

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

80. JAHRGANG

NR. 12 · SEITE 453–500

21. JUNI 1968

Die oxidierenden Eigenschaften der Hexafluoride von Elementen der dritten Übergangsreihe sowie verwandter Verbindungen

von N. BARTLETT^[*]

Herrn Professor H. J. Emeléus zum 65. Geburtstag gewidmet

Einige Übergangsmetall-hexafluoride sind überraschend starke Oxidationsmittel; besonders PtF_6 , das molekularen Sauerstoff oder auch Xenon zu oxidieren vermag, wozu eine Elektronenaffinität $E_{(\text{PtF}_6)} > -156 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ notwendig ist. Bei einem Vergleich der Hexafluoride in der dritten Übergangsreihe (MF_6) nimmt die Elektronenaffinität in der Folge $\text{WF}_6 < \text{ReF}_6 < \text{OsF}_6 < \text{IrF}_6 < \text{PtF}_6$ regelmäßig zu, wobei die Zunahme $\approx -20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ pro Ordnungszahlseinheit beträgt. Hingegen nimmt die Wirksamkeit als Fluorid-Acceptor in der genannten Reihe ab. Dieser Effekt ist die Ursache dafür, daß z.B. bei der oxidierenden Fluorierung von Nitrosylfluorid zu Stickstoff-oxid trifluorid IrF_6 wirksamer ist als PtF_6 ; beide reagieren spontan mit ONF oder O_2NF bei oder unterhalb Raumtemperatur unter Freisetzung von Fluor. Die abnehmende Wirksamkeit als Fluorid-Acceptor, die in scharfem Gegensatz zur zunehmenden Elektronenaffinität steht, deutet darauf hin, daß die gegenseitige Behinderung der Liganden von WF_6 zu PtF_6 stark ansteigt. Dies stimmt auch mit der beobachteten Abnahme der Molekülvolumina – sowohl bei MF_6 wie auch bei MF_6^- – innerhalb dieser Reihe überein. Die Oxidpentafluoride ReOF_5 und OsOF_5 haben ein den entsprechenden Hexafluoriden vergleichbares Oxidationsvermögen, sind aber schwächere Fluorid-Acceptoren; die gegenseitige Behinderung der Liganden ist in MOF_5 offenbar größer als in MF_6 .

1. Einleitung

Die Entdeckung von Dioxygenyl-hexafluoroplatinat(V), O_2PtF_6 ^[1, 2], zeigte das bemerkenswerte Oxidationsvermögen von PtF_6 auf: die Kristallstruktur sowie die magnetischen, spektroskopischen und chemischen Eigenschaften von O_2PtF_6 sind in Einklang mit der ionischen Formulierung $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ ^[**].

[*] Prof. Dr. N. Bartlett

Frick Chemical Laboratory, Princeton University
Princeton, N.J. 08540 (USA)

[1] N. Bartlett u. D. H. Lohmann, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 277.

[2] N. Bartlett u. D. H. Lohmann, J. chem. Soc. (London) 1962, 5253.

[**] Vor kurzem wurde in Princeton von P. A. Bulliner das Raman-Spektrum von $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ gemessen: $\nu(\text{O}_2^+) = 1837 \text{ cm}^{-1}$; diese Schwingungsfrequenz liegt nahe bei dem in der Literatur für $\nu(\text{NO})$ angegebenen Wert (1876 cm^{-1}).

Die Gitterenergie läßt sich nach Kapustinskii^[3] bestimmen.

$$U = 287 \cdot 2 \sum n \frac{z_1 + z_2}{r_c + r_a} \left(1 - \frac{0,345}{r_c + r_a} \right)$$

Darin bedeuten: Σn die Anzahl der Ionen im Molekül ($= y + x$ in $\text{A}_y(\text{MF}_6)_x$), z_1 und z_2 die Ionenladungen und $r_c + r_a$ die Summe der Ionenradien bezogen auf die Koordinationszahl 6. Für $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ ergibt sich $U = -125 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Aus dem Born-Haber-Kreisprozeß in Abbildung 1 folgt, daß bei der Oxidation von O_2 (Ionisierungspotential $I(\text{O}_2) = 281 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[4]) durch PtF_6 dessen Elektronenaffinität $E_{(\text{PtF}_6)} > -156 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sein muß. Bei Reaktionen wie



[3] A. F. Kapustinskii, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 10, 283 (1956).

[4] F. H. Field u. J. L. Franklin: Electron Impact Phenomena. Academic Press, New York 1957.

nimmt allerdings die Entropie beträchtlich ab, so daß für ein freiwilliges Ablaufen der Reaktion $E_{(PtF_6)}$ erheblich größer als $-156 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sein müßte.

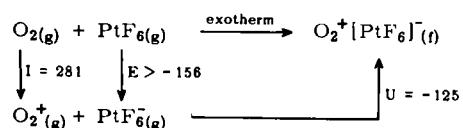


Abb. 1. Born-Haber-Kreisprozeß für $O_2^+ [PtF_6]^-$ (Energien in $kcal \cdot mol^{-1}$).

Es könnte sein, daß Multipol- und London-Dispersionskräfte^[5] einen Energiebeitrag zu der nach Kapustinskii errechneten Gitterenergie liefern, aber es ist nicht wahrscheinlich, daß dieser Zusatzterm größer ist als die Enthalpie der Bildung von orthorhombischen PtF_6 -Kristallen aus der Dampfphase ($-11 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[6]. Weiterhin ist anzunehmen, daß Reaktion (1) mit einer Energie $> -25 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stärker exotherm ist, weil der kristalline Festkörper sich im Vakuum nicht unterhalb 90°C sublimieren läßt^[2]. Auch unter Einbeziehung zusätzlicher Gitterenergie-Terme ist darum wahrscheinlich, daß $E_{(\text{PtF}_6)}$ sehr wohl größer ist als $-156 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Es waren nicht nur von PtF_6 weitere ungewöhnliche Reaktionen zu erwarten, sondern auch andere Hexafluoride und verwandte Verbindungen sollten oxidierende Eigenschaften in ähnlichem, vielleicht sogar stärkerem Maße zeigen. Die Hexafluoride der Metalle der 3. Übergangsreihe wurden in dieser Hinsicht miteinander, mit Oxidpenttafluoriden (ReOF_5 , OsOF_5), ReF_7 sowie Hexafluoriden von Metallen der 2. Übergangsreihe verglichen.

2. Oxidation von Edelgasen

Der Lösung des Problems O_2PtF_6 folgten, naheliegend, Versuche zur Oxidation von Xenon, dessen Ionisierungspotential ($I_{(Xe)} = 280 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[4] dem von molekularem Sauerstoff entspricht. Wenn in einem $[MF_6]^-$ -Salz die Gitterenergie von der Kationengröße nur wenig beeinflußt wird, schien es möglich, das Edelgas mit PtF_6 zu oxidieren. Die Gitterenergie für $Xe^+[PtF_6]^-$ sollte kaum kleiner sein als $-120 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, ein Wert, der sich aus der Abschätzung des Xe^+ -Radius mit $1,5 \text{ \AA}$ ergibt.

Wie erwartet, reagierte Xenon mit PtF_6 spontan bei Raumtemperatur [7]. Das Reaktionsprodukt ist allerdings nicht so einfach zusammengesetzt wie zuerst angenommen [8]. Die Reaktion wurde mehrmals wiederholt und tensimetrisch sowie gravimetrisch untersucht [9]. Das Verhältnis $\text{Xe}:\text{PtF}_6$ im Produkt variiert zwischen 1:1 und 1:2 – das Verhältnis 1:1 wird bevorzugt, wenn Xenon im Überschuß vorhanden ist und die Konzentrationen der Reaktionspartner niedrig sind. Durch Zerstäuben eines Platindrahtes im Gas-

[5] T. C. Waddington, *Advances inorg. Chem. Radiochem.* **1**, 157 (1959).

[6] B. Weinstock, Record chem. Progr. 23, 23 (1962).

[7] N. Bartlett, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 218.

[8] N. Bartlett u. N. K. Jha in *H. H. Hyman: Noble Gas Compounds*. University of Chicago Press, Chicago-London 1963, S. 23.

[9] N. K. Jha, Dissertation, University of British Columbia 1965.

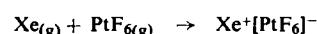
gemisch Xe/F₂ erhielt *Mahieux*^[10] ein ähnliches Produkt und nahm dafür die Zusammensetzung XePtF₆ + Xe(PtF₆)₂ an. Das Produkt aus den Umsetzungen von PtF₆ mit Xenon ist in allen Fällen plastisch und, unbedeutende kristalline Komponenten ausgenommen, röntgenamorph; unabhängig von der Zusammensetzung ist es paramagnetisch und zeigt IR-Absorption bei 650 (sst) und 550 (st) cm⁻¹. Dieses IR-Spektrum ähnelt denjenigen von O₂⁺[PtF₆]⁻^[21] und NO⁺[PtF₆]⁻^[11, 12] und ist charakteristisch für Pt^v in einer Umgebung von Fluorliganden.

Verwendet man einen Überschuß an PtF_6 und erwärmt das Reaktionsprodukt mit der Zusammensetzung $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_2$ auf $\approx 60^\circ\text{C}$, so entsteht ein roter Festkörper mit charakteristischer Röntgenbeugung^[9], dessen Struktur fast identisch ist mit der des kürzlich von *Bartlett* und *Sladky*^[13] aus XeF_2 und IrF_5 in BrF_5 dargestellten Addkuts $\text{XeF}_2 \cdot 2 \text{IrF}_5$; letzteres ist wahrscheinlich $\text{XeF}^+[\text{IrF}_6]^-$. Die schwachen Reflexe, die gewöhnlich auf den Röntgenaufnahmen von $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$ ($x = 1-2$) erscheinen, wurden als diejenigen von $\text{XeF}_2 \cdot \text{PtF}_5$ identifiziert. Diese Verbindung ist strukturell eng verwandt mit dem 1:1-Addukt $\text{XeF}_2 \cdot \text{IrF}_5$, welches wahrscheinlich das Salz $\text{XeF}^+[\text{IrF}_6]^-$ ist^[13]. IrF_6 reagiert mit Xenon unter den Bedingungen der $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$ -Bildung nicht.

Schon früher^[8] konnte nachgewiesen werden, daß $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$ das Platin als Pt^{v} enthält, da bei der Umsetzung mit Alkalifluoriden ($\text{A}[\text{JF}_6]$, $\text{A}=\text{Rb}, \text{Cs}$) in JF_5 Salze vom Typ $\text{A}^+[\text{PtF}_6]^-$ entstehen. Unabhängig davon wurde auch festgestellt, daß PtF_4 in JF_5 -Lösung bei Anwesenheit von Alkalifluorid durch XeF_4 nicht oxidiert wird.

$\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$ ist nur in wenigen Solventien löslich, Kristallisationsversuche schlugen bisher fehl. Oberhalb 160°C [1*] zerfällt der Festkörper, wobei in einer komplexen Redoxreaktion XeF_4 entsteht sowie eine diamagnetische, xenonhaltige Substanz der ungefähren Zusammensetzung $\text{XePt}_2\text{F}_{10}$ [8,9], die ein deutliches Pulver-Röntgenogramm gibt.

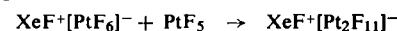
Zusammenfassend kann die Umsetzung von PtF_6 mit Xenon folgendermaßen interpretiert werden:



Das Kation wird anschließend von überschüssigem PtF_6^- fluoriert.



Zufuhr thermischer Energie begünstigt die Bildung von $\text{XeF}^+[\text{Pt}_2\text{F}_{11}]^-$.



Für eine denkbare Umwandlung des zu Beginn entstehenden $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ in $\text{Xe}_2^{2+}([\text{PtF}_6]^-)_2$ gibt es keinerlei Hinweis (die gleichsinnige Ladung der Xe^+ -Ionen macht auch eine solche Zusammenlagerung sehr unwahrscheinlich).

Das Ionisierungspotential von Krypton beträgt 323 kcal·mol⁻¹ [4], die Gitterenergie $U_{(Kr^+|MF_6^-)}$ ≈

[10] *F. Mahieux, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 257, 1083 (1963); 258, 3497 (1964).*

[11] N. Bartlett, S. P. Beaton u. N. K. Jha, Chem. Commun. 1966, 168.

[12] *S. P. Beaton*, Dissertation, University of British Columbia 1966.

[13] N. Bartlett u. F. O. Sladky, unveröffentlicht.

[*] Es gibt Hinweise dafür, daß die Zersetzung schon bei 110 °C einsetzt.

–125 kcal·mol^{–1}; für die Oxidation von Krypton mit MF_6 zu $\text{Kr}^+[\text{MF}_6]^-$ ist also eine minimale Elektronenaffinität $E_{(\text{MF}_6)}$ von –198 kcal·mol^{–1} notwendig. Weder PtF_6 noch RhF_6 ^[8] können Krypton oxidieren – das sollte aber vielleicht mit dem allerdings noch unbekannten AuF_6 ($E_{(\text{AuF}_6)} > -180$ kcal·mol^{–1}, geschätzt^[11]) möglich sein.

Im Gegensatz zu Krypton, lässt sich Xenon auch mit RhF_6 oxidieren^[8].

Das Reaktionsprodukt hatte bei zwei Versuchen ziemlich genau die Bruttozusammensetzung XeRhF_6 ($\text{Xe:RhF}_6 = 1:1,05$ bzw. $1:1,0$). Sehr schwache, aber scharfe Röntgenreflexe zeigen die Anwesenheit von $\text{XeF}^+[\text{RhF}_6]^-$ als Nebenbestandteil an, woraus man folgern kann, daß auch RhF_6 wie PtF_6 im Überschuß mit Xe^+ zu XeF^+ reagiert.

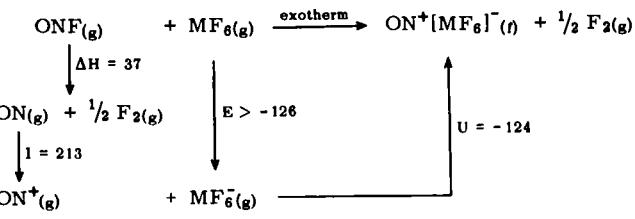


Abb. 2. Modifizierter Born-Haber-Kreisprozeß für die Reaktion $\text{ONF(g)} + \text{MF}_6\text{(g)} \rightarrow \text{ON}^+[\text{MF}_6]^- \text{(f)} + \frac{1}{2} \text{F}_2\text{(g)}$ (Energien in kcal·mol^{–1}).

Jha und *Beaton*^[2,9,11,12] fanden mit NO oder ONF als Reduktionsmittel eine kontinuierliche Zunahme von $E_{(\text{MF}_6)}$ in der Reihe von WF_6 bis PtF_6 (Tabelle 1). Nur IrF_6 und PtF_6 oxidieren ONF. Das Addukt von

Tabelle 1. Reaktionsprodukte der Umsetzungen $\text{MF}_6 + \text{NO}$ und $\text{MF}_6 + \text{ONF}$ bei $\approx 20^\circ\text{C}$.

MF_6	Reaktionspartner	Reaktionsbedingungen	g	Produkt f	Elementarzelle R; a, b, c (Å)	Lit.
WF_6	NO ONF	g + g, keine Reaktion 1:1, g + g 1:2, g + g	– – –	– NOWF_7 $(\text{NO})_2\text{WF}_8$	– (cub.); 5, 197 [c]	[9,11,14] [9,11] [11,12]
ReF_6	NO ONF	1:1 oder [a], g + g 1:1, g + g 1:2, g + g	[a] ReF_6 –	$\text{NOR}_{\text{e}}\text{F}_6$ $(\text{NO})_2\text{ReF}_8$ $(\text{NO})_2\text{ReF}_8$	Ia3; 10, 151 isomorph $(\text{NO})_2\text{WF}_8$	[11,12] [11,12] [11,12]
OsF_6	NO ONF	1:1 oder [a], g + g 1:1 oder [b], g + g	[a] [b] + Spuren ONF_3 ?	NOOsF_6 $\text{NOOsF}_7 + \text{NOOsF}_6$	Ia3; 10, 126 (cub.); 5, 145	[2,9,11] [11,12]
IrF_6	NO ONF	1:1 oder [a], g + g IrF_6 in $\text{WF}_6\text{(fl)}$ + NO (g) 1:1, g + g 1:3, g + g oder f + g	[a] – $\text{F}_2 + \text{wenig ONF}_3$ $\text{ONF}_3 + \text{wenig F}_2$	$(\text{NO})_2\text{IrF}_6 + \text{NOIrF}_6$ NOIrF_6 NOIrF_6 NOIrF_6	(hex.); a = 10,01, c = 3,53 Ia3; 10, 114	[9,11] [9,11] [11,12]
PtF_6	NO ONF	1:1 oder [a], g + g PtF_6 in $\text{WF}_6\text{(fl)}$ + NO (g) 1:1, g + g 1: > 3, g + g oder f + g	[d] – $\text{F}_2 + \text{Spuren ONF}_3$ $\text{F}_2 + \text{Spuren ONF}_3$	$(\text{NO})_2\text{PtF}_6 + \text{NOPtF}_6$ $(\text{NO})_2\text{PtF}_6 + \text{NOPtF}_6$ NOPtF_6 NOPtF_6	(hex.); a = 10,01, c = 3,53 Ia3; 10, 112	[9,11,15] [9,11] [11,12,15] [11,12]

g = gasförmig, fl = flüssig, f = fest. R = Raumgruppe (oder Bravais-Gitter).

[a] = NO im Überschuß, [b] = ONF im Überschuß, [c] = Röntgenogramm nicht zugeordnet, [d] = NO, 1:2.

PtF_6 , RhF_6 und vielleicht sogar IrF_6 sollten imstande sein, Radon zu oxidieren. Wenn $I_{(\text{Rn})} = 246,6$ kcal·mol^{–1} und $U_{(\text{Rn}^+[\text{MF}_6]^-)} = -115$ kcal·mol^{–1}, muß $E_{(\text{MF}_6)} > -132$ kcal·mol^{–1} sein.

3. Oxidation von NO und ONF

Mit Ausnahme von PtF_6 erwies sich kein Metallhexafluorid der 3. Übergangsreihe fähig, Xenon oder Sauerstoff zu oxidieren^[9]. Alle Hexafluorid-Anionen sind relativ groß und sich in ihrem Raumbedarf so ähnlich, daß die Gitterenergien ihrer Salze für ein gewöhnliches Kation nur um 1–2 kcal·mol^{–1} differieren. NO^+ wiederum ähnelt O_2^+ größtmäßig so sehr, daß die Differenz der Gitterenergien ihrer Salze, bezogen auf ein gewöhnliches Anion, vernachlässigt werden kann. Da das Ionisierungspotential $I_{(\text{NO})}$ aber um 68 kcal·mol^{–1} kleiner ist als $I_{(\text{O}_2)}$ ^[4], kann die für die Oxidation von NO erforderliche Elektronenaffinität $E_{(\text{MF}_6)}$ um eben diesen Betrag niedriger sein als bei der Oxidation von O_2 . Andererseits ist für die Oxidation von Nitrosylfluorid unter Freisetzung von Fluor ein $E_{(\text{MF}_6)}$ von minimal –126 kcal·mol^{–1} notwendig (vgl. Abb. 2).

ONF mit OsF_6 wird jedoch leicht zu NOOsF_6 reduziert, und in einem Fall entstand dabei ONF_3 als gasförmiges Produkt; im Gegensatz dazu ist $(\text{NO})_2\text{ReF}_8$ auffallend stabil. Aus der Art der Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von NO mit MF_6 geht hervor, daß WF_6 das schwächste, IrF_6 und PtF_6 die stärksten Oxidationsmittel innerhalb der Reihe sind: $E_{(\text{ReF}_6)} > -90$, $E_{(\text{IrF}_6)} > -126$, $E_{(\text{PtF}_6)} > -156$ kcal·mol^{–1}^[11]. $E_{(\text{MF}_6)}$ nimmt pro Ordnungszahleinheit um ≈ -20 kcal·mol^{–1} zu.

Die Volumenänderung von MF_6^- läßt sich anhand der relativen Volumina der Formeleinheiten in den kubisch kristallisierenden Salzen $\text{NO}^+[\text{MF}_6]^-$ verfolgen ($\text{M}, \text{Å}^3$)^[2,9,11,12]: Ta, 133,4; Re, 130,7; Os, 129,8; Ir, 129,3; Pt, 129,2.

Das Volumen von $[\text{PtF}_6]^-$ ist schon beinahe ein Grenzvolumen. Die Elementarzellen sowohl der orthorhombischen wie auch der kubischen Formen der Hexafluoride^[16] haben ein ähnliches Grenzvolumen (vgl. Tabelle 3). Deshalb sollte $V_{(\text{AuF}_6)}$ etwa gleich groß

[14] J. R. Gleichmann, E. A. Smith, S. S. Trond u. P. R. Ogle, Inorg. Chem. 1, 661 (1962).

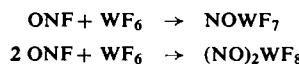
[15] F. P. Gortsema u. R. H. Toeniskoetter, Inorg. Chem. 5, 1217 (1966).

[16] S. Siegel u. D. A. Northrop, Inorg. Chem. 5, 2187 (1966).

sein wie $V_{(PtF_6)}$; für die Elektronen der Fluorliganden ist dann aber in AuF_6 eine stärkere Polarisation zu erwarten als in PtF_6 , was die Abspaltung von Fluor erleichtern würde. AuF_6 wäre zweifellos ein stärkeres Oxidationsmittel als PtF_6 , seine Elektronenaffinität $E_{(AuF_6)}$ wird auf $> -180 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ geschätzt. Die Oxidation von molekularem Stickstoff ($I_{(N_2)} = 358 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [4]; $E_{(MF_6)} > -233 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) scheint auch mit AuF_6 sehr unwahrscheinlich, die Oxidation von Krypton (vgl. Abschnitt 2) dagegen möglich.

Aus der Art der Produkte der Umsetzungen von ONF mit MF_6 ist nicht nur eine Zunahme der Elektronenaffinität in der Reihe von WF_6 bis PtF_6 zu ersehen, sondern auch eine merkliche Abnahme in der Wirksamkeit der Hexafluoride als F^- -Acceptoren – zumindest ab dem ReF_6 .

WF_6 oxidiert NO nicht, doch nimmt es leicht F^- auf.



Der Komplex $NOWF_7$ ist einfach kubisch, ein plastischer Kristall, in dem das Anion WF_7^- ungeordnete Rotation aufweist. $(NO)_2WF_8$ ist isomorph mit $(NO)_2ReF_8$; beide enthalten wahrscheinlich MF_8^{2-} -Ionen. Es ist interessant, daß $NOReF_7$ wohl unterhalb $-30^\circ C$ entsteht, aber schon unterhalb Raumtemperatur dismutiert [12].

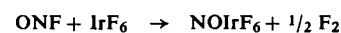


Auch bei der Reaktion von NO mit ReF_7 [12] tritt $NOReF_7$ als Zwischenprodukt auf.



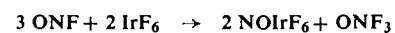
Die Enthalpie der Additionsreaktion $F_{(g)} + MF_7_{(g)} \rightarrow MF_8^{2-}_{(g)}$ ist offenbar bei $M = Re$ größer als bei $M = W$; wenn man alle anderen Faktoren vernachlässigt, ist diese Annahme in Einklang mit der größeren Elektronenaffinität von Re^{VI} gegenüber W^{VI} . Die Tatsache, daß OsF_6 kein $(NO)_2OsF_8$ bildet, wird deshalb mit dem geringeren, den Liganden am Os^{VI} zur Verfügung stehenden Raum erklärt. Vermutlich ist die Packung der Liganden in OsF_7 dichter als in ReF_7 . Sicher ist, daß das Volumen der einmolekularen Elementarzelle in $NOWF_7$ ($140,4 \text{ \AA}^3$ [11, 12]) größer ist als in $NOOsF_7$ (136 \AA^3); letzteres ist jedoch nur um 14 \AA^3 größer als das Molekülvolumen von kubischem OsF_6 (122 \AA^3).

Die eingeschränkte Möglichkeit, Fluorid zu addieren und die Fähigkeit, F^- zu $1/2 F_2$ zu oxidiieren, machen IrF_6 zu einem äußerst wirksamen Reagens für oxidative Fluorierungen. Vereinigt man ONF und IrF_6 in annähernd äquimolaren Mengen bei $20^\circ C$, so überwiegt die Bruttoreaktion

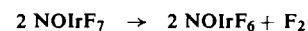


Nebenher entsteht auch etwas ONF_3 [11, 17–19], dessen Anteil am Reaktionsprodukt aber stark ansteigt, wenn

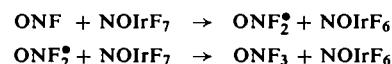
das Ausgangsverhältnis ONF/IrF_6 größer wird; beim Molverhältnis 3:2 werden mehr als 60 % des nach



erreichbaren ONF_3 erhalten. Vorausgesetzt, daß ONF bei normalen Druck- und Temperaturverhältnissen und ohne Anregung [17] mit F_2 nicht reagiert, sowie daß ONF_3 gegenüber IrF_6 inert ist [18], läßt sich für diese Reaktionen ein gemeinsames Zwischenprodukt – vermutlich $NOIrF_7$ – postulieren. Ein solcher kurzlebiger Komplex könnte F_2 abgeben

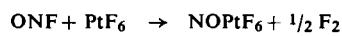


oder sich mit überschüssigem Nitrosylfluorid in einer Zweistufenreaktion umsetzen



Es ist wahrscheinlicher, daß das von Fox et al. [18] beschriebene ONF_2 -Radikal dabei nicht in freier Form auftritt, sondern schon vor dem Verlassen der $NOIrF_6/NOIrF_7$ -Oberfläche fluoriert wird.

Es gibt keine Hinweise auf ein salzartiges Addukt von ONF mit PtF_6 ; ein derartiges Zwischenprodukt hätte – im Falle seiner Bildung – eine extrem kurze Lebensdauer, da die Umsetzung der Reaktionspartner unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis der Bruttoreaktion



entspricht. Als Beimengung fällt nur sehr wenig ONF_3 an [11, 12]. Die gegenseitige Behinderung der Liganden ist in PtF_6 sicherlich größer als in den anderen Hexafluoriden der 3. Übergangsreihe, dazu kommt aber noch dessen außergewöhnliches Oxidationsvermögen, das ausreicht, atomares Fluor aus ONF abzuspalten, wozu $E_{(MF_6)} > -144 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sein muß. Beide Aspekte sind als Ursache für eine Verkürzung der Lebensdauer von $NOPtF_7$ gegenüber $NOIrF_7$ denkbar.

Die Abspaltung von Fluor aus ONF mit PtF_6 wurde unabhängig von uns auch von Gortsema und Toeniskoetter [15] entdeckt, die aber keine Bildung von ONF_3 beobachten konnten. Die Feststellung der Autoren, daß ONF mit $NOPtF_6$ unter Fluorentwicklung weiterreagiert, wurde durch die Ergebnisse von Beaton [11, 12] nicht bestätigt. Das als kubisch beschriebene $(NO)_2PtF_6$, das bei der Sekundärreaktion entstanden sein soll, kann auf diese Weise nicht erhalten werden. $(NO)_2PtF_6$ ist ein diamagnetisches Salz mit einem geringfügig verzerrten hexagonalen Gitter und läßt sich aus PtF_6 und NO im Überschuß darstellen (vgl. Tabelle 1); es ist isomorph mit $(NO)_2PdF_6$ [20].

Obwohl das in den besprochenen Reaktionen gebildete Fluor bei gewöhnlichen Temperaturen und Atmosphä-

[17] N. Bartlett, J. Passmore u. E. J. Wells, Chem. Commun. 1966, 213.

[18] W. B. Fox, J. S. MacKenzie, N. Vanderkooy, B. Sukomick, C. A. Wamser, J. R. Holmes, R. E. Eibeck u. B. A. Stewart, J. Amer. chem. Soc. 88, 2604 (1966).

[19] J. Passmore, Dissertation, University of British Columbia 1967.

[20] N. Bartlett, unveröffentlicht.

rendruck aus Reagentien entwickelt werden kann, welche bei Raumtemperatur (in geeigneten Behältern) unbegrenzt haltbar sind, sind derartige Umsetzungen nicht als einfache Darstellungsverfahren für elementares Fluor aufzufassen. Fluor oder elektrochemische Synthesen sind zur Herstellung von IrF_6 und PtF_6 nötig – es gibt also noch immer keine rein chemische Elementdarstellung dieses Halogens.

4. Andere Oxidationsreaktionen mit MF_6

Versuche zur Oxidation von Kr , N_2 , NF_3 sowie F_2O ^[9], die alle schwerer oxidierbar sind als O_2 oder Xe , mit PtF_6 waren vergeblich.

Das niedrigere Ionisierungspotential von Hexafluorbenzol ($I_{(\text{C}_6\text{F}_6)} = 207,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[21] sollte eine derartige Oxidation erlauben; es ist aber bis jetzt noch nicht gelungen, stark begünstigte Alternativreaktionen wie



zu unterdrücken.

Auch CO , obwohl sein Ionisierungspotential dem von N_2 entspricht und keine Oxidation zu CO^+ erwarten läßt, reagiert heftig mit PtF_6 , allerdings in seiner normalen Funktion als starkes Reduktionsmittel; dabei entstehen COF_2 , PtF_4 und sogar Pt .

Die Oxidation von Cl_2 mit PtF_6 sollte aufgrund des Ionisierungspotentials $I_{(\text{Cl}_2)} = 260 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[4] bei einer geschätzten Gitterenergie $U_{(\text{Cl}_2^+[\text{PtF}_6]^-)} \approx -115 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ möglich sein. Die beiden Gase reagieren bei $\approx 20^\circ\text{C}$ auch sofort miteinander, ohne daß freie Chlorfluoride gebildet werden; im Reaktionsprodukt ist das Verhältnis $\text{Cl}_2:\text{PtF}_6 \approx 1:2,5$ ^[9]. Die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der Reaktion macht bereits deutlich, daß dieses Produkt ein Gemisch ist, wahrscheinlich aus PtF_5 und ClF_2PtF_6 ^[22].

Mit IrF_6 ^[9] anstelle von PtF_6 wird ein Cl_2/MF_6 -Verhältnis erhalten, das näher bei 1:1 liegt. Auch in diesem Fall wurden keine Chlorfluoride gefunden, das Reaktionsprodukt ist leider – wie schon bei PtF_6 – röntgenamorph; der gelbe Festkörper ist bei Raumtemperatur instabil^[9, 23] und zerfällt zu IrF_5 ^[24] und einem Gas (kein Cl_2 !), das noch nicht identifiziert werden konnte. Sollten laufende Raman- und IR-Untersuchungen bestätigen, daß $\text{Cl}_2^+[\text{IrF}_6]^-$ im Addukt enthalten ist, folgt daraus für $E_{(\text{IrF}_6)}$ ein Wert $> -144 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Gibler^[23] konnte zeigen, daß J_2 ($I_{(\text{J}_2)} = 214 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) von WF_6 , wie erwartet, nicht oxidiert wird – wohl aber

[21] J. R. Major in M. Stacey, J. C. Tatlow u. A. G. Sharpe: Advances in Fluorine Chemistry. Butterworths, London 1961, Bd. 2, S. 83.

[22] N. Bartlett u. D. H. Lohmann, J. chem. Soc. (London) 1964, 619.

[23] D. D. Gibler, unveröffentlicht.

[24] N. Bartlett u. P. R. Rao, Chem. Commun. 1965, 252.

von OsF_6 , allerdings in unübersichtlicher Reaktion. Derselbe Autor fand, daß Nitrylfluorid mit IrF_6 nach

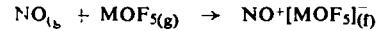


reagiert. Das IR-Spektrum des Nitrylsalzes weist die üblichen^[26] ν_3 -Banden bei 2360 und 630 (IrF_6^-) cm^{-1} ^[27] auf. Die Elementarzelle ist orthorhombisch, aber die alternative primitiv monokline Zelle ($a=b=4,99 \text{ \AA}$; $c=5,55 \text{ \AA}$; $\alpha=92,3^\circ$; $V=138 \text{ \AA}^3$) steht deutlich in Beziehung zur primitiven Pseudozelle von NOIrF_6 ($a=5,057 \text{ \AA}$; $V=129 \text{ \AA}^3$). Wenn die Dissoziationsenthalpie für $\text{O}_2\text{NF}_{(g)} \rightarrow \text{NO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{F}_{2(g)} = 27$ ^[25], $I_{(\text{NO}_2)} = 228$ ^[4] sowie $U_{(\text{NO}_2^+[\text{IrF}_6]^-)} = -120 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen, folgt daraus für $E_{(\text{IrF}_6)}$ ein Wert $> -135 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, also um $\approx 9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ mehr, als für $E_{(\text{MF}_6)}$ bei der Oxidation von NOF notwendig ist.

$\text{NO}_2^+[\text{IrF}_6]^-$ ist isomorph mit $\text{NO}_2^+[\text{OsF}_6]^-$, das von *Jha*^[9] (verunreinigt mit etwas NOOsF_6) aus NO_2 und OsF_6 dargestellt worden ist. Aus dem freiwilligen Ablauf der letztgenannten Reaktion ergibt sich für $E_{(\text{OsF}_6)}$ ein Wert $> -108 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5. Oxidierende Eigenschaften von ReOF_5 und OsOF_5

ReOF_5 und OsOF_5 haben C_{4v} -Symmetrie und sind annähernd oktaedrisch^[33, 38]. Das Molekülvolumen von OsOF_5 – sowohl in der orthorhombischen wie in der kubischen Form – ist kleiner als dasjenige von OsF_6 (s. Tabelle 3). ReOF_5 ist bei 20°C isomorph mit orthorhombischem OsOF_5 . Läßt man auf diese Oxidpentafluoride NO einwirken^[9, 12], entstehen sofort 1:1-Salze.



Es hat den Anschein, als hätten ReOF_5 und OsOF_5 eine Oxidationskapazität, die derjenigen der entsprechenden Hexafluoride vergleichbar wäre. Tatsächlich ist OsOF_5 schwächer oxidierend als IrF_6 , und ReOF_5 stärker als WF_6 . Die Salze $\text{NO}^+[\text{MOF}_5]^-$ stehen in enger struktureller Beziehung zu ihren $\text{NO}^+[\text{MF}_6]^-$ -Analoga (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Strukturelle Beziehungen zwischen den Salzen NOMF_6 und NOMOF_5 .

Salz	Bravais-Gitter	Gitterparameter (\AA)		Formeleinheiten pro Elementarzelle	Molekülvolumen (\AA^3)
		a	c		
$\text{NOR}_{\text{e}}\text{OF}_5$	tetragonal	5,083	10,00	2	129
$\text{NO}_{\text{O}}\text{OF}_5$	tetragonal	5,025	10,37	2	131
$\text{NOR}_{\text{e}}\text{F}_6$	kubisch	10,151		8	130,75
$\text{NO}_{\text{O}}\text{OsF}_6$	kubisch raumzentr.	10,126		8	129,79

[25] R. Anderson, Office of Naval Research (USA), Annu. Technical Summary Rep. UT C 2002-Q T4 (1962).

[26] R. A. Marcus u. J. M. Fresco, J. chem. Physics 27, 564 (1957).

[27] R. D. Peacock u. D. W. A. Sharp, J. chem. Soc. (London) 1959, 2762.

Führt man die Reaktion $\text{NO} + \text{OsOF}_5$ in WF_6 -Lösung aus, bekommt man eine kubische Phase der Zusammensetzung $(\text{NO})_2\text{OsWOF}_{11}$ – isomorph, aber nicht gleichdimensional mit NOOsF_6 . ($(\text{NO})_2\text{OsWOF}_{11}$: $a = 10,152 \text{ \AA}$. NOOsF_6 : $a = 10,126 \text{ \AA}$ [9].)

Fluorid aufzunehmen kann wieder auf sterische Gründe zurückgeführt werden. Ähnlich gibt OsOF_5 mit ONF überhaupt kein Addukt, obwohl OsF_6 noch zu NOOsF_7 reagiert. Wie Tabelle 3 zeigt, ist das Molekülvolumen von OsOF_5 deutlich kleiner als das von OsF_6 .

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften von MF_6 und MOF_5 (M = Element der 3. Übergangsreihe).

		WF_6	ReF_6	OsF_6	IrF_6	PtF_6	ReOF_5	OsOF_5
Farbe	[a] [b]	farblos farblos	cremefarben farblos	gelb farblos	tiefgelb gelb	purpurrot rot	farblos farblos	smaragdgrün farblos (?)
Fp (°C)		2,0 [28]	18,5 [29]	33,2 [30]	44,0 [28]	61,3 [31]	40,8 [32]	59,2 [33]
Kp (°C)		17,1 [28]	33,7 [29]	45,9 [30]	53,6 [28]	69,14 [31]	73,0 [32]	100,5 [33]
o.-rh. Zelle (Å)	$\begin{cases} \text{a} \\ \text{b} \\ \text{c} \end{cases}$	9,68 [16] 8,81 5,09	9,61 [16] 8,76 5,06	9,59 [16] 8,75 5,04	9,58 [16] 8,73 5,04	9,55 [16] 8,71 5,03	— — —	9,54 [34] 8,67 5,02
Molekülvolumen (Å³)		108,5	106,5	105,7	105,4	104,6	—	103,8
cub. Zelle a (Å)		6,28 [16]	6,26 [16]	6,25 [16]	6,23 [16]	6,21 [16]	—	6,14 [33]
Molekülvolumen (Å³)		123,8	122,6	122,1	120,9	119,7	—	115,7
T (°C) der Umwandlung o.-rh. → cub.		−8,2 [28]	−3,5 [29]	1,4 [30]	−1,2 [28]	3,0 [31]	30,0 [32]	32,5 [33]
Umwandlungsenthalpie ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)		1,4 [28]	2,0 [29]	2,0 [30]	1,7 [28]	2,1 [31]	1,3 [32]	—
Schmelzentropie ($\text{cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)		1,45 [28]	3,2 [29]	5,7 [30]	3,7 [28]	3,2 [31]	3,9 [32]	5,3 [33]
Verdampfungsenthalpie ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)		6,33 [28]	6,87 [29]	6,72 [30]	7,38 [28]	7,06 [31]	7,72 [32]	8,75 [33]
Verdampfungsentropie ($\text{cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)		21,8 [28]	22,3 [29]	21,0 [30]	22,6 [28]	22,5 [31]	22,3 [32]	23,4 [33]
$\text{M}-\text{F}$ (Å)		1,833 [35, 36]	—	1,831 [36]	1,830 [36]	—	—	—
ν_1 (cm⁻¹)		771 [37]	755 [37]	733 [37]	701 [37]	655 [37]	Re-O 992 [33]	Os-O 960 [33]
d-Elektronenkonfiguration im Grundzustand		d^0 [46]	dt_{2g}^1 [46]	dt_{2g}^2 [46]	dt_{2g}^3 [46]	dt_{2g}^4 [46]	d^0	dt_{2g}^1

[a] = in festem Zustand; [b] = in Dampfphase.

Die magnetische Suszeptibilität dieses Produkts folgt zwischen 77 und 297 °K dem Curie-Weiß-Gesetz, $\theta = 24 \text{ }^{\circ}\text{K}$, das Verhalten ist dem von NOOsF_6 [9] ähnlich. Vermutlich liegt eine feste Lösung von NOWOF_5 in NOOsF_6 vor. Das magnetische Moment dieses, erst in einem Fall erhaltenen $(\text{NO})_2\text{OsWOF}_{11}$ betrug $\mu_{\text{eff}} = 3,15 \text{ B.M.}$ (297 °K), was gut mit dem Wert für reines NOOsF_6 ($\mu_{\text{eff}} = 3,36 \text{ B.M.}$, 297 °K) [9] übereinstimmt. Als Bruttogleichung kann man



formulieren.

Wir nehmen an, daß Spuren HF als Katalysator mitwirken. Über einen intermediären Komplex mit Sauerstoffbrücke könnte ein Austausch des Oxo-Liganden stattfinden; das dabei entstehende, hypothetische WOF_5 wäre mit seiner unabgesättigten Sauerstoffvalenz verständlicherweise ein besserer Elektronenacceptor als WF_6 .

Ein Reaktionsablauf in diesem Sinne setzt $E_{(\text{OsF}_6)} > E_{(\text{OsOF}_5)}$ voraus; die Bestätigung durch Aufklärung des Reaktionsmechanismus steht noch aus.

Im Gegensatz zu ReF_6 ist ReOF_5 nicht imstande, zwei Moleküle ONF zu addieren; als einziges Produkt wird NOReOF_6 gebildet. Diese verringerte Fähigkeit,

[28] G. H. Cady u. A. B. Hargreaves, J. chem. Soc. (London) 1961, 1563.

[29] J. G. Malm u. H. Selig, J. inorg. nuclear Chem. 20, 189 (1961).

[30] B. Weinstock u. J. G. Malm, J. Amer. chem. Soc. 80, 4466 (1958).

Die Ursache für die größere gegenseitige Behinderung der Liganden in den Oxidpentafluoriden im Vergleich mit den entsprechenden Hexafluoriden ist nur zum Teil die Größe des Oxo-Liganden, dazu kommt noch als wichtiger Faktor die verschiedene Elektronenkonfiguration (s. Abschnitt 7).

6. Metallhexafluoride der 2. Übergangsreihe

Das Interesse bei der Untersuchung des Oxidationsvermögens galt in erster Linie Verbindungen der Elemente aus der 3. Übergangsreihe. Es soll aber erwähnt werden, daß eine vergleichbare Zunahme der Oxidationskapazität mit ansteigender Ordnungszahl und abnehmendem Molekülvolumen auch in der 2. Übergangsreihe zu beobachten ist. Allerdings ist darüber noch viel weniger bekannt.

Wie Gleichmann et al. [14] zeigen konnten, wird NO von MoF_6 zu NOMoF_6 oxidiert; das bedeutet, daß MoF_6 ein stärkeres Oxidationsmittel ist als WF_6 . Seip [35]

[31] B. Weinstock, J. G. Malm u. E. E. Weaver, J. Amer. chem. Soc. 83, 4310 (1961).

[32] G. H. Cady u. A. B. Hargreaves, J. chem. Soc. (London) 1951, 1568.

[33] N. Bartlett u. N. K. Jha, J. chem. Soc. (London) A 1968, 536.

[34] N. Bartlett u. J. Trotter, J. chem. Soc. (London) A 1968, 543.

[35] H. M. Seip u. R. Seip, Acta chem. scand. 20, 2698 (1966).

bestimmte durch Elektronenbeugungsmessungen die Abstände M–F in MoF_6 und WF_6 zu 1,820 bzw. 1,832 Å. Auch das Molekülvolumen von MoF_6 ^[16] in der orthorhombischen (106,6 Å³) und kubischen (120,9 Å³) Modifikation ist deutlich kleiner als das von WF_6 (s. Tabelle 3).

Wie schon erwähnt, kann RhF_6 Xenon oxidieren, RuF_6 ^[39] hat die gleiche Fähigkeit. Beide Hexafluoride sind erheblich kleiner (100,9 bzw. 99,5 Å³; orthorhombisch)^[16] als PtF_6 und thermisch instabiler^[40].

Der in der 3. Übergangsreihe für einige Eigenschaften festgestellte Gang tritt in der 2. Übergangsreihe noch stärker hervor. TcF_6 ist in seinem Verhalten gegenüber NO oder ONF jedoch nicht sehr verschieden von ReF_6 ^[41,42]; es reagiert zu den analogen Verbindungen NOTcF_6 bzw. $(\text{NO})_2\text{TcF}_8$, ohne daß ONF_3 oder F_2 gebildet werden. Daraus geht hervor, daß TcF_6 ein schwächeres Oxidationsmittel als OsF_6 ist.

7. Erklärung der Eigenschaften von MF_6 und MOF_5

Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Oxidationsstärke von MF_6 , der hohen Kernladungszahl von M und der Molekülgröße.

In beiden Übergangsreihen gilt weiterhin, daß bei ansteigendem Oxidationsvermögen von MF_6 seine Tendenz zunimmt, in Fluor und das Fluorid einer niedrigeren Oxidationsstufe zu dissoziieren^[43]. Die Synthese solcher Verbindungen wird dadurch aber nicht behindert. Denn obwohl z.B. PtF_6 oberhalb 260 °C^[31] rasch in PtF_4 und F_2 zerfällt, kann es bequem mit ca. 90 % Ausbeute durch „Verbrennen“ von Platin (≈ 1000 °C) in Fluor dargestellt und an einem Kühlfinger (–196 °C) kondensiert werden. Es ist naheliegend, daß die mittleren Bindungsenergien in den stärkeren Oxidationsmitteln kleiner sind als in den schwächeren, aber alle Verbindungen sind in hohem Maße exotherm. *Hubbard* et al.^[44] bestimmten die Bildungsenthalpien von MoF_6 und WF_6 ; aus ihren Daten ergeben sich mittlere Bindungsenergien von 107,4 bzw. 121,1 kcal·mol^{–1}. Diese Werte sind fast doppelt so groß wie die mittleren Bindungsenergien in den Hexa-

[36] V. Schomaker u. B. Weinstock, J. chem. Physics, im Druck.
[37] B. Weinstock u. G. L. Goodman, Advances chem. Physics 9, 169 (1965).

[38] N. Bartlett, S. P. Beaton, L. W. Reeves u. E. J. Wells, Canad. J. Chem. 42, 2531 (1964).

[39] C. L. Chernick, H. H. Claassen, P. R. Fields, H. H. Hyman, J. G. Malm, W. M. Manning, M. S. Matheson, L. A. Quarterman, F. Schreiner, H. H. Selig, I. Sheft, S. Siegel, E. N. Sloth, L. Stein, M. H. Studier, J. L. Weeks u. M. H. Zirin, Science (Washington) 138, 136 (1962).

[40] B. Weinstock [6]; Chem. Engng. News 42, 86 (1964).

[41] J. H. Holloway u. H. Selig, J. inorg. nuclear Chem. 30, 473 (1968).

[42] N. Bartlett, R. A. Naumann u. R. Serfass, unveröffentlicht.

[43] N. Bartlett, Preparative inorg. Reactions 2, 301 (1965).

[44] J. L. Settle, H. M. Feder u. W. N. Hubbard, J. physic. Chem. 65, 1337 (1961); P. A. G. O'Hare u. W. N. Hubbard, ibid. 70, 3353 (1966).

fluoriden der 6. Hauptgruppe (SF_6 : 78,5; SeF_6 : 72,6; TeF_6 : 81,2 kcal·mol^{–1})^[45].

Die MF_6 -Moleküle sind oktaedrisch, einige zeigen aber dynamische Jahn-Teller-Effekte^[37]. ReOF_5 und OsOF_5 sind annähernd oktaedrisch^[33]. Alle Hexafluoride sowie OsOF_5 sind in festem Zustand dimorph (vgl. Tabelle 3).

In der orthorhombischen Form nähert sich die Lage der Fluorliganden einer dichtesten Kugelpackung, die Metallatome sind auf oktaedrische Lücken verteilt. Das Verhältnis c:b:a liegt in allen Fällen nahe bei 1:3:4 $\sqrt[3]{2/3}$, entsprechend einer hexagonal dichten Packung mit der Schichtenfolge a b a c entlang a.

Die kubische Form hat die Fehlordnung eines plastischen Kristalls; ihre Schmelzentropie ist nach *Weinstock*^[40] nicht sehr verschieden von 3,3 cal·grad^{–1}·mol^{–1}, einem Wert, der für kristallisierte Edelgase gefunden wurde.

Durch die Rotationsunordnung in der kubischen Modifikation ist deren Volumen größer als das der orthorhombischen Form. Beide Formen verringern ihr Volumen mit steigender Ordnungszahl von M innerhalb der Übergangsreihe signifikant. Es ist wahrscheinlicher, daß dieser Effekt durch die abnehmende Größe von MF_6 bewirkt wird als durch eine Zunahme der van-der-Waals-Kräfte. Wenn das zutrifft, kann die Volumenverringerung entweder auf eine Verkürzung der MF-Bindungslänge oder auf eine Abnahme des van-der-Waals-Radius der Liganden oder auch auf beides zurückgeführt werden.

Die Ergebnisse aus Elektronenbeugungs-Untersuchungen von *Schomaker* und *Weinstock* an MF_6 -Gas (Tabelle 3) zeigen, daß die MF-Bindungslängen annähernd konstant bleiben. Daraus folgt aber, daß die van-der-Waals-Radien der Liganden in der Bindungsreihe stark abnehmen. Dieses Ergebnis ist bei den totalsymmetrischen (A_{1g} -Symmetrie) MF_6 -Molekülen auf den ersten Blick überraschend.

Es bestehen kaum Zweifel an den wichtigen Schlüssefolgerungen von *Moffitt* et al.^[46], daß die d-Elektronenkonfiguration in MF_6 im Grundzustand und in niedrigen Anregungszuständen den Angaben in Tabelle 3 entsprechen. Angeregte Zustände mit Konfigurationen $\text{dt}_{\text{eg}}^{n-x} \text{e}_{\text{g}}^x$ werden erweiterten Molekülzuständen zugeordnet, da nur e_{g}^x -Elektronen die Liganden wirksam gegen die positive Ladung des Metallkerns abschirmen. Da t_{2g} -Elektronen fast keine abschirmende Wirkung haben, nimmt die Polarisation der Fluorelektronen in den σ -Bindungen mit steigender Ordnungszahl von M, d.h. von WF_6 bis PtF_6 zu. Verfügen die Liganden zusätzlich auch über π -Bahnfunktionen, so ist einzusehen, daß diese Bindungsanteile bei steigender Besetzung der t_{2g} -Orbitale (d.h. bei Auffüllung der antibindenden π -Bahnfunktionen) abnehmen werden. Mehrfachbindungsanteile werden demnach eher in WF_6 als in PtF_6 vorhanden sein; aus diesem Grund und wegen der höheren Kernladungs-

[45] P. A. G. O'Hare, J. L. Settle u. W. N. Hubbard, Trans. Faraday Soc. 62, 558 (1966).

[46] W. Moffitt, G. L. Goodman, M. Fred u. B. Weinstock, Molecular Physics 2, 109 (1959).

zahl von Pt sind die Elektronen der σ -Bindungen in PtF_6 viel stärker zum Platinatom hin polarisiert. Das kann in der Folge zu einer Verringerung der Elektronendichte an der Außenseite der Fluorliganden führen und so eine Abnahme der van-der-Waals-Radien bewirken. Wenn diese Erklärung richtig ist, muß die annähernde Konstanz der MF -Bindungslängen in der Reihe das Ergebnis der Überlagerung einer Bindungsverlängerung durch Abnahme des Mehrfachbindungscharakters mit einer Bindungsverkürzung durch die Übergangsmetallkontraktion sein.

Dieses Modell macht auch die Bereitwilligkeit verständlich, mit der die Fluorliganden in RuF_6 , RhF_6 und PtF_6 Elektronen aus der MF -Bindung abgeben und so die Dissoziation



erleichtern.

Es scheint, daß die mit steigender Kernladungszahl von M verminderte Fähigkeit, F^- zu koordinieren mit der Abnahme der Zahl der zur Verfügung stehenden t_{2g} -Orbitale verbunden ist; mit fortschreitender Auffüllung dieser Bahnfunktionen wird die Bildung der Ionen MF_7^- und MF_8^{2-} erschwert. Jedes addierte F^- beansprucht ein t_{2g} -Orbital, wodurch die Möglichkeit zur MF - π -Bindung weiter herabgesetzt wird; gleichzeitig

nimmt die Polarisierung der σ -Elektronen wie auch die abstoßende Wechselwirkung zwischen benachbarten Fluorliganden zu, weil die zuvor in π -Bindungsanteilen enthaltenen Fluorelektronen „nichtbindend“ werden. Die Elektronenaffinität kann natürlich auch einfach mit dem Bestreben der Fluorliganden erklärt werden, die durch das stark polarisierende Zentralatom verminderte Elektronendichte wiederherzustellen.

Die Oxidpentafluoride sind merklich kleiner als ihre analogen Hexafluoride. Das kann zum Teil am Dipolmoment dieser Moleküle liegen, ausschlaggebend sind jedoch andere Faktoren, vielleicht verstärkte π -Bindung. Da die t_{2g} -Elektronen nur einen sehr kleinen Abschirmeffekt zeigen, ist nicht zu erwarten, daß die verschiedenen d-Elektronenkonfigurationen von OsOF_5 (d^1) und OsF_6 (d^2) großen Einfluß auf die Polarisation der σ -Elektronen der Liganden haben. Für die Liganden ist in OsOF_5 die Möglichkeit zur π -Bindung größer, und deshalb sollte insgesamt die Polarisation der σ -Elektronendichte kleiner sein als in OsF_6 . In der Folge würde dann auch die Elektronenaffinität von OsOF_5 kleiner sein.

Es wird noch viel quantitative Forschungsarbeit notwendig sein, um die Fülle der von diesen bemerkenswerten Verbindungen aufgeworfenen Fragen befriedigend zu beantworten.

Eingegangen am 22. April 1968 [A 638]

Dodecacarbonyltriruthenium

VON M. I. BRUCE UND F. G. A. STONE^[*]

Herrn Professor H. J. Emeléus zum 65. Geburtstag gewidmet

Metalcarbonyle und ihre Derivate sind seit den bahnbrechenden Arbeiten von Mond und Mitarbeitern – und besonders in den letzten zwanzig Jahren – Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Unsere Kenntnis des chemischen Verhaltens der Carbonyle der schwereren Übergangsmetalle ist jedoch bisher aus Mangel an guten Darstellungsverfahren ziemlich begrenzt geblieben. In jüngster Zeit wurden neue präparative Methoden zur Synthese von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ entwickelt und in der Folge durch Reaktionen dieser Verbindung viele bis dahin unbekannte Rutheniumcarbonyl-Komplexe entdeckt.

1. Einleitung

Dodecacarbonyltriruthenium wurde schon 1910 aufgefunden, aber nicht als solches erkannt: Mond et al.^[1] beobachteten die Bildung rosa-bis orangefarbener, flüchtiger Kristalle bei der Einwirkung von Kohlenmonoxid auf Ruthenium-Metall bei 300 °C und 350–450 atm. Später wurde eine schokoladebraune, nichtflüchtige, „amorphe“ Verbindung – unlöslich in

Benzol, aber löslich in Wasser – als ein Reaktionsprodukt derselben Umsetzung beschrieben; dieser Verbindung wurde die Formel $\text{Ru}(\text{CO})_2^{[2]}$ zugeordnet.

Eine gründlichere Untersuchung^[3] des Systems Ruthenium-schwarz/Kohlenmonoxid zeigte, daß bei 180 °C und 200 atm $\text{Ru}(\text{CO})_5$ als farblose, flüchtige Flüssigkeit entsteht, die im Sonnenlicht oder bei 50 °C in Benzol leicht in den schon beschriebenen orangefarbenen, kristallinen Komplex übergeht, welchem unrichtig die Formel $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ – hauptsächlich in Analogie zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ – gegeben wurde.

[2] L. Mond u. A. E. Wallis, J. chem. Soc. (London) 121, 29 (1922).

[3] W. Manchot u. W. J. Manchot, Z. anorg. allg. Chem. 226, 385 (1936).

[*] Dr. M. I. Bruce und Prof. Dr. F. G. A. Stone
Department of Inorganic Chemistry, the University
Bristol 8 (England)

[1] L. Mond, N. Hirtz u. M. D. Cowap, Proc. chem. Soc. (London) 26, 67 (1910); J. chem. Soc. (London) 97, 798 (1910); Z. anorg. allg. Chem. 68, 207 (1910).