

Schwingungsspektren und Bindungsprobleme in der Anorganischen Chemie

Von Dr. Ulrich Kull, Stuttgart

Herrn Prof. Dr. J. Goubeau zum 65. Geburtstag gewidmet

DK 541.57

Zur Erforschung von Bindungsproblemen gerichteter Valenzen (d. h. vor allem kovalenter Bindungen bzw. Bindungsanteile) dienen in der anorganischen Chemie hauptsächlich die Untersuchungen und Berechnungen von Bindungsabständen (kovalenten Radien) und von Kraftkonstanten [1, 21]. Zwischen der Kraftkonstante einer Bindung und der Bindungsordnung besteht näherungsweise Proportionalität, so daß mit ihrer Hilfe recht genaue Angaben über Bindungsstärken möglich sind [2]. In der Größe der Kraftkonstanten sind einfache, halbquantitative Modellvorstellungen enthalten [3]. Man nimmt Federkräfte zwischen den Atomen einer Molekel an, die in erster Näherung harmonisch sein sollen. Bei jeder Entfernung eines Atoms aus der Gleichgewichtslage durch die Schwingungen treten rücktreibende Kräfte auf, für die das Hookesche Gesetz gilt. Dabei gibt die Proportionalitätskonstante k , gemessen in $\frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}$ an, wie groß der Kraftaufwand zur Auslenkung um 1 Å ist. Dieser Proportionalitätsfaktor ist die Valenzkraftkonstante. Das genannte mechanische Modell wird als „allgemeines Valenzkraftmodell“ bezeichnet (vgl. z. B. [43]). Die Berechnung der Kraftkonstanten aus vollständigen und zugeordneten Molekülschwingungsspektren (v. a. Infrarot- und Ramanspektren) gelingt nur in wenigen Fällen von einfacher gebauten Molekülen. Im allgemeinen werden Näherungsverfahren verwendet, vor allem die Methode des „modifizierten Valenzkraftfeldes“, wozu man auch ein neues, verbessertes und allgemeiner anwendbares Verfahren [43] zählen kann, und diejenige des Urey-Bradley-Feldes [44]. Ein weiteres, seltener gebrauchtes Verfahren stammt von Heath und Linnett [45] (Orbital-Valenzkraftfeld). Bei einander ähnlichen Verbindungen genügt zu vergleichenden Bindungsbetrachtungen in manchen Fällen auch eine Gegenüberstellung der direkt aus den Spektren zu entnehmenden Wellenzahlen bzw. Frequenzen der Schwingungen. In Deutschland sind zahlreiche Untersuchungen über den Zusammenhang von Kraftkonstante und Bindungsordnung von Goubeau durchgeführt worden (Zusammenfassungen: [1, 2]). Einige Ergebnisse und Probleme sollen hier näher betrachtet werden.

1. Veränderung der Bindungsordnung durch Veränderung der Elektronenzustände der bindenden Atome

Bei Betrachtungen über Veränderungen der Bindungsstärke muß die Größe der Einfachbindung genau definiert sein. Dies ist möglich entweder auf

Grund der kovalenten Radien oder mit Hilfe der Kraftkonstanten. Letztere lassen sich für Einfachbindungen durch eine empirische Regel von Siebert [4] näherungsweise berechnen. Man erhält bei Hydriden und Methylverbindungen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Bei stark polaren Verbindungen ist die Kraftkonstante gegenüber den nach [4] berechneten Werten erniedrigt. Zwischen der Kraftkonstante und dem Bindungsradius muß natürlich eine Beziehung bestehen, die von Badger empirisch gefunden wurde [5, 6]. Jedoch sind die Aussagen auf Grund der Kraftkonstanten häufig genauer, da sich die Bindungsabstände bei Veränderung der Bindungsordnung prozentual viel weniger ändern [1].

Bei Verbindungen, die an beiden bindenden Atomen (und z. T. auch bei solchen, die an einem der Atome) freie Elektronenpaare besitzen, ist die Kraftkonstante kleiner, als man nach der Formel von Siebert annehmen würde. Dies läßt sich durch das Absinken des Wertes für das Überlappungsintegral $S_{AB} = \int \psi_A \psi_B d\tau$ erklären [7]. Es ist leicht einzusehen, daß bei jeder Änderung des Zustandes der Valenzelektronen eines an der Bindung AB beteiligten Atomes sich dessen ψ -Funktion und damit auch deren Energieminimum ändert. Von Goubeau wurde daher eine verbesserte empirische Formel angegeben [2], die den Einfluß der freien Elektronenpaare berücksichtigt. Die Abnahme der Kraftkonstanten bei zunehmender Anzahl freier Elektronenpaare (wobei es häufig zur Veränderung des Hybridisierungszustandes bzw. Hybridisierungsanteils kommt) läßt sich an zahlreichen Beispielen nachweisen. Einige sind in der Tabelle angeführt (k in mdyn/Å):

$k_{\text{CC}}^*)$	k_{CC} [10, 11]	k_{NN} [2,7]	k_{OO} [2]	k_{NO} [2]
C_2H_6 4,5	C_2H_2 15,7	$\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ 5,4	H_2O_2 4,0	H_2NOH^+ 4,9
C_2H_5^- 4,0	C_2H^- 13,1 (bzw. 12,6)	N_2H_5^+ 4,7	HO_2^- 3,7	H_2NOH 4,0
		N_2H_4 3,8	**)	
		N_2H_3^- 3,4		

*) Werte berechnet nach [8] und [9] vom Verf.

***) Dagegen liegt im O_2^- des KO_2 Doppelbindungsanteil vor, wie sich aus $k = 6,2$ ergibt [12].

Anders liegen die Verhältnisse beim Methanol und seinem Alkoholatanion. Hier nimmt die Wellenzahl und damit auch k zu: ν_{CO} bei $\text{CH}_3\text{OH} = 1035 \text{ cm}^{-1}$, bei $\text{CH}_3\text{O}^- = 1074 \text{ cm}^{-1}$. Erklären läßt sich dies durch anionische Hyperkonjugation im Alkoholat [13]. Die Bindungsabstände zeigen das analoge Verhalten: d_{CO} in $\text{CH}_3\text{OH} = 1,427 \text{ Å}$ [14], in $\text{CH}_3\text{OK} = 1,40 \text{ Å}$ [15].

Beim Übergang vom Nitromethan zu dessen Natriumsalz tritt eine Erhöhung der Valenzfrequenz ν_{CN} um rund 100 cm^{-1} ein. Eine Erklärung kann zumindest teilweise darin gesehen werden, daß am Kohlenstoff zwar ein freies Elektronenpaar auftritt, aber die sp^3 -Hybridisierung vollständig erhalten bleibt [16]. In der zweiten Achterperiode erniedrigte freie Elektronenpaare die Kraftkonstante ebenfalls, wie ein Vergleich von k_{PF} in PF_3 (reine pp-Bindung) mit 4,6 und in POF_3 (sp^3 -Hybrid) mit 6,2 zeigen. Die nach der Formel *Goubeaus* berechneten Werte liegen wesentlich tiefer. Daraus folgt, daß die PF-Bindung keine Einfachbindung sein kann, sondern infolge Beteiligung von d-Bahnen erhöhte Bindungsordnung besitzt [2]. Ähnliches erhält man z. B. für die Oxosäuren des Chlors, wo bei wasserfreier Perchlorsäure k_{ClO} für die ClOH-Bindung bei 4,04, für die übrigen ClO-Bindungen bei 7,86 $\text{mdyn}/\text{Å}$ liegt. Die erstere ist eine Einfachbindung, während die anderen nahezu Doppelbindungscharakter aufweisen [2].

Die Kraftkonstanten von XH-Bindungen zeigen häufig bei Wechsel des Aggregatzustandes einer Verbindung erhebliche Veränderungen, z. B. nimmt k_{OH} vom gasförmigen über flüssiges zum festen Wasser von 7,5 über 6,5 auf 5,6 $\text{mdyn}/\text{Å}$ ab. Diese starken Unterschiede weisen auf das Vorliegen von Wasserstoffbrücken hin. Die Erniedrigung zeigt sich natürlich auch in den Frequenzen; bei Wasser ist $\Delta\nu = 350 \text{ cm}^{-1}$. Je größer der Wert $\Delta\nu$ ist, um so stärker sind die Assoziationen. Bei wasserfreier Perchlorsäure liegt z. B. der Unterschied beim Übergang gasförmig/flüssig bei $\Delta\nu = 170 \text{ cm}^{-1}$ [17]. Wasserstoffbrücken können auch auf andere Bindungen innerhalb der Molekeln Einfluß nehmen. So steigt bei Änderung des Aggregatzustandes von Hydrazin von gasförmig nach fest k_{NN} an. Dies ist bedingt durch stärkere Beanspruchung durch die Wasserstoffbrücken und somit geringeren Einfluß der freien Elektronenpaare [7]. Die Veränderung der Frequenzen durch Ausbildung von H-Brücken wird auch in der Molekularbiologie verwendet, um Aufschluß über ihre Art und Stärke in Proteinen zu erhalten [18].

2. Mehrfachbindungen in der anorganischen Chemie

Historisch gesehen, ist das Problem der Mehrfachbindungen von der Kohlenstoffchemie ausgegangen. Jedoch sind auch in der anorganischen Chemie höhere Bindungsordnungen sehr verbreitet. Neben Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen kommen Zwischenzustände vor, die in erster Näherung durch mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden (vgl. [19]). Nach Untersuchungen von *Goubeau* [2] bestehen für das Auftreten von Mehrfachbindungen 3 Voraussetzungen:

a) Bei den beiden gebundenen Atomen muß Elektronenmangel vorliegen. In der ersten Achterperiode müssen somit beide Atome zusammen weniger als 14 Elektronen besitzen. In der zweiten Achterperiode sind zusätzlich d-Bahnen verfügbar, daher tritt hier Elektronenmangel auch bei mehr als 14 Elektronen auf. Die vorkommenden Elektronendodezette (z. B. SF_6) deuten auf eine Sättigung bei 12 Elektronen je Atom.

b) Die Summe der *Paulingschen* Elektronegativitäten der beiden Bindungspartner muß mindestens 5 sein. Die Stabilität der Mehrfachbindung nimmt mit steigender Elektronegativitätssumme zu. Bindungen, die nahe der Untergrenze liegen, zeigen große Polymerisationstendenz, Bindungen mit höherer Elektronegativitätssumme nicht (z. B. zeigt die Bindung SiO mit einer Summe der Elektronegativitäten von 5,3 erhebliche Neigung zur Polymerisation, dagegen SO mit 6,0 nicht).

c) Die Bindung muß möglichst geringe Polarität besitzen.

Diese drei Faktoren sind in der angegebenen Reihenfolge für die Ausbildung der Mehrfachbindungen verantwortlich. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang das Bor, das viele Elektronenmangelverbindungen bildet, aber infolge seiner geringen Elektronegativität häufig zu erheblicher Polarität der Bindungen Anlaß gibt. Daher ist der maximale bisher gefundene Bindungsgrad 1,8 [2].

Ein interessantes Beispiel für die geringere Stabilität von Mehrfachbindungen bei einer Elektronegativitätssumme nahe der Untergrenze sind auch die Bindungsverhältnisse in den Systemen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$ und $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ [20]. Die Spektren des zweiten Gemisches deuten auf Umsetzung zum $[\text{H}_4\text{PO}_4]^+ \text{HSO}_4^-$ hin. Im ersten System ist eine analoge Wechselwirkung nicht festzustellen. Offenbar ist die SO-Bindung so stabil, daß im Gegensatz zur PO-Bindung eine Protonanlagerung nicht erfolgt. In der zweiten Achterperiode sind durch die zusätzlichen d-Bahnen stärkere Bindungen möglich, wie sie sich schon aus den verkürzten Abständen erschließen lassen. So wurde Mehrfachbindungscharakter für SiCl_4 von *Pauling* [21] und für Cl_2 von *Mulliken* [22] angenommen. Aus den Kraftkonstanten ergeben sich für die Chloride von B bis S jeweils Mehrfachbindungsanteile [2]. Beim Chlor selbst liegt die Bindungsordnung bei etwa 2,3. Damit erklärt sich zwanglos die bei Chlor gegenüber Fluor viel höhere Dissoziationsenergie [2]. Für PCI-Bindungen erhält man jeweils höhere Werte der Bindungsordnung als für SiCl-Bindungen analoger Verbindungen [23]. Die Regeln von *Goubeau* erklären auch, daß bei höheren Perioden nur noch in wenigen Fällen Mehrfachbindungen auftreten (z. B. bei Br_2 , J_2).

Das Auftreten von Mehrfachbindungen bei Carbonylen stimmt mit den Regeln nicht überein [2]. Für Nickelcarbonyl erhält man z. B. $k_{\text{CO}} = 17,55$ und $k_{\text{NiC}} = 2,09$, für Molybdänhexacarbonyl $k_{\text{CO}} = 18,12$ und $k_{\text{MoC}} = 1,81$. Diese Werte [24] weisen auf Doppelbindungsanteile hin. Für an Eisen chemisorbiertes CO erhält man sogar $k_{\text{FeC}} = 4,1$ und $k_{\text{OC}} = 13,9$, was für eine von dem im Metallgitter festgelegten Eisen ausgehende Doppelbindung spricht [25]. Nun sind die Elektronegativitäten der Übergangsmetalle nur schwer einigermaßen genau zu ermitteln. Man könnte sogar daran denken, auf Grund der Kraftkonstanten und der Regeln von *Goubeau* eine Mindestabschätzung für Elektronegativitätswerte von Übergangsmetallen in bestimmten Koordinationsverbindungen vorzunehmen. Dies ist erlaubt, da die Elektronegativität auch in ihrer ursprünglichen Definition einen halbempirischen Ansatz darstellt [19]. Allerdings dürfen gerade deshalb Zahlenwerte der Elektronegativitäten und daher ebenso der genannte Grenzwert der Elektronegativitätssummen von 5 nicht überschätzt werden. Als Beispiel sei der Nachweis einer CSi-Doppelbindung erwähnt [26], obwohl hier die Elektronegativitätssumme nur 4,3 beträgt. Man müßte bei der Abschätzung also sehr vorsichtig verfahren und über umfangreiches Zahlenmaterial verfügen.

Ein interessantes Beispiel für Verhältnisse bei Mehrfachbindungen bietet das bereits bei -50°C polymerisierende Dimethylborisocyanat [2, 27]. Die BN-Bindung besitzt hier wesentlichen Doppelbindungsanteil, oder anders ausgedrückt: die mesomere Grenzstruktur mit 3 kumulierten Doppelbindungen ist bevorzugt. Dadurch erklärt sich sofort die Polymerisationsneigung.

Freie Elektronenpaare führen auch bei Mehrfachbindungen zu Erniedrigung der Kraftkonstanten (in $\text{mdyn}/\text{Å}$):

k_{NO} [2]	k_{NO} [2]	k_{CN} [28]	k_{CN} [3, 29]
CH_3NO_2 9,7	NO^+ 23,9	$[H_2N_2CNH_2]^{2+}$ 8,7	HCN 18,1
NO_2^- 8,0	NO 15,6	$[NCN]^{2-}$ 7,3	CN^- 16,5

Interessant ist die Lage von ν_{CN} in Cyaniden der Übergangsmetalle. Als Beispiel sei $Hg(CN)_2$ angeführt, wo die CN-Valenzfrequenz wegen erheblicher Bindungsbeanspruchung des „freien“ Elektronenpaares durch das Quecksilber ziemlich hoch liegt [30]. Durch ein Acceptormolekül können freie Elektronenpaare ebenfalls beansprucht werden, wie das Verhalten der ν_{NN} -Werte beim Übergang vom Methylazid zu dessen Antimonpentachlorid-Addukt zeigt [31].

3. Einige Bindungsprobleme bei Koordinationsverbindungen

Bei Koordinationsverbindungen sind Schwingungsspektren für Strukturuntersuchungen von besonderer Bedeutung, da sich aus ihnen Aussagen über räumliche Struktur- und Symmetrieverhältnisse gewinnen lassen, was zur Aufklärung von sterischen Isomeren, Salzisomeren usw. wichtig ist [32]. Auch bei relativ einfachen Verbindungen sind sie häufig erforderlich zur Entscheidung darüber, welche der Koordinationsmöglichkeiten vorliegen. Es seien hier nur neuere Untersuchungen am fünfbindigen Phosphor erwähnt [33, 34]. Für Pentaphenylphosphor wurde die Struktur einer trigonalen Bipyramide nachgewiesen [34].

Hier soll an Hand einiger Beispiele auf die Veränderung charakteristischer Schwingungen in den Liganden der Komplexe und auf die Bindungsverhältnisse zwischen Zentralatom und Ligand eingegangen werden. Die Koordination führt durch das Entstehen neuer Bindungen zu Veränderung der Bindungsverhältnisse innerhalb der Liganden. So liegt k_{CN} in Cyanokomplexen wegen der Beanspruchung eines freien Elektronenpaares i. a. höher als im freien Cyanidion [29]. Die Kraftkonstante der Metall-Cyanid-Bindung erreicht besonders in den quadratischen und oktaedrischen Komplexen der Übergangsmetalle erhebliche Werte. Bei gegebener Struktur sinkt k_{CN} mit abnehmender Oxydationszahl des Zentralatoms ab; parallel dazu steigt k_{MeC} an, wobei die Metall-Kohlenstoff-Bindung sogar partiellen Doppelbindungscharakter annimmt [32]:

$K[Au(CN)_4]$	$k_{CN} = 17,4$	$k_{MeC} = 3,0$	
$K_2[Pt(CN)_4]$	$k_{CN} = 16,8$	$k_{MeC} = 3,5$	[35].

Bei der gleichen Oxydationszahl nimmt k_{MeC} mit zunehmender Größe des Zentralatoms zu:

$K_3[Co(CN)_6]$	$k_{MeC} = 2,06$	
$K_3[Rh(CN)_6]$	2,37	
$K_3[Ir(CN)_6]$	2,70	[36].

Bei Thiocyanatkomplexen ist Salzisomerie zwischen Thiocyanat- und Isothiocyanat-Form möglich. Bei der ersteren ist gegenüber dem freien Rhodanid-Ion Erhöhung von k_{CN} und Verringerung von k_{SC} zu erwarten, beim Isothiocyanatkomplex dagegen das Umgekehrte [32]. Experimentell gefunden wurde [37]:

SCN^-	$k_{CN} = 15,35$	$k_{CS} = 4,96$
$[Pt(SCN)_4]^-$	16,80	4,20
$[Cr(NCS)_6]^{3-}$	15,35	6,24.

In den Amminkomplexen wird die Valenzfrequenz ν_{NH} des Liganden durch die Koordination erniedrigt. Die Abnahme ist um so größer, je größer die Elektro negativitätsdifferenz zwischen Metallatom und Stickstoff ist [32]. Die Stabilität der Amminkomplexe nimmt mit dem Absinken von ν_{MeN} ab [38]. Für die Komplexe $[Me(N_2H_4)_2] Cl_2$ ergaben sich ähnliche Befunde [39]. In diesen Komplexen liegt ν_{NN} höher als im freien Hydrazin, was durch koordinative Beanspruchung freier Elektronenpaare bedingt ist.

Freie Elektronenpaare erniedrigen auch bei Komplexverbindungen die Valenzfrequenzen bzw. Kraftkonstanten. So nimmt beim Übergang vom $H_4[Fe(CN)_6]$ und vom $H_3[Fe(CN)_6]$ jeweils zum freien Ion ν_{CN} in beiden Fällen um etwa 60 cm^{-1} ab [40]. Beim Übergang vom Hexacyanoferrat(II) zum Hexacyanoferrat(III) wird ein d-Elektron abgegeben, wodurch der π -Bindungsanteil der FeC-Bindung und damit k_{FeC} abnimmt, wohingegen k_{CN} ansteigt [41].

Halogenkomplexe von Übergangsmetallen weisen häufig beträchtliche kovalente Bindungsanteile auf. So liegt z. B. die Valenzfrequenz für $[PtCl_4]^{2-}$ bei 341 cm^{-1} , im NaCl mit gleichartiger oktaedrischer Koordination dagegen bei 164 cm^{-1} [32]. Für das $[PtCl_4]^{2-}$ läßt sich der erhebliche kovalente Charakter der Bindung aus der Kraftkonstante $k_{PtCl} = 1,9\text{ mdyn/\AA}$ erkennen [42].

Diese Beispiele mögen genügen, um die Wichtigkeit der Schwingungsspektren für die Untersuchung von Bindungsverhältnissen, insbesondere zwischen Zentralatom und Liganden, in Koordinationsverbindungen darzulegen.

Schrifttum

- J. Goubeau, *Angew. Chem.* **73** (1961) 305.
- J. Goubeau, *Angew. Chem.* **69** (1957) 77.
- H. Preuss, *Quantentheoretische Chemie I*, Mannheim 1963.
- H. Siebert, *Z. anorg. allg. Chem.* **273** (1953) 170.
- R. M. Badger, *J. chem. Physics* **2** (1934) 128.
- R. M. Badger, *J. chem. Physics* **3** (1935) 710.
- J. Goubeau u. U. Kull, *Z. anorg. allg. Chem.* **316** (1962) 182.
- G. E. Hansen u. D. M. Dennison, *J. chem. Physics* **20** (1952) 313.
- D. N. Shigorin, *Spectrochim. Acta* [London] **14** (1959) 198.
- J. Goubeau u. O. Beurer, *Z. anorg. allg. Chem.* **310** (1961) 110.
- R. Nast u. I. Gremm, *Z. anorg. allg. Chem.* **325** (1963) 62.
- J. A. Creighton u. E. R. Lippincott, *J. chem. Physics* **40** (1964) 1779.
- F. H. Seubold jr., *J. org. Chemistry* **21** (1956) 156.
- P. Venkateswartha u. W. Gordy, *J. chem. Physics* **23** (1955) 1200.
- E. Weiss, *Helv. chim. Acta* **46** (1963) 2051.
- J. Yarwood u. W. I. Orville-Thomas, *J. chem. Soc.* [London] **1963**, 5991.
- S. A. Schtschukarew, S. N. Andrejew u. T. G. Balitschewa, *Ber. Akad. Wiss. [UdSSR]* **144** (1962) 606.
- R. B. Setlow u. E. C. Pollard, *Molecular Biophysics*, New York 1962.
- H. Preuss, *Angew. Chem.* **77** (1965) 666.
- S. A. Schtschukarew, T. G. Balitschewa u. K. B. Bortscha, *J. anorg. Chem. [UdSSR]* **8** (1963) 1437.
- L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Weinheim 1962.
- R. S. Mulliken, *J. Amer. chem. Soc.* **77** (1955) 884.
- R. Baumgärtner, W. Sawodny u. J. Goubeau, *Z. anorg. allg. Chem.* **333** (1964) 171.
- L. H. Jones, *J. chem. Physics* **36** (1962) 2375.
- G. Blyholder, *J. chem. Physics* **36** (1962) 2036.
- G. Fritz u. J. Grobe, *Z. anorg. allg. Chem.* **311** (1961) 325.
- J. Goubeau u. H. Gräbner, *Chem. Ber.* **93** (1960) 1379.
- B. J. Szychorukow u. A. J. Finkelstein, *Optik u. Spektroskopie [UdSSR]* **7** (1959) 653.
- J. P. Mathieu u. H. Poulet, *Advances molec. Spectroscopy* **3** (1962) 1016.
- J. P. Mon u. J. P. Mathieu, *Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr.* **87** (1964) 3.
- J. Goubeau, E. Allenstein u. A. Schmidt, *Chem. Ber.* **97** (1964) 884.
- J. P. Mathieu, *Ind. chim. belge* **28** (1963) 381.
- J. Goubeau u. R. Baumgärtner, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **64** (1960) 598.
- J. Goubeau u. G. Wenzel, *Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.]* **45** (1965) 31.
- L. H. Jones u. I. M. Smith, *J. chem. Physics* **41** (1964) 2507.
- L. H. Jones, *J. chem. Physics* **41** (1964) 856.
- V. Filimonov u. D. Bystrov, *Optik u. Spektroskopie [UdSSR]* **12** (1962) 31.
- D. Powell u. N. Sheppard, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 3108.
- L. Sacconi u. A. Sabatini, *J. inorg. nuclear Chem.* **25** (1963) 1389.
- W. Beck u. H. S. Smedal, *Z. Naturforsch.* **20b** (1965) 109.
- L. Tosi u. J. Danon, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 150.
- W. A. Yeros, *Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.]* **42** (1964) 322.
- W. Sawodny, A. Fadini u. K. Ballein, *Spectrochim. Acta* [London] **21** (1965) 995.
- H. C. Urey u. C. A. Bradley, *Physic. Rev.* **38** (1931) 1969.
- D. F. Heath u. J. W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.* **44** (1948) 873.