

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.	Metallfluorid	[Mol-%]	HF [Mol-%]	Glas Nr.	Metallfluorid	[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	ThF_4	6	
6	YF_3	64	36		LaF_3	31	38
7	LaF_3	84	16	17	GaF_3	31	
8	LaF_3	67	33		ThF_4	20	60
9	AlF_3	63	37	18	MgF_2	35	30
10	GaF_3	57	43	19	PbF_2	35	
11	BiF_3	70	30		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 -Dithioiketone bilden mit Übergangsmetallen stabile Komplexe vom Typ (1). Bis-dithiobenzilnickel, 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 Metallcarbonylen 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.)	blauviol.	blauviol.
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	$p-C_6H_4Cl$	$p-C_6H_4Cl$	335 (Zers.)	grün	schwarz
Pt	$p-C_6H_4Cl$	$p-C_6H_4Cl$	> 340	rot	tiefblau

Bis-dithiobenzilkomplexe von Übergangsmetallen mit geringer 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-dithiobenzilnickel 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 ($\lambda_{max} = 700-800$ m μ , ϵ ca. 20000). Infolge der geringen ersten Anregungsenergie 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).