

einander gemischten Fluoriden zu erschmelzen (siehe Tabelle 1): Fluoride der Metalle der zweiten und dritten Haupt- und Nebengruppe, der Lanthanide, einiger Actinide, sowie  $ZrF_4$ ,  $HfF_4$ ,  $PbF_2$  und  $BiF_3$ . Alle übrigen festen Metallfluoride können diesen Gläsern zugesetzt werden. Auch können Phosphate über große Konzentrationsbereiche eingebaut werden.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Hydrogenfluorid-Gläser.

Glas-Nr.	Metall-fluorid	[Mol-%]	HF [Mol-%]	Glas-Nr.	Metall-fluorid	[Mol-%]	HF [Mol-%]
1	$MgF_2$	76	24	15	$MgF_2$	11	44
2	$CaF_2$	81	19		$BaF_2$	6	
3	$SrF_2$	74	26		$LaF_3$	11	
4	$BaF_2$	67	33		$GaF_3$	22	
5	$PbF_2$	42	58	16	$LaF_3$	31	38
6	$YF_3$	64	36		$GaF_3$	31	
7	$LaF_3$	84	16	17	$GaF_3$	20	60
8	$LaF_3$	67	33		$ThF_4$	20	
9	$AlF_3$	63	37	18	$MgF_2$	35	30
10	$GaF_3$	57	43		$PbF_2$	35	
11	$BiF_3$	70	30	19	$MgF_2$	18	28
12	$ZrF_4$	53	47		$SrF_2$	4	
13	$ThF_4$	45	55		$BaF_2$	28	
14	$ThF_4$	12	88		$PbF_2$	4	
					$LaF_3$	4	
					$BiF_3$	14	

Durch Zusatz der Fluoride einiger Übergangselemente sowie durch thermische Behandlung kann man glasig-kristalline Materialien aus diesen Gläsern erhalten.

Der Fluorwasserstoff ist in diesen Gläsern fester gebunden als in anderen Verbindungen, was wahrscheinlich auf die Bildung sehr starker F—H—F-Brücken zurückzuführen ist.

Die Glasphasen sind über große Konzentrationsbereiche stabil. Zusammensetzungen mit weniger als 20 Mol-% Fluorwasserstoff und nur einem Metallfluorid ergeben schon recht stabile Gläser, die kaum zur Kristallisation neigen.

Die meisten Hydrogenfluorid-Gläser sind nicht giftig. Sie sind fast alle an der Luft beständig und widerstehen zum Teil sogar einer mehrstündigen Behandlung mit siedendem Wasser. Einige Hydrogenfluorid-Gläser haben einen extrem kleinen Brechungsindex ( $n_d < 1,27$ ), einige eine extrem kleine Lichtdispersion. Die Lichtdurchlässigkeit reicht von 2000 Å bis 5 μ. Der thermische Ausdehnungskoeffizient kann durch Änderung der Zusammensetzung in weiten Grenzen variiert werden. So kann man z. B. sehr feste und vakuumdichte Verschmelzungen von Hydrogenfluorid-Gläsern mit Aluminium, Magnesium und Legierungen dieser Metalle herstellen.

Eingegangen am 28. Februar 1964 [Z 682]  
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

## Bis-dithionkomplexe von Übergangsmetallen

Von Priv.-Doz. Dr. G. N. Schrauzer, Dr. V. Mayweg,  
Dipl.-Chem. H. W. Finck, cand. chem. U. Müller-Westerhoff  
und cand. chem. W. Heinrich

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität München

Die außerordentlich reaktionsfähigen und monomer nicht existenzfähigen α,β-Dithioketone bilden mit Übergangsmetallen stabile Komplexe vom Typ (1). Bis-dithiobenzil-nickel, der erste Vertreter der neuen Verbindungsklasse, entsteht z. B. bei der Reaktion von Diphenylacetylen mit Nickel-sulfiden [1,2] oder bei der Einwirkung von  $H_2S/HCl$  auf

Benzoin in Gegenwart von Nickelchlorid [3]. Analoge Komplexe bilden sich bei der Reaktion von disubstituierten Alkinen mit Metallcarbynen in Gegenwart von Schwefel. Diese Verfahren liefern jedoch nur geringe Ausbeuten und sind nicht verallgemeinerungsfähig. Zur präparativen Darstellung eignet sich folgende Methode: Setzt man Acyloine in inerten Lösungsmitteln (z. B. Xylol) in der Wärme mit  $P_2S_5$  um, so erhält man Thiophosphorsäureester der Dithio-acyloine, die mit Metallsalzlösungen meist direkt unter Bildung der Komplexe (1) reagieren. So gelang die Darstellung der Bis-dithionkomplexe von V, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Pt (Tabelle 1).



Tabelle 1. Komplexe vom Typ (1).

M	R	R'	Fp [°C]	Farbe	
				gelöst	fest
Ni	$C_6H_5$	$C_6H_5$	293 (Zers.)	grün	grün
Co	$C_6H_5$	$C_6H_5$	≈ 360 (Zers.)	(unlös.)	schwarz
Fe	$C_6H_5$	$C_6H_5$	295 (Zers.)	grün	schwarz
V	$C_6H_5$	$C_6H_5$	210 (Zers.)	violett	schwarz
Re	$C_6H_5$	$C_6H_5$	> 340 (Zers.)	grün	grün
Pt	$C_6H_5$	$C_6H_5$	310	rot	rot
Os	$C_6H_5$	$C_6H_5$	190 (Zers.)	rot	rot
Ru	$C_6H_5$	$C_6H_5$	225	grün	blau
Cr	$C_6H_5$	$C_6H_5$	241	blau	violett
Mo	$C_6H_5$	$C_6H_5$	≈ 360 (Zers.)	grün	grün
W	$C_6H_5$	$C_6H_5$	≈ 360 (Zers.)	blaugrün	schwarz
Ni	$C_6H_5$	H	175	grün	grün
Ni	$CH_3$	$CH_3$	256 (Zers.)	blauiol.	blauiol.
Ni	$C_2H_5$	$C_2H_5$	112 (Zers.)	blau	blau
Ni	$n-C_3H_7$	$n-C_3H_7$	52–54 (Zers.)	blau	blau
Ni	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	335 (Zers.)	grün	schwarz
Pt	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	> 340	rot	tiefblau

Bis-dithiobenzilkomplexe von Übergangsmetallen mit gerader Elektronenzahl sind diamagnetisch. Entsprechende Verbindungen des Vanadins und Rheniums sind paramagnetisch und weisen im EPR-Spektrum Signale mit Feinstruktur auf. Alle in Tabelle 1 aufgeführten Komplexe sind weitgehend luft- und z. T. erheblich thermostabil. Beim Erhitzen zerfallen sie in Metallsulfid, Schwefel, 2-Phenylthionaphthen und in einigen Fällen auch in Tetraphenylthiophen. Die meisten Komplexe sind auch gegen konzentrierte, nichtoxydierende Säuren resistent. Sie haben außerordentlich ähnliche IR- und UV-Spektren und müssen in Analogie zum Bis-dithiobenzil-nickel eben sein. Das höchste besetzte Molekülorbital erstreckt sich über das gesamte Komplexmolekül und das dazu gehörige tiefste antibindende Molekülorbital liegt nur 1,7–1,8 eV darüber. Aus diesem Grunde weisen alle Komplexe einen erlaubten Elektronenübergang im nahen Infrarot auf ( $\lambda_{max} = 700$ –800 mμ, ε ca. 20000). Infolge der geringen ersten Anregungsentnergie lassen sich die Komplexe leicht reduzieren, wobei sie ein oder zwei Elektronen aufnehmen. Die Salze der Mono- und Dianionen wurden ebenfalls isoliert und sind je nach Elektronenzahl dia- oder paramagnetisch. Versuche, die ungeladene Manganverbindung des Dithiobenzils zu erhalten, scheiterten bisher. Die Verbindung ist stark polar und sehr säureempfindlich.

Eingegangen am 9. März 1964 [Z 688]

- [1] G. N. Schrauzer u. V. Mayweg, J. Amer. chem. Soc. 84, 3221 (1962).  
[2] G. N. Schrauzer u. V. Mayweg, Z. Naturforsch. 19b, 192 (1964).  
[3] G. N. Schrauzer u. H. W. Finck, Angew. Chem. 76, 143 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 133 (1964).