

Hochdruckreaktionen von  $\text{PF}_3$  mit den Tricarbonylen  $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{L}_3 = 3 \text{NH}_3$ ;  $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{L}_3 = \text{Mesitylen}$ ) liefern die kristallinen, äußerst flüchtigen Tris-(trifluorophosphin)-metall(0)-tricarbonyle,  $\text{M}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$ , mit cis-Stellung der drei  $\text{PF}_3$ -Liganden im oktaedrischen Komplex.

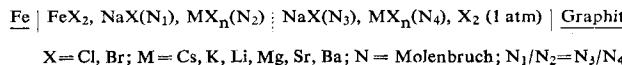
Trifluorophosphin ist ein Ligand mit schwachen Donator-, jedoch gut ausgeprägten Akzeptoreigenschaften (Vergleich der C–O-Valenzfrequenzen von Molybdäntricarbonylen) und in seinem komplexchemischen Verhalten dem Kohlenoxyd ähnlich. Es scheint daher für die Stabilisierung extrem niedriger Oxydationsstufen von Übergangsmetallen besonders geeignet.

So entsteht bei der Einwirkung von 500–800 atm  $\text{PF}_3$  (aus Zinkfluorid und Phosphortrichlorid dargestellt und nur durch Umkondensieren gereinigt) auf Dikobaltoctacarbonyl mit ca. 90 % Ausbeute das fast farblose, diamagnetische Hydrid  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ ,  $K_p = 0,5^\circ\text{C}/715$  Torr. Die Verbindung bildet sich leicht, ist thermisch wesentlich stabiler als Kobaltcarbonylwasserstoff und beständig gegen Oxydationsmittel (Luftsauerstoff,  $\text{MnO}_2$ ). Mit Kaliumamalgam bildet sie unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung das an trockener Luft stabile, ätherlösliche Salz  $\text{K}[\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO}]$ . Tris-(trifluorophosphin)-carbonylkobaltat(-I) kann mit großvolumigen Kationen gefällt werden und ist der erste Komplex mit anionisch gebundenem Trifluorophosphin [69]. Das Kaliumsalz löst sich in Wasser, die Lösung reagiert neutral, und mit Mineralsäuren entsteht wieder das flüchtige Hydrid. Beim Übergang von  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$  zu  $[\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO}]^\ominus$  findet eine langwellige Verschiebung sowohl der C–O- als auch der P–F-Valenzfrequenzen statt.

#### Einfluß von Lösungsmittel-Kationen auf die thermodynamische Aktivität von $\text{FeCl}_2$ oder $\text{FeBr}_2$ in geschmolzenen Alkali- und Erdalkalihalogeniden

*H. Kühnl*, Gießen

Zur Ermittlung der thermodynamischen Aktivität von Eisen(II)-halogeniden in geschmolzenen Alkali- und Erdalkalihalogeniden (Chloride, Bromide) wurde die EMK galvanischer Ketten des Typs



gemessen. Aus den EMK-Werten wurden mit Hilfe des Nernstschen Gesetzes die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten zwischen 815 und  $920^\circ\text{C}$  für  $\text{FeX}_2$ -Konzentrationen von 0,1 bis 10 Mol-% berechnet.

In Chlorid- wie in Bromidschmelzen nimmt der Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  des  $\text{FeX}_2$  zu, wenn steigende Mengen von Kationen mit kleinerem Ionenradius oder höherer Ladung zugesetzt werden; z.B. von 0,004 in KBr-Schmelze auf 1,34 in einer  $\text{NaBr}/\text{MgBr}_2$ -Schmelze (Molverhältnis 1:1).

Definiert man das Kationenpotential  $I_K$  der Trägerschmelze durch  $I_K = \sum_i \text{N}_i \cdot Z_i / r_i$  ( $\text{N}_i$ -Molenbruch des Alkali- oder Erdalkalihalogenids;  $Z_i$  = Ladung;  $r_i$  = Ionenradius) und trägt  $I_K$  gegen  $\log \gamma_{\text{FeX}_2}$  oder die überschüssige freie Lösungsenthalpie  $\Delta\bar{G}^*$  auf, so liegen für konstante Eisen-Konzentration die Meßpunkte für alle Kationen-Mischungen auf einer stetigen Kurve.  $\Delta\bar{G}^*$  beträgt z.B. beim Durchlaufen der Kationenpotentiale 0,82 bis 2,12 für eine Eisen-Konzentration von 0,1 Mol-% in Chloridschmelzen –15,0 bis –0,59 kcal/Mol. In Bromidschmelzen sind die Lösungsenthalpien durchwegs um 3,2 bis 0,4 kcal/Mol positiver und liegen für die genannten Kationenpotentiale zwischen –11,8 und +0,62 kcal/Mol. Mit den Kationenpotentien lassen sich die Aktivitäten für beliebige andere Halogenid-Mischungen interpolieren.

[69] Erscheint demnächst ausführlich in Chem. Ber.

#### Das System Ammoniumbromid/Ammoniak

*W. Lindenberg* (Vortr.) und *W. Ilgner*, Hamburg

Die erneute Untersuchung des Systems  $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_3$  zwischen ca.  $-78$  und  $+14^\circ\text{C}$  bei  $\text{NH}_3$ -Dampfdrücken bis ca. 760 Torr ergab, daß von den in der Literatur erwähnten Verbindungen  $\text{NH}_4\text{Br}\cdot 1,5 \text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Br}\cdot \text{NH}_3$  nur letztere als kristalline Phase auftritt. Außer dem Monoammin wurden die Verbindung  $\text{NH}_4\text{Br}\cdot 3 \text{NH}_3$  und das bisher nicht bekannte  $\text{NH}_4\text{Br}\cdot 4 \text{NH}_3$  beobachtet, das inkongruent bei  $-58,6^\circ\text{C}$  schmilzt. Die Dampfdrücke der  $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_3$ -Phasen lassen sich näherungsweise gut durch die Augustsche Gleichung  $\log p = A - B/T$  beschreiben. Die Konstanten haben für Monoammin, Triammin und Tetrammin sowie für gesättigte Lösungen  $\text{NH}_4\text{Br}\cdot x_L \text{NH}_3$  mit Triammin ( $x_L = 5,6$  bis 7,55) und Tetrammin als Bodenkörper ( $x_L = 7,55$  bis 13,2) die Werte:  $A = 9,338; 10,044; 9,641; 7,522$  bzw.  $7,796$  und  $B = 1853,4; 1991,6; 1606,8; 1149,4$  bzw.  $1210,9$ .

Die aus eigenen Meßwerten ermittelte Zustandsfläche konnte bis zu einem  $\text{NH}_3$ -Druck von 1500 Torr durch Daten von *Roozeboom* [70] zum Teil direkt, zum Teil durch Werte ergänzt werden, die graphisch an Hand seiner Messungen ermittelt wurden. Es ließ sich abschätzen, daß im System  $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_3$  neben dem von *Roozeboom* bei  $+6,5^\circ\text{C}/72,5$  Mol-%  $\text{NH}_3$  gefundenen ein weiterer eutektischer Punkt bei  $-80^\circ\text{C}/93$  Mol-%  $\text{NH}_3$  liegt.

#### Zur Reaktion von Hydrazin und alkylsubstituierten Hydrazinen mit Pyrimidinen

*F. Lingens* (Vortr.) und *Helga Schneider-Bernlöhr*, Tübingen

[Vgl. Angew. Chem. 76, 378 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 379 (1964).]

#### $^{206}\text{Hg}$ als Verzweigungsglied in der Uran-Radium-Zerfallsreihe

*H.-J. Born*, *F. Lux* (Vortr.) und *G. Wolf*, München

*Nurmia, Kauranen et al.* [71, 72] haben erstmals über eine Alpha-Verzweigung beim Zerfall des  $^{210}\text{Pb}$  (RaD) auf Grund alpha-spektrometrischer Messungen berichtet. Als Verzweigungsverhältnis wird  $1,7 \cdot 10^{-8}$  und als Halbwertszeit des Zerfalls  $^{206}\text{Hg}$  7,5 min angegeben. Vom Verzweigungsglied  $^{206}\text{Hg}$  wurden allerdings nur sehr geringe, zur eingehenderen Charakterisierung nicht ausreichende Aktivitäten isoliert. Zur Bestätigung der beschriebenen Ergebnisse und zur weitergehenden Charakterisierung des  $^{206}\text{Hg}$  wurden Versuche zur Gewinnung stärkerer Präparate dieses Nuklids durchgeführt.

Eine brauchbare Trennmethode mußte bei einem Zeitbedarf von höchstens 5 min einen Dekontaminationsfaktor von mindestens 108 für  $^{210}\text{Pb}$  und  $^{210}\text{Bi}$  (RaE), von  $10^6$  für  $^{210}\text{Po}$  (RaF) und von  $10^4$  für  $^{206}\text{Tl}$  (RaE') bringen. In Untersuchungen mit Leitisotopen wie  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{204}\text{Tl}$  und  $^{203}\text{Hg}$  wurde ein kombiniertes Fällungsverfahren für die Abtrennung des  $^{206}\text{Hg}$  ausgearbeitet. Trennungsgang: Filtration des schwach salpetersauren RaD-Präparates über  $\text{HgO}$  zur Abtrennung der Hauptmengen von RaE und RaF. Zusatz von Hg-Träger und 40 min Wartezeit für den Wiederanstieg der  $^{206}\text{Hg}$ -Aktivität; Zusatz von Barium und Acetatpuffer, gemeinsame Fällung des RaD mit dem Ba als Chromat; in analoger Weise zwei weitere Bariumchromat-Fällungen; Zusatz von Bi-Träger, HCl und KCN (zur Maskierung des Hg), Fällung von  $\text{BiPO}_4$ ; Zusatz von Bi-Rückhalte-

[70] *H. W. B. Roozeboom*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 4, 361 (1885).

[71] *M. Nurmia, P. Kauranen, M. Karras, A. Siivola, A. Isola, G. Graeffe u. A. Lyyjynen*, Nature (London) 190, 427 (1961).

[72] *P. Kauranen*, Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A VI. Nr. 96 (1962).