Elektronenresonanz (PER) stellen Übergangsmetall-Komplexe (ÜM-K) sehr häufig verwendete und interessante Substanzen dar; denn die ÜM-Ionen sind bevorzugt Komplexbildner und auf Grund ihrer unabgeschlossenen d-Schalen ($3d$, $4d$, $5d$) paramagnetisch.

Als Liganden fungieren negative Ionen und neutrale Molekeln mit elektrischem Dipolmoment (negatives Ende der Dipole auf das ÜM-Zentralion zu gerichtet) oder mit « lone-pair »-Elektronen, die für Dativbindungen geeignet sind.

Charakteristisch für einen Komplex ist die Anzahl seiner Liganden, d. h. seine Koordinationszahl. Sie beträgt bei den ÜM-K hauptsächlich 6 und gelegentlich 4 (z. B. beim Vanadyl- und Cu^{2+}-Ion) [1]. Die 6 bzw. 4 das Zentralion mehr oder weniger genau oktaedrisch bzw. eben-quadratisch umgebenden Koordinationsstellen können von einzelnen Ionen oder Molekel (wie Halogenionen, OH_2, NH_3, CO, CN^-, NO^+) gleicher oder auch verschiedener Art eingenommen werden. Bei sogenannten *inneren Komplexen* werden die Koordinationsstellen paarweise durch Chelat-Liganden (Oxalat, Äthylendiamin, Dipyridyl, Acetylacetonat, Benzoylacetonat, Isovalerylacetonat) oder alle zusammen durch einen geschlossenen Ligandenring (Porphine, Phthalocyanine) erfasst.

Wenn zwei oder mehrere Metallionen durch geeignete « Brücken » verbunden in einem Komplex vorhanden sind, spricht man von Mehrkern-Komplexen (z. B. die Zweikern-Komplexe der Anhydrooxykobaltiake). Schliesslich sind noch die « sandwich »-artigen Metall-Aromaten-Verbindungen (Ferrocen, Vanadocen, ÜM-Dibenzol und ähnliche Verbindungen) zu erwähnen.

[1] Das Cu^{2+}-Ion wird wegen seiner ($3d^9$)-Elektronenkonfiguration mit in die Betrachtungen einbezogen.

Alle erwähnten Komplexarten sind in den letzten Jahren Gegenstand PER-Untersuchungen gewesen. Es soll versucht werden, eine Übersicht über die erzielten Resultate und die aufgetretenen Probleme zu geben.

II. Allgemeine Fragestellungen der PER-Untersuchungsmethoden bei Komplexverbindungen

1. *Einkristalle*

Wird unter verschiedenen Orientierungen eines Einkristalls die Winkelabhängigkeit des effektiven g-Faktors ermittelt, so kann die Struktur des g-Tensors (die Lage seiner Hauptachsen bezüglich der kristallographischen Achsen und die Grösse seiner Hauptwerte) aufgeklärt werden. Mittels der durch röntgenographische Untersuchungen bekannten Kristalldaten und durch theoretische Betrachtungen, die sich auf einen Spin-Hamilton-Operator begründen, lassen sich Rückschlüsse auf den Aufbau und die Symmetrie des Komplexes selbst ziehen. Es können zum Teil über die Genauigkeit der Röntgenographie hinausgehende Feinheiten in der Orientierung der Komplexe innerhalb der kristallographischen Elementarzelle nachgewiesen und die g-Werte in Richtung der Hauptachsen der einzelnen Komplexe sowie die Nullfeld-Aufspaltungskonstanten D und E gefunden werden, die als Parameter im Spin-Hamilton-Operator auftreten.

Voraussetzung für eine sichere Auswertung ist ein gut aufgelöstes PER-Spektrum. Dieser Forderung wirken aber durch Verbreiterung der Resonanzlinien die stets mehr oder weniger stark vorhandenen Dipol-Dipol- und Austausch-Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Ionen entgegen. Man muss daher meistens magnetisch verdünnte Mischkristalle verwenden, d. h. Einkristalle aus diamagnetischen Komplexen, in die sich die zu untersuchenden paramagnetischen ÜM-Ionen ohne wesentliche Verzerrungen gut einpassen.

2. *Polykristalline Pulverproben und hoch viskose Lösungen*

Bei polykristallinen Pulverproben und hoch viskosen Lösungen entstehen die PER-Signale durch Überlagerung der Resonanzlinien der einzelnen Komplexe, die in der Probe mit allen möglichen statistisch verteilten Orientierungen vorkommen. Axialsymmetrische Komplexe zeigen häufig sehr breite und stark unsymmetrische Signale, wenn sich $g_{\parallel}$ und

$g_\perp$ beträchtlich voneinander unterscheiden (Intensitätsmaximum ganz zur Seite von $g_\perp$ hin verschoben).

Nach Kneubühl [1] kann man zwischen Signalen von Komplexen mit 2 oder 3 verschiedenen g-Faktor-Hauptwerten im Spin-Hamilton-Operator entscheiden, je nachdem, ob die erste Ableitung des Signals 5 oder 7 Wendepunkte aufweist. In beiden Fällen sind dann die g-Faktor-Hauptwerte bestimmbar oder wenigstens abschätzbar. $g_\parallel$, $g_\perp$ oder g_x, g_z entsprechen Extremwerte und zu g_y gehört ein Nulldurchgang der Ableitungskurve ($g_x < g_y < g_z$ angenommen). Diese Art der Auswertung ist offensichtlich gut anwendbar, wenn die Anisotropie genügend gross ist.

3. *Schwach viskose Lösungen*

Verbindungen, die als magnetisch verdünnte Einkristalle schwer zu erhalten sind, werden oft als Lösungen mit geringer Zähigkeit untersucht, weil in ihnen die linienverbreiternden Effekte ebenfalls weitgehend ausgeschaltet werden und eine bessere Auflösung der PER-Spektren erzielt wird (besonders beim Nachweis von Hyperfeinstrukturen (Hfs)).

In diesem Zusammenhang ist der zweite Teil der Arbeit Kneubühls [1] von Interesse, wo Überlegungen von McConnell [2] ergänzt werden und gezeigt wird, dass die Brownsche Bewegung der Molekeln die Gesamtbreite der Absorptionslinien reduziert, aber ihre Form nicht beeinflusst, solange das Verhältnis von transversaler Relaxationszeit T_2' zur Korrelationszeit der Brownschen Bewegung τ_c klein ist. Mit wachsendem T_2'/τ_c streben die Punkte der Ableitungskurve des Signals, die $g_\parallel$, $g_\perp$ oder g_x, g_y, g_z entsprechen, gegen $g_0 = \frac{1}{3}(2g_\perp + g_\parallel)$ oder gegen $\frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z)$, wobei g_0 der isotrope g-Wert ist, der bei schwach viskosen Lösungen gemessen wird. Bemerkenswert ist ausserdem das Ergebnis von McConnell [2] und Kivelson [3], dass die Linienbreite von Hfs-Komponenten eine Funktion der Quantenzahl m_I der Kernspinkomponenten ist.

4. *Diskussion von Bindungsproblemen (Ionen- und kovalente Bindung)*

Früher nahm man an, dass Normalkomplexe (high spin-Komplexe) elektrostatisch-ionenhaft und Durchdringungskomplexe (low spin-Komplexe) kovalent gebunden sind. Auf Grund der PER-Ergebnisse wurde die Erkenntnis vertieft, dass durch die Begriffe Ionenbindung und kovalente Bindung nur ideale Grenzfälle erfasst werden, die wohl niemals rein erfüllt sind.

Unstimmigkeiten, die häufig bei dem Versuch auftreten, g-Faktor-Messungen mittels der rein elektrostatisch-ionenhaften Kristallfeldtheorie (ohne Ladungsaustausch zwischen Zentralion und Liganden) zu interpretieren, werden immer durch Erweiterung des Modells zur allgemeinen Ligandenfeldtheorie unter Hinzunahme von Liganden-Anteilen mit richtiger Symmetrie zu den Wellenfunktionen Φ der ungepaarten Elektronen gegenüber den reinen d-Funktionen beseitigt. Dadurch wird der Bahnbeitrag zum g-Faktor verkleinert, indem die Matrixelemente des Bahndrehimpulses im Ligandenfeldmodell proportional denjenigen im Kristallfeldmodell angenommen werden:

$$< \Phi_m \mid \tilde{\mathscr{L}} \mid \Phi_n > \; = k_{mn} < d_m \mid \mathscr{L} \mid d_n > \text{ mit } k_{mn} < 1$$

(vgl. Stevens [4] und Tinkham [5]).

Hinweise auf kovalente Bindungsanteile werden auch oft aus Betrachtungen der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten (SB-K) und der Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten (Hfs-K) des Zentralkerns abgeleitet. Um sichere quantitative Aussagen zu gewinnen, sind jedoch u. a. noch eingehendere Untersuchungen der Abschirmungseffekte und der Beeinflussung der Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen durch die Ligandenelektronen (besonders bei Dativbindung) durchzuführen. Schlüsse, die aus einer Reduzierung der Hfs-K beim Vergleich von Komplexen mit gleichem Zentralkern aber verschiedenen Liganden gezogen werden, sind meistens wegen der Ungewissheit über den s-Elektronen-Beitrag zur Hfs-K auch recht unsicher.

5. *Interpretation von Liganden-Hyperfeinstrukturspektren*

Vielfach wird versucht, das Auftreten von Hfs-Spektren, die Ligandenkernen zuzuordnen sind, durch teilweisen Übertritt der ungepaarten Elektronen in Ligandenzustände im Sinne von kovalenter σ- und π-Bindung zu beschreiben, wie oben unter 4. bereits erwähnt wurde ([4, 5]). Aus der Bestimmung des anisotropen Liganden-Hfs-Anteils ist dann eine Trennung der von p- und s-Zuständen stammenden Beiträge möglich. Da aber Konfigurationswechselwirkungen zwischen σ- und π-Zuständen (wie bei der Protonen-Hfs von aromatischen Kohlenwasserstoffen) vorliegen können, ist die oft vorgenommene Zerlegung in σ- und π-Bindungsanteil wenig zuverlässig. Die Erfassung des s-Funktionenbeitrages ist weiterhin dadurch

erschwert, dass (wie bei der Zentralkern-Hfs) 1*s*-, 2*s*- und evtl. auch 3*s*-Funktionen in Betracht zu ziehen sind.

Liganden-Hfs-Spektren können aber auch im Ionenmodell der Komplexbindung (ohne Elektronenübergang) diskutiert werden.

Mukherji u. Das [6] berücksichtigen die Pauli-Korrelation zwischen den ungepaarten Zentralion-Elektronen und gepaarten Elektronen der nächsten Liganden dadurch, dass sie in der Slaterdeterminante für den Grundzustand die *d*-Funktionen durch Liganden- (1*s*, 2*s* oder 2*p*)-Funktionen entsprechend der Überlappungsstärke der Funktionen erweitern, so dass die neuen Einelektronenzustände nun zu den Ligandenzuständen orthogonal sind. Es ergibt sich dann eine Fermi-Kontakt-Hfs mit den Ligandenkernen proportional zum Quadrat der Überlappungsintegrale zwischen den *d*-Funktionen und den Liganden-(1*s*, 2*s* oder 2*p*)-Funktionen. Am Beispiel des Mn^{2+} in ZnF_2 wurde gezeigt, dass auf diese Weise ein wesentlicher Beitrag zustande kommt.

Einige weitere von Mukherji und Das nicht beachtete Wechselwirkungsglieder (u. a. die direkte Wechselwirkung von *d*-Elektronen mit Ligandenkernen und gemischte Glieder aus Zentralion- und Ligandenzuständen) wurden kürzlich von Freeman und Watson [7] abgeschätzt und z. T. als wesentlich befunden.

Eine Vereinigung beider Modelle (des Elektronübergangs- und des Überlappungseffektes) findet sich bei Keffer u. a. [8] und eine Diskussion der gesamten Fragestellung bei Clogston u. a. [9]. Alle bisherigen Untersuchungen betreffen aber mehr oder weniger nur Teilprobleme.

Über das « Entpaaren » von Ligandenelektronen durch Austauschpolarisationswechselwirkung mit den ungepaarten Elektronen des Zentralions im Sinne von Wood und Pratt [10] und Heine [11] existiert überhaupt noch keine genauere Vorstellung.

Schliesslich ist auch noch ungeklärt, warum bei einigen sandwichartigen *Cr* (*I*)-Aromaten-Komplexen (vgl. Feltham u. a. [12], Elschner u. Herzog [13], Razuvaev u. a. [14], Tsvetkov u. a. [15]) eine im Vergleich zum negativen Benzolion sehr grosse Protonen-Hfs-Aufspaltung gemessen wird. Eine exakte Bestätigung der Vermutung, dass die hohe Spindichte in den Sandwich-Ringen auf Grund einer entsprechenden negativen Spindichte am Ort des Zentralkerns zustande kommt (Vetchinkin u. a. [16]), steht noch aus.

Wegen der vielfältigen Wechselwirkungsmöglichkeiten ist offensichtlich eine genauere Deutung von Hfs-Spektren bei Komplexverbindungen z. Z. noch nicht möglich. Mit einiger Sicherheit können eigentlich nur qualitativ die Bereiche im Komplex angegeben werden, bis zu denen die Hfs erzeugende Wirkung der ungepaarten Elektronen mit genügender Stärke reicht.

III. Beispiele zur Erläuterung

An Hand der folgenden Beispiele soll dargelegt werden, wie man an die erwähnten Aufgaben bei der Erforschung von Komplexverbindungen durch PER-Experimente in den letzten Jahren herangegangen ist und welche Ergebnisse erzielt wurden.

1. *Komplexe mit einfachen Liganden*

Als ausgesprochene Ionenkomplexe wurden früher die Aquo-Komplexe angesehen; die PER-Experimente zeigten, dass auch sie meistens kovalenten Bindungscharakter besitzen. Bleaney u. a. [17] fanden bei $[Ti\,(OH_2)_6]^{3+}$ in Cs-Ti-Alaun sogar einen ganz beträchtlichen π-Bindungsanteil. Um die Werte $g_{\parallel} = 1{,}25$ und $g_{\perp} = 1{,}14$ zu deuten, mussten sie eine Verringerung des Bahnanteils zum g-Faktor um den Faktor $k = 0{,}7$ annehmen. Vermutet wird, dass das Ti^{3+}-Ion wegen der beträchtlichen Ausdehnung seiner Radialfunktion besonders zur π-Bindung neigt.

An $[IrCl_6]^{2-}$ wurde zuerst die Erscheinung von Zentralkern- und Liganden-Hfs studiert und durch die Anisotropie der Liganden-Hfs der oktaedrische Aufbau des Komplexes bestätigt gefunden [18, 19, 20]. Diese Experimente haben zur Entwicklung der bereits erwähnten kovalenten π-Bindungstheorie durch Stevens [4] geführt, die eine Deutung des isotropen g-Wertes 1,775 und der Anisotropie der Liganden-Hfs zuliess.

Die genauere Bestimmung der F^{19}-Hfs in der Verbindung $Mn^{2+}:ZnF_2$, wo sich Mn^{2+} in einer koordinativähnlichen Umgebung von 6 F^--Ionen im Kristallgitter befindet, durch Tinkham [5] hat die detaillierte theoretische Erforschung von Liganden-Hfs-Spektren eingeleitet und vollständig die Problematik der Erklärung solcher Spektren aufgedeckt (vgl. [6] bis [9]).

Als klassische Durchdringungskomplexe sind die Cyan-Komplexe anzusehen (bei $(3d)^5$-Konfiguration ist $S = \frac{1}{2}$; ein « Loch » in der d_ε-Unterschale; d^n-Cyan-Komplexe mit $n > 6$ sind im allgemeinen instabil). Sehr genau

erforscht wurden die $(3d)^3$-Komplexe $K_3\,Cr\,(CN)_6$ in $K_3\,Co\,(CN)_6$, $K_3\,Cr\,(CN)_6$ in $K_3\,Mn\,(CN)_6$ und $K_4\,V\,(CN)_6\,.\,3H_2O$ in $K_4\,Fe\,(CN)_6\,.\,3H_2O$, sowie die $(3d)^5$-Komplexe $K_3\,Fe\,(CN)_6$ in $K_3\,Co\,(CN)_6$ und $K_4\,Mn\,(CN)_6\,.\,3H_2O$ in $K_4\,Fe\,(CN)_6\,.\,3H_2O$ ($K_3\,Cr\,(CN)_6$ und $K_3\,Fe\,(CN)_6$ auch als unverdünnte Kristalle) von Baker, Bleaney u. Bowers [21]. Die erste Gruppe kann mit Hilfe des Spin-Hamilton-Operators

$$H = \beta\,\vec{H}\cdot g\vec{S} + D\left\{S_z^2 - \frac{1}{3}\,S(S+1)\right\} + E(S_x^2 - S_y^2) + A\vec{S}\vec{I}$$

mit $S = \frac{3}{2}$ und die zweite durch $H = \beta\,\vec{H}\cdot g\cdot\vec{S} + \vec{S}\cdot A\cdot\vec{I}$ mit $S = \frac{1}{2}$ beschrieben werden. Alle Parameter g_x, g_y, g_z, D, E, A_x, A_y, A_z (oder nur A) des Spin-Hamilton-Operators und die Zuordnung des g-Tensor-Hauptachsensystems zu den kristallographischen Achsen sind ermittelt worden. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass sich der Unterschied im Wirtsgitter beim $K_3\,Cr\,(CN)_6$ hauptsächlich im D-Wert äussert. Weiterhin fällt die starke g- und A-Anisotropie der $(3d)^5$-Komplexe auf (Hauptachsen der g- und A-Tensoren sind gleichgerichtet). Beim unverdünnten $K_3\,Cr\,(CN)_6$-Einkristall wurde nur eine breite Linie mit fast isotroper Zentrumslage ($g = 1{,}998$), aber anisotroper auf unaufgelöstes Feinstrukturtriplett zurückzuführender Linienbreite gefunden.

Die theoretische Analyse durch Bleaney u. O'Brien [22] bestätigte die Vermutung von Kovalenz.

Dass bei den $(3d)^5$-Cyan-Komplexen eine starke Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den Liganden besteht, wurde durch die Beobachtung einer N^{14}-Hfs des NO bei $[Cr\,(CN)_5\,NO]^{3-}$ von Elschner u. Neubert [23] und von Bernal u. Harrison [24] direkt bewiesen (die Auswertung der PER-Experimente durch Bernal u. Harrison scheint nicht ganz richtig zu sein). Elschner u. Neubert fanden sogar C^{13}-Hfs.

2. *Übergangsmetall-Chelat-Komplexe*

An Cr^{3+}-Tris-Chelat-Komplexen (Oxalat, Äthylendiamin, Acetylacetonat, Benzoylacetonat, Isovalerylacetonat) führte Singer [25] PER-Messungen im Einkristall- sowie im Pulver- und Lösungszustand durch. Für den Einkristall ergaben sich $g = 1{,}983$ und $D = 0{,}592\ \mathrm{cm}^{-1}$. Im Pulverzustand und in Lösung wurde dagegen eine sehr breite und unsymmetrische Linie mit Maximum bei $g \approx 4$ gefunden; Ursache hierfür ist das

grosse D. Unter der Voraussetzung $\frac{g\beta H}{D} \ll 1$ folgt nämlich

$$g_{\text{eff}} = g\sqrt{1+3\,sin^2\,\theta}\left\{1-\frac{1}{2}\left(\frac{g\beta H}{2D}\right)^2\frac{3\,sin^2\,\theta\left(sin^2\,\theta-\frac{1}{3}\right)}{sin^2\,\theta+\frac{1}{3}}\right\},$$

wobei θ der Winkel zwischen Magnetfeldrichtung und dreizähliger Komplexachse ist.

Im bemerkenswerten Gegensatz dazu stehen die von Elschner [26] untersuchten Tris-Dipyridyl-(Cr (I), V (O), Ti (-I))-Komplexe, die die anomale instabile Elektronenkonfiguration $(3d)^5$ besitzen, keine Nullfeldaufspaltung aufweisen und nur in Pulver- oder Lösungsform zur Verfügung stehen. Die Linien waren bedeutend schmaler und die g-Faktoren nur wenig von 2 abweichend. Nebenbei sei noch bemerkt, dass auch Zentralkern-Hfs (Cr^{53}, V^{51}) und Liganden-N^{14}-Hfs in Dioxanlösungen beobachtet wurden. Die theoretische Interpretation der Resultate erfolgte auf der Basis des Kovalenzmodells von Weber [27].

Hinsichtlich der Hfs sind die Experimente von Maki u. McGarvey [28] mit Cu (II)-Bis-Acetylacetonat in Pa (II)-Acetylacetonat und Cu (II)-Salicylaldimin in Ni (II)-Salicylaldimin von Interesse. Auf der Grundlage des Kovalenzmodells wurde im ersten Fall nur eine geringe Wechselwirkung des « $3d$-Lochs » mit dem π-Elektronensystem der Liganden festgestellt. Im zweiten Falle ergab sich aber bei einer geeigneten Einkristalljustierung (wenn beide Molekeln der Elementarzelle äquivalent sind) eine Hfs-Linienfolge von 4 Gruppen (Cu^{63}-Hfs) zu je 11 Linien (Intensitätsverhältnisse 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1), die nach geeigneten Substitionsversuchen mit Deuterium und CH_3 als eine Überlagerung aus 5 N^{14}-Hfs-Linien mit je 3 H-Hfs-Linien im Aufspaltungsverhältnis 2:1 erkannt wurde. Wegen des kleinen rhombischen Anteils des g-Tensors sollten die (Cu-O)- und die (Cu-N)-Bindungen fast gleich stark sein.

3. *Übergangsmetall-Porphine*

O'Reilly's Experimente [29] mit Vanadyl-Ätioporphyrin I (VOÄPI), das V (IV) mit $(3d)^1$-Elektronenkonfiguration enthält, bestätigten die erwähnten Linienbreiten-Theorien von McConnell [2] und Kivelson [3]. In

Benzol-Lösung sind 8 V^{51}-Hfs-Komponenten zu finden, deren 1. Ableitung charakteristische Höhenunterschiede zeigen, die durch Linienbreitenunterschiede bedingt sind.

Die Hauptwerte des g- und Hfs-Tensors wurden nach einem ähnlichen Verfahren, wie von Kneubühl [1] angegeben, aus dem PER-Spektrum der Petroleumöl-Lösung bestimmt: $g_{\parallel} = 1{,}948$, $g_{\perp} = 1{,}987$, $|A| = 0{,}0159\ \mathrm{cm}^{-1}$, $|B| = 0{,}0052\ \mathrm{cm}^{-1}$ (A, B gleiche Vorzeichen) stehen in guter Übereinstimmung zu den in Benzol-Lösung gemessenen Mittelwerten $g_0 = 1{,}974$ und $a = \frac{1}{3}(A+2B) = 0{,}0089\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Die Ergebnisse von Roberts u. Koski [30, 31] an (VO ÄP II) und einigen anderen Vanadyl-Porphyrinen zeigen wegen ihrer guten Übereinstimmung mit (VO Ä PI), dass Substitutionen im äusseren Bereich der Molekeln die PER-Spektren kaum beeinflussen. Das Fehlen von N-Hfs bei den Vanadyl-Verbindungen wird auf den Knoten der Wellenfunktion ($3d_{xy}$ und $2p_{\pi}$ (x, y)) des ungepaarten Elektrons am Ort der N-Kerne zurückgeführt. Im (Cu ÄP II) und Cu-Phthalocyanin aber hat der Zustand ($3d_{x^2-y^2}$ und $2p_{\sigma}$ (x, y)) dort keinen Knoten, und es wurde N^{14}-Hfs beobachtet.

Gegensätzliche Erfahrung machten Ingram u. a. [32] mit Cu- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$-Tetraphenylporphin und dessen p-Chloro-Derivat. Ohne Cl wurde nur Cu-Hfs, mit Cl aber eine weitere Aufspaltung gefunden; von einer N-Hfs scheint man nichts festgestellt zu haben.

4. *Mehrkern-Komplexe*

Ein instruktives Beispiel für diese Komplexgattung ist der Peroxozweikernkomplex des Anhydrooxykobaltiaks

$$[(NH_3)_5\,Co-O-O-Co\,(NH_3)_5](SO_4)_2\,HSO_4 \cdot 3H_2O.$$

In Schwefelsäure-Lösung beobachteten Bernal u. a. [33] 15 Hfs-Linien, die den beiden Co-Kernen $\left(Co^{59},\ I = \frac{7}{2}\right)$ zuzuschreiben sind. Das ungepaarte Elektron steht also mit beiden Co^{59}-Kernen gleich stark in Wechselwirkung.

5. *Sandwich-Komplexe*

Bei den Sandwich-Komplexen beansprucht die Aufklärung der Bindungsverhältnisse grosses Interesse; daher wurde auf die Beobachtung der

Hfs-Spektren besonderer Wert gelegt. So war das Ziel der Arbeit von McConnell u. a. [34] an Vanadocen in Benzol-Lösung die Bestimmung der ungepaarten Spindichte beim V^{51}-Zentralkern, die sich bei einem Linienabstand von 27,4 G als recht niedrig herausstellte. Man vermutet daher eine stärkere Verteilung der ungepaarten Elektronen über die Cyclopentadienyl-Ringe durch die chemische Bindung. Weiterhin wird erläutert, dass der Anteil des 4*s*-Zustandes am Grundzustand nur wenige Prozent betragen kann. In einer späteren theoretischen Arbeit von Robertson u. McConnell [35] wird die Ansicht vertreten, dass der Austauschpolarisationsanteil (vgl. [10, 11]) und der 4*s*-Anteil an der Hfs einander entgegen wirken, da ersterer zu negativer und letzterer zu positiver Spindichte Anlass gibt. Die 4*s*-Beimischung zum $3d_0$-Elektronenzustand wurde zu 7,4% oder 4,1% abgeschätzt.

Die *H*-Hfs bei $[Cr\,(I)\,(C_6H_6)_2]^+$ und ähnlichen Verbindungen (vgl. [12] bis [15]) führen Robertson u. McConnell [35] auf die indirekte Wechselwirkung zurück ($a_N = -\,|\,Q\,|\,\rho_N$ mit a_N = Proton-Aufspaltungskonstante, $Q \approx 22{,}5$ G, ρ_N = ungepaarte Spindichte beim zugehörigen *C*-Atom). Die oben schon erwähnte Frage den notwendigen grossen ρ_N-Wert betreffend bleibt dabei unbeantwortet.

Die Untersuchungen an Vanadocen wurden von Dearman u. a. [36] auch auf Einkristalle (Ferrocen mit kleinem Prozentsatz Vanadocen) ausgedehnt. Hierbei wurde $g_{\text{eff}} \geqq g = 2{,}00$ gefunden, was ähnlich wie bei den Cr^{3+}-Tris-Chelat-Komplexen (vgl. [25]) auf eine beträchtliche Nullfeldaufspaltung D zurückzuführen ist.

LITERATUR

1. Kneubühl, F. K., *J. Chem. Phys.*, *33*, 1074, 1960.
2. McConnell, H. M., *J. Chem. Phys.*, *25*, 709, 1956.
3. Kivelson, D., *J. Chem. Phys.*, *33*, 1094, 1960.
4. Stevens, K. W. H., *Proc. Roy. Soc.* (London), *A 219*, 542, 1953.
5. Tinkham, M., *Proc. Roy. Soc.* (London), *A 236*, 535, 549, 1956.
6. Mukherji, A. und T. P. Das, *Phys. Rev.*, *111*, 1479, 1958.
7. Freeman, A. J. und R. E. Watson, *Phys. Rev. Let.*, *6*, 343, 1961.
8. Keffer, Oguchi, O'Sullivan und Yamashita, *Phys. Rev.*, *115*, 1553, 1959.
9. Clogston, Gordon, Jaccarino, Peter und Walker, *Phys. Rev.*, *117*, 1222, 1960.
10. Wood, J. H. und G. W. Pratt, *Phys. Rev.*, *107*, 995, 1957.
11. Heine, V., *Phys. Rev.*, *107*, 1002, 1957.
12. Feltham, R. D., P. Sogo und M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, *26*, 1354, 1957.
13. Elschner, B. und S. Herzog, *Z. Naturf.*, *12 a*, 860, 1957.

14. Razuvaev, Sorokin, Domrachev, Petukhov, Tsvetkov und Molin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, *113*, 1293, 1957.
15. Tsvetkov, Voevodsky, Razuvaev, Sorokin und Domrachev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, *115*, 118, 1957.
16. Vetchinkin, S. I., S. P. Solodovnikov und V. M. Chibrikin, *Optika i Spektroskopija*, *VIII*, 137, 1960.
17. Bleaney, Bogle, Cooke, Duffus, O'Brien und Stevens, *Proc. Phys. Soc.*, *A 68*, 57, 1955.
18. Owen, J. und K. W. H. Stevens, *Nature*, *171*, 836, 1953.
19. Griffiths, J. H. E., J. Owen und I. M. Ward, *Proc. Roy. Soc.* (London), *A 219*, 526, 1953.
20. —— und J. Owen, *Proc. Roy. Soc.* (London), *A 226*, 96, 1954.
21. Baker, J. M., B. Bleaney und K. D. Bowers, *Proc. Phys. Soc.*, *B 69*, 1205, 1956.
22. Bleaney, B. und M. C. M. O'Brien, *Proc. Phys. Soc.*, *B 69*, 1216, 1956.
23. Elschner, B. und R. Neubert, *Hochfrequenzspektroskopie* (Tagung in Leipzig 1960), S. 185, Akademie-Verlag, Berlin 1961.
24. Bernal, I. und S. E. Harrison, *J. Chem. Phys.*, *34*, 102, 1961.
25. Singer, L. S., *J. Chem. Phys.*, *23*, 379, 1955.
26. Elschner, B. und S. Herzog, *Arch. des Sci.* (Genève), *11*, fasc. spéc., 160, 1958.
27. Weber, G., *Z. Phys. Chemie* (im Druck).
28. Maki, A. H. und B. R. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, *29*, 31, 35, 1958.
29. O'Reilly, D. E., *J. Chem. Phys.*, *29*, 1188, 1958.
30. Roberts, E. M. und W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.*, *82*, 3006, 1960.
31. —— und W. S. Koski, *J. Chem. Phys.*, *34*, 591, 1961.
32. Ingram, Bennett, George und Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, *78*, 3545, 1956.
33. Bernal, I., E. A. V. Ebsworth und J. A. Weil, *Proc. Chem. Soc.*, 57, 1959.
34. McConnell, H. M., W. W. Porterfield und R. E. Robertson, *J. Chem. Phys.*, *30*, 442, 1959.
35. Robertson, R. E. und H. M. McConnell, *J. Phys. Chem.*, *64*, 70, 1960.
36. Dearman, H. H., W. W. Porterfield und H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, *34*, 696, 1961.