

und Bindungsverhältnisse lassen eine strenge Parallelität des Gewichtes der bei den Lithiumverbindungen diskutierten Faktoren freilich kaum erwarten.

Viele andere Metallderivate sind direkt^[52] und nunmehr auch indirekt zugänglich. Damit sind Wege vorgezeichnet.

[52] Z. B. F. Runge, E. Taeger, C. Fiedler u. E. Kahlert, J. prakt. Chem. [4] 19, 37 (1963); E. Taeger u. C. Fiedler, Liebigs Ann. Chem. 696, 42 (1966); U. Schöllkopf u. H. Küppers, Tetrahedron Letters 1964, 1503; H. Normant u. J. Villieras, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 260, 4535 (1965); J. Villieras, ibid. 261, 4137 (1965).

net, um dieses Arbeitsgebiet auszubauen und zu einem einheitlichen Ganzen zu verschmelzen.

Unsere Untersuchung erfreute sich großzügiger finanzieller Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg, den Fonds der Chemischen Industrie und das Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung, wofür wir auch an dieser Stelle vielmals danken möchten.

Eingegangen am 27. Juli 1966 [A 556]

Trifluorophosphin-Komplexe von Übergangsmetallen^[**]

VON TH. KRUCK^[*]

Es wird über eine neue Verbindungsklasse der anorganischen Komplexchemie berichtet, deren erster Vertreter, das Tetrakis(trifluorophosphin)-nickel(0), 1951 entdeckt wurde. Neben den neutralen, homogenen Metall(0)-trifluorophosphinen wurden zahlreiche Derivate derselben – Trifluorophosphinmetallhydride und Trifluorophosphinmetallate sowie Nitrosyl-, Carbonyl-, Halogeno- und Aromaten-Trifluorophosphin-Komplexe – präparativ erschlossen und durch ihr chemisches Verhalten wie auch durch spektroskopische und magnetochemische Untersuchungen charakterisiert. Trifluorophosphin erweist sich aufgrund seiner unter allen Liganden stärksten π -Acceptor-Eigenschaften als besonders geeignet zur Stabilisierung extrem niedriger Oxidationsstufen (Null und negativ) von Übergangsmetallen.

I. Einführung und Problemstellung

Bis etwa 1951 nahmen die Metallcarbonyle sowohl hinsichtlich ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung als auch hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften eine Sonderstellung in der Koordinationschemie ein. Durch die mit der Entdeckung des Ferrocens einsetzende stürmische Entwicklung der metallorganischen Chemie wurde dann das Kohlenoxid durch weitere ungesättigte Kohlenstoffverbindungen von seiner Ausnahmestellung verdrängt. Bekanntlich vermögen Aromaten und Olefine – andererseits aber auch Isonitrile, Acetylenid- und Cyanid-Ionen – speziell die Oxidationsstufe Null von Übergangsmetallen zu stabilisieren.

Als eine wesentliche Voraussetzung für die Beständigkeit von Elementkomplexen M^0L_n wurde die Möglichkeit zur Bildung von Doppelbindungen zwischen zentralem Übergangsmetallatom M und Ligand L erkannt. Es war aber unwahrscheinlich, daß diese Fähigkeit auf ungesättigte Kohlenstoffverbindungen beschränkt sein sollte, wie u.a. die Existenz von Nitro-

syl-^[1] sowie Bipyridyl-Komplexen^[3] und von Metallcarbonylderivaten mit organyl- oder chlorsubstituierten Liganden des 3-wertigen Phosphors und seiner Homologen^[2] zeigt. Jedoch wurde ein rein anorganischer Ligand, der wie Kohlenoxid mit einer Vielzahl von Übergangsmetallen der Oxidationsstufe Null geradezu ein System homogener Durchdringungskomplexe bildet, bisher nicht gefunden.

In Anbetracht der Erkenntnisse, die man vor allem in den beiden letzten Jahrzehnten über die Bindungsverhältnisse z.B. in Metallcarbonylen gewonnen hatte, waren auch an ein neutrales Molekül anorganischer Herkunft Forderungen zu stellen, wenn es sich für die Stabilisierung niedrigster Oxidationsstufen von Übergangsmetallen als brauchbar erweisen sollte:

- das Molekül L muß zur Aufrichtung einer koordinativen $L \rightarrow M-\sigma$ -Bindung ein freies Elektronenpaar besitzen (Donatorfunktion);
- ferner muß das Molekül zur Aufnahme der Elektronen-Rückgabebindung $M \rightarrow L$, die das Metall von der durch die σ -Bindung aufgezwungenen negativen Beladung entlastet, unbesetzte π -Orbitale geeigneter Energie und Symmetrie zur Verfügung haben (Acceptorfunktion) und
- es muß sterisch günstig gebaut sein, damit eine der „Edelgasregel“ genügende Koordinationszahl n erreicht wird.

[2] Zusammenfassung: G. Booth, Advances inorg. Chem. Radiochem. 6, 1 (1964).

[3] S. Herzog u. R. Taube, Z. Chem. 2, 203, 225 (1962).

[*] Prof. Dr. Th. Kruck
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule München
jetzt: Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln
5 Köln
Zülpicher Straße 47

[**] Erweiterte Fassung von Vorträgen, die 1965 in Erlangen, Köln und Düsseldorf gehalten wurden.

[1] Vgl. z. B. W. Hieber u. H. Tengler, Z. anorg. allg. Chem. 318, 136 (1962).

Es stellt sich nun sofort die Frage, inwieweit sich die unterschiedlichen Donator- und Acceptor-eigenschaften der Liganden auf ihr Komplexbildungsvermögen auswirken. Das eine Extrem der reinen Donatorliganden (z.B. NH_3 und Amine NR_3) ist lange bekannt und ausgiebig untersucht. Diese N-Basen eignen sich vorzugsweise zur Komplexbildung mit Übergangsmetallen in mittleren positiven Oxidationsstufen. Kohlenoxid, dessen Donator- und Acceptor-eigenschaften nahezu ausgewogen sind, bildet zwar homogene Koordinationsverbindungen mit Metallen der (formalen) Oxidationsstufen +1, 0, -1 und -2, aber speziell Komplexe mit den Oxidationsstufen -1 und -2, also die Carbonylmallate, sind äußerst oxidationsempfindlich. Auch die Metallcarbonyle und die Metallcarbonyl-Kationen erreichen nur in seltenen Fällen thermische Stabilität bis etwa 150°C . Hingegen wurde ein Ligand, dessen Bindung an ein Übergangsmetall vorwiegend auf seinem Acceptorvermögen beruht, bisher nicht in Erwähnung gezogen.

Unter Berücksichtigung der Forderungen a) bis c) bietet sich als elektronegativster Träger eines freien σ -Elektronenpaars dreibindiger Phosphor an und zur wirksamsten Abschwächung seiner Donatorfähigkeit, aber auch zur bestmöglichen Verstärkung des Acceptorvermögens seiner 3d-Orbitale, das Fluor. Gerade vom Trifluorophosphin als typischem π -Acceptor kann man somit erwarten, daß es niedrigste Oxidationsstufen (Null und negativ) von Übergangsmetallen mehr als alle herkömmlichen Liganden stabilisiert; dagegen scheint die Darstellung homogener kationischer Trifluorophosphin-Komplexe problematisch.

Eine erste Stütze für diese Überlegungen war die Existenz des gegenüber dem analog konstituierten Tetracarbonylnickel beständigeren Tetrakis(trifluorophosphin)-nickels, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ^[4]. In den vergangenen drei Jahren wurde daher in unserem Arbeitskreis Trifluorophosphin auf seine Fähigkeit als Komplexligand gegenüber zahlreichen Übergangsmetallen geprüft. Allein die bisherigen Untersuchungen, die zur Aufdeckung einer neuen Verbindungsklasse der Koordinationschemie führten, zeigen, daß dieses Molekül den Erwartungen in höchstem Maße gerecht wird. Über die derzeit bekannten Metallverbindungen des Trifluorophosphins soll daher zusammenfassend berichtet werden.

II. Allgemeine Bemerkungen

Trifluorophosphin hat trigonal-pyramidal Struktur (P-F-Abstand = 1,535 Å), der F-P-F-Winkel ist infolge eines hohen Anteils einer sp^3 -Hybridisierung mit 104° ^[5] nahezu tetraedrisch. PF_3 ist ein giftiges Gas, das mit Luft bei Gegenwart von Stickoxid als Katalysator brennt^[7]. Ähnlich wie Kohlenmonoxid bildet PF_3 mit dem Hämoglobin des menschlichen Blutes einen Komplex^[6], der aber in wenigen Minuten hydrolytisch zerstört wird. Einige der wichtigsten Eigenschaften des Trifluorophosphins sind in Tabelle 1 denen des Kohlenoxids gegenübergestellt.

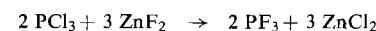
- [4] G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. 73, 5501 (1951).
- [5] H. S. Gutowsky u. A. D. Liehr, J. chem. Physics 20, 1652 (1952).
- [6] G. Wilkinson, Nature (London) 168, 514 (1951).
- [7] F. Seel, K. Ballreich u. R. Schmutzler, Chem. Ber. 94, 1173 (1961).

Die präparative Ausweitung der Chemie der Metalltrifluorophosphin-Komplexe war erst mit einer speziellen Hochdrucktechnik möglich^[14]. Da hierzu größere Mengen an reinstem Trifluorophosphin Voraussetzung waren, wurde gleichzeitig

Tabelle 1. Eigenschaften von Trifluorophosphin und Kohlenoxid.

	PF_3	CO
Farbe	farblos	farblos
Geruch	geruchlos	geruchlos
Schmelzpt. (°C)	-151,5	-199
Siedepkt. (°C)	-101,8	-191,5
krit. Temp. (°C)	-2,1	-140,2
krit. Druck (atm)	42,7	34,5
ΔH (kcal/mol)	-71 (OPF_3)	~ 67,6 (CO_2)
Dipolmoment (D)	1,025	0,10
Flammenfärbung	fahlgelb	blau

eine rationelle Laboratoriumsmethode zur PF_3 -Darstellung entwickelt^[8]. Sie beruht auf einer Fluorierung von Phosphortrichlorid mittels Zinkfluorid^[9] gemäß



in einer modifizierten Kippschen Apparatur mit nachgeschalteter Wasch- und Trocknungsanlage, die in einem Ansatz in unbeaufsichtigtem Betrieb die Herstellung von 150 bis 200 ml reinem flüssigem Trifluorophosphin pro Tag gestattet. Weitere Bildungsweisen sind die Fluorierung von PCl_3 mit AsF_3 ^[10], HF^[11] oder Benzoylfluorid^[12], die Spaltung von $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ mit Benzoylfluorid^[12a] sowie die Umsetzung von rotem Phosphor mit HF bei 500°C ^[13].

Hochdruckumsetzungen mit Trifluorophosphin werden in der früher^[14] beschriebenen Weise in mit Kupfer oder Silber ausgekleideten, elektrisch beheizten, rotierenden Autoklaven durchgeführt. Da die P-F-Bindungen des Trifluorophosphins und seiner Metallverbindungen an feuchter Luft langsam hydrolytisch gespalten werden, werden die Untersuchungen in trockener N_2 -Atmosphäre vorgenommen.

III. Metall(0)-trifluorophosphine^[15]

Das Bauprinzip der Metalltrifluorophosphine $[\text{M}(\text{PF}_3)_n]_x$ (x vorerst 1 und 2) ist mit dem der Metallcarbonyle weitgehend identisch. Ihre stöchiometrische Zusammensetzung kann daher auch nach der „Edelgasregel“ von Sidgewick^[16] gedeutet werden, wonach stabile Elementkomplexe mit Trifluorophosphin dann vorliegen müssen, wenn durch Einbeziehung der Phosphor-Elektronenpaare von $n \text{PF}_3$ -Gruppen für die Elektronenhülle des

[8] Hervorragenden Anteil an dieser Entwicklung hatte Herr Dr. A. Prasch.

[9] Diese Bildungsweise wurde erstmals von H. Moissan, Ann. Chim. Physique 6/19, 286 (1890), erwähnt.

[10] D. M. Yost u. T. F. Anderson, J. chem. Physics 2, 624 (1934).

[11] W. Kwasnik, FIAT-Review 23, 213.

[12] F. Seel, K. Ballreich u. W. Peters, Chem. Ber. 92, 2117 (1959).

[12a] F. Seel, R. Budenz u. K. Gruner, Liebigs Ann. Chem. 648, 1 (1965).

[13] E. L. Muetterties u. J. E. Castle, J. inorg. nuclear Chem. 18, 148 (1961).

[14] Th. Kruck u. A. Prasch, Z. Naturforsch. 19b, 669 (1964).

[15] Die Elementkomplexe des Trifluorophosphins bezeichnen wir abgekürzt als „Metalltrifluorophosphine“; hieron leitet sich dann die im folgenden gebrauchte Nomenklatur ihrer Derivate ab.

[16] N. V. Sidgewick: The Electronic Theory of Valence. Clarendon Press, Oxford 1927.

zentralen Metallatoms die effektive Elektronenkonfiguration des im Periodensystem folgenden Edelgases erreicht wird.

Bei Metallen mit gerader Ordnungszahl sind daher einkernige Metalltrifluorphosphine zu erwarten, wie sie auch in der 6. und 8. Nebengruppe vollzählig gefunden wurden (siehe Tab. 2). Diese Einkernkomplexe sind

Tabelle 2. Die Metall(0)-trifluorphosphine.

$\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ farbl. Krist. $\text{Fp} = 193^\circ\text{C}$ subl. $30^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr Zers. ab 300°C [a]		$\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ gelbe Krist. $\text{Fp} = 45^\circ\text{C}$ subl. $30^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr Zers. ab 270°C	$[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]_x$ violette Krist.	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ farbl. Flüssigk. $\text{Fp} = -55^\circ\text{C}$ $\text{Kp} = 70,5^\circ\text{C}/760$ Torr Zers. ab 155°C
$\text{Mo}(\text{PF}_3)_6$ farbl. Krist. $\text{Fp} = 196^\circ\text{C}$ subl. $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr Zers. ab 250°C		$\text{Ru}(\text{PF}_3)_5$ farbl. Krist. $\text{Fp} = 30^\circ\text{C}$ subl. $25^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr Zers. ab 155°C	$[\text{Rh}(\text{PF}_3)_4]_2$ orangerote Krist. $\text{Fp} = 92,5^\circ\text{C}$ subl. $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr Zers. ab 100°C	$\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ farbl. Flüssigk. $\text{Fp} = -41^\circ\text{C}$ Zers. ab -20°C
$\text{W}(\text{PF}_3)_6$ farbl. Krist. $\text{Fp} = 214^\circ\text{C}$ subl. $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr Zers. ab 320°C	$[\text{Re}(\text{PF}_3)_5]_2$ farbl. Krist. $\text{Fp} = 182^\circ\text{C}$ subl. $70^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr Zers. ab 228°C	$\text{Os}(\text{PF}_3)_5$ [39] farbl. Krist.		$\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ farbl. Flüssigk. $\text{Fp} = -15^\circ\text{C}$ $\text{Kp} = 86^\circ\text{C}/730$ Torr Zers. ab 90°C

[a] Die Zersetzungspunkte wurden im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt.

diamagnetisch und koordinativ gesättigt. Die Metalltrifluorphosphine der Metalle mit ungerader Ordnungszahl (5., 7. und z. T. 8. Nebengruppe) müßten gemäß diesem Bauprinzip – etwa unter Knüpfung einer Metall-Metall-Bindung entsprechend $(\text{PF}_3)_n \text{M} - \text{M}(\text{PF}_3)_n$ [17] – mindestens zweikernig sein, damit auch hier das zentrale Metallatom die Edelgaskonfiguration erreicht. Von derartigen Metallen sind aber bislang – weniger aus prinzipiellen als aus zeitlichen Gründen – nur drei kristalline, diamagnetische Trifluorphosphin-Elementkomplexe dargestellt worden, nämlich eine violette, sehr flüchtige Kobaltverbindung der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]_x$ [18], das orangerote und tatsächlich zweikernige Tetrakis(trifluorphosphin)rhodium(0) [19a, 19b] und das farblose, ebenfalls dimere Pentakis(trifluorphosphin)rhenium(0) [19c] (siehe Tab. 2). Die Komplexe des Kobalts und Rheniums konnten noch nicht so eingehend charakterisiert werden wie die Rhodiumverbindung; Untersuchungen sind im Gange.

Wenn auch bei den Metalltrifluorphosphinen der Metalle ungerader Ordnungszahl noch Lücken bestehen, so läßt sich doch bereits jetzt feststellen, daß jene Übergangsmetalle, die Trifluorphosphinkomplexe bilden, ein geschlossenes Feld im Periodensystem einnehmen.

1. Bildungsweisen

Zur Darstellung der Metall(0)trifluorphosphine wurden mehrere Verfahren mit sehr unterschiedlichem Anwendungsbereich aufgefunden:

[17] Bei keinem der mehrkernigen Typen wurden bisher eindeutige spektroskopische Hinweise für das Vorliegen zusätzlicher PF_3 -Brückenbindungen erhalten.

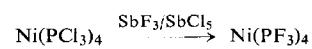
[18] Th. Kruck u. W. Lang, Z. anorg. allg. Chem. 343, 181 (1966).

[19a] Th. Kruck, W. Lang u. N. Derner, Z. Naturforsch. 20b, 705 (1965).

[19b] Th. Kruck, N. Derner u. W. Lang, Z. Naturforsch. 21b (1966), im Druck.

[19c] Th. Kruck, A. Engelmann u. M. Negele, unveröffentlicht.

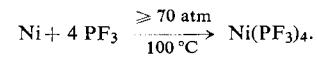
1) Als bis 1963 einziges Metalltrifluorphosphin wurde 1951 von Wilkinson [4] das Tetrakis(trifluorphosphin)-nickel durch Halogenaustausch erhalten:



1961 konnten Seel und Mitarbeiter [7] mit Kaliumfluorsulfat (KSO₂F) ebenfalls die Perfluorierung des Tetrakis(trifluorphosphin)nickels [20] verwirklichen. Diese Bildungsweise hat

allerdings nur beim Nickel gewisse Bedeutung, da bei den übrigen Metallen keine homogenen PCl_3 - oder PBr_3 -Komplexe bekannt sind.

2) Die klassische Darstellungsweise der Metallcarbonyle der Eisenmetalle beruht auf der direkten Einwirkung von Kohlenoxid auf das Metall [21]. Daher wurde nach der Entdeckung des Tetrakis(trifluorphosphin)nickels seine Totalsynthese unter verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen versucht, doch stets ohne Erfolg [4, 22]. Erst neuerdings gelang es, Tetrakis(trifluorphosphin)nickel bereits bei einem PF_3 -Druck von 70 atm quantitativ aus Nickelpulver, welches durch thermische Zersetzung von Nickeloxalat erhalten wurde, zu gewinnen [23]:



Diese Reaktion stellt die bisher einzige Totalsynthese eines Metalltrifluorphosphins und ein weiteres Beispiel der seltenen direkten Entstehung eines Nickel(0)-Komplexes NiL_4 aus metallischem Nickel und einer Verbindung des dreibindigen Phosphors dar [24].

3) Von allgemeinerer Bedeutung sind Verdrängungsreaktionen an entsprechend koordinierten Komplexen [25]. Ein Ligandenaustausch unter hohem PF_3 -

[20] J. W. Irvine u. G. Wilkinson, Science (Washington) 113, 742 (1951).

[21] Zusammenfassung: W. Hieber, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 390 (1937).

[22] J. Chatt u. A. A. Williams, J. chem. Soc. (London) 1951, 3061.

[23] Th. Kruck u. K. Baur, Chem. Ber. 98, 3070 (1965).

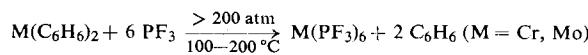
[23a] A. Lautellier u. M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France 1965, 3186.

[23b] J. F. Nixon, Chem. Commun. 1966, 34; Th. Kruck u. K. Baur in H. Behrens u. K. Meyer, Z. Naturforsch. 21b, 489 (1966).

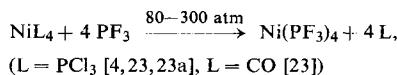
[24] L. D. Quinn, J. Amer. chem. Soc. 79, 3681 (1957); L. Maier, Angew. Chem. 71, 574 (1959); J. Chatt u. F. A. Hart, J. chem. Soc. (London) 1960, 1378.

[25] Th. Kruck, Z. Naturforsch. 19b, 165 (1964).

Druck führte insbesondere bei Hexakis(trifluorophosphin)chrom^[26] und -molybdän^[14] zum Erfolg:

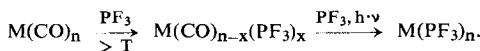


Auch Tetrakis(trifluorophosphin)nickel lässt sich durch Ligandenverdrängung gewinnen:



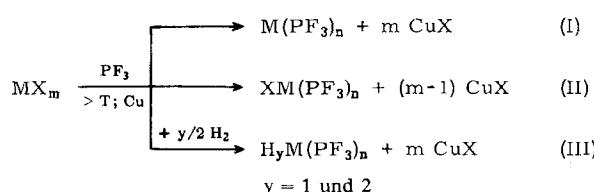
sowie unter milden Druck- und Temperaturbedingungen aus π -(C₅H₅)₂Ni und Trifluorophosphin^[23b, 44].

Mit Ausnahme von Tetracarbonylnickel konnte bei keinem anderen Metallcarbonyl (M = Co, Fe, Mn, Cr, Mo) durch PF₃-Druck allein eine vollständige CO-Verdrängung erzwungen werden. Hingegen wurden bei der UV-Bestrahlung eines Gemisches von PF₃-Substitutionsprodukten des Pentacarbonyleisens, Fe(CO)_{5-x}(PF₃)_x, und Hexacarbonylmolybdäns, Mo(CO)_{6-x}(PF₃)_x, in Gegenwart von Trifluorophosphin Pentakis(trifluorophosphin)eisen^[27] bzw. Hexakis(trifluorophosphin)molybdän^[27a] erhalten. Derartige photochemische Substitutionsreaktionen an Metallcarbonylen wurden bereits früher mit π -^[28] und n-Donatoren^[29] mit Erfolg durchgeführt. Man darf erwarten, daß aus allen Metallcarbonylen durch eine PF₃-Druckumsetzung zunächst Carbonyl-Trifluorophosphin-Metall-Komplexe (vgl. Kap. VII) und durch photochemisch induzierte Totalsubstitution unter PF₃-Druck dann weitere Metalltrifluorophosphine M(PF₃)_n zugänglich sein werden:



4) Dominierende Stellung unter den Synthesemöglichkeiten nimmt – insbesondere was die Einfachheit der Ausgangsmaterialien, die Anwendbarkeit auf die verschiedensten Metalle und die guten Ausbeuten betrifft – die reduktive Fluorophosphinierung von Metallsalzen ein^[30]. Erst mit diesem Verfahren konnte die derzeitige Vielfalt an Trifluorophosphin-Komplexen erschlossen werden (siehe Tab. 3).

Diese Hochdruckmethode beruht auf folgendem Reaktionsprinzip:



[26] Th. Kruck, Chem. Ber. 97, 2018 (1964).

[27] R. J. Clark, J. inorg. Chem. 3, 1395 (1964).

[27a] R. J. Clark u. P. I. Hobermann, Inorg. Chem. 4, 1771 (1965).

[28] DBP 1146053 (2. August 1960), Erf.: E. O. Fischer u. H. P. Kögler.

[29] W. Strohmeier u. K. Gerlach, Z. Naturforsch. 15b, 413 (1960).

[30] Vgl. die von W. Hieber et al. ausgearbeitete Methode der reduzierenden „Carbonylierung“ zur Darstellung von Metallcarbonylen, z.B. W. Hieber, Chemie 55, 7, 24 (1942).

Ein wasserfreies Metallhalogenid wird im Autoklaven von einem halogenbindenden Beimetall – meist Kupfer oder Zink – reduziert, wobei unter PF₃-Druck gleichzeitig eine Trifluorophosphin-Anlagerung an das Metallatom erfolgt (Weg I). Je nach Metall sind für diese Trockenreaktionen recht unterschiedliche Druck- und Temperaturbedingungen erforderlich. Gemäß Weg II liefert das Verfahren speziell bei Metallen ungerader Ordnungszahl einen monohalogenierten PF₃-Komplex; in Gegenwart weiterer Reaktionspartner (z. B. H₂ oder NO) kann es sogar zu deren Anlagerung oder Verbleib am Metall kommen. Einen Überblick über die so hergestellten Verbindungen gibt Tabelle 3.

Dieses Hochdruckverfahren brachte eine wertvolle Bereicherung unserer Kenntnisse über Elementkomplexe, speziell solcher der Edelmetalle Ruthenium und Osmium.

Tabelle 3. Trifluorophosphin-Komplexe durch reduktive Fluorophosphinierung von Metallsalzen.

Verbindung	Ausgangsmaterialien und Reaktionsbedingungen	Ausb. (%)	Lit.
Mo(PF ₃) ₆	MoCl ₅ /Cu, PF ₃ (300 atm) [a], 250 °C	15	[31]
W(PF ₃) ₆	WCl ₆ /Cu, PF ₃ (300 atm), 250 °C	12	[32]
Fe(PF ₃) ₅	FeJ ₂ /Cu (Zn), PF ₃ (400 atm), 180 °C	70	[33]
Ru(PF ₃) ₅	RuCl ₅ /Cu, PF ₃ (400 atm), 270 °C	50	[31]
Ni(PF ₃) ₄	NiJ ₂ /Cu, PF ₃ (135 atm), 100 °C	100	[23]
Pd(PF ₃) ₄	PdCl ₂ /Cu, PF ₃ (300 atm), 100 °C	ca. 80	[34]
Pt(PF ₃) ₄	PtCl ₄ /Cu, PF ₃ (40 atm), 100 °C	94	[34]
[Re(PF ₃) ₅] ₂	ReCl ₅ /Cu, PF ₃ (320 atm), > 160 °C	ca. 50	[19c, 37]
[Rh(PF ₃) ₄] ₂	RhCl ₃ /Cu, PF ₃ (250 atm), > 150 °C	30	[19b]
HRe(PF ₃) ₅	ReCl ₅ /Cu, PF ₃ (250 atm), H ₂ (100 atm), 300 °C	40	[34a]
HCo(PF ₃) ₄	CoJ ₂ /Cu, PF ₃ (50–300 atm), H ₂ (100 atm), 170 °C	100	[32]
HRh(PF ₃) ₄	RhCl ₃ /Cu, PF ₃ (90 atm), H ₂ (100 atm), 215 °C	100	[19a]
HIr(PF ₃) ₄	IrCl ₃ /Cu, PF ₃ (160 atm), H ₂ (45 atm), 215 °C	100	[35]
H ₂ Fe(PF ₃) ₄	FeJ ₂ /Zn, PF ₃ (300 atm), H ₂ (100 atm), 250 °C	Spuren	[31]
H ₂ Ru(PF ₃) ₄	RuCl ₃ /Cu, PF ₃ (300 atm), H ₂ (100 atm), 270 °C	ca. 70	[31]
H ₂ Os(PF ₃) ₄	OsCl ₃ /Cu, PF ₃ (400 atm), H ₂ (100 atm), 270 °C	ca. 80	[31]
Co(PF ₃) ₄ J	CoJ ₂ /Cu, PF ₃ (70–300 atm), 20 °C	30 [b]	[18]
Re(PF ₃) ₅ Cl	ReCl ₅ /Cu, PF ₃ (250 atm), 160 °C	45	[36, 37]
Fe(NO) ₂ (PF ₃) ₂	[Fe(NO) ₂ Br] ₂ /Cu, PF ₃ (200 atm), 75 °C	90	[38]
CoNO(PF ₃) ₃	[Co(NO) ₂ Cl] ₂ /Cu, PF ₃ (300 atm), 70 °C	46	[38]

[a] Anfangsdruck bei Raumtemperatur; [b] Rohausbeute ca. 70 %.

[31] Th. Kruck u. A. Prasch, unveröffentlicht.

[32] Th. Kruck, W. Lang u. A. Engelmann, Angew. Chem. 77, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 148 (1965).

[33] Th. Kruck u. A. Prasch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 754 (1964).

[34] Th. Kruck u. K. Baur, Angew. Chem. 77, 505 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 521 (1965).

[34a] Th. Kruck u. A. Engelmann, Angew. Chem. 78, 820 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 836 (1966).

[35] Th. Kruck u. W. Lang, Angew. Chem. 77, 860 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 870 (1965).

[36] Th. Kruck, A. Engelmann, W. Lang u. A. Prasch, Vortrag auf der Südwestdeutschen Chemiedozententagung, 28.–30. April 1965 in Mainz.

[37] Th. Kruck, A. Engelmann u. W. Lang, Chem. Ber. 99, 2473 (1966).

[38] Th. Kruck u. W. Lang, Angew. Chem. 76, 787 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 700 (1964).

um^[39] sowie Palladium und Platin. Verbindungen der Oxidationsstufe Null waren bei den Homologen des Eisens nur als Metallcarbonyle $M(CO)_5$ ^[40] und $M_3(CO)_{12}$ ^[41] bekannt, denen erst in jüngster Zeit einige Phosphinkomplexe des Rutheniums(0)^[42] zur Seite gestellt wurden.

Die bedeutendste Leistung des Verfahrens war die Synthese des Tetrakis(trifluorophosphin)palladiums und -platin^[43], die mit $PtCl_4$ ^[44], $PdCl_2$ ^[44], $Pd(C_6H_5CN)_2Cl_2$ ^[23] und $Pd(CO)_2Cl_2$ ^[45] schon bei relativ niedrigen PF_3 -Drucken und sogar ohne Beimettall verläuft, da Trifluorophosphin in einigen Fällen selbst als Halogen-acceptor fungiert.

Diese Edelmetalltrifluorophosphine verdienen größte Beachtung, denn die Zahl tetrakoordinierter $Pd(0)$ - und $Pt(0)$ -Verbindungen ist bekanntlich auf einige wenige zusammengeschmolzen^[2], nachdem sich ursprünglich mit $Pt(0)$ formulierte Triphenylphosphin-Komplexe als Dihydride des $Pt(II)$ erwiesen hatten^[46] und die Instabilität tetrakoordinierter $Pd(0)$ -Komplexe oftmals drastische Abbaureaktionen zur Folge hat. Zudem konnten flüchtige Komplexe des Typs M^0L_4 ($M = Pd$ und Pt) bisher nicht gefaßt werden.

Die Existenz dieser Tetrakis(trifluorophosphin)-Komplexe widerspricht auch einer Ansicht^[47], nach der Liganden, die auf starke π -Rückbindung angewiesen sind, zur Stabilisierung der Oxidationsstufe Null von Palladium und Platin weniger geeignet sein sollen als negative Komplexionen wie $[CN]^\ominus$ ^[48] und $[C \equiv C - C_6H_5]^\ominus$ ^[49].

2. Struktur und Eigenschaften

Obwohl eingehende Strukturuntersuchungen durch Röntgen- und Elektronenbeugung fehlen, kann man doch mit einiger Sicherheit feststellen, daß die sterischen Verhältnisse der monomeren Metalltrifluorophosphine denen der analogen Metallcarbonyle entsprechen. Die regulär-tetraedrische Anordnung der PF_3 -Gruppen wurde für Tetrakis(trifluorophosphin)nickel aus dem Ramanspektrum abgeleitet^[50]. In Übereinstimmung damit treten im IR-Spektrum – wie beim freien Tri-

[39] Das farblose Pentakis(trifluorophosphin)-osmium entsteht bei der reduktiven Fluorosphinierung von $OsCl_3$ unter völligem H_2 -Ausschluß. Es wurde IR-spektroskopisch identifiziert, konnte aber noch nicht in genügender Menge isoliert werden.

[40] W. Manchot u. W. J. Manchot, Z. anorg. allg. Chem. 226, 385 (1936); W. Hieber u. H. Stallmann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 228 (1943).

[41] Vgl. E. R. Corey u. L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 83, 2203 (1961); E. R. Corey, L. F. Dahl u. W. Beck, ibid. 85, 1202 (1963).

[42] J. Chatt u. J. M. Davidson, J. chem. Soc. (London) 1965, 843.

[43] Die Synthese der analogen Tetracarbonyl-Komplexe wurde auf ähnliche Weise vielfach versucht; es konnte aber stets nur eine Reduktion der Palladium- und Platinsalze zum inaktiven Metall beobachtet werden (W. Hieber, persönliche Mitteilung).

[44] Th. Kruck u. K. Baur, unveröffentlicht.

[45] G. F. Svatos u. E. E. Flagg, Inorg. Chem. 4, 422 (1965).

[46] J. A. Chopoorian, J. Lewis u. R. S. Nyholm, Nature (London) 190, 528 (1961).

[47] R. S. Nyholm u. M. L. Tobe, Advances inorg. Chem. Radiochem. 5, 23 (1963).

[48] J. J. Burbage u. W. C. Fernelius, J. Amer. chem. Soc. 65, 1484 (1943).

[49] R. Nast u. W. Pfab, Z. anorg. allg. Chem. 292, 287 (1957).

[50] L. A. Woodward u. J. R. Hall, Nature (London) 181, 831 (1958); Spectrochim. Acta 16, 654 (1960).

fluorophosphin selbst – nur zwei P–F-Valenzschwingungen auf, die beim $Pd(PF_3)_4$ und $Pt(PF_3)_4$ auch als einzige beobachtet werden (vgl. Tab. 8). In den Tetrakis(trifluorophosphin)-Komplexen liegen die Metalle somit im sp^3 -hybridisierten Zustand vor. Auch die Infrarotspektren der Hexakis(trifluorophosphin)-Komplexe der Chromgruppe enthalten jeweils nur zwei P–F-Valenzfrequenzen, womit die regulär-oktaedrische Umgebung des d^2sp^3 -hybridisierten Zentralatoms sicher nachgewiesen ist. Bei den Pentakis(trifluorophosphin)-Komplexen des Eisens und seiner Homologen ist – schon aufgrund der starken gegenseitigen Abstoßung der PF_3 -Gruppen – eine trigonal-bipyramidale Struktur anzunehmen. Hinweise darauf ergaben sich auch aus dem Fehlen eines Dipolmoments und dem ^{19}F -Resonanzspektrum der Eisenverbindung^[31].

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Metalltrifluorophosphine sind in Tabelle 2 enthalten. Augenfällig ist die weitgehende Analogie zu den entsprechenden Metallcarbonylen^[51]. Allen Verbindungen ist das gänzlich unpolare Verhalten sowie die beachtliche Beständigkeit gegenüber Oxidationsmitteln und Feuchtigkeit gemeinsam. Letztere Eigenschaft trifft speziell für die einkernigen Typen zu. Soweit es die Temperaturbeständigkeit erlaubt, können die in Tabelle 2 angegebenen Metalltrifluorophosphine ohne nennenswerte Verluste mit Wasserdampf übergetrieben werden. Insbesondere aber zeichnen sich diese Schwermetallverbindungen durch ihre Flüchtigkeit aus, die sich in den niedrigen Siede- und Sublimationspunkten dokumentiert und sich wohl aus der hohen Elektronendichte in der äußeren Hülle, die eine gegenseitige Abstoßung der hochsymmetrischen Moleküle bewirkt, erklärt. Die Dämpfe sind von dumpfem, erstickendem Geruch und rufen Atembeschwerden hervor; beim Arbeiten mit allen flüchtigen Trifluorophosphin-Komplexen ist daher größte Vorsicht geboten.

Hervorzuheben ist außerdem die thermische Stabilität, in der die Metalltrifluorophosphine stets die vergleichbaren Metallcarbonyle übertreffen. Diese erreicht beim Hexakis(trifluorophosphin)wolfram ihr Maximum und nimmt von links nach rechts im Periodensystem ab. Auffallend ist das Stabilitätsminimum bei den 4d-Metallen. Lediglich $Pd(PF_3)_4$ ist bei Raumtemperatur instabil. Die thermische Zersetzung der meisten Metalltrifluorophosphine führt zur Metallabscheidung; beim Pentakis(trifluorophosphin)ruthenium scheint sich ab $155^\circ C$ ein mehrkerniges rotes Metalltrifluorophosphin zu bilden.

Die Verbindungen lösen sich unterschiedlich gut in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln, nicht dagegen in Wasser. Nur $Fe(PF_3)_5$ löst sich nahezu unbegrenzt in flüssigem Trifluorophosphin bei $\sim 105^\circ C$. Verdünnte oder konzentrierte Säuren greifen die Metalltrifluorophosphine nur in der Hitze und nur langsam an; hingegen zersetzen Basen rasch unter hydrolytischer Spaltung der P–F-Bindungen. Die Ammonolyse von Tetrakis(trifluorophosphin)nickel^[17] in flüssigem Am-

[51] W. Hieber, Angew. Chem. 55, 1 (1942). J. Chatt, P. L. Pauson u. L. M. Venanzi in H. H. Zeiss: Organometallic Chemistry, Amer. chem. Soc. Monograph No. 147. Reinhold Publ. Comp., New York 1960, S. 468.

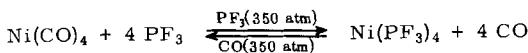
moniak liefert primär eine farblose Lösung des Triaminophosphin-Komplexes von Nickel(0), der beim Einengen unter NH_3 -Abspaltung zu einer viscosen Masse – offensichtlich dem hochpolymeren Nitrid $[\text{Ni}(\text{PN})_4]_x$ – polykondensiert. Ähnliche Kondensationen wurden mit primären Aminen wie Isopropylamin beobachtet [7].



Bezüglich der komplexchemischen Eigenschaften interessierte zunächst vor allem die Substituierbarkeit der PF_3 -Gruppen durch Donatorliganden. Orientierende Versuche wurden bei den Tetrakis(trifluorophosphin)-Komplexen und beim Pentakis(trifluorophosphin)eisen durchgeführt. Diese zeigten, daß die PF_3 -Gruppen durch Isonitrile, Phosphine, Phosphite, tertiäre N-Basen und auch Kohlenoxid ersetzbar sind, wobei der Substitutionsgrad von den Donator- und Acceptoreigenschaften der eintretenden Liganden abhängt. Je höher das Acceptorvermögen des Substituenten, umso mehr PF_3 -Gruppen werden von ihm eliminiert.

So erhält man z.B. mit Triphenylphosphin die kristallinen Substitutionsprodukte $\text{M}(\text{PF}_3)_{4-x}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_x$ ($\text{M} = \text{Ni}; x = 1 \text{ u. } 2$ [23]; $\text{M} = \text{Pd}; x = 2$ [52]; $\text{M} = \text{Pt}; x = 1 \text{ u. } 2$ [52]) und $\text{Fe}(\text{PF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ [31]. Mit dem schwächeren Donator Triphenylphosphit läuft die Reaktion beim Tetrakis(trifluorophosphin)nickel bis zur Trisubstitution, beim Tetrakis(trifluorophosphin)platin sogar bis zur Tetrsubstitution. Diese Phosphin- und Phosphit-Derivate (vgl. Tab. 7) sind farblose bis schwach farbige diamagnetische Nichteletrolyte und somit echte Substitutionsprodukte, bei denen die für die Metalltrifluorophosphine selbst charakteristische Flüchtigkeit verlorengegangen ist.

Hingegen reagiert Kohlenoxid bereits mit Tetrakis(trifluorophosphin)nickel unter Substitution aller PF_3 -Liganden [23], gemäß:



(Vgl. dazu auch Kap. VII).

Selbst in den Endstufen der Triphenylphosphinumsetzungen läßt sich das restliche Trifluorophosphin noch durch Kohlenoxid unter Druck verdrängen. Die Leichtigkeit der Substitution von Metalltrifluorophosphinen nimmt außerdem von links nach rechts im Periodensystem zu. Sie läuft damit parallel mit der in derselben Richtung erfolgenden Abnahme der thermischen Stabilität der $\text{M}-\text{PF}_3$ -Bindungen und der Abschirmung des Metalls. So bildet Tetrakis(trifluorophosphin)nickel mit Triphenylphosphin bereits in siedender Benzollösung glatt das Disubstitutionsprodukt; Pentakis(trifluorophosphin)eisen liefert das Derivat $\text{Fe}(\text{PF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ nur mehr bei gleichzeitiger Einstrahlung von UV-Licht, und das Hexakis(trifluorophosphin)chrom ist selbst bei rigorosen Bedingungen (150°C , UV-Einstrahlung) gegen diesen Donatorliganden beständig [31].

Von besonderem Interesse sind schließlich die Reaktionen des $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ unter CO-Druck, bei denen erstmals die Existenz eines farblosen flüssigen und bei Raumtemperatur instabilen $\text{Pt}(\text{CO})_4$ (Zers. ab $\approx -20^\circ\text{C}$) wahrscheinlich gemacht

werden konnte [36, 52]. In Anbetracht der Stabilitätsverhältnisse bei den Tetrakis(trifluorophosphin)-Komplexen des Ni, Pd und Pt einerseits und dem Tetracarbonylnickel und -platin andererseits, liegt der Schluß nahe, daß ein Tetracarbonylpalladium unter Normalbedingungen sicherlich nicht existenzfähig ist und vielleicht nur bei tiefen Temperaturen und unter CO-Druck realisiert werden kann.

IV. Trifluorophosphinmetallhydride [52a] [*]

Kennzeichnend für die PF_3 -Komplexe des Kobalts, Rhodiums und Iridiums ist die ausgeprägte Bildungstendenz und ungewöhnliche thermische und chemische Stabilität der Hydride $\text{HM}(\text{PF}_3)_4$ (siehe Tab. 4). Man kann die Gruppierungen $\text{M}-\text{H}$ ($\text{M} = \text{Co, Rh und Ir}$) als „Pseudometallatome“ ($\text{M} = \text{Ni, Pd und Pt}$) auffassen, und in der Tat stellen die komplexen Hydride $\text{HM}(\text{PF}_3)_4$ bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften sehr weitgehend Tetrakis(trifluorophosphin)-pseudonik-

Tabelle 4. Trifluorophosphinmetallhydride und Trifluorophosphinmetalle (Kaliumsalze).

$\text{HMn}(\text{PF}_3)_5$ fast farbl. Flüssigk.	$\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ farbl. Flüssigk. $\text{Fp} \approx -80^\circ\text{C}$ $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{PF}_3)_4]$ farbl. Krist. Zers. 205°C	$\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ gelbstichige Flüssigk. $\text{Fp} = -51^\circ\text{C}$ $\text{Kp} = 80^\circ\text{C}/730 \text{ Torr}$ Zers. ab 250°C $\text{K}[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]$ farbl. Krist. Zers. 207°C
	$\text{H}_2\text{Ru}(\text{PF}_3)_4$ farbl. Flüssigk. $\text{Fp} = -76^\circ\text{C}$ Zers. ab 290°C $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{PF}_3)_4]$ farbl. Krist.	$\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$ farbl. Flüssigk. $\text{Fp} = -40^\circ\text{C}$ $\text{Kp} = 89^\circ\text{C}/725 \text{ Torr}$ Zers. 140°C (ab 20°C) $\text{K}[\text{Rh}(\text{PF}_3)_4]$ farbl. Krist. Zers. 145°C
$\text{HRe}(\text{PF}_3)_5$ farbl. Krist. $\text{Fp} = 42,5^\circ\text{C}$ subl. $20^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$ Zers. ab 160°C $\text{K}[\text{Re}(\text{PF}_3)_5]$ farbl. Krist. Zers. 210°C	$\text{H}_2\text{Os}(\text{PF}_3)_4$ farbl. Flüssigk. $\text{Fp} = -72^\circ\text{C}$ Zers. ab 340°C $\text{K}_2[\text{Os}(\text{PF}_3)_4]$ farbl. Krist.	$\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$ farbl. Flüssigk. $\text{Fp} = -39^\circ\text{C}$ $\text{Kp} = 95^\circ\text{C}/732 \text{ Torr}$ Zers. 246°C $\text{K}[\text{Ir}(\text{PF}_3)_4]$ farbl. Krist. Zers. 225°C

[52] Unveröffentlichte Untersuchungen von Th. Kruck u. K. Baur.

[52a] Über diese Ergebnisse wurde am 2. April 1966 auf der EUCHEM-Conference „Chemistry of Metal Hydrides“ in Bristol/England und auf der Westdeutschen Chemiedozententagung 1966 in Würzburg zusammenfassend berichtet.

[*] Anmerkung der Redaktion: Binäre Verbindungen, in denen Wasserstoff auf beliebige Weise gebunden sein kann, werden zusammenfassend als „Hydride“ bezeichnet [vgl. z.B. H. Remy: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 12. Aufl., Bd. I, Akad. Verlagsges. Geest & Portig K.-G., Leipzig 1965, S. 57]. Diese Bezeichnung erweiternd, und ohne damit eine Aussage über die Bindungsverhältnisse der Metall-Wasserstoff-Bindung zu machen, werden die in diesem Kapitel behandelten Komplexe „Trifluorophosphinmetallhydride“ genannt. Nach manchen Eigenschaften, die auf kationischen Wasserstoff schließen lassen (siehe besonders Abschn. IV.1), wäre nach den IUPAC-Nomenklatur-Regeln eine Benennung „Hydrogen-oligotrifluorophosphin-metallat“ zu wählen. Für Komplexe mit nicht kationisch gebundenem Wasserstoff – wofür die meisten Untersuchungen sprechen (siehe besonders Abschn. IV.3) – ist nach den IUPAC-Regeln ein Name wie Hydrido-oligotrifluorophosphin-metall vorgesehen (siehe auch [34a]). [Vgl. IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. 72, Rule 7.323 bzw. S. 58, Rule 6.324].

kel, -pseudopalladium und -pseudoplatin dar. Diesen bisher am eingehendsten untersuchten Verbindungen schließen sich – insbesondere was Bildungstendenz und hohe thermische Stabilität anbetrifft – das Tetrakis(trifluorophosphin)rutheniumdihydrid und -osmiumdihydrid an, welche erst kürzlich erhalten wurden. Auch beim Rhenium konnte inzwischen das Pentakis(trifluorophosphin)hydrid dargestellt und charakterisiert werden, und vor kurzem wurde sogar die Existenz des homologen Manganhydrids^[34a] sowie des Tetrakis(trifluorophosphin)eisendihydrids^[31] IR-spektroskopisch gesichert (siehe Tab. 4).

ventien lösen sie sich gut und undissoziiert, in flüssigem Trifluorophosphin nimmt die Löslichkeit in der Folge Ir→Rh→Co ab. Ihre farblosen Dämpfe sind von widerwärtigem, erstickendem Geruch.

Im Gegensatz zu den meisten komplexen Hydriden der Übergangsmetalle^[54] – speziell den vergleichbaren Carbonylmetallhydriden – zeichnen sich die Trifluorophosphinmetallhydride und ihre Deuterium-Analoga durch Reaktionsträgheit und überraschend hohe thermische Stabilität aus (Tab. 5 zeigt beispielsweise für Kobalt die Zunahme der Temperaturbeständigkeit mit wachsendem PF₃-Gehalt).

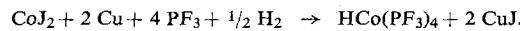
Tabelle 5. Zersetzungspunkte von Trifluorophosphin- und Carbonylmetallhydriden.

Verbindung	Zers.-Pkt. (°C)	Verbindung	Zers.-Pkt. (°C)
HCo(PF ₃) ₄	250 [a]	HCo(CO) ₄ [55]	-18 [b]
HCo(PF ₃) ₃ CO	160 [a]		
HCo(PF ₃) ₃ (PC ₆ H ₅) ₃	193 [a]	HCo(CO) ₃ (PC ₆ H ₅) ₃ [56]	20
HRh(PF ₃) ₄	140 [a] (langsam > 20) [b]	HRh(CO) ₄ [57]	-10 [b]
HIr(PF ₃) ₄	246 [a]	HIr(CO) ₄ [58]	-
HRe(PF ₃) ₅	160 [a]	HRe(CO) ₅ [58a]	100
H ₂ Ru(PF ₃) ₄	290 [a]	H ₂ Ru(CO) ₄	nicht bekannt
H ₂ Os(PF ₃) ₄	340 [a]	H ₂ Os(CO) ₄ [58]	-

[a] Totalzersetzung; [b] Dehydrierung.

Diese diamagnetischen Metallhydride sind monomer und in den meisten Fällen leicht zugänglich. Die wichtigsten Verfahren zu ihrer Darstellung sind:

1) Reduktive Fluorophosphinierung von Metallhalogeniden in Gegenwart von Wasserstoff (vgl. Tab. 3), z.B.

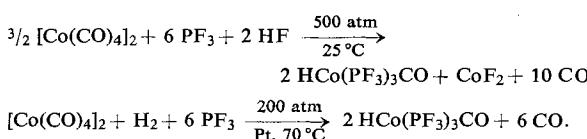


Die Hydride des Kobalts und seiner Homologen besitzen eine so große Bildungstendenz, daß selbst Spuren von Feuchtigkeit oder überhaupt Wasserstoff enthaltende Substanzen als Wasserstofflieferanten bei dieser Direktsynthese fungieren können.

2) Ansäuern der Alkalialze von Trifluorophosphinmetallaten. Diese Methode hat sich auch zur Darstellung der analogen Deuteriumverbindungen bewährt:



Die Deuteride entstehen aber auch rasch beim Schütteln der Hydrogenverbindungen mit schwerem Wasser. Daß sich PF₃-haltige komplexe Kobalthydride sehr leicht bilden, kommt besonders deutlich bei der Synthese von Carbonyl-tris(trifluorophosphin)kobalthydrid^[53] aus Octacarbonyldikobalt in Gegenwart von Fluorwasserstoff oder Wasserstoff am Platinkontakt zum Ausdruck:



Mit Ausnahme des kristallinen Rheniumhydrids schmelzen diese Substanzen (einschließlich HCo(PF₃)₃CO) tief und sind unter Normalbedingungen leichtbewegliche Flüssigkeiten. Infolge ihrer hohen Flüchtigkeit können alle Substanzen bereits bei Normaldruck (die Rhodiumverbindung allerdings nur unter Verlusten) destilliert bzw. sublimiert werden. In unpolaren organischen Sol-

ventien lösen sie sich gut und undissoziiert, in flüssigem Trifluorophosphin nimmt die Löslichkeit in der Folge Ir→Rh→Co ab. Ihre farblosen Dämpfe sind von widerwärtigem, erstickendem Geruch.

Die Trifluorophosphinhydride von Kobalt, Iridium, Ruthenium und Osmium zählen zu den temperaturbeständigen Hydridokomplexen der Übergangsmetalle. Lediglich die Rhodiumverbindung gibt bereits bei Raumtemperatur langsam ihren Wasserstoff und einen Teil des Trifluorophosphins ab und geht dabei in einen tiefroten, flüchtigen und offensichtlich mehrkernigen Trifluorophosphinrhodium-Komplex über. Die relative Instabilität der Metall(0)-trifluorophosphine der 2. Übergangsreihe gegenüber dem jeweils niederen und höheren Homologen findet sich somit bei den Wasserstoffverbindungen wieder. Ebenso erstaunlich ist die weitgehende Unempfindlichkeit der Trifluorophosphinmetallhydride gegenüber Oxidationsmitteln. An trockener Luft sind sie größtenteils tagelang unverändert haltbar; die Kobaltverbindung kann sogar stundenlang mit Braunstein am Rückfluß erhitzt werden, ohne daß eine merkliche Reaktion eintritt.

Ihre bisher bekannten Reaktionen lassen sich in zwei Kategorien einteilen:

1. Bildung von Trifluorophosphinmetallaten

Während – mit Ausnahme von HRh(PF₃)₄ – die thermische Abspaltung des Wasserstoffs erst bei hohen Temperaturen und nur unter volliger Zerstörung des Moleküls erfolgt, wird das Proton sämtlicher Trifluor-

[54] Vgl. die Übersicht: M. L. H. Green, Angew. Chem. 72, 719 (1960).

[55] W. Hieber u. H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. 232, 29 (1937).

[56] W. Hieber u. E. Lindner, Chem. Ber. 94, 1417 (1961).

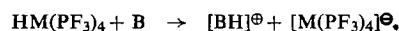
[57] W. Hieber u. H. Lagally, Z. anorg. allg. Chem. 251, 96 (1943).

[58] W. Hieber u. H. Lagally, Z. anorg. allg. Chem. 245, 231 (1940); W. Hieber u. H. Stallmann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 288 (1943). – Beide Formeln sind angenommen, da die Verbindungen nur qualitativ nachgewiesen werden konnten.

[58a] W. Beck, W. Hieber u. G. Braun, Z. anorg. allg. Chem. 308, 23 (1961).

[53] Th. Kruck u. W. Lang, Chem. Ber. 98, 3060 (1965).

phosphinmetallhydride unter Bildung der Trifluorophosphinmetallate bereits von schwachen Basen B wie tertiären Aminen, Wasser, Tetrahydrofuran und Aceton abgezogen [19a, 32, 35, 53]. In diesen Agentien zeigen die Verbindungen gute elektrische Leitfähigkeit, die auf teilweise (Tetrahydrofuran) bis völlige Dissoziation zurückzuführen ist, z. B.

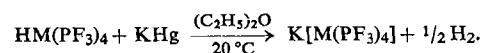


Alle komplexen Hydride $\text{HM}(\text{PF}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Co, Rh, Ir}$) erweisen sich im wäßrigen System als ähnlich starke und mit Tetracarbonylkobalthydrid vergleichbare Säuren. Weitau weniger sauer sind die Trifluorophosphinmetallhydride der Eisengruppe und das $\text{HRe}(\text{PF}_3)_5$. Die nach obiger Gleichung gebildeten Anionen können aus ihren Lösungen durch Zugabe großvolumiger Kationen wie $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^\oplus$ oder $[\text{Fe}(\text{o-phenanthrolin})_3]^{2\oplus}$ gefällt werden. Die quartären Ammoniumsalze der Trifluorophosphinmetallate, $[\text{NR}_3\text{H}][\text{M}(\text{PF}_3)_4]$, fallen beim Vereinigen der Petrolätherlösungen von komplexem Hydrid und tertiärem Amin aus. Das farblose Pyridiniumsalz $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}][\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO}]$ lässt sich – offensichtlich infolge thermischer Dissoziation in $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ [59] und Wiedervereinigung an den Kühlflächen – bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimieren [60].

In Petroläther liefern die Trifluorophosphinmetallhydride der Kobaltgruppe sogar mit der sehr schwachen Lewis-Base Triphenylphosphin die ebenfalls farblosen, kristallinen Phosphoniumsalze $[\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{M}(\text{PF}_3)_4]$ [69].

Somit bestätigt auch der saure Charakter der Trifluorophosphinmetallhydride, daß das PF_3 in *komplexchemischer Hinsicht dem CO zur Seite zu stellen ist* und nicht den zahlreichen übrigen Phosphinliganden PR_3 ($\text{R} = \text{organischer Rest}$). Die komplexen Metallhydride dieser Phosphine besitzen bekanntlich weder saure noch basische Eigenschaften [60a].

Insbesondere aber ist der Wasserstoff sämtlicher Trifluorophosphinmetallhydride durch Alkalimetalle ersetzbar. Die farblosen Alkalimetallsalze der Trifluorophosphinmetallate, $\text{M}_y^y[\text{M}(\text{PF}_3)_n]$ ($y = 1$ und 2), erhält man – ohne daß eine Spaltung der P–F-Bindungen stattfindet – beim Schütteln einer Ätherlösung eines komplexen Hydrids mit Alkalimetallamalgamen; besonders leicht und quantitativ bilden sich die sehr gut kristallisierenden Kaliumsalze (vgl. Tab. 4), z. B.:



Analog lassen sich die Carbonyl-trifluorophosphinmetallhydride zu Carbonyl-trifluorophosphinmetallaten, z. B. $[\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO}]^\ominus$, umsetzen [53].

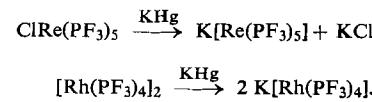
Weitere Bildungsweisen für Trifluorophosphinmetallate sind Kaliumamalgam-Reduktionen von Halogeno-metall-

[59] Diese Erscheinung ist vergleichbar mit dem Dissoziationsvorgang des NH_4Cl bei der Sublimation.

[60] Th. Kruck, W. Lang u. A. Prasch, Vortrag auf der Westdeutschen Chemiedozententagung, 27.–30. April 1964 in Freiburg/Brsg.

[60a] Zusammenfassung von A. P. Ginsberg in R. L. Carlin: Transition Metal Chemistry, Vol. 1. Marcel Dekker, Inc., New York 1965, S. 112.

trifluorophosphinen [18, 34a, 37] und Metall(0)-trifluorophosphinen [19b], z. B.:



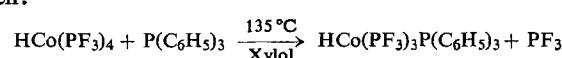
Die ionische Struktur der Kalium-trifluorophosphinmetallate wurde durch Leitfähigkeitsmessungen in Aceton, durch magnetochemische Untersuchungen sowie durch Fällungsreaktionen bewiesen. Nach Messungen mit der magnetischen Waage sind die Alkalosalze diamagnetisch; Komplexsalze mit dem paramagnetischen Kation $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^\oplus$ zeigen ein magnetisches Moment von 1,7 B.M. Die Trifluorophosphinmetallat-Anionen $[\text{M}(\text{PF}_3)_4]^{y-}$ ($y = 1$ und 2) sind damit isoelektronisch und vermutlich auch isoster mit den Tetraakis(trifluorophosphin)-Komplexen des Nickels und seiner Homologen.

Kurioserweise lösen sich die Kaliumsalze in Äther, jedoch undissoziiert. Auch in Wasser lösen sie sich sehr gut; die Lösungen der Salze $\text{K}[\text{M}(\text{PF}_3)_4]$ reagieren neutral ($\text{pH} \approx 7$). Eine leichte hydrolytische Spaltung der P–F-Bindungen wurde speziell bei den Trifluorophosphinmetallaten des Rhodiums und Iridiums beobachtet.

Hervorzuheben ist aber vor allem die Beständigkeit der Trifluorophosphinmetallate gegen Oxidationsmittel. An trockener Luft sind selbst die Alkalosalze oft tagelang haltbar. Dieses Verhalten verdient insofern größte Beachtung, als alle bisher dargestellten Komplexe mit negativ geladenem Zentralmetall – so auch die Carbonylmetallate [61] – stets extrem sauerstoffempfindlich, oftmals sogar pyrophor sind. Die reduzierende Wirkung der Trifluorophosphinmetallate ist unvergleichlich geringer als die der Carbonylmetallate. Daher ist es nicht verwunderlich, wenn Komplexsalze wie $[\text{M}(\text{+I})(\text{CO})_6][\text{Co}(\text{-I})(\text{PF}_3)_4]$ ($\text{M} = \text{Mn und Re}$) stabil sind, während die analogen, nur CO-Liganden enthaltenden Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]$ bereits bei 20°C ($\text{M} = \text{Mn}$) bzw. 60°C ($\text{M} = \text{Re}$) unter CO-Entbindung in die gemischten Metallcarbonyle $(\text{CO})_5\text{MCo}(\text{CO})_4$ übergehen [62].

2. Substitutionsreaktionen

Nur aufgrund seiner überragenden thermischen Stabilität war es möglich, im Tetrakis(trifluorophosphin)kobalthydrid beim mehrstündigen Erhitzen mit Triphenylphosphin die Verdrängung einer PF_3 -Gruppe zu erzielen:



Die weitgehende Indifferenz des komplexen Hydrids [18] gegenüber dem Donator $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ steht somit im krassen Gegensatz zur äußerst leichten Substituierbarkeit des Jodkomplexes vom gleichen Bautyp, $\text{Co}(\text{PF}_3)_4\text{J}$ (vgl.

[61] Zusammenfassung: W. Hieber, W. Beck u. G. Braun, Angew. Chem. 72, 795 (1960).

[62] Th. Kruck u. M. Höfle, Chem. Ber. 97, 2289 (1964); Th. Kruck, M. Höfle u. M. Noack, ibid. 99, 1133 (1966); Angew. Chem. 76, 787 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 701 (1964).

Kap. VI). Auffallend ist auch, daß hier die PF_3 -Substitution von einer Erniedrigung der thermischen Stabilität begleitet wird, während bei $\text{HCo}(\text{CO})_4$ der Eintritt des Liganden $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ Stabilitätserhöhung bewirkt^[56] (vgl. Tab. 5).

Die Reaktion des farblosen luftbeständigen $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit Kaliumamalgam liefert quantitativ das Kalium-tris(trifluorophosphin)-triphenylphosphin-kobaltat(-i), $\text{K}[\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ^[18]. Das kristalline, an der Luft stabile Salz wird von Wasser zum hydrophoben Hydrid hydrolysiert, welches somit gegenüber $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ eine wesentlich schwächere Säure darstellt.

3. Strukturverhältnisse

Alle Trifluorophosphinmetallhydride zeigen eine protonenmagnetische Resonanzabsorption, die gegenüber Tetramethylsilan als innerem Standard durch eine starke chemische Verschiebung nach höheren Feldstärken charakterisiert ist (vgl. Tab. 6). Die ^1H -Kernresonanzsignale treten damit in einem Bereich auf, der allgemein für komplexe Übergangsmetallhydride charakteristisch ist. Diese Befunde deuten darauf hin, daß sich die Protonen in unmittelbarer Nähe der zentralen Metallatome befinden und daher stark diamagnetisch abgeschirmt sind. Schließlich bestätigt die Aufspaltung

aufreten, wird durch die Infrarotspektren der Deuteriumverbindungen erhärtet (vgl. Tab. 6).

Hinweise auf die Gesamtstruktur jener Hydride, die ein ML_4 -Molekülskelett ($\text{L} = \text{Phosphin}$) enthalten, ergaben sich bei einem Vergleich der Infrarotspektren der isoelektronischen Komplexe $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{L}$ und $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{L}$ [$\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$]^[18]. Beide Spektren sind hinsichtlich Anzahl und Intensität der P–F-Banden völlig identisch. Da die Nickelverbindung C_{3v} -Symmetrie besitzt, kann daraus für das komplexe Kobalthydrid eine „trigonal-bipyramidal“ Anordnung der fünf Liganden um das dsp^3 -hybridisierte Kobaltatom abgeleitet werden, wobei sich zwangsläufig das H-Atom und das Triphenylphosphin auf der trigonalen Achse gegenüberstehen (vgl. Abb. 1a).

Eine analoge Molekülgeometrie (C_{3v} -Symmetrie) dürften auch die Verbindungen $\text{HM}(\text{PF}_3)_4$ besitzen, deren im Bereich der P–F-Valenzschwingungen identische Infrarotspektren (vgl. Tab. 8) auf Strukturgleichheit schließen lassen. Schließlich legen die Ergebnisse der IR- und PMR-Untersuchungen bei den Trifluorophosphinmetallhydriden $\text{H}_2\text{M}(\text{PF}_3)_4$ den Schluß nahe, daß hier eine „oktaedrische“ Umgebung der d^2sp^3 -hybridisierten Zentralmetalle vorliegt, mit einer cis-Stellung der beiden Wasserstoffatome (C_{2v} -Symmetrie).

Bei sämtlichen Hydridokomplexen der Übergangsmetalle, deren Struktur durch Röntgenbeugung gesichert ist (vgl. insbesondere^[60a]), wurde eine Annäherung der

Tabelle 6. IR- und ^1H -Kernresonanz-Daten der Metall-Wasserstoff-Bindung in Trifluorophosphinmetallhydriden [31, 34a, 35].

Verbindung	^1H -Resonanzsignal (gegen $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)		IR-Valenzschwingung		$\bar{v}_{\text{M}-\text{H}}/\bar{v}_{\text{M}-\text{D}}$	Kraftkonstante $k_{\text{M}-\text{H}}$ (mdyn/Å)
	δ (ppm)	J (Hz)	$\bar{v}_{\text{M}-\text{H}}$ (cm $^{-1}$)	$\bar{v}_{\text{M}-\text{D}}$ (cm $^{-1}$)		
$\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$	12,5		1973	1425	1,384	2,25
$\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$	9,9	$J_{\text{P}-\text{H}} = 57,4$ $J_{\text{F}-\text{H}} = 16,6$ $J_{\text{Rh}-\text{H}} = 5,8$	1992	1431	1,392	2,32
$\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$	11,9	$J_{\text{P}-\text{H}} = 31,0$ $J_{\text{F}-\text{H}} = 14,9$	2079	1493	1,393	2,53
$\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$	12,7		1978	1428	1,384	2,27
$\text{HCo}(\text{PF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$	14,8		1944	1400	1,388	2,19
$\text{HFe}(\text{NO})(\text{PF}_3)_3$	5,87	$J_{\text{P}-\text{H}} = 23,3$ $J_{\text{F}-\text{H}} = 10,4$	1900	1370	1,387	2,09
$\text{HRe}(\text{PF}_3)_5$	8,2		1882	1346	1,397	2,04
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$			1935	1396	1,386	2,16
$\text{H}_2\text{Ru}(\text{PF}_3)_4$	8,55	$J_{\text{P}_{\text{trans}}-\text{H}} = 124$ $J_{\text{F}_{\text{trans}}-\text{H}} = 5,5$ $J_{\text{P}_{\text{cis}}-\text{H}} = 16$ $J_{\text{F}_{\text{cis}}-\text{H}} = 4$	1915	1379	1,389	2,14
$\text{H}_2\text{Os}(\text{PF}_3)_4$	10,4	$J_{\text{P}_{\text{trans}}-\text{H}} = 66$ $J_{\text{F}_{\text{trans}}-\text{H}} = 6,5$ $J_{\text{P}_{\text{cis}}-\text{H}} = 19,5$ $J_{\text{F}_{\text{cis}}-\text{H}} = 5$	1996	1436	1,392	2,33

des ^1H -Signals der Rhodiumverbindung durch den Kernspin des ^{103}Rh -Kernes die covalente Bindung des Wasserstoffs zum Metallatom.

Gestützt wird die covalente M–H-Bindung sämtlicher Trifluorophosphinmetallhydride durch die in den Infrarotspektren im 5 μ -Bereich auftretenden M–H-Valenzschwingungen. Die Zuordnung dieser leicht auffindbaren Banden, die mit schwacher bis mittlerer Intensität

dem Wasserstoff benachbarten Komplexliganden an die kleinen H-Atome beobachtet. Deshalb scheint es sinnvoll anzunehmen, daß auch bei den Trifluorophosphinmetallhydriden eine Abknickung der PF_3 -Liganden zu den H-Atomen hin vorliegt, so daß letztlich eine verzerrt tetraedrische Konfiguration des $\text{M}(\text{PF}_3)_4$ -Skelettes der komplexen Hydride $\text{HM}(\text{PF}_3)_4$ und $\text{H}_2\text{M}(\text{PF}_3)_4$ gemäß Abb. 1 resultiert.

Tabelle 7. Typische Derivate der Metalltrifluorophosphine.

Cr(PF ₃) ₃ (CO) ₃ farbl. Krist. subl. 25 °C/10 Torr	Fe(NO) ₂ (PF ₃) ₂ rote Flüssigk. Fp = -72 °C Kp = 97 °C/727 Torr Zers. >118 °C	Co(NO)(PF ₃) ₃ rote Flüssigk. Fp = -92 °C Kp = 81 °C/732 Torr Zers. ab 163 °C	Ni(PF ₃) _{4-x} (CO) _x (x = 1-3) farbl. Flüssigk. sehr flüchtig
	Fe(PF ₃) ₄ X ₂ (X = Cl, Br, J) krist., flüchtig	Co(PF ₃) ₄ J braune Krist. sehr flüchtig Zers. > 7 °C	Ni(PF ₃) _{4-x} (P(C ₆ H ₅) ₃) _x farbl. Krist. x = 1: Fp = 123-125 °C x = 2: Fp = 213 °C
		Co(PF ₃) ₂ (π -C ₅ H ₅) rote Flüssigk. Fp = -8 °C Kp = 51 °C/13 Torr Zers. ab 195 °C	Ni(PF ₃)(P(OC ₆ H ₅) ₃) farbl. Krist. Fp = 89 °C
Mo(PF ₃) ₃ (CO) ₃ farbl. Krist. Fp = 89 °C subl. 20 °C/10 Torr		Rh(NO)(PF ₃) ₃ rote Flüssigk. Fp = -87 °C sehr flüchtig	Pd(PF ₃) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₂ hellgelbe Krist. Zers. ab 110 °C
Mo(PF ₃) ₃ (C ₉ H ₁₂) farbl. Krist. Fp = 160 °C (Zers.) subl. 100 °C/10 ⁻³ Torr			
	Re(PF ₃) ₅ Cl farbl. Krist. Fp = 153 °C (Zers.) subl. 20 °C/10 ⁻² Torr	Ir(PF ₃) ₄ J gelbe Krist. subl. 15 °C/1 Torr Zers. ab 25 °C	Pt(PF ₃) ₂ Cl ₂ farbl. Krsit. Fp = 102 °C Kp ≈ 240 °C (Zers.)
			[Pt(PF ₃)Cl ₂] ₂ orangerote Krist. Fp = 155-156 °C Kp ≈ 290 °C (Zers.)
			Pt(PF ₃) _{4-x} (P(C ₆ H ₅) ₃) _x farbl. Krist. x = 1: Fp = 117 °C (Zers.) x = 2: Fp = 202 °C (Zers.)

Jedenfalls folgt bereits aus den bisherigen, mehr qualitativen Ergebnissen der Strukturuntersuchungen, daß die H-Atome der Trifluorophosphinmetallhydride nicht in der Elektronenhülle der Zentralmetalle verschwinden, sondern eine normale Koordinationsstelle am Metall besetzen.

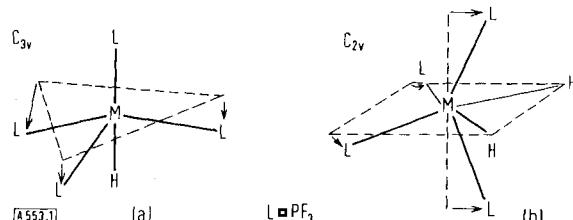
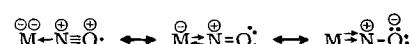


Abb. 1. Strukturmodelle für die Trifluorophosphinmetallhydride HM(PF₃)₄ (M = Co, Rh, Ir) (a) und H₂M(PF₃)₄ (M = Fe, Ru, Os) (b).

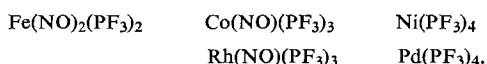
V. Nitrosyl-metalltrifluorophosphine

In den Metall(0)-trifluorophosphinen kann Trifluorophosphin partiell durch den Dreielektronen-Donator Stickstoffmonoxid ersetzt werden, wobei einkernige Durchdringungskomplexe entstehen, in denen die Edelgaskonfiguration des Metalls gewahrt bleibt. Der Diamagnetismus der Komplexe und die für coordinativ gebundenes „NO⁺“ charakteristische Lage der N–O-Valenzschwingungen (1788-1844 cm⁻¹) deuten darauf hin, daß die Bindung des Stickstoffmonoxids unter Einbeziehung des σ -Elektronenpaares am Stickstoff und

des ungepaarten Elektrons in die Elektronenhülle des Metallatoms erfolgt. Ferner tragen zusätzliche Elektronenrückgabe-Bindungen M→NO in π^* -Orbitale des Liganden erheblich am Bindungszustand der M–N–O-Bindung bei, entsprechend



In der Elektronenbilanz entsprechen zwei NO-Gruppen drei PF₃-Liganden. Durch die Aufnahme eines bzw. zweier ungepaarter NO-Elektronen resultieren aus einem Kobalt- bzw. Eisenatom ein Pseudo-Nickelatom. (Dies gilt sinngemäß auch für die Metalle der 2. Übergangsreihe.) Dadurch ergeben sich die folgenden isoelektronischen und offensichtlich auch isosteren (tetraedrischen) Verbindungsreihen, deren Glieder dem Bildungsgesetz M(NO)_x(PF₃)_{4-x} (x = 0, 1, 2 und 3^[63]) gehorchen:



Der von Seel^[64] formulierte „Nitrosylverschiebungssatz“ gilt somit auch für diese Metalltrifluorophosphin-Derivate.

Die hydrophoben Nitrosyl-Trifluorophosphin-Metall-Komplexe stellen wie die „klassischen“ Komplexe

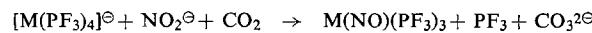
[63] Die Existenz eines Nitrosyl-Trifluorophosphin-Komplexes M(NO)₃PF₃ eines Metalls der 7. Nebengruppe ist noch unsicher.
[64] F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 249, 308, 320 (1942).

$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ ^[65] und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ ^[66] rote lebendige und äußerst flüchtige Flüssigkeiten dar, die jedoch erst bei tiefen Temperaturen erstarrt und bei Normaldruck unzersetzt destilliert werden können. Einige ihrer physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 7 aufgeführt. Ihre thermische und chemische Stabilität nimmt mit zunehmendem NO-Gehalt ab, übertrifft aber stets die der analogen Nitrosyl-Carbonyl-Metall-Komplexe^[67]. Ihre intensiv gelben Dämpfe sind nahezu geruchlos. Alle lösen sich gut in den gebräuchlichen organischen Solventien und mäßig in flüssigem Trifluorphosphin. Nur die Eisenverbindung wird von Wasser rasch zersetzt.

Die Darstellung der Nitrosyl-Trifluorphosphin-Metall-Komplexe ist auf trockenem und nassem Wege möglich. Der ersten Möglichkeit liegt ein modifiziertes Verfahren der reduktiven Fluorphosphinierung zugrunde. Geht man nämlich von den Halogen-Nitrosyl-Komplexen des Eisens und Kobalts aus (vgl. Tab. 3), dann bleiben auch unter sehr hohem PF_3 -Druck beide oder eine NO-Gruppe am Metall und man erhält mit guten Ausbeuten die Nitrosyl-Trifluorphosphin-Komplexe, z.B.



Besonders brauchbar erwies sich eine bei Atmosphärendruck arbeitende Methode, die von den Trifluorphosphinmetallaten ausgeht^[68]. Beim Einleiten von Kohlendioxid in eine wässrige nitrithaltige Lösung der Kalium-tetrakis(trifluorphosphin)metallate entstehen mit Ausbeuten von 50–60% die Nitrosyl-Tris(trifluorphosphin)-Komplexe von Kobalt und Rhodium, nicht dagegen von Iridium:



Diese werden vom CO_2 -Strom aus dem Reaktionsgemisch herausgetragen, noch in der Gasphase mit $\text{CaCl}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ getrocknet und in einer Kühlzelle kondensiert. Bemerkenswerterweise wird bei der Umsetzung von $\text{K}[\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO}]$ nur eine PF_3 -Gruppe eliminiert; das gemischte Nitrosyl-carbonyl-bis(trifluorphosphin)-kobalt, $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PF}_3)_2$ ^[69], schließt sich in seinen physikalischen Eigenschaften völlig der Stammverbindung $\text{Co}(\text{NO})(\text{PF}_3)_3$ an.

Die Reduktion von $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PF}_3)_2$ mit Kaliumamalgam in gekühltem Äther liefert das gelbe luftraspurliche Kalium-tris(trifluorphosphin)-nitrosyl-ferrat(-i), $\text{K}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{PF}_3)_3]$ ^[69a]. Das Anion ist mit $\text{Co}(\text{NO})(\text{PF}_3)_3$ isoelektronisch und isoster. Beim Ansäuern des kristallinen Kaliumsalzes mit 50-proz. Schwefelsäure entsteht praktisch quantitativ das Tris(trifluorphosphin)-nitrosyl-

[65] L. Mond u. A. E. Wallis, J. chem. Soc. (London) 121, 32 (1922).

[66] W. Hieber u. J. S. Anderson, Z. anorg. allg. Chem. 208, 238 (1932).

[67] Das Nitrosyl-carbonylrhodium wurde bisher nicht gefasst.

[68] Eine ähnliche Bildungsweise wurde von F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 269, 40 (1952), sowie F. Seel u. H. Koss, Z. Naturforsch. 17b, 129 (1962), für die Nitrosyl-Carbonyl-Komplexe von Eisen und Kobalt beschrieben.

[69] Th. Kruck u. W. Lang, unveröffentlicht.

[69a] Th. Kruck u. W. Lang, Chem. Ber. 99, (1966), im Druck.

eisenhydrid, $\text{HFe}(\text{NO})(\text{PF}_3)_3$ ^[69a], als orange lebendige Flüssigkeit ($\text{Fp} = 86^\circ\text{C}$, $\text{Kp} \approx 80^\circ\text{C}/720\text{ Torr}$, Zers. 175°C). Anhand der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (vgl. Tab. 6) ergibt sich für dieses überraschend stabile komplexe Nitrosylmetallhydrid eine Struktur gemäß Abb. 1a mit trans-Stellung des H-Atoms und der NO-Gruppe auf der dreizähligen Molekülachse.

VI. Halogeno-metalltrifluorphosphine

Trifluorphosphin-Komplexe, die ein positiv geladenes Zentralatom enthalten, sind aus bindungstheoretischen Gründen besonders interessant, da sich mit ihrer Hilfe die Stabilitätsgrenzen von Metall- PF_3 -Bindungen für höhere Oxidationsstufen des zentralen Metallatoms abstecken lassen. Als solche bieten sich neben den echten kationischen Komplexen etwa des Formeltyps $[\text{M}(\text{PF}_3)_6]^\oplus$ ($\text{M} = \text{Mn}(\text{i})$ und $\text{Re}(\text{i})$), deren Synthese intensiv betrieben wird, die Halogeno-Trifluorphosphin-Metall-Komplexe $\text{X}_m\text{M}(\text{PF}_3)_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br und J ; $m = 1$ und 2) an, in denen den „elektronensaugenden“ PF_3 -Gruppen ein stark elektronegativer Konkurrent gegenübersteht. Derartige Komplexe wurden inzwischen beim Platin, Kobalt, Iridium, Eisen und Rhenium bekannt und charakterisiert^[70].

1. Synthesen, die bei Atmosphärendruck ablaufen

Bereits 1891 hatte Moissan^[71] durch Umsetzung von Phosphorpentafluorid mit Platin-Schwamm – ohne es zu erkennen – den ersten Trifluorphosphinkomplex eines Übergangsmetalls in Händen. Die von ihm als „ PtPF_5 “ erachtete Verbindung ist – dem dimeren Komplex $[(\text{PCl}_3)\text{PtCl}_2]_2$ von Schützenberger^[72] entsprechend – als $[(\text{PF}_3)\text{PtF}_2]_2$ zu formulieren^[22]. Diese Verbindung repräsentierte damit einen der sehr seltenen Fälle, in denen Fluor eine Brückenfunktion ausübt.

Erst 1951 – kurz vor Entdeckung des Tetrakis(trifluorphosphin)nickels – wurden von Chatt^[22] zwei weitere Halogeno-Trifluorphosphin-Platin-Komplexe synthetisiert: Beim Überleiten von PF_3 über auf $200\text{--}220^\circ\text{C}$ erhitzen Platin(II)-chlorid sublimieren sofort das farblose *cis*-Dichloro-bis(trifluorphosphin)platin, $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PF}_3)_2$, und das orangegelbe, über zwei Chloratome verbrückte *trans*-Dichloro-trifluorphosphinplatin, $[(\text{PF}_3)\text{PtCl}_2]_2$. Beide Verbindungen gleichen in den physikalischen Eigenschaften weitgehend den Halogeno-Carbonyl-Komplexen $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ und $[(\text{CO})\text{PtCl}_2]_2$, sind jedoch thermisch stabiler und flüchtiger. Das Monomere siedet bei 240°C , geht dabei aber unter lebhafter PF_3 -Entbindung in den zweikernigen Komplex über.

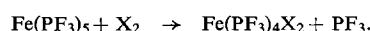
Die Dihalogeno-Tetrakis(trifluorphosphin)-Eisen-Komplexe lassen sich durch Umsetzung von Pentakis(tri-

[70] Es ergaben sich auch Anhaltspunkte für die Bildung sehr instabiler PF_3 -Addukte mit CuCl und AuCl [22].

[71] H. Moissan, Bull. Soc. chim. France 1891, 454.

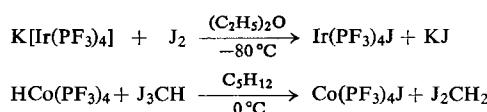
[72] M. Schützenberger, Bull. Soc. chim. France 1872, 482; K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. 231, 365 (1937).

fluorophosphin)eisen mit den Halogenen direkt erhalten. Die tiefrote Jodverbindung bildet sich bei 0 °C in Pentan, die orangefarbenen Brom- und die bernstein-gelbe Chlorverbindung besonders vorteilhaft in der Gasphase:



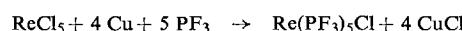
Im Gegensatz zur äußerst leichten und quantitativen Synthese^[73] von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ aus FeJ_2 und CO (6 atm) bei 18 °C führen Umsetzungsversuche des PF_3 (>200 atm) mit wasser-freien Eisen(II)-halogeniden auch nach Wochen zu keinem Erfolg. Offensichtlich bieten sich dem Acceptor PF_3 bei der schrittweisen Anlagerung an das zweifach positive Eisen keine ausreichenden Rückbindungsmöglichkeiten.

Das gelbe Jodo-tetrakis(trifluorophosphin)iridium und das rotbraune Jodo-tetrakis(trifluorophosphin)kobalt erhält man schließlich bei der Einwirkung von Jod auf das Kalium-tetrakis(trifluorophosphin)iridat(-i)^[37] oder durch Jodierung von Tetrakis(trifluorophosphin)kobalt-hydrid mit Jodoform^[18]:



2. Synthesen, die unter Überdruck ablaufen

Während die reduktive Fluorophosphinierung des Wolframhexachlorids zum Hexakis(trifluorophosphin)wolfram führt, bleibt die Reduktion des Pentachlorids seines rechten Nachbarn im Periodensystem, des Rheniums, unter den üblichen Bedingungen der Metalltrifluorophosphin-Hochdrucksynthese (vgl. Tab. 3) bevorzugt auf der monohalogenierten Stufe stehen^[37]:



Neben $\text{Re}(\text{PF}_3)_5\text{Cl}$ konnte aus dem Reaktionsprodukt eine weitere farblose, aber schwerer flüchtige Substanz isoliert werden, die als dimeres Pentakis(trifluorophosphin)rhenium, $[\text{Re}(\text{PF}_3)_5]_2$, erkannt wurde.

Besonders interessante Verhältnisse liegen beim Kobalt vor, bei dem ein Halogenkomplex mit maximaler PF_3 -Beladung, $\text{Co}(\text{PF}_3)_4\text{X}$, faßbar war, während für Kohlenoxid nur die unter CO-Druck beständige Anlagerungsverbindung $\text{CoJ}_2 \cdot \text{CO}$ ^[74] bekannt ist. Ein Gemenge von wasserfreiem Kobalt(II)-jodid und Kupferpulver absorbiert bei Raumtemperatur und unter relativ niedrigem PF_3 -Druck (≈50 atm) begierig Trifluorophosphin bis zu einem Enddruck von ca. 10 atm^[18] (vgl. Tabelle 3); das gebildete $\text{Co}(\text{PF}_3)_4\text{J}$ kann im Vakuum aus dem Autoklaven abgezogen werden.

3. Eigenschaften

Sämtliche in diese Reihe gehörenden Halogenderivate müssen als völlig unpolare, rein covalente Verbindungen angesehen werden; sie zeigen den typischen Metall(0)-trifluorophosphin-Charakter. Sie haben defi-

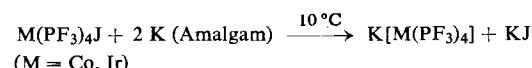
[73] W. Hieber u. H. Lagally, Z. anorg. allg. Chem. 245, 305 (1940).

[74] W. Hieber et al., Z. anorg. allg. Chem. 243, 145 (1939).

nierte Schmelzpunkte und lösen sich gut in den gebräuchlichen organischen Mitteln. Vor allem aber fällt ihre Flüchtigkeit auf, die beim Jodo-tetrakis(trifluorophosphin)kobalt und -iridium am größten ist und bei den Halogeno-Trifluorophosphin-Eisen-Komplexen in der Reihe $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$ geringfügig abnimmt.

Insgesamt aber kann man feststellen, daß die Halogeno-Trifluorophosphin-Metall-Komplexe chemisch und thermisch merklich instabiler sind als die Trifluorophosphin-Komplexe der null- und -1-wertigen Metalle. In Lösung – insbesondere in polaren Lösungsmitteln – wie auch an der Luft neigen sie zu rascher Zersetzung. Die thermische Stabilität variiert innerhalb weiter Grenzen. Am beständigsten sind die Verbindungen des Rheniums und Platins. Allerdings zeigen die monomeren Halogeno-Trifluorophosphin-Komplexe der 5d-Metalle eine ausgeprägte Polymerisierungstendenz. Deutlich abgesetzt, aber unter sich etwa vergleichbar sind die thermischen Stabilitäten der Halogeno-Trifluorophosphin-Eisen-Komplexe, und mit im Vordergrund der Eigenschaften von $\text{Co}(\text{PF}_3)_4\text{J}$ steht die bereits ab 7 °C eintretende Abspaltung aller PF_3 -Gruppen. Zieht man das entbundene PF_3 laufend ab, so bleibt schließlich eine braune, röntgenamorphe und weiterhin temperaturempfindliche Substanz der Zusammensetzung „ CoJ “, bei der es sich höchstwahrscheinlich um das bisher unbekannte Kobalt(1)-jodid handelt. $\text{Co}(\text{PF}_3)_4\text{J}$ und $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ sind die bisher einzigen Trifluorophosphin-Komplexe, deren Metall- PF_3 -Bindungen unter Normalbedingungen nicht stabil sind.

Die Halogeno-Trifluorophosphin-Metall-Komplexe zeichnen sich durch große Reaktionsfreudigkeit gegenüber Donatorliganden aus, da deren Eintritt in das Molekül von einer Negativierung des Metalls und damit einer Festigung der Metall- PF_3 -Bindung begleitet wird. Die Monohalogeno-Komplexe $\text{Re}(\text{PF}_3)_5\text{Cl}$ und $\text{Co}(\text{PF}_3)_4\text{J}$ ^[18] tauschen schon bei niedrigen Temperaturen ein bzw. zwei PF_3 -Gruppen gegen Triphenylphosphin aus, wobei speziell beim Disubstitutionsprodukt des Kobalts ein erheblicher Anstieg der thermischen und chemischen Stabilität zu verzeichnen ist. Die Dihalogeno-Komplexe des Eisens reagieren bei Raumtemperatur sogar unter Entbindung des gesamten Trifluorophosphins zu $\text{Fe}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{X}_2$. Unter diesem Gesichtspunkt lässt sich auch die rasche Reduktion der lufempfindlichen Komplexe Jodo-tetrakis(trifluorophosphin)kobalt und -iridium zu den weitaus beständigeren Kalium-tetrakis(trifluorophosphin)metallaten(-i) verstehen^[18, 37]:

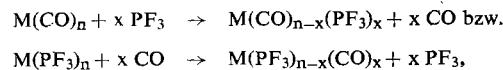


VII. Carbonyl-metalltrifluorophosphine

Grundsätzlich führen zwei Wege zu dieser interessanten Substanzklasse, die eine Vielfalt von Kombinationsmöglichkeiten eröffnet.

1) Ausgehend von Metalltrifluorophosphinen oder Metallcarbonylen erhält man bei der Einwirkung von Trifluorophosphin bzw. Kohlenoxid (meist unter Überdruck

und gleichzeitiger UV-Einstrahlung) Gemische von Carbonyl-Trifluorphosphin-Metall(0)-Komplexen,



deren Trennung infolge der nahezu identischen Flüchtigkeits- und Löslichkeitseigenschaften nur mit einem Gaschromatographen zu bewerkstelligen ist.

Die Substituierbarkeit von Kohlenoxid durch Trifluorphosphin wurde erstmals beim Tetracarbonylnickel beobachtet [22]. Die Leichtigkeit dieses Austausches gerade am Nickel wurde später von *Bigorgne* [75] bestätigt, der schon beim Einleiten von Trifluorphosphin in Tetracarbonylnickel die Entstehung sämtlicher Substitutionsprodukte $\text{Ni}(\text{CO})_{4-x}(\text{PF}_3)_x$ IR-spektroskopisch nachweisen konnte. Kürzlich wurden alle drei Carbonyl-Trifluorphosphin-Nickel-Komplexe ($x = 1-3$) gaschromatographisch isoliert und als tiefschmelzende, farblose Flüssigkeiten identifiziert [76]. Ferner wurde gefunden, daß auch im System $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ bereits beim gelinden Erwärmen ein Ligandenaustausch stattfindet und daß bei der thermischen Behandlung eines reinen Carbonyl-Trifluorphosphin-Nickel-Komplexes nach einiger Zeit alle fünf Spezies $\text{Ni}(\text{PF}_3)_{4-x}(\text{CO})_x$ ($x = 0-4$) nebeneinander vorliegen [76]. Anhaltspunkte für derartige Kom- und Dismutierungen ergaben sich bereits früher [14, 26] bei den Carbonyl-Trifluorphosphin-Komplexen $\text{M}(\text{PF}_3)_{6-x}(\text{CO})_x$ von Chrom^{II} und Molybdän.

Der Substitutionsgrad in den erwähnten Reaktionen ist in erster Näherung eine Funktion der an diesen Gleichgewichten teilnehmenden Mengen Trifluorphosphin und Kohlenoxid. Führt man z. B. die Umsetzung von Nickelcarbonyl mit Trifluorphosphin unter Druck (350 atm) durch, dann erhält man primär, neben allen Zwischenstufen, mit ca. 80% Ausbeute das Tetrakis(trifluorphosphin)nickel (siehe auch Abschn. III.2.). Erst nach Entfernung des entbundenen Kohlenoxids liefert eine erneute PF_3 -Druckumsetzung des Reaktionsproduktes praktisch quantitativ den homogenen Trifluorphosphin-Komplex. Völlig analog verlaufen die CO-Druckreaktionen des $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. Ein Vergleich der Infrarotspektren [75] der Carbonyl-Trifluorphosphin-Nickel-Komplexe mit denen der farblosen flüssigen Reaktionsprodukte von CO-Hochdruck-Umsetzungen des Tetrakis(trifluorphosphin)platin [44] läßt erkennen, daß auch in diesem System sämtliche Zwischenglieder $\text{Pt}(\text{PF}_3)_{4-x}(\text{CO})_x$ gebildet werden. Ihre Stabilität nimmt mit zunehmendem CO-Gehalt ab; eine Reindarstellung war noch nicht möglich.

Die CO-Liganden des Pentacarbonyleisens können ebenfalls schrittweise und lückenlos durch Trifluorphosphin ersetzt werden [27]. Alle Verbindungen der Serie $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PF}_3)_x$ ($x = 1-4$) wurden als hellgelbe Flüssigkeiten, deren Beständigkeit gegenüber Luft und Licht mit zunehmendem PF_3 -Gehalt wächst, isoliert.

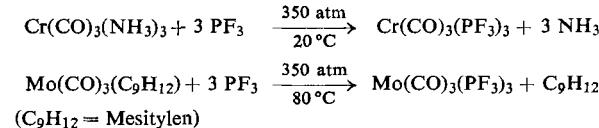
Bei PF_3 -Hochdruck-Umsetzungen von Hexacarbonylchrom und -molybdän [14, 26] wurde zwar eine leichte Austauschbarkeit des Kohlenoxids gegen Trifluorphosphin festgestellt, indessen erwiesen sich die farblosen wachsartigen Produkte stets als Gemische. Die Substitutionen bleiben vornehmlich bei den Tris(trifluorphosphin)-Derivaten stehen. Neuerdings wurden aber aus

[75] *M. Bigorgne*, Bull. Soc. chim. France 1960, 1986.

[76] *R. J. Clark* u. *E. O. Brimm*, Inorg. Chem. 4, 651 (1965).

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ alle neun Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_{6-x}(\text{PF}_3)_x$ ($x = 1-6$, einschließlich dreier Paare von *cis-trans*-Isomeren) dargestellt [77].

2) Die gezielte Synthese von Carbonyl-Trifluorphosphin-Metall-Komplexen besteht darin, Substitutionsprodukte von Metallcarbonylen mit relativ locker gebundenen „Fremdliganden“ bei mäßigen Temperaturen (zur Vermeidung einer Dismutierung) hohen PF_3 -Drucken zu unterwerfen [14, 26]:



Die Molybdänverbindung kann auch aus $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3)_3$ durch Halogen austausch mit Kaliumfluorsulfat (KSO_2F) erhalten werden [78]. Die beiden farblosen kristallinen und extrem flüchtigen Tricarbonyl-Tris(trifluorphosphin)-Komplexe von Chrom(0) und Molybdän(0) besitzen Oktaederstruktur mit einer *all-cis*-Stellung der drei PF_3 -Liganden. Infolge seiner festeren Bindung wird das Mesitylen des Tricarbonyl-mesitylen-chrom(0) erst bei einer Temperatur über 100°C eliminiert [26], die wiederum zur Bildung von Gemischen $\text{Mo}(\text{CO})_{6-x}(\text{PF}_3)_x$ Anlaß gibt.

In ihren physikalischen Eigenschaften wie Farbe, Flüchtigkeit, Löslichkeit usw. (vgl. Tab. 7) gleichen die Carbonyl-Trifluorphosphin-Metall-Komplexe nahezu völlig den jeweiligen Metalltrifluorphosphinen bzw. -carbonylen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich Trifluorphosphin und Kohlenoxid in den Metall(0)-Verbindungen uneingeschränkt und reversibel vertreten können, wobei sich der Charakter der gemischten Komplexe gegenüber dem der homogenen Metalltrifluorphosphine und Metallcarbonyle nicht ändert. Diese Eigenschaft der beiden einzähnigen Komplexliganden ist einzigartig.

Allgemein gilt [79], daß bei Reaktionen von Metallcarbonylen mit Lewis-Basen B bei zunehmender Neigung von B zur Aufnahme von M \rightarrow B-Rückgabebindungen Substitutionsreaktionen vor Basenreaktionen (im Sinne einer Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls, z.B. $3 \text{M}^0 \rightarrow 2 \text{M}^{-I} + \text{M}^{+II}$) bevorzugt sind. Es ist daher bezeichnend für das ausgeprägte Rückbindungsvermögen des Trifluorphosphins, daß bei seinen Umsetzungen mit Metallcarbonylen nur Substitutionsreaktionen beobachtet wurden.

VIII. Aromaten-metalltrifluorphosphine

Als erster Vertreter dieser Gruppe wurde das Bis(trifluorphosphin)-cyclopentadienyl-kobalt näher untersucht [80]. Es ist aus Dicyclopentadienylkobalt mit 20 bis

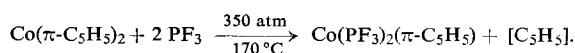
[77] *R. J. Clark*, Chem. Engng. News 42, Nr. 26, S. 52 (1964).

[78] *R. Schmutzler*: Advances in Chemistry Series No. 37. Amer. chem. Soc., Washington D.C. 1963, S. 150.

[79] *W. Hieber*, *W. Beck* u. *G. Zeitler*, Angew. Chem. 73, 364 (1961).

[80] *Th. Kruck*, *W. Hieber* u. *W. Lang*, Angew. Chem. 78, 208 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 247 (1966).

30-proz. Ausbeute durch eine Verdrängungsreaktion zugänglich:

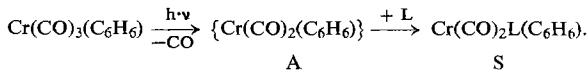


Die rote ölige Flüssigkeit (siehe Tab. 7) kann als Co(I)-Verbindung aufgefaßt werden; sie ist daher wie $\text{Co}(\text{PF}_3)_4\text{J}$ äußerst oxidationsempfindlich. Ihr Diamagnetismus sowie das $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrum stehen im Einklang mit einem π -gebundenen Ring.

Durch direkte Einwirkung eines Aromaten auf ein Metall(0)-trifluorophosphin wurde das Tris(trifluorophosphin)mesitylen-molybdän(0) [80a] $\text{Mo}(\text{PF}_3)_3(\text{C}_9\text{H}_{12})$, bei mehrstündiger UV-Bestrahlung einer Suspension von $\text{Mo}(\text{PF}_3)_6$ in Mesitylen erhalten. Die flüchtige Verbindung (vgl. Tab. 7) ist selbst gegen konzentrierte Laugen und verdünnte Säuren außerordentlich beständig.

Ferner wurde über die Existenz eines Tris(trifluorophosphin)-benzol-chrom(0) berichtet [77]. Bemerkenswert ist die Bildungsweise dieser noch nicht näher charakterisierten Substanz: Während nämlich im Tricarbonyl-benzol-chrom(0) unter hohen PF_3 -Drucken der Aromat von drei PF_3 -Liganden verdrängt wird, findet in Hexanolösung bei Einstrahlung von UV-Licht in Gegenwart von Trifluorophosphin ein schrittweiser $\text{CO} \rightarrow \text{PF}_3$ -Austausch statt. Isolierbar war indessen nur das stabile $\text{Cr}(\text{PF}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_6)$.

Beachtung verdient dieser photochemisch induzierte Reaktionsverlauf insofern, als er die Bindungsverhältnisse in den Derivaten $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}(\text{Aromat})$ (L = Verbindungen des dreibindigen Phosphors, Amine u.a.) erhellt und die Sonderstellung des Trifluorophosphins hinsichtlich seines Rückbindungsvermögens herausstellt. Die photochemische Primärreaktion^[81] von Metallcarbonylen und ihren Aromaten-Derivaten liefert ein CO-ärmeres und daher stark elektrophiles Agens A, das dann im Sekundärschritt sehr verschiedene Liganden anlagern kann, z. B.:



Bei $L = P(C_6H_5)_3$, Pyridin, etc. bleibt die Substitution auf dieser ersten Stufe stehen, da diese Donatoren den Bindungsgrad der M-C-Bindung der restlichen CO-Gruppen – im Sinne eines höheren Anteils der Grenzstruktur $M=C\equiv\ddot{O}$ – verstärken; seltener sind Disubstitutionen, Trisubstitution wurde nicht beobachtet. Hingegen wird bei der Besetzung der Koordinationslücke von A durch den Acceptor PF_3 die M-CO-Bindung im Monosubstitutionsprodukt S geschwächt (Erhöhung des Gewichts der mesomeren Grenzformel $M\overset{\ominus}{-}C\equiv\ddot{O}^+$), da nun die $M\rightarrow PF_3-\pi$ -Bindung die vom Aromaten auf das Metall übertragene Ladung vornehmlich beansprucht. Dieser Effekt führt letztlich zur vollständigen Substitution des Kohlenoxids.

Wenn auch bisher nur drei Trifluorophosphin-Aromaten-Metall-Komplexe bekannt geworden sind, so ist doch aufgrund deren Stabilität und leichten Zugänglichkeit die Voraussage berechtigt, daß hier eine ähnliche Mannigfaltigkeit an Verbindungen zu erwarten ist wie bei den Carbonyl-Aromaten-Metall-Komplexen.

[80a] Th. Kruck, A. Prasch u. B. Griesel, unveröffentlicht.

[81] Zusammenfassung: *W. Strohmeier*, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 730 (1964).

IX. Bindungsfragen

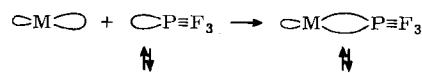
Anhand der derzeit vorliegenden chemischen, spektroskopischen und magnetochemischen Befunde können über die Bindungsverhältnisse in den Trifluorophosphin-Komplexen lediglich mehr qualitative Betrachtungen angestellt werden.

Der Mechanismus der Metall-PF₃-Bindung ist im Prinzip derselbe wie der der Metall-CO-Bindung, da beide Liganden ähnliche Bindungsmöglichkeiten haben. Es bestehen aber graduelle Unterschiede, die schließlich zu den dargelegten markanten Verschiedenheiten beider Verbindungsklassen führen. Informativ für das Verständnis des komplexchemischen Verhaltens von Trifluorophosphin ist bereits ein Vergleich seiner Elektronenstruktur (schematische Schreibweise) mit der anderer Komplexliganden, die ebenfalls stabile Bindungen mit d-Metallen niedriger Oxidationsstufen eingehen:



Ein gemeinsames Merkmal dieser Atomgruppierungen ist das Vorhandensein eines einsamen Elektronenpaares und unbesetzter π -Orbitale am elektropositiveren Donatoratom.

Für die komplexe Bindung des Trifluorophosphins an ein Übergangsmetallatom sind das mit einem Elektronenpaar besetzte sp^3 -Orbital am Phosphor, vor allem aber dessen $3d_{\pi}$ -Orbitale von entscheidender Bedeutung. Ersteres erzeugt bei einer Überlappung mit entsprechend gerichteten, freien Hybridorbitalen des Metalls primär eine schwache Donator- σ -Bindung:



Den Beweis für eine Donatorfunktion des Trifluorophosphins liefert das allerdings schon unter Normalbedingungen recht instabile Addukt $\text{F}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_3$ mit der starken Lewis-Säure Monoborin^[82]. Hingegen reicht im Bortrifluorid^[83] die elektrophile Wirkung des p_z -Orbitals am Bor, das in den B–F-Doppelbindungen bereits beansprucht wird, nicht mehr aus, die sehr schwache Lewis-Base PF_3 koordinativ zu binden, wohl aber den stärkeren Donator PCl_3 ^[84]; doch auch die Additionsverbindung $\text{Cl}_3\text{P} \rightarrow \text{BF}_3$ ist nur bis -6°C existenzfähig. Es ist jedoch zweifelhaft, ob in beiden Addukten eine reine P \rightarrow B-Donatorbindung vorliegt.

Bereits das niedrige elektrische Dipolmoment^[85] der Pt-PF₃-Bindung im Pt(PF₃)₂Cl₂ verrät, daß hier keine einfache^[86] Donator- σ -Bindung vorliegen kann. Für die erstaunliche Stabilität der Trifluorophosphin-Komplexe ist daher zweifellos eine starke d_π-d_π-Rückbindung von besetzten Orbitalen des Metallatoms in die 3d-Orbitale des Phosphors verantwortlich, ein

[82] *R. W. Parry u. T. C. Bissot*, J. Amer. chem. Soc. 78, 1524 (1956).

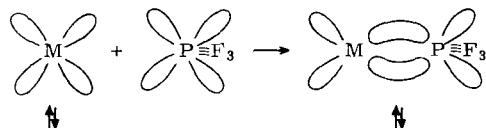
[83] *J. N. Dempsey u. N. C. Baenzinger, J. Amer. chem. Soc.* 77, 4984 (1955); *H. S. Booth u. J. H. Walkup, ibid.* 65, 2334 (1943); *J. Chatt, Nature (London)* 165, 637 (1950).

[84] P. Baumgarten u. W. Bruns, Chem. Ber. 80, 517 (1947).

[85] J. Chatt u. R. G. Wilkins, J. chem. Soc. (London) 1951, 3061.

[86] M. J. S. Dewar, Bull. Soc. chim. France 18, C 79 (1951).

Effekt, der von der hohen Elektronegativität der Fluoratome unterstützt wird, da diese die Energie der 3d-Orbitale am Phosphor erniedrigen:

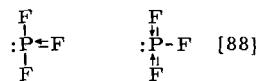


Insgesamt dürfte jedoch ein synergischer Bindungsmechanismus resultieren, da diese π -Bindung die Elektronendichte am Phosphor und damit dessen Basizität erhöht (vgl. dagegen^[87]).

Tiefere Einblicke in den Mechanismus der Metall-Tri fluorophosphin-Bindung gewähren die im 10–12 μ -Be reich auftretenden P–F-Valenzschwingungsfre quenzen. Die IR-spektroskopische Erfahrung hat gezeigt, daß die dem freien PF_3 zukommenden IR-aktiven Eigenschwingungen wieder als Gruppenfrequenzen in den Infrarotspektren seiner Metallkomplexe erscheinen und – da sie charakteristisch verändert werden – als ein wichtiges Kriterium zur Unterscheidung einzelner Ver bindungstypen verwendet werden können. Die P–F-Valenzschwingungen sind gegenüber denen des freien Tri fluorophosphins bei den Metall(0)-trifluorophosphinen, Tri fluorophosphinmetallhydriden und Halogeno-Tri fluorophosphin-Metall-Komplexen stets kurzwellig, bei den Tri fluorophosphinmetallaten und den Substitutionsprodukten mit Donatorliganden hingegen stark langwellig verschoben. Direkt vergleichbar sind die P–F-Valenzschwingungen bei isosteren Verbindungen (vgl. Tab. 8, Spalte d u. f).

Diese Befunde lassen sich zwanglos erklären, wenn man der P–F-Bindung des Tri fluorophosphins einen Doppel bindungscharakter zuschreibt, der von der Metall Phosphor-Bindung beeinflußt wird. Die der P–F- σ

Bindung überlagerte π -Bindung resultiert aus einer Überlappung besetzter 2p-Orbitale des Fluors mit den 3d-Orbitalen des Phosphors, so daß am bindenden Zu stand des Tri fluorophosphins mesomere Grenzstrukturen wie



erheblichen Anteil besitzen. Diese Bindungsverhältnisse sind im folgenden durch die Formulierung $:\text{P} \equiv \text{F}_3$ abgekürzt.

Bekanntlich ist der Wert für das Überlappungsintegral derartiger $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindungen für einen bestimmten Kernabstand dann am größten, wenn das d_{π} -Orbital diffuser als das p_{π} -Orbital ist^[89], d.h. einer größeren Hauptquantenzahl angehört. Dies trifft in der Tat bei der Kombination Phosphor-Fluor zu, und deshalb ist im Gegensatz zu allen anderen Phosphortrihalogeniden im Tri fluorophosphin die π -Bindung so erheblich an der Gesamtbindung beteiligt. Gestützt wird diese Anschauung u.a.^[53] durch die ^{31}P -Kernresonanz des PF_3 ^[90], denn trotz der hohen Elektronegativität des Fluors, die eigentlich einen ionogenen Bindungsanteil zur Folge haben müßte, ist unter allen Phosphortrihalogeniden der Phosphor des PF_3 am stärksten diamagnetisch ab geschirmt. Eine chemische Evidenz für das Vorliegen einer $\text{F} \rightarrow \text{P} - \pi$ -Bindung ist schließlich die im Vergleich zu den übrigen Phosphortrihalogeniden beachtliche Hydrolysebeständigkeit des Tri fluorophosphins.

Verknüpft man das Tri fluorophosphin (1) mit einem Metall der Oxidationsstufe Null (siehe Tab. 9), so erniedrigt die Donator- σ -Bindung die Elektronendichte am Phosphor, womit zwangsläufig der π -Bindungsgrad der P–F-Bindungen wächst. Dieser Effekt kann jedoch nur sehr schwach sein, da er sich auf drei P–F-Bindungen verteilt und die gleichzeitige Elektronen-Rückgabebindung Metall \rightarrow Phosphor entgegengesetzt wirkt (2). Immerhin beträgt die P–F-Kraftkonstante des $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ 7,73 mdyn/ \AA gegenüber 5,38 mdyn/ \AA im freien PF_3 ^[50]. Erzeugt man aber – z.B. durch Reduktion zum Tri fluorophosphinmetallat oder durch Einführung von Donatoren D – am Metall eine (formale) negative Ladung, so wird diese unter Anhebung der Elektronendichte am Phosphor von der $\text{M} \rightarrow \text{P} - \pi$ -Bindung aufgenommen und damit der π -Bindungsanteil der P–F-Bindungen verringert (4) oder (6). Eine langwellige Verschiebung der P–F-Absorptionsbanden ist daher ein Kriterium für die Zunahme der Bindungsordnung der M–PF₃-Bindung. Am stärksten ist diese beim heterogenen Anion $[\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^{\ominus}$ (siehe Tab. 8), da sich hier zwei das Metall negativierende Faktoren überlagern.

Die aufgrund von (4) und (6) zu erwartende kurzwellige Verschiebung der M–P-Valenzschwingungsfrequenzen bei den Tri fluorophosphinmetallaten und den Substitutionsprodukten der Metall(0)-trifluorophosphine wurde ebenfalls experimentell bestätigt^[91].

[88] Vgl. E. Fluck, Z. Naturforsch. 19b, 869 (1964).

[89] L. E. Sutton: Chemische Bindung und Molekülstruktur. Springer-Verlag, Berlin 1961.

[90] H. S. Gutowsky u. D. W. McCall, J. chem. Physics 22, 162 (1954).

[91] Über diese spektroskopischen Untersuchungen wird demnächst ausführlich berichtet.

Tabelle 8. Vergleich der P–F-Valenzschwingungsfrequenzen einiger Tri fluorophosphin-Komplexe.

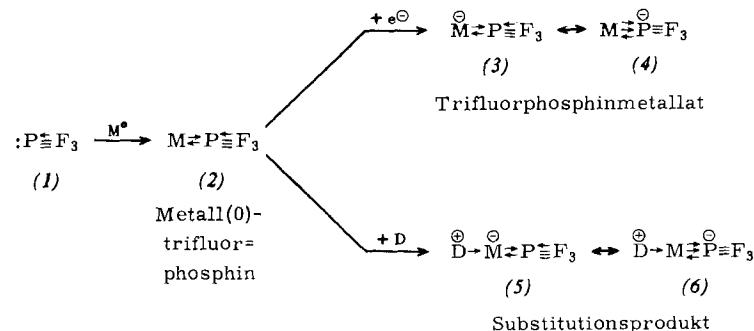
	Verbindung	$\bar{v}_{\text{P}-\text{F}}$ (cm ⁻¹) [a]
kurzwellige Verschiebung	a) $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$	961 sw, 917 sst, 907 (Sch), 867 sst
	$\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$	949 sw, 912 sst (Sch), 904 sst, 863 sst
	$\text{Hf}(\text{PF}_3)_4$	965 sw-m, 925 sst, 910 Sch, 877 sst
b)	$\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$	916 sst, 851 st
	$\text{Mo}(\text{PF}_3)_6$	911 sst, 853 st
	$\text{W}(\text{PF}_3)_6$	914 sst, 852 st
c)	$\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$	915 sst, 901 sst, 873 sw, 864 sw, 851 sst
	$\text{Ru}(\text{PF}_3)_5$	926 sst, 906 sst, 876 st, 856 sst
	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$	904 sst, 864 sst
d)	$\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$	910 sst, 860 st
	$\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$	906 sst, 867 sst
	PF_3	892 sst, 848 sst
langwellige Verschiebung	e) $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$	856 sst, 824 sst
	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$	815 sst (b), 800 sst
	f) $[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]^{\ominus}$	820 sst, 804 m (Sch)
g)	$[\text{Rh}(\text{PF}_3)_4]^{\ominus}$	814 sst, 794 m (Sch)
	$[\text{Ir}(\text{PF}_3)_4]^{\ominus}$	830 sst, 811 st (Sch)
	$[\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^{\ominus}$	873 st (?), 821 sw (Sch), 788 sst, 775 st (Sch), 749 m (Sch)

[a] sst – sehr stark, st = stark, m = mittel, sw = schwach, b = breit, Sch = Schulter.

[87] M. Bigorgne, J. inorg. nuclear Chem. 26, 107 (1964).

Es sei ausdrücklich betont, daß der Doppelpfeil der $M-PF_3$ -Bindung z. B. in (2) nur als Symbol für den Bindungsmechanismus gewertet werden darf und nicht einer tatsächlichen Doppelbindung (wie z. B. in Olefinen) entspricht. Durch das Zusammenwirken der Donator- σ - und Acceptor- π -Bindung ergibt sich eine $M-PF_3$ -Verknüpfung lediglich von der Stärke einer Einfachbindung, wie es in der Ni-P-Kraftkonstanten ($k_{Ni-P} = 2,71$ mdyn/ \AA ^[50]) des $Ni(PF_3)_4$ zum Ausdruck kommt; sie ist von derselben Größenordnung wie die Ni-C-Kraftkonstante ($k_{Ni-C} = 2,52$ mdyn/ \AA) des $Ni(CO)_4$.

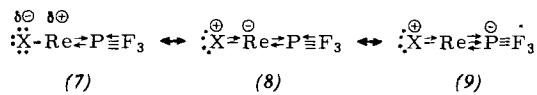
Tabelle 9. Bindungsverhältnisse in Trifluorophosphin-metall(0)-Komplexen und ihren Substitutionsprodukten sowie Trifluorophosphinmetallaten.



Die jeweils am Metallatom verfügbare Ladungsdichte beeinflußt durch unterschiedlich starke Besetzung der d_{π} -Orbitale des Phosphors nicht nur den Bindungszustand der P-F-Bindungen und damit die Lage ihrer Valenzschwingungen, sondern auch die Eigenschaften und das chemische Verhalten der Trifluorophosphin-Komplexe:

Anhand dieses $M-PF_3$ -Bindungsmechanismus kann der höhere P-F-Bindungsgrad der Hydrido-Trifluorophosphin-Komplexe des Kobalts und seiner Homologen gegenüber dem der isoelektronischen Tetrakis(trifluorophosphin)-Komplexe von Nickel, Palladium und Platin erklärt werden. Den Zentralatomen der komplexen Hydride stehen einerseits infolge ihrer kleineren Kernladungszahl und andererseits durch die Fixierung eines Metallelektrons in der covalenten $M-H$ -Bindung effektiv weniger Elektronen für die Rückbindung zum PF_3 zur Verfügung als dem Nickel und seinen Homologen in den reinen Metalltrifluorophosphinen.

Die „elektronensaugende“ Wirkung des Trifluorophosphins erstreckt sich über das Metall auf weitere im Komplex vorhandene Liganden und legt dadurch z. T. deren Bindungsverhältnisse fest. Dies sei am Beispiel der Halogeno-Trifluorophosphin-Metall-Komplexe aufgezeigt, die nur formal den analog konstituierten Halogeno-Carbonyl-Metall-Komplexen gleichen. Ihr unpolarer Charakter und die große Flüchtigkeit weisen auf eine covalente $M-X$ -Bindung hin. Zudem wurde gefunden, daß die $Re-Cl$ -Valenzfrequenz des $Re(PF_3)_5Cl$ gegenüber derjenigen der Kohlenoxid-Verbindung um 37 cm^{-1} nach höheren Frequenzen verschoben ist^[37]. Dieser erhöhte $M-X$ -Bindungsgrad ist offensichtlich auf eine $X \rightarrow M - \pi$ -Bindung zurückzuführen, die von den PF_3 -Gruppen induziert wird und sich der polarisierten $M-X-\sigma$ -Bindung überlagert:



(7)

(8)

(9)

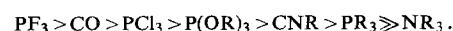
Den Grenzstrukturen (8) und (9) wird daher wesentliches Gewicht beigemessen.

Das Ausmaß der Ladungsübertragung von einem „Fremdliganden“ zum Metall und damit die Zunahme der $M-PF_3$ -Bindungsordnung (siehe Tab. 9, (5) und (6)) wird in den substituierten Trifluorophosphin-Komplexen natürlich auch von den Donator- und Acceptor-Eigenschaften der Substituenten mitbestimmt^[23]. So kann man verstehen, daß beispielsweise die Reaktion des Tetrakis(trifluorophosphin)nickels mit Triphenyl-

phosphin beim $Ni(PF_3)_2(P(C_6H_5)_3)_2$ zum Stillstand kommt, während mit den gegenüber den Phosphinen schwächeren Donatoren $P(OR)_3$ eine glatte Trisubstitution erfolgt und Kohlenoxid, dessen Acceptorvermögen schon nahe an dasjenige des Trifluorophosphins herankommt, sämtliche PF_3 -Gruppen zu ersetzen vermag.

Auch in den anionischen Trifluorophosphin-Komplexen resultiert eine im Vergleich zu den Metall(0)trifluorophosphinen verstärkte Bindung des Trifluorophosphins an das Metall (siehe Tab. 9, (4)). Die im Gegensatz zu den oxidationsempfindlichen Carbonylmetallaten erstaunliche chemische Stabilität der Trifluorophosphinmetallate ist eine Folge der überragenden Acceptorstärke dieses Liganden, der die negative Ladung weitgehend vom Metall abzieht.

Trifluorophosphin ist somit – mit Ausnahme des NO^+ -Ions – allen herkömmlichen Liganden hinsichtlich seines π -Acceptorvermögens klar überlegen. Dies geht eindrucksvoll aus seinem dargelegten komplexchemischen Verhalten hervor, wurde aber auch mehrfach durch IR-spektroskopische Studien belegt^[14, 53, 92]. So ergibt sich eine (natürlich gekürzte^[93]) Folge einzähliger neutraler Liganden mit abnehmender Tendenz zur Bildung von Acceptor- π -Bindungen:



Während rechts jene Liganden stehen, die als reine bzw. überwiegende Donatoren keine bzw. nur bedingt verfügbare π -Orbitale zur Aufnahme der $M \rightarrow L$ -Rückbin-

[92] F. A. Catton, J. inorg. Chem. 3, 702 (1964).

[93] Vgl. insbesondere T. A. Manuel, Advances organomet. Chem. 3, 191 (1965); W. D. Horrocks u. R. C. Taylor, Inorg. Chem. 2, 723 (1963).

dung besitzen^[94] und daher bevorzugt mit positiv geladenen Metallionen stabile Bindungen eingehen, finden sich links die stärksten π -Acceptoren, die hauptsächlich die Oxidationsstufe Null oder sogar niedrige (formal) negative Wertigkeiten von Übergangsmetallen stabilisieren.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Dipl.-Chem. K. Baur, A. Engelmann, Dr. W. Lang und Dr. A. Prasch für ihre ideenreiche und stets einsatzfreudige Mitarbeit sowie den Studierenden des Höheren Lehramtes N. Dern.

[94] Abgesehen von seinen starken Fluorierungseigenschaften scheidet NF_3 schon deswegen als ein dem PF_3 vergleichbarer Komplexligand aus.

ner, B. Griesel, M. Negele und M. Stadler, die sich kürzlich unserem Arbeitskreis angeschlossen und bereits wertvolle Beiträge zum Ausbau des Gebietes geleistet haben. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Dr. h.c. W. Hieber, und Herrn Professor Dr. E. O. Fischer danke ich für das Interesse an unseren Arbeiten und die jederzeit großzügig gewährte Förderung. Der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-fabrik A.G., der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie spreche ich für die finanzielle Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

Eingegangen am 14. Dezember 1965
ergänzt am 28. September 1966 [A 553]

Zur Chemie der Glühlampe^[**]

von A. RABENAU^[*]

Seit einiger Zeit sind Halogenlampen im Handel, die im Begriff sind, in vielen Bereichen außerhalb der Allgebrauchs-(=Haushalt-)Glühlampe die konventionelle Lampe zu verdrängen. Ihre verhältnismäßig kleinen Kolben enthalten neben einer Inertgasfüllung kleine Mengen Halogen. Bei der Jodlampe konnte der Mechanismus, der hier die Anwesenheit von Spuren Sauerstoff erfordert, geklärt werden: Von der Wendel verdampfendes Wolfram wird in einem Kreisprozeß über ein Wolframoxyd und WO_2J_2 an die Wendel zurückgeführt. Im Kolben einer solchen Lampe schlägt sich während der gesamten Lebensdauer kein Wolfram nieder. – Ein regenerativer Kreisprozeß, bei dem das verdampfte Wolfram sich an den heißesten (und dadurch am meisten gefährdeten) Stellen der Wendel abscheidet, läßt sich im Prinzip unter Verwendung von Fluor-Verbindungen verwirklichen.

1. Grundlagen

Bei der Glühlampe handelt es sich um die Realisierung des thermischen Strahlers. Dabei wird das Glühkörpermaterial, gewöhnlich gegen die Atmosphäre geschützt, durch direkten Stromdurchgang auf hohe Temperaturen

erhitzt. Die Lichtausbeute^[***] wird durch das Stefan-Boltzmannsche Gesetz bestimmt, wonach die Energie der emittierten Strahlung mit der 4. Potenz der absoluten Temperatur zunimmt, und durch den Wienschen Verschiebungssatz, nach dem sich das Maximum der Energiekurve mit zunehmender Temperatur in das sichtbare Gebiet verschiebt (Abb. 1). Bei ungefähr 6000 °K, – das entspricht etwa der Oberflächentemperatur der Sonne – wird die höchste Lichtausbeute erreicht. Sie

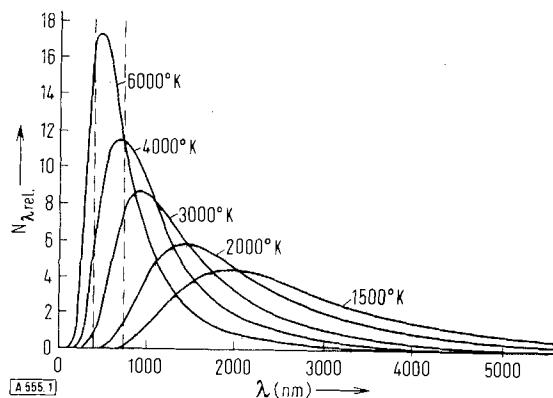


Abb. 1. Spektrale Energieverteilung des schwarzen Strahlers. Die Strahlungsleistung $N_{\lambda rel.}$ ist in willkürlichen Einheiten angegeben. Die gestrichelten Linien schließen den sichtbaren Bereich ein.

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Rabenau
Philips Zentrallaboratorium GmbH.
51 Aachen
Weißhausstraße

Tabelle 1. Charakteristische Daten eines nicht gewendelten, im Vakuum ($< 10^{-5}$ Torr) glühenden Wolframfadens, Durchmesser 0,01 mm.

Temp. (°K)	Leuchtdichte (cd/cm ²)	Lichtausb. (lm/W)	Lebensdauer (Std.)
2400	157	9,37	$1,17 \times 10^3$
2600	347	14,28	$3,86 \times 10^1$
2800	694	20,43	1,9
3000	1257	27,10	0,15
3200	2110	34,6	—
3400	3370	42,6	—

[**] Erweiterte Fassung von Vorträgen, gehalten auf dem 113. Dechema-Kolloquium am 9. Oktober 1964 in Frankfurt/Main und auf der Euchem-Konferenz „Chemie bei hohen Temperaturen mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und fester Subverbindungen“ am 28. April 1965 auf Schloß Elmau bei Mittenwald.

[***] Unter Lichtausbeute versteht man das Verhältnis des durch die Lampe ausgestrahlten Lichtstroms in Lumen zur zugeführten elektrischen Leistung der Lampe in Watt (lm/W).