Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

**Erstmalige parametrische Analyse des
Absorptionsspektrums einer Molekülverbindung des
trivalenten Urans: Tris(hydrotris(1-
pyrazolyl)borato)uran(III)**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900271.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	22-Jun-2009
Complete List of Authors:	Amberger, Hanns-Dieter; Universitaet Hamburg, Fachbereich Chemie Reddmann, Hauke; Universitaet Hamburg, Fachbereich Chemie
Keywords:	Uranium, N ligands, Optical properties, Crystal field analysis, Paramagnetic susceptibility

Zur Elektronenstruktur hochsymmetrischer Verbindungen der f-Elemente. 44 [1]

Erstmalige parametrische Analyse des Absorptionsspektrums einer Molekülverbindung des trivalenten Urans: Tris(hydrotris(1-pyrazolyl)borato)uran(III)

Christos Apostolidis ^[a], Alfred Morgenstern ^[a], Jean Rebizant ^[a], Basil Kanellakopulos ^[b],
Olaf Walter ^[b], Bernhard Powietzka ^[b], Mirosław Karbowiak ^[c], Hauke Reddmann ^[d], Hanns-Dieter Amberger ^{*[d]}

Electronic Structures of Highly Symmetrical Compounds of f Elements. 44 [1]

First Parametric Analysis of the Absorption Spectrum of a Molecular Compound of Tervalent Uranium: Tris(hydrotris(1-pyrazolyl)borato)uranium(III)

Bei der Redaktion eingegangen am...

* Prof. Dr. H.-D. Amberger, Fax: +49 40 42838-2893, e-Mail: fc3a501@uni-hamburg.de.

^[a] Europäische Kommission, Gemeinsame Forschungsstelle, Institut für Transurane, Postfach 2340, 76125 Karlsruhe, Germany.

^[b] Institut für Technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe, Germany.

^[c] Faculty of Chemistry, University of Wrocław, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

^[d] Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Germany

Abstract. The absorption spectrum of tris(hydrotris(1-pyrazolyl)borato)uranium(III) (UTp₃) was run at room and low temperatures. From the spectra obtained, a truncated crystal field (CF) splitting pattern could be derived, and simulated by fitting the free parameters of a phenomenological Hamiltonian achieving an r.m.s. deviation of 37.7 cm⁻¹ for 29 assignments. The parameters used allow the insertion of the Tp ligand into empirical spectrochemical, nephelauxetic and relativistic nephelauxetic series of U^{III} compounds, and the set-up of experimentally based nonrelativistic and relativistic molecular orbital scheme of UTp₃ in the f range. Using the wavefunctions and eigenvalues of the fit, the experimentally determined temperature dependence (in the range 1.34 - 294.4 K) of μ_{eff}^2 could be reproduced adopting an orbital reduction factor $k = 0.99$.

Keywords: Uranium; N ligands; Optical properties; Crystal field analysis; Paramagnetic susceptibility

Einleitung

Während der letzten Jahrzehnte wurden die Kristallfeld(KF)-Aufspaltungsmuster hunderter Festkörper und Salze [2-7] sowie dutzender Molekülverbindungen der trivalenten Lanthaniden (Ln) mit Liganden der Stöchiometrien $[\eta^1\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ [8], $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5]^-$ [9], $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]^-$ (= Cp) [10], $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu}]^-$ [11], $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]^-$ [12], $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}]^-$ [13], $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}]^-$ [14], $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]^-$ [15], $[\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8]^{2-}$ [16], $[\eta^1\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ [17], $[\eta^1\text{-OC}_6\text{H}_3(2,6\text{-tBu}_2)]^-$ [18], $[\eta^1\text{-OC}(\text{tBu})_3]^-$ [19], $[\eta^3\text{-HB}(\text{pyrazol-1-yl})_3]^-$ (= Tp) [20] auf der Grundlage absorptions-, lumineszenz- und (elektronischer) Raman-spektroskopischer sowie magnetooptischer und magnetochemischer Untersuchungen experimentell erfasst und anschließend durch Anpassung der freien Parameter eines phänomenologischen Hamilton-Operators simuliert.

Im Falle von Uran(III)-Verbindungen sind bis 2005 lediglich parametrische Analysen von ca. 20 Uranhalogeniden sowie von $\text{U}(\text{HCOO})_3$ bekannt geworden [21].

Bei dem Vorhaben, erstmalig die Elektronenstruktur einer U^{III} -Molekülverbindung aufzuklären, verwendet man zweckmäßigerweise einen U^{III} -Komplex, der die gleiche Stöchiometrie und idealerweise auch die gleiche Elektronenkonfiguration wie eine bereits erfolgreich bearbeitete Ln^{III} -Verbindung hat. Angesichts der abgeschlossenen KF-Analysen der $4f^3$ -Systeme $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ [22], $\text{Nd}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)\}_3$ [12] und NdTp_3 [20] würde sich die Bearbeitung der bereits beschriebenen und teilweise strukturell charakterisierten $5f^3$ -Systeme $\text{U}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ (rot) [23], $\text{U}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)\}_3$ (grün) [24] und UTp_3 (**1**) (dunkelgrün) [25, 26] anbieten. Erste absorptionsspektroskopische Untersuchungen dieser Verbindungen bei Raumtemperatur ergaben allgemein breite Banden für die f-f-Übergänge, die bei **1** die geringsten Halbhöhenbreiten hatten [27], so daß wir hier noch die besten Chancen sehen, erstmalig die Elektronenstruktur einer molekularen U^{III} -Verbindung zumindest partiell aufzuklären.

Experimenteller Teil

UTp_3 (**1**) wurde bei Raumtemperatur durch Umsetzung von UCl_3 mit KTp (in geringem Überschuß) in Wasser synthetisiert und das ausgefallene, in Wasser schwerlösliche Produkt im Rahmen mehrerer Waschvorgänge unter Verwendung von destilliertem Wasser, Ethanol und Diethylether von überschüssigem KTp und dem Beiprodukt KCl befreit [25, 26].

Die Tieftemperatur-Absorptionsspektren wurden mit Hilfe der Spektrophotometer des Typs Cary 5e (Varian) unter Verwendung von KBr -Preßlingen und eines mit fl. N_2 bzw. fl. He beschickten Badkryostaten (Hamburg) bzw. unter Gebrauch von Halowax-Aufschlammungen und eines Transferykryostaten von Oxford Instruments, Modell CF 1204 (Wrocław) aufgenommen. Die Bandenlagen beider Spektren waren im Rahmen der Meßgenauigkeit

gleich, wobei die Halowax-Spektren aber besser aufgelöst waren und daher für die Abbildungen 2-5 verwendet werden. Für die Suszeptibilitätsmessungen im Temperaturbereich 1.34 - 294.4 K stand eine auf dem Faraday-Prinzip beruhende magnetische Waage zur Verfügung. Die Masse des verwendeten UTp_3 betrug 13.685 mg, und die diamagnetische Korrektur $-463 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Ergebnisse und Diskussion

Verwendeter phänomenologischer Hamilton-Operator und Auswahlregeln

Abbildung 1. Koordinationspolyeder von PrTp_3 (Lit. [28] entnommen).

Ähnlich wie PrTp_3 [28] kristallisiert auch Komplex **1** in der Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176) mit zwei Molekülen der Symmetrie C_{3h} in der Elementarzelle [25, 26]. Beschränkt man sich auf die Atome in erster Koordinationssphäre, dann ist das U^{3+} -Zentralion von neun Stickstoffatomen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas umgeben (s. Abb. 1), so daß – vereinfachend betrachtet – ein effektives KF der Symmetrie D_{3h} vorliegt.

Wie nachstehend beschrieben, können die Matricelemente innerhalb einer f^n -Konfiguration als Summe eines Hamilton-Operators des freien Ions (H_{FI}) und des KF (H_{KF}) ausgedrückt werden:

$H = H_{FI} + H_{KF}$, mit

$$H_{FI} = \sum_{k=0,2,4,6} f_k F^k(nf, nf) + a_{SB} \zeta_{5f} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} t_i T^i + \sum_{k=0,2,4} m_k M^k + \sum_{k=2,4,6} p_k P^k \quad [29],$$

$$H_{KF}(D_{3h}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_0^6 C_0^{(6)} + B_6^6 (C_{-6}^{(6)} + C_6^{(6)}) \quad [30].$$

Die $F^k(nf, nf)$ und ζ_{5f} stellen dabei die Radialanteile der Coulomb-Abstoßung und der Spin-Bahn-Kopplung der f-Elektronen dar, während f_k und a_{SB} für die winkelabhängigen Teile dieser Wechselwirkungen stehen. Mit α , β und γ werden die Parameter der Zweiteilchen-Wechselwirkungen bezeichnet. $G(G_2)$ und $G(R_7)$ sind die Casimir-Operatoren der Gruppen G_2 und R_7 , und L der Gesamtbahndrehimpuls. Die Produkte $t_i T^i$ beschreiben den Einfluß von Dreielektronenwechselwirkungen, wobei T^i den Parameter und t_i den Operator darstellt. Die Parameter M^k berücksichtigen die Spin-Spin- und Spin-andere Bahn-Wechselwirkungen, und die Parameter P^k tragen elektrostatischen Spin-Bahn-Wechselwirkungen mit höheren Konfigurationen Rechnung, wobei m_k und p_k die entsprechenden Operatoren sind [29]. Die Wechselwirkung des KF für D_{3h} -Symmetrie wird durch Produkte der anzupassenden KF-Parameter B_q^k und der Tensoroperatoren $C_q^{(k)}$ beschrieben [30].

Die $5f^3$ -Grundkonfiguration von U^{III} -Verbindungen umfasst diverse Multipletts, die in einem KF der Symmetrie D_{3h} in Folgezustände der Symmetrien Γ_7 , Γ_8 und Γ_9 aufspalten [6, S. 262].

Die Auswahlregeln für erzwungene elektrische Dipolübergänge polykristalliner ungeradzahliger f^n -Systeme, die Kristallfeldern der Symmetrie D_{3h} ausgesetzt sind, werden in Tabelle 1 angegeben [6, S. 255].

Tabelle 1 Auswahlregeln für erzwungene elektrische Dipol-Übergänge eines ungeradzahligen f^n -Systems in einem KF der Symmetrie D_{3h} .

D_{3h}	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_7	- ^{a)}	+	+
Γ_8	+	-	+
Γ_9	+	+	+

^{a)} + erlaubt, - verboten.

Absorptionsspektrum und dessen Parametrisierung

Die Absorptionsspektren von U^{III} -Verbindungen umfassen im Niederenergiebereich Übergänge innerhalb der Grundkonfiguration $5f^3$, bei höheren Energien (ab ca. 13400 cm^{-1} bei UI_3 [31], ab 23000 cm^{-1} bei UF_3 [32]) treten Übergänge zu der angeregten Konfiguration $5f^26d^1$ auf.

Wie bereits erwähnt, weist das bei Raumtemperatur aufgenommene Absorptionsspektrum von Verbindung **1** überwiegend breite Banden auf, die auch bei Verwendung des Kühlmittels fl. N_2 nicht wesentlich schärfer werden. Erst in den bei ca. 5 K aufgenommenen Absorptionsspektren (Halowax-Aufschlammung, KBr-Preßling) waren die Signale unterhalb von ca. 17000 cm^{-1} gut aufgelöst.

In den Aufnahmebereichen 4000-5000, 6000-7300, 7700-8500, 8800-9800, 10000-11800 und 12000-12700 cm^{-1} liegen im Tieftemperaturspektrum deutlich separierte Gruppen von scharfen Signalen vor, denen sich zwischen 13500-16600 cm^{-1} eine nicht weiter aufgegliederte Gruppe von mehr als 20 scharfen Signalen sowie oberhalb von 17000 cm^{-1} mehrere breite Banden anschließen, denen schärfere Signale superponiert sind (s. Abb. 2-5).

Abbildung 2. Vergleich der Absorptionsspektren im Bereich 4000-7500 cm⁻¹ von: (a) UTp₃, ca. 5 K, Halowax-Auflösung; (b) CeTp₃, Raumtemperatur, KBr-Preßling. Mit „v“ werden vibronische Banden ($\Delta E \approx 110 \text{ cm}^{-1}$) bezeichnet (s. Text). Dies gilt auch für die Abbildungen 3-5.

Abbildung 3. Absorptionsspektrum von UTp_3 (ca. 5 K, Halowax-Aufschlammung) im Bereich $7500\text{--}10000\text{ cm}^{-1}$.

Abbildung 4. Absorptionsspektrum von UTp_3 (ca. 5 K, Halowax-Aufschlammung) im Bereich $10000\text{--}12000\text{ cm}^{-1}$: (a) konzentriertere Probe; (b) verdünntere Probe.

Abbildung 5. Absorptionsspektrum von UTp_3 (ca. 5 K, Halowax-Aufschlammung) im Bereich $12000\text{--}17000\text{ cm}^{-1}$.

Um die ebenfalls im Niederenergiebereich erwarteten Signale der binären und ternären C–H-Kombinations- und -Oberschwingungen der Tp-Liganden von den gesuchten f-f-Übergängen zu separieren, wurden die Absorptionsspektren der in diesem Bereich „optisch leeren“ $4f^0$ - bzw. $4f^1$ -Systeme LaTp_3 bzw. CeTp_3 bei Raumtemperatur aufgenommen. Abb. 2 ist zu entnehmen, daß die eventuell störenden C–H-Schwingungen der Tp-Liganden in den Bereichen 4000-4650, 6000-6200 und 7150-7300 cm^{-1} offensichtlich erheblich geringere Extinktionen als die f-f-Übergänge haben und damit die stärkeren der beobachteten Banden von **1** den gesuchten KF-Übergängen entsprechen.

Nach Vergleich des Tieftemperatur-Absorptionsspektrums von **1** mit denen salzartiger U^{III} -Verbindungen [21] lassen sich die Bandengruppen im MIR/NIR-Bereich Übergängen zu den entsprechenden angeregten Multipletts der $5f^3$ -Konfiguration zuordnen, wobei jedoch auffällt, daß die experimentellen energetischen Schwerpunkte teilweise bis zu ca. 2000 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben sind, was auf merklich verringerte Slater-Parameter F^2 , F^4 , F^6 hinweist. Außerdem sind bei **1** die Schwerpunktsabstände der angeregten Multipletts $^4\text{I}_{11/2}$ und $^4\text{I}_{13/2}$ vom Grundmultiplett $^4\text{I}_{9/2}$ ebenfalls deutlich verringert, so daß auch ein merklich reduzierter Spin-Bahn-Kopplungsparameter vorliegen muß.

Geht man davon aus, daß beim $5f^3$ -System **1** – ähnlich wie beim $4f^3$ -System NdTp_3 [20] – ein KF-Grundzustand der Symmetrie Γ_7 vorliegt und die Auswahlregeln für D_{3h} -Symmetrie (s. Tabelle 1) strikt befolgt werden, dann entspricht die beobachtete Zahl der stärkeren Banden im 5 K-Absorptionsspektrum von **1** der erwarteten [6, S. 255]. Diese stärkeren Banden sind auf der kurzwelligen Seite von mehreren schwächeren vibronischen Seitensignalen umgeben, wobei diejenigen mit einer Energieseparation von ca. 110 cm^{-1} noch am intensivsten sind (s. Abb. 2-5). Einige dieser Signale, denen keine rein elektronische Hauptbande entspricht, gehen möglicherweise auf symmetrieverbotene $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$ -Übergänge (s. Tabelle 1) zurück, deren Energien so ermittelt werden können (s. Tabelle 2).

Ein Vergleich der 5 K- und 77 K-Spektren gestattet die Auffindung von „heißen“ Signalen mit einer Energieseparation von ca. 270 cm^{-1} von den zugrunde liegenden „kalten“ Banden. Das Auftreten „heißer“ Signale, die nicht mit den zugehörigen symmetrieerlaubten „kalten“ Übergängen zu Γ_8 - oder Γ_9 -Endzuständen korreliert werden können, entsprechen möglicherweise „heißen“ erlaubten Begleitsignalen des Typs $\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$ von symmetrieverbotenen $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$ -Übergängen, die so energetisch lokalisiert werden können (s. Tabellen 1, 2).

Das Hauptproblem einer KF-theoretischen Analyse der Absorptionsspektren einer f-Elementverbindung besteht in der Zuordnung der beobachteten Signale [1-7]. Bei Vorliegen größerer transparenter Einkristalle von Festkörpern und Salzen werden üblicherweise die LD-Spektren (LD = linearer Dichroismus) aufgenommen [33, 34] und die beobachteten Polarisationsseigenschaften werden – bei Kenntnis der Symmetrie des Ausgangszustandes – zur Identifizierung der Endzustände der betrachteten Übergänge herangezogen [1-7]. Diese Methode wurde inzwischen auch auf luftempfindliche Molekülverbindungen [22, 35] und kürzlich sogar auf homoleptische σ - [8] und π -gebundene [14] metallorganische Komplexe der Lanthaniden angewandt. Die Anwendung dieser Methode auf **1** war jedoch nicht möglich, da die verfügbaren Einkristalle für LD-Messungen mit kommerziellen Absorptionsspektrometern viel zu klein waren.

Neben der oben geschilderten experimentellen Methode hat sich die sogenannte „Identifizierungsrechnung“ mehrfach zur Zuordnung der experimentell erfassten KF-Niveaus bewährt [9, 11, 12, 18]. Dabei werden die bereits bekannten KF-Parameter einer strukturell ähnlichen f-Elementverbindung zusammen mit realistisch erscheinenden Parametern des freien Ions in die Energiematrix des betrachteten Systems eingesetzt und diese diagonalisiert. Die so berechneten Eigenwerte liegen häufig in der Nähe experimenteller Energieniveaus, die entsprechend identifiziert werden. Diese Methode wurde auch verwendet, um mit Hilfe der

bekannten KF-Parameter von $\text{LaCl}_3:\text{U}^{3+}$ (auf der Basis von LD-Messungen erhalten [36]) die lediglich anhand von Aufschlammungen absorptionsspektroskopisch ermittelten KF-Niveaus von UCl_3 und UBr_3 zu identifizieren [37].

Wir stehen hier vor einem etwas komplexeren Problem, da das System $\text{LaTp}_3:\text{U}^{3+}$ noch nicht untersucht worden ist. Wir schlagen deshalb zwei unterschiedliche Strategien ein, um die absorptionsspektroskopisch erfassten KF-Niveaus von **1** zu identifizieren:

- Im Falle der Verbindung **1** sind neun N-Atome in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas um das U^{3+} -Zentralion angeordnet (vide supra). Bei UCl_3 sind dies neun Cl^- -Ionen, so daß bei beiden Verbindungen zwar unterschiedlich große KF-Aufspaltungseffekte erwartet werden, aber möglicherweise die gleiche Sequenz der KF-Zustände vorliegen könnte.

- Beim Übergang von $\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$ [38] zu $\text{LaCl}_3:\text{U}^{3+}$ [36] bzw. $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ [39] zu $\text{LiYF}_4:\text{U}^{3+}$ [40] wird der Parameter $N_v / \sqrt{4\pi} = \sqrt{\sum_{k,q} (B_q^k)^2 / (2k+1)}$ (ein relatives Maß für die Größe der KF-Stärke, der ein f-Element-Zentralion ausgesetzt ist [41]) um die Faktoren 2 [36] bzw. 2.5 [40] größer. Sollte dies näherungsweise auch für das Verbindungspaar $\text{NdTp}_3/\text{UTp}_3$ gelten, dann würde die Diagonalisierung der Energiematrix der f^3 -Konfiguration, in die die mit Faktoren zwischen 2 und 3 multiplizierten KF-Parameter von NdTp_3 [20] zusammen mit einem realistisch erscheinenden Parametersatz des freien Ions (für U^{III}) eingesetzt worden waren, die angestrebte Identifizierung gestatten.

Unter der Annahme, daß bei **1** eine vergleichbare Sequenz der KF-Niveaus vorliegt wie bei UCl_3 , wurde versucht, die experimentell ermittelten KF-Energien von UTp_3 im Niederenergiebereich zu simulieren. Es resultierte dabei eine inakzeptable reduzierte r.m.s.-Abweichung (σ [6, S. 164]) von 101 cm^{-1} bei 14 Zuordnungen. Insbesondere entsprach die berechnete (16 cm^{-1}). KF-Aufspaltung des Multipletts $^4\text{F}_{3/2}$ keineswegs der experimentellen (239 cm^{-1}).

Die Eigenwerte der Energiematrix des f^3 -Systems, in die die um 5% reduzierten Slater- und Spin-Bahn-Kopplungsparameter (zusammen mit den unveränderten restlichen Parametern des freien Ions) von UCl_3 sowie wie die mit dem Faktor 2.7 multiplizierten KF-Parameter von NdTp_3 [20] eingesetzt worden waren, hatten dagegen vergleichbare Werte wie die auf experimenteller Basis ermittelten KF-Energien von **1** (unterhalb von 12000 cm^{-1}). Eine geringfügige Variation der oben erwähnten Parameter führte zu einer reduzierten r.m.s.-Abweichung von 37.7 cm^{-1} bei 29 Zuordnungen (vgl. Tabellen 2, 3).

Im Falle des Multipletts $^4G_{7/2}$ hatten die beiden symmetrieerlaubten Übergänge zu den Endzuständen $16\Gamma_8$ bzw. $17\Gamma_9$ um 140 bzw. 150 cm^{-1} höhere berechnete als experimentelle Werte (s. Tabelle 2). Das bedeutet, daß innerhalb des Multipletts $^4G_{7/2}$ die KF-Aufspaltung offenbar noch weitgehend korrekt berechnet wird, der experimentelle energetische Schwerpunkt des Multipletts jedoch deutlich niedriger ist als der berechnete. Bei den energetisch höhergelegenen Multipletts $^4F_{9/2}$ und $^2H_{11/2}$ der $5f^3$ -Konfiguration, die näher zu den Folgezuständen der $5f^26d^1$ -Konfiguration liegen, sind die Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten noch erheblich stärker ausgeprägt.

Tabelle 2 Vergleich des angepassten und des experimentell ermittelten KF-Aufspaltungsmusters (in cm^{-1}) von UTp_3 .

Multiplett	KF-Zustand		$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{exp.}}$
$^4I_{9/2}^{\text{a)}}$	$1\Gamma_7^{\text{b)}}$	$\pm 5/2^{\text{c)}}$	0	0
$^4I_{9/2}$	$1\Gamma_9$	$\pm 3/2$	267	270
$^4I_{9/2}$	$1\Gamma_8$	$\pm 1/2$	567	
$^4I_{9/2}$	$2\Gamma_7$	$\pm 7/2$	693	
$^4I_{9/2}$	$2\Gamma_9$	$\pm 9/2$	805	
$^4I_{11/2}$	$3\Gamma_7$	$\pm 5/2$	4342	
$^4I_{11/2}$	$3\Gamma_9$	$\pm 3/2$	4390	4354
$^4I_{11/2}$	$2\Gamma_8$	$\pm 1/2$	4457	4441
$^4I_{11/2}$	$4\Gamma_7$	$\pm 7/2$	4503	(4511) ^{d)}
$^4I_{11/2}$	$4\Gamma_9$	$\pm 9/2$	4581	4600
$^4I_{11/2}$	$3\Gamma_8$	$\pm 11/2$	4708	4711
$^4F_{3/2}$	$5\Gamma_9$	$\pm 3/2$	6683	6667
$^4F_{3/2}$	$4\Gamma_8$	$\pm 1/2$	6891	6906
$^4I_{13/2}$	$5\Gamma_7$	$\pm 7/2$	7833	
$^4I_{13/2}$	$6\Gamma_9$	$\pm 9/2$	7866	7868
$^4I_{13/2}$	$5\Gamma_8$	$\pm 1/2$	7887	7930
$^4I_{13/2}$	$6\Gamma_7$	$\pm 5/2$	7978	(7982)
$^4I_{13/2}$	$7\Gamma_9$	$\pm 3/2$	8084	8039
$^4I_{13/2}$	$6\Gamma_8$	$\pm 11/2$	8168	8160
$^4I_{13/2}$	$7\Gamma_8$	$\pm 13/2$	8294	8271

$^4F_{5/2}$	$7\Gamma_7$	$\pm 5/2$	8845	
$^2H_{29/2}$	$8\Gamma_9$	$\pm 9/2$	8952	8945
$^2H_{29/2}$	$8\Gamma_8$	$\pm 1/2$	9099	9050
$^2H_{29/2}$	$8\Gamma_7$	$\pm 7/2$	9184	(9135)
$^4F_{5/2}$	$9\Gamma_9$	$\pm 3/2$	9185	9221
$^2H_{29/2}$	$10\Gamma_9$	$\pm 3/2$	9339	9381
$^4F_{5/2}$	$9\Gamma_8$	$\pm 1/2$	9472	9461
$^2H_{29/2}$	$9\Gamma_7$	$\pm 5/2$	9487	(9516)
$^4G_{5/2}$	$10\Gamma_7$	$\pm 5/2$	9932	
$^4G_{5/2}$	$10\Gamma_8$	$\pm 1/2$	10168	10178
$^4S_{3/2}$	$11\Gamma_9$	$\pm 3/2$	10264	10293
$^4F_{7/2}$	$11\Gamma_7$	$\pm 7/2$	10462	
$^4F_{7/2}$	$11\Gamma_8$	$\pm 1/2$	10549	10537
$^4G_{5/2}$	$12\Gamma_9$	$\pm 3/2$	10638	10627
$^4F_{7/2}$	$13\Gamma_9$	$\pm 3/2$	10781	10701
$^4I_{15/2}$	$12\Gamma_7$	$\pm 7/2$	10788	
$^4S_{3/2}$	$12\Gamma_8$	$\pm 1/2$	10819	10793
$^4F_{7/2}$	$13\Gamma_7$	$\pm 5/2$	11014	
$^4I_{15/2}$	$14\Gamma_9$	$\pm 9/2$	11050	11044
$^4I_{15/2}$	$13\Gamma_8$	$\pm 11/2$	11172	11227
$^4I_{15/2}$	$14\Gamma_8$	$\pm 13/2$	11463	11436
$^4I_{15/2}$	$15\Gamma_9$	$\pm 15/2$	11645	11662
$^4I_{15/2}$	$14\Gamma_7$	$\pm 5/2$	11681	
$^4I_{15/2}$	$15\Gamma_8$	$\pm 1/2$	11683	
$^4I_{15/2}$	$16\Gamma_9$	$\pm 3/2$	11694	11764
$^4G_{7/2}$	$15\Gamma_7$	$\pm 5/2$	12102	
$^4G_{7/2}$	$16\Gamma_8$	$\pm 1/2$	12425	[12285] ^{e)}
$^4G_{7/2}$	$17\Gamma_9$	$\pm 3/2$	12489	[12339]
$^4G_{7/2}$	$16\Gamma_7$	$\pm 7/2$	12594	

- a) Dominierendes, zugrundeliegendes Multiplett.
b) Hier wird die Bethesche Γ -Symbolik für die Doppelgruppe D_{3h} verwendet. Die einzelnen irreduziblen Darstellungen Γ_i sind (bei festgehaltenem i) nach steigender Energie geordnet.
c) Die KF-Zustände werden hier durch ihre dominierenden Quantenzahlen $\pm M_J$ grob charakterisiert.
d) Werte in runden Klammern (aus „heißen“ oder vibronischen Banden gefolgert) wurden nicht für die Anpassung verwendet (s. Text).
e) Werte in eckigen Klammern nur zu Vergleichszwecken angegeben (s. Text).

Tabelle 3 Vergleich der Parametersätze (in cm^{-1}) von UTp_3 , UCl_3 , $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:U}^{3+}$ und NdTp_3 .

Parameter	UTp_3	UCl_3 ^{a)}	$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:U}^{3+}$ ^{b)}	NdTp_3 ^{c)}
F^2	36305	37732	38708	71714
F^4	26462	30350	29955	52182
F^6	23130	19452	21228	35286
ζ_{4f}	1516	1607	1614	881
α	32000	32000	27000	22.08
β	[-939] ^{d)}	-939	-830	-650
γ	[2092]	2092	1093	1586
T^2	[456]	456	306	377
T^3	[58]	58	42	40
T^4	[160]	160	188	63
T^6	[-145]	-145	-242	-292
T^7	[359]	359	447	358
T^8	[300]	300	300	354
M^0	[0.67]	0.67	0.67	1.97
M^2	[0.37]	0.37	0.37	1.1
M^4	[0.26]	0.26	0.26	0.75
P^2	[1641]	1641	1216	255
P^4	[1231]	1231	608	191
P^6	[820]	820	122	127
B_0^2	-1124	369	-	-512
B_0^4	-2457	-362	4914	-969
B_0^6	440	-1710	363	153
B_6^6	2529	936	-	828
$N_{\sqrt{4\pi}}$	1386	634	2163	514
σ	37.7 (29) ^{e)}	36 (57)	61 (25)	11.0 (48)

- a) Lit. [37] entnommen.
b) Lit. [21] entnommen.
c) Lit. [20] entnommen.

- d) Parameterwerte in eckigen Klammern wurden während der Anpassungsprozedur auf den Werten von UCl_3 [37] konstant gehalten.
e) Anzahl der angepassten Energien in runden Klammern.

Die Einsetzung der KF-Parameter von **1** in obige Beziehung für $N_v / \sqrt{4\pi}$ führt zu einem Wert von 1386 cm^{-1} , der um die Faktoren ca. 2.7 bzw. ca. 2.2 größer ist als die von NdTp_3 bzw. UCl_3 , aber merklich kleiner ist als der größte bislang bei U^{III} -Verbindungen beobachtete Wert von 2163 cm^{-1} bei $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ (s. Tabelle 3).

Der σ -Wert einer Anpassung ist stark von der KF-Stärke der betrachteten Verbindung abhängig: So wurden bei UCl_3 bzw. $\text{Cs}_2\text{NaUCl}_6$ mit KF-Stärken von 634 bzw. 2163 cm^{-1} σ -Werte von 36 bzw. 61 cm^{-1} erzielt (s. Tabelle 3). Der bei UTp_3 erreichte σ -Wert von 37.7 cm^{-1} (bei $N_v / \sqrt{4\pi} = 1386 \text{ cm}^{-1}$) ist eher besser als erwartet.

Mangels verlässlicher F^2 - und ζ_{5f} -Werte des gasförmigen freien U^{3+} -Ions können keine quantitativen Werte für den nephelauxetischen Parameter β ($\beta = F^2(\text{Komplex})/F^2(\text{freies Ion})$ [42]) bzw. den relativistischen nephelauxetischen Parameter β' ($\beta' = \zeta_{5f}(\text{Komplex})/\zeta_{5f}(\text{freies Ion})$ [43]) von **1** angegeben werden. Die Einreihung von **1** in empirische nephelauxetische, relativistische nephelauxetische sowie spektrochemische Reihen von U^{III} -Verbindungen ergibt sich durch Vergleich der hier erhaltenen Werte von F^2 , ζ_{5f} und $N_v / \sqrt{4\pi}$ mit denen der ergänzten Tabelle 1 in Lit. [21] (s. Tabelle 4, Supplementary Material).

Bei $\text{LiYF}_4:\text{U}^{3+}$ ist die KF-Stärke erheblich größer als die von **1** (s. Tabelle 4, Supplementary Material). Dasselbe gilt für das Verbindungspaar $\text{LiYF}_4:\text{Ln}^{3+}/\text{LnTp}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ [19], Nd [20]). Interessanterweise ist der Slater-Parameter F^2 bei $\text{LiYF}_4:\text{U}^{3+}$ geringer als der bei **1** (s. Tabelle 4, Supplementary Material), während bei den oben genannten Verbindungspaaren gegenteilige Verhältnisse vorliegen [19, 20].

Die Diagonalisierung der Energiematrix des spinfreien f^1 -Systems, in die die KF-Parameter einer KF-theoretisch analysierten Verbindung eingesetzt worden sind, führt zu einem Satz von Eigenwerten, der in Lit. [44] als experimentorientiertes nichtrelativistisches Molekülorbital(MO)-Schema (im f-Bereich) dieser Verbindung definiert wurde. Analog führt die Diagonalisierung der Energiematrix des spinbehafteten f^1 -Systems, in die die KF-Parameter einer KF-theoretisch analysierten Verbindung zusammen mit dem Spin-Bahn-Kopplungsparameter eingesetzt worden sind, zu einem Satz von Eigenwerten, der in Lit. [45] als experimentorientiertes relativistisches MO-Schema (im f-Bereich) dieser Verbindung definiert wurde. Um eine Meßlatte für die Adäquatheit eventueller späterer nichtrelativistischer sowie relativistischer quantenchemischer Modellrechnungen an UTp_3 zu gewinnen, werden in den Abb. 6 (Supplementary Material) und 7 die experimentorientierten nichtrelativistischen bzw. relativistischen MO-Schemata von **1** angegeben und mit denen von UCl_3 und $NdTp_3$ verglichen. Die unterschiedlichen MO-Schemata von UTp_3 und UCl_3 erklären unseren Misserfolg, die Banden im Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von **1** auf der Basis gleicher Sequenzen der KF-Zustände beider Verbindungen zuordnen zu wollen.

Abbildung 7. Vergleich der experimentorientierten relativistischen MO-Schemata (im f-Bereich) von: (a) NdTp₃; (b) UTP₃; (c) UCl₃.

Unter Verwendung der Wellenfunktionen und Eigenwerte der KF-Anpassung von UTP₃ sowie des modifizierten Zeeman-Operators $k\vec{L} + 2\vec{S}$ (k Orbitalreduktionsfaktor [46]) wurde

erstmalig die Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 einer ausschließlich paramagnetischen U^{III} -Verbindung auf der Grundlage der van-Vleck-Beziehung [47] berechnet. Dabei ergab sich bei **1** für $k = 0.99$ die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten (s. Abb. 8), ähnlich wie bei NdTp_3 [20].

Vermutlich wegen des häufigen Auftretens kooperativer magnetischer Phänomene bei tiefen Temperaturen sind bislang noch keine k -Werte für U^{III} -Verbindungen angegeben worden, so daß keine Vergleichsmöglichkeiten existieren. Angesichts von k -Werten in der Gegend von 0.975 bei kovalenteren Molekülverbindungen des Nd^{III} [18, 22] hätten wir eigentlich bei **1** geringere k -Werte erwartet.

Abbildung 8. Vergleich der Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 von UTp_3 .

••••• experimentelle Werte; ————— berechnete Kurve für $k = 0.99$.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang mit der Parametrisierung des KF-Aufspaltungsmusters von UTp_3 (im MIR/NIR-Bereich) erstmalig die Aufklärung der Elektronenstruktur einer Molekülverbindung des U^{III} . Im langwelligen sichtbaren Bereich sind die berechneten KF-Folgeenergien der $5f^3$ -Konfiguration jedoch deutlich höher als die entsprechenden experimentellen, und lassen sich auch durch eine Variation der Slater-Parameter oder des Spin-Bahn-Kopplungsparameters nicht gleichzeitig anpassen. Ähnliches wurde bei der Simulation der KF-Aufspaltungsmuster von metallorganischen Verbindungen mit energetisch tiefliegenden Charge transfer-Übergängen gefunden [48-50]. Verglichen mit den meisten der bislang KF-theoretisch analysierten salzartigen U^{III} -Verbindungen sind die energetischen Schwerpunkte der höheren angeregten Multipletts der $5f^3$ -Konfiguration von UTp_3 deutlich abgesenkt, was auf verringerte Slater- und Spin-Bahn-Kopplungsparameter und damit auf erhöhte Kovalenz [51] der f-Funktionen der $5f^3$ -Konfiguration hinweist.

Durch Simulation der experimentell gefundenen Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus von **1** wurde erstmalig der Orbitalreduktionsfaktor einer U^{III} -Verbindung erhalten. Der verwendete k-Wert von 0.99 erscheint uns allerdings etwas zu hoch.

Im Falle homoleptischer LnL_3 -Verbindungen sind sowohl die durch den $\text{L} = \text{Tp}$ -Liganden hervorgerufenen Ligandenfeldstärken als auch die gefolgerten Kovalenzen erheblich geringer als die der mit $\text{L} = [\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ [17], $[\text{OC}_6\text{H}_3(2,6\text{-tBu}_2)]^-$ [18] oder $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]^-$ [12]. Mit Kenntnis der phänomenologischen Parameter von UTp_3 könnte damit allenfalls die parametrische Analyse des Absorptionsspektrums von $\text{U}\{\text{Ph}_2\text{B}(\text{pz})_2\}_3$ (trigonal-prismatische Koordination des U^{III} [52]) gelingen. Die Parametrisierung der teilweise bereits vorhandenen Tieftemperatur-Absorptionsspektren von $\text{U}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [53], $\text{U}[\text{OC}_6\text{H}_3(2,6\text{-tBu}_2)]_3$ oder $\text{U}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]_3$ [53] dürfte weiterhin große Schwierigkeiten bereiten.

Danksagung

H.-D. A. dankt Prof. Dr. R. A. Andersen (University of California, Berkeley) für die Überlassung von $U[N(SiMe_3)_2]_3$ und $U[C_5H_4(SiMe_3)]_3$ für optische Untersuchungen. Die vorliegende Arbeit wurde durch Sachbeihilfen der **Deutschen Forschungsgemeinschaft** gefördert.

Literatur

- [1] Electronic Structures of Highly Symmetrical Compounds of the f-Elements. 43: S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 2154.
- [2] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, New York – London – Sydney – Toronto 1968 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [3] S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*; Academic Press, New York – San Francisco – London 1978 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [4] C. A. Morrison, R. P. Leavitt, *Spectroscopic Properties of Triply Ionized Lanthanides in Transparent Host Materials*, in K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Band 5, Kap. 46, North Holland Publishers, New York 1982 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [5] D. Garcia, M. Faucher, *Crystal Fields in Non-Metallic (Rare Earth) Compounds*, in: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Band 23, Kap. 144, Elsevier, Amsterdam – Lausanne – New York – Oxford – Shannon – Tokyo 1995, S. 263-304 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [6] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, *Rationalization of Crystal Field Parametrization*, in K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare*

Earths, Band 23, Kap. 155, Elsevier, Amsterdam – Lausanne – New York – Oxford – Shannon – Tokyo 1996, S. 121-283 (und dort angegebene Literaturzitate).

[7] G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York 2005 (und dort angegebene Literaturzitate).

[8] C. Guttenberger, B. Unrecht, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 348, 165 (und dort angegebene Literaturzitate).

[9] H. Reddmann, H.-D. Amberger, B. Kanellakopulos, S. Maiwald, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 310.

[10] C. Apostolidis, A. Morgenstern, O. Walter, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 928 (und dort angegebene Literaturzitate).

[11] S. Jank, H. Reddmann, C. Apostolidis, O. Walter, H.-D. Amberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1979 (und dort angegebene Literaturzitate).

[12] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, C. Apostolidis, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3143 (und dort angegebene Literaturzitate).

[13] H.-D. Amberger, H. Schulz, H. Reddmann, S. Jank, N. M. Edelstein, C. Qian, B. Wang, *Spectrochim. Acta* **1996**, 52A, 429 (und dort angegebene Literaturzitate).

[14] H.-D. Amberger, H. Reddmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 291 (und dort angegebene Literaturzitate).

[15] H.-D. Amberger, H. Reddmann, W. J. Evans, in Vorbereitung.

[16] H.-D. Amberger, F. T. Edelman, J. Gottfriedsen, R. Herbst-Irmer, S. Jank, U. Kilimann, M. Noltemeyer, H. Reddmann, M. Schäfer, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 760.

[17] H.-D. Amberger und H. Reddmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 633, 398.

[18] H.-D. Amberger, H. Reddmann, C. Guttenberger, B. Unrecht, L. Zhang, C. Apostolidis, O. Walter, B. Kanellakopulos, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1522.

[19] H.-D. Amberger, H. Reddmann, C. Hagen, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 3745.

- [20] H. Reddmann, C. Apostolidis, O. Walter, H.-D. Amberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1405.
- [21] J. Drożdżyński, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2351 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [22] H.-D. Amberger, S. Jank, H. Reddmann, N. M. Edelstein, *Molec. Phys.* **1997**, 90, 1013.
- [23] R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1507.
- [24] J. Brennan, R. A. Andersen, A. Zalkin, LBL Report Nr. 21180, 1986 (unveröffentlicht).
- [25] C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, J. Rebizant, 26^{ièmes} *Journées des Actinides*, 10-14. April 1996, Szklarska Poreba, Polen.
- [26] C. Apostolidis, A. Morgenstern, J. Rebizant, B. Kanellakopulos, O. Walter, B. Powietzka, P. Panak, in Vorbereitung.
- [27] H.-D. Amberger, H. Wietreich, M. Heffter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [28] C. Apostolidis, J. Rebizant, B. Kanellakopulos, R. von Ammon, E. Dornberger, J. Müller, B. Powietzka, B. Nuber, *Polyhedron* **1997**, 16, 1057.
- [29] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, J. P. Hessler, N. M. Edelstein, J. G. Conway, G. V. Shalimoff, R. Sarup, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5089.
- [30] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Wiley, New York 1965, S. 164.
- [31] J. Drożdżyński, J. G. H. du Preez, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 218, 203.
- [32] M. Karbowski, J. Drożdżyński, *Chem. Phys.* **2007**, 340, 187.
- [33] D. S. Kliger, J. W. Lewis, C. E. Randall, *Polarized Light in Optics and Spectroscopy*, Academic Press, San Diego 1990 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [34] A. Rodger, B. Nordén, *Circular Dichroism and Linear Dichroism*, Oxford University Press, Oxford – New York – Tokyo 1997 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [35] S. Jank, H.-D. Amberger, N. M. Edelstein, *Spectrochim. Acta Part A* **1998**, 54, 1645.

- [36] H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, W. T. Carnall, A. P. Pashek, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5103.
- [37] M. Sobczyk, M. Karbowski, J. Drozdzyński, *J. Solid State Chem.* **2003**, 170, 443.
- [38] H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, F. W. Kaseta, R. Sarup, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 1981.
- [39] A. A. S. da Gama, G. F. de Sa, P. Porcher, P. Caro, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 2583.
- [40] E. Simoni, M. Louis, J. Y. Gesland, S. Hubert, *J. Lumin.* **1995**, 65, 153.
- [41] F. Auzel, O. L. Malta, *J. Phys. (Paris)* **1983**, 44, 201.
- [42] C. K. Jørgensen, *The Nephelauxetic Series*, Progr. Inorg. Chem. **1962**, 4, 73.
- [43] C. K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1971, Kap. 23 “Nephelauxetic Effects”, S. 293.
- [44] S. Jank, H.-D. Amberger, *Acta Phys. Pol. A* **1996**, 90, 21.
- [45] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *Mat. Sci. For.* **1999**, 315-317, 457.
- [46] J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, University Press, Oxford 1932.
- [47] K. W. H. Stevens, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **1954**, 219, 542.
- [48] H.-D. Amberger, H. Reddmann, S. Jank, M. I. Lopes, N. Marques, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 98.
- [49] H.-D. Amberger, H. Reddmann, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 5103.
- [50] H.-D. Amberger, H. Reddmann, H. H. Karsch, V. W. Graf, C. Qian, B. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 677, 35.
- [51] S. P. Tandon, P. C. Mehta, *J. Chem. Phys.*, **1970**, 52, 5417.
- [52] L. Maria, M. P. Campello, A. Domingos, I. Santos, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2015.
- [53] H.-D. Amberger, R. A. Andersen, unveröffentlichte Ergebnisse.

41x35mm (300 x 300 DPI)