

## 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  $\text{PtF}_6$ , 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 ( $\text{MF}_6$ ) 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 Ordnungszahleinheit 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-oxidtrifluorid  $\text{IrF}_6$  wirksamer ist als  $\text{PtF}_6$ ; beide reagieren spontan mit ONF oder  $\text{O}_2\text{NF}$  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  $\text{WF}_6$  zu  $\text{PtF}_6$  stark ansteigt. Dies stimmt auch mit der beobachteten Abnahme der Molekülvolumina – sowohl bei  $\text{MF}_6$  wie auch bei  $\text{MF}_6^-$  – innerhalb dieser Reihe überein. Die Oxidpentafluoride  $\text{ReOF}_5$  und  $\text{OsOF}_5$  haben ein den entsprechenden Hexafluoriden vergleichbares Oxidationsvermögen, sind aber schwächere Fluorid-Acceptoren; die gegenseitige Behinderung der Liganden ist in  $\text{MOF}_5$  offenbar größer als in  $\text{MF}_6$ .*

### 1. Einleitung

Die Entdeckung von Dioxygenyl-hexafluoroplatinat(V),  $\text{O}_2\text{PtF}_6$  [1,2], zeigte das bemerkenswerte Oxidationsvermögen von  $\text{PtF}_6$  auf: die Kristallstruktur sowie die magnetischen, spektroskopischen und chemischen Eigenschaften von  $\text{O}_2\text{PtF}_6$  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.

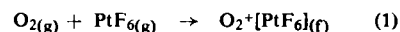
[\*\*] Vor kurzem wurde in Princeton von P. A. Bulliner das Raman-Spektrum von  $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$  gemessen:  $\nu(\text{O}_2^+) = 1837 \text{ cm}^{-1}$ ; diese Schwingungsfrequenz liegt nahe bei dem in der Literatur für  $\nu(\text{NO})$  angegebenen Wert ( $1876 \text{ cm}^{-1}$ ).

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:  $\sum_n$  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  $\text{O}_2$  (Ionisierungspotential  $I(\text{O}_2) = 281 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  [4]) durch  $\text{PtF}_6$  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  $E(\text{PtF}_6)$  erheblich größer als  $-156 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  sein müßte.

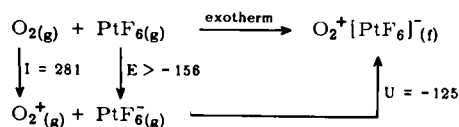


Abb. 1. Born-Haber-Kreisprozeß für  $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$  (Energien in  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Es könnte sein, daß Multipol- und London-Dispersionskräfte<sup>[5]</sup> 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  $\text{PtF}_6$ -Kristallen aus der Dampfphase ( $-11 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>. 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  $90^\circ\text{C}$  sublimieren läßt<sup>[2]</sup>. 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  $\text{PtF}_6$  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 Oxidpentafluoriden ( $\text{ReOF}_5$ ,  $\text{OsOF}_5$ ),  $\text{ReF}_7$  sowie Hexafluoriden von Metallen der 2. Übergangsreihe verglichen.

## 2. Oxidation von Edelgasen

Der Lösung des Problems  $\text{O}_2\text{PtF}_6$  folgten, naheliegend, Versuche zur Oxidation von Xenon, dessen Ionisierungspotential ( $I(\text{Xe}) = 280 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[4]</sup> dem von molekularem Sauerstoff entspricht. Wenn in einem  $[\text{MF}_6]^-$ -Salz die Gitterenergie von der Kationengröße nur wenig beeinflusst wird, schien es möglich, das Edelgas mit  $\text{PtF}_6$  zu oxidieren. Die Gitterenergie für  $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$  sollte kaum kleiner sein als  $-120 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ein Wert, der sich aus der Abschätzung des  $\text{Xe}^+$ -Radius mit  $1,5 \text{ \AA}$  ergibt.

Wie erwartet, reagierte Xenon mit  $\text{PtF}_6$  spontan bei Raumtemperatur<sup>[7]</sup>. Das Reaktionsprodukt ist allerdings nicht so einfach zusammengesetzt wie zuerst angenommen<sup>[8]</sup>. Die Reaktion wurde mehrmals wiederholt und tensimetrisch sowie gravimetrisch untersucht<sup>[9]</sup>. 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-

gemisch  $\text{Xe}/\text{F}_2$  erhielt *Mahieux*<sup>[10]</sup> ein ähnliches Produkt und nahm dafür die Zusammensetzung  $\text{XePtF}_6 + \text{Xe}(\text{PtF}_6)_2$  an. Das Produkt aus den Umsetzungen von  $\text{PtF}_6$  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  $650 (\text{sst})$  und  $550 (\text{st}) \text{ cm}^{-1}$ . Dieses IR-Spektrum ähnelt denjenigen von  $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ <sup>[12]</sup> und  $\text{NO}^+[\text{PtF}_6]^-$ <sup>[11,12]</sup> und ist charakteristisch für  $\text{Pt}^v$  in einer Umgebung von Fluorliganden.

Verwendet man einen Überschuß an  $\text{PtF}_6$  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<sup>[9]</sup>, dessen Struktur fast identisch ist mit der des kürzlich von *Bartlett* und *Sladky*<sup>[13]</sup> aus  $\text{XeF}_2$  und  $\text{IrF}_5$  in  $\text{BrF}_3$  dargestellten Addukts  $\text{XeF}_2\cdot 2\text{IrF}_5$ ; letzteres ist wahrscheinlich  $\text{XeF}^+[\text{Ir}_2\text{F}_{11}]^-$ . 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<sup>[13]</sup>.  $\text{IrF}_6$  reagiert mit Xenon unter den Bedingungen der  $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$ -Bildung nicht.

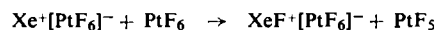
Schon früher<sup>[8]</sup> konnte nachgewiesen werden, daß  $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$  das Platin als  $\text{Pt}^v$  enthält, da bei der Umsetzung mit Alkalifluoriden ( $\text{A}[\text{JF}_6]$ ,  $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) in  $\text{JF}_5$  Salze vom Typ  $\text{A}^+[\text{PtF}_6]^-$  entstehen. Unabhängig davon wurde auch festgestellt, daß  $\text{PtF}_4$  in  $\text{JF}_5$ -Lösung bei Anwesenheit von Alkalifluorid durch  $\text{XeF}_4$  nicht oxidiert wird.

$\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$  ist nur in wenigen Solventien löslich, Kristallisationsversuche schlugen bisher fehl. Oberhalb  $160^\circ\text{C}$ <sup>[\*]</sup> zerfällt der Festkörper, wobei in einer komplexen Redoxreaktion  $\text{XeF}_4$  entsteht sowie eine diamagnetische, xenonhaltige Substanz der ungefähren Zusammensetzung  $\text{XePt}_2\text{F}_{10}$ <sup>[8,9]</sup>, die ein deutliches Pulver-Röntgenogramm gibt.

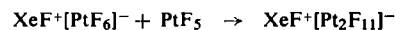
Zusammenfassend kann die Umsetzung von  $\text{PtF}_6$  mit Xenon folgendermaßen interpretiert werden:



Das Kation wird anschließend von überschüssigem  $\text{PtF}_6$  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  $\text{Xe}^+$ -Ionen macht auch eine solche Zusammenlagerung sehr unwahrscheinlich).

Das Ionisierungspotential von Krypton beträgt  $323 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[4]</sup>, die Gitterenergie  $U(\text{Kr}^+[\text{MF}_6]^-) \approx$

[10] F. Mahieux, C. R. hebdomadaire 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  $110^\circ\text{C}$  einsetzt.

[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.

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

Im Gegensatz zu Krypton, läßt sich Xenon auch mit  $\text{RhF}_6$  oxidieren [8].

Das Reaktionsprodukt hatte bei zwei Versuchen ziemlich genau die Bruttozusammensetzung  $\text{XeRhF}_6$  ( $\text{Xe}:\text{RhF}_6 = 1:1,05$  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  $\text{RhF}_6$  wie  $\text{PtF}_6$  im Überschuß mit  $\text{Xe}^+$  zu  $\text{XeF}^+$  reagiert.

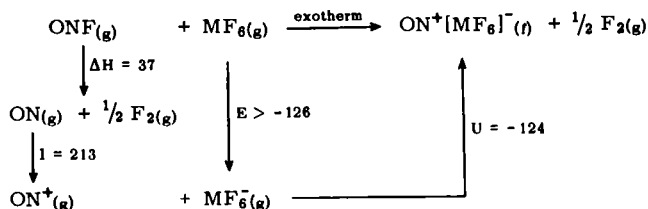


Abb. 2. Modifizierter Born-Haber-Kreisprozeß für die Reaktion  $\text{ONF(g)} + \text{MF}_6\text{(g)} \rightarrow \text{NO}^+[\text{MF}_6]^- (\text{f}) + \frac{1}{2} \text{F}_2\text{(g)}$  (Energien in  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

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  $\text{WF}_6$  bis  $\text{PtF}_6$  (Tabelle 1). Nur  $\text{IrF}_6$  und  $\text{PtF}_6$  oxidieren ONF. Das Addukt von

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

$\text{MF}_6$	Reaktionspartner	Reaktionsbedingungen	Produkt		Elementarzelle R; a, b, c (Å)	Lit.
			g	f		
$\text{WF}_6$	NO	g + g, keine Reaktion	—	—	—	[9,11,14]
	ONF	1:1, g + g 1:2, g + g	— —	$\text{NOWF}_7$ $(\text{NO})_2\text{WF}_8$	(cub.); 5, 197 [c]	[9,11] [11,12]
$\text{ReF}_6$	NO	1:1 oder [a], g + g	[a]	$\text{NOReF}_6$	1a3; 10, 151	[11,12]
	ONF	1:1, g + g 1:2, g + g	$\text{ReF}_6$ —	$(\text{NO})_2\text{ReF}_8$ $(\text{NO})_2\text{ReF}_8$	isomorph $(\text{NO})_2\text{WF}_8$	[11,12] [11,12]
$\text{OsF}_6$	NO	1:1 oder [a], g + g	[a]	$\text{NOOsF}_6$	1a3; 10, 126	[2,9,11]
	ONF	1:1 oder [b], g + g	[b] + Spuren $\text{ONF}_3$ ?	$\text{NOOsF}_7 + \text{NOOsF}_6$	(cub.); 5, 145	[11,12]
$\text{IrF}_6$	NO	1:1 oder [a], g + g $\text{IrF}_6$ in $\text{WF}_6(\text{fl}) + \text{NO}(\text{g})$	[a] —	$(\text{NO})_2\text{IrF}_6 + \text{NOIrF}_6$ $\text{NOIrF}_6$	(hex.); a = 10,01, c = 3,53 1a3; 10, 114	[9,11] [9,11] [11,12]
	ONF	1:1, g + g 1:3, g + g oder f + g	$\text{F}_2 + \text{wenig ONF}_3$ $\text{ONF}_3 + \text{wenig F}_2$	$\text{NOIrF}_6$ $\text{NOIrF}_6$		
$\text{PtF}_6$	NO	1:1 oder [a], g + g $\text{PtF}_6$ in $\text{WF}_6(\text{fl}) + \text{NO}(\text{g})$	[d] —	$(\text{NO})_2\text{PtF}_6 + \text{NOPtF}_6$ $(\text{NO})_2\text{PtF}_6 + \text{NOPtF}_6$	(hex.); a = 10,01, c = 3,53	[9,11,15] [9,11]
	ONF	1:1, g + g 1: $\gg$ 3, g + g oder f + g	$\text{F}_2 + \text{Spuren ONF}_3$ $\text{F}_2 + \text{Spuren ONF}_3$	$\text{NOPtF}_6$ $\text{NOPtF}_6$	1a3; 10, 112	[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.

$\text{PtF}_6$ ,  $\text{RhF}_6$  und vielleicht sogar  $\text{IrF}_6$  sollten imstande sein, Radon zu oxidieren. Wenn  $I(\text{Rn}) = 246,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $U(\text{Rn}^+[\text{MF}_6]^-) = -115 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , muß  $E(\text{MF}_6) > -132 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  sein.

### 3. Oxidation von NO und ONF

Mit Ausnahme von  $\text{PtF}_6$  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  $1-2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  differieren.  $\text{NO}^+$  wiederum ähnelt  $\text{O}_2^+$  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  $68 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  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  $\text{O}_2$ . Andererseits ist für die Oxidation von Nitrosylfluorid unter Freisetzung von Fluor ein  $E(\text{MF}_6)$  von minimal  $-126 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  notwendig (vgl. Abb. 2).

ONF mit  $\text{OsF}_6$  wird jedoch leicht zu  $\text{NOOsF}_6$  reduziert, und in einem Fall entstand dabei  $\text{ONF}_3$  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  $\text{MF}_6$  geht hervor, daß  $\text{WF}_6$  das schwächste,  $\text{IrF}_6$  und  $\text{PtF}_6$  die stärksten Oxidationsmittel innerhalb der Reihe sind:  $E(\text{ReF}_6) > -90$ ,  $E(\text{IrF}_6) > -126$ ,  $E(\text{PtF}_6) > -156 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  [11],  $E(\text{MF}_6)$  nimmt pro Ordnungszahleinheit um  $\approx -20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  zu.

Die Volumenänderung von  $\text{MF}_6^-$  läßt sich anhand der relativen Volumina der Formeleinheiten in den kubisch kristallisierenden Salzen  $\text{NO}^+[\text{MF}_6]^-$  verfolgen ( $M, \text{\AA}^3$ ) [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).

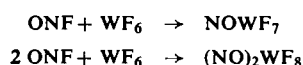
[15] F. P. Gortsema u. R. H. Toeniskoetter, Inorg. Chem. 5, 1217 (1966).

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

sein wie  $V(\text{PtF}_6)$ ; für die Elektronen der Fluorliganden ist dann aber in  $\text{AuF}_6$  eine stärkere Polarisierung zu erwarten als in  $\text{PtF}_6$ , was die Abspaltung von Fluor erleichtern würde.  $\text{AuF}_6$  wäre zweifellos ein stärkeres Oxidationsmittel als  $\text{PtF}_6$ , seine Elektronenaffinität  $E(\text{AuF}_6)$  wird auf  $> -180 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  geschätzt. Die Oxidation von molekularem Stickstoff ( $I(\text{N}_2) = 358 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  [4];  $E(\text{MF}_6) > -233 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) scheint auch mit  $\text{AuF}_6$  sehr unwahrscheinlich, die Oxidation von Krypton (vgl. Abschnitt 2) dagegen möglich.

Aus der Art der Produkte der Umsetzungen von ONF mit  $\text{MF}_6$  ist nicht nur eine Zunahme der Elektronenaffinität in der Reihe von  $\text{WF}_6$  bis  $\text{PtF}_6$  zu ersehen, sondern auch eine merkliche Abnahme in der Wirksamkeit der Hexafluoride als  $\text{F}^-$ -Acceptoren – zumindest ab dem  $\text{ReF}_6$ .

$\text{WF}_6$  oxidiert NO nicht, doch nimmt es leicht  $\text{F}^-$  auf.



Der Komplex  $\text{NOWF}_7$  ist einfach kubisch, ein plastischer Kristall, in dem das Anion  $\text{WF}_7^-$  ungeordnete Rotation aufweist.  $(\text{NO})_2\text{WF}_8$  ist isomorph mit  $(\text{NO})_2\text{ReF}_8$ ; beide enthalten wahrscheinlich  $\text{MF}_8^{2-}$ -Ionen. Es ist interessant, daß  $\text{NOReF}_7$  wohl unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  entsteht, aber schon unterhalb Raumtemperatur dismutiert [12].

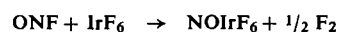


Auch bei der Reaktion von NO mit  $\text{ReF}_7$  [12] tritt  $\text{NOReF}_7$  als Zwischenprodukt auf.



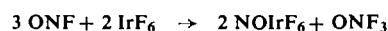
Die Enthalpie der Additionsreaktion  $\text{F}_2(\text{g}) + \text{MF}_7(\text{g}) \rightarrow \text{MF}_8^{2-}(\text{g})$  ist offenbar bei  $\text{M} = \text{Re}$  größer als bei  $\text{M} = \text{W}$ ; wenn man alle anderen Faktoren vernachlässigt, ist diese Annahme in Einklang mit der größeren Elektronenaffinität von  $\text{Re}^{\text{VI}}$  gegenüber  $\text{W}^{\text{VI}}$ . Die Tatsache, daß  $\text{OsF}_6$  kein  $(\text{NO})_2\text{OsF}_8$  bildet, wird deshalb mit dem geringeren, den Liganden am  $\text{Os}^{\text{VI}}$  zur Verfügung stehenden Raum erklärt. Vermutlich ist die Packung der Liganden in  $\text{OsF}_7^-$  dichter als in  $\text{ReF}_7^-$ . Sicher ist, daß das Volumen der einmolekularen Elementarzelle in  $\text{NOWF}_7$  ( $140,4 \text{ \AA}^3$  [11, 12]) größer ist als in  $\text{NOOsF}_7$  ( $136 \text{ \AA}^3$ ); letzteres ist jedoch nur um  $14 \text{ \AA}^3$  größer als das Molekylvolumen von kubischem  $\text{OsF}_6$  ( $122 \text{ \AA}^3$ ).

Die eingeschränkte Möglichkeit, Fluorid zu addieren und die Fähigkeit,  $\text{F}^-$  zu  $1/2 \text{ F}_2$  zu oxidieren, machen  $\text{IrF}_6$  zu einem äußerst wirksamen Reagens für oxidative Fluorierungen. Vereinigt man ONF und  $\text{IrF}_6$  in annähernd äquimolaren Mengen bei  $20^\circ\text{C}$ , so überwiegt die Bruttoreaktion

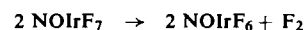


Nebenher entsteht auch etwas  $\text{ONF}_3$  [11, 17–19], dessen Anteil am Reaktionsprodukt aber stark ansteigt, wenn

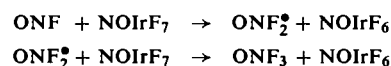
das Ausgangsverhältnis  $\text{ONF}/\text{IrF}_6$  größer wird; beim Molverhältnis 3:2 werden mehr als 60 % des nach



erreichbaren  $\text{ONF}_3$  erhalten. Vorausgesetzt, daß ONF bei normalen Druck- und Temperaturverhältnissen und ohne Anregung [17] mit  $\text{F}_2$  nicht reagiert, sowie daß  $\text{ONF}_3$  gegenüber  $\text{IrF}_6$  inert ist [18], läßt sich für diese Reaktionen ein gemeinsames Zwischenprodukt – vermutlich  $\text{NOIrF}_7$  – postulieren. Ein solcher kurzlebiger Komplex könnte  $\text{F}_2$  abgeben

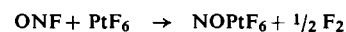


oder sich mit überschüssigem Nitrosylfluorid in einer Zweistufenreaktion umsetzen



Es ist wahrscheinlicher, daß das von Fox et al. [18] beschriebene  $\text{ONF}_2$ -Radikal dabei nicht in freier Form auftritt, sondern schon vor dem Verlassen der  $\text{NOIrF}_6/\text{NOIrF}_7$ -Oberfläche fluoriert wird.

Es gibt keine Hinweise auf ein salzartiges Addukt von ONF mit  $\text{PtF}_6$ ; 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  $\text{ONF}_3$  an [11, 12]. Die gegenseitige Behinderung der Liganden ist in  $\text{PtF}_6$  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  $E(\text{MF}_6) > -144 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  sein muß. Beide Aspekte sind als Ursache für eine Verkürzung der Lebensdauer von  $\text{NOPtF}_7$  gegenüber  $\text{NOIrF}_7$  denkbar.

Die Abspaltung von Fluor aus ONF mit  $\text{PtF}_6$  wurde unabhängig von uns auch von Gortsema und Toeniskoetter [15] entdeckt, die aber keine Bildung von  $\text{ONF}_3$  beobachten konnten. Die Feststellung der Autoren, daß ONF mit  $\text{NOPtF}_6$  unter Fluorentwicklung weiterreagiert, wurde durch die Ergebnisse von Beaton [11, 12] nicht bestätigt. Das als kubisch beschriebene  $(\text{NO})_2\text{PtF}_6$ , das bei der Sekundärreaktion entstanden sein soll, kann auf diese Weise nicht erhalten werden.  $(\text{NO})_2\text{PtF}_6$  ist ein diamagnetisches Salz mit einem geringfügig verzerrten hexagonalen Gitter und läßt sich aus  $\text{PtF}_6$  und NO im Überschuß darstellen (vgl. Tabelle 1); es ist isomorph mit  $(\text{NO})_2\text{PdF}_6$  [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. Vanderkoor, 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.

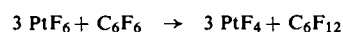
[20] N. Bartlett, unveröffentlicht.

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  $\text{IrF}_6$  und  $\text{PtF}_6$  nötig – es gibt also noch immer keine rein chemische Elementdarstellung dieses Halogens.

#### 4. Andere Oxidationsreaktionen mit $\text{MF}_6$

Versuche zur Oxidation von Kr,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NF}_3$  sowie  $\text{F}_2\text{O}$  [9], die alle schwerer oxidierbar sind als  $\text{O}_2$  oder Xe, mit  $\text{PtF}_6$  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  $\text{N}_2$  entspricht und keine Oxidation zu  $\text{CO}^+$  erwarten läßt, reagiert heftig mit  $\text{PtF}_6$ , allerdings in seiner normalen Funktion als starkes Reduktionsmittel; dabei entstehen  $\text{COF}_2$ ,  $\text{PtF}_4$  und sogar Pt.

Die Oxidation von  $\text{Cl}_2$  mit  $\text{PtF}_6$  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  $\text{PtF}_5$  und  $\text{ClF}_2\text{PtF}_6$  [22].

Mit  $\text{IrF}_6$  [9] anstelle von  $\text{PtF}_6$  wird ein  $\text{Cl}_2/\text{MF}_6$ -Verhältnis erhalten, das näher bei 1:1 liegt. Auch in diesem Fall wurden keine Chlorfluoride gefunden, das Reaktionsprodukt ist leider – wie schon bei  $\text{PtF}_6$  – röntgenamorph; der gelbe Festkörper ist bei Raumtemperatur instabil [9, 23] und zerfällt zu  $\text{IrF}_5$  [24] und einem Gas (kein  $\text{Cl}_2$ !), 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  $\text{J}_2$  ( $I(\text{J}_2) = 214 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) von  $\text{WF}_6$ , wie erwartet, nicht oxidiert wird – wohl aber

von  $\text{OsF}_6$ , allerdings in unübersichtlicher Reaktion. Derselbe Autor fand, daß Nitrylfluorid mit  $\text{IrF}_6$  nach

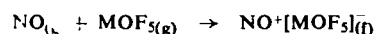


reagiert. Das IR-Spektrum des Nitrylsalzes weist die üblichen [26]  $\nu_3$ -Banden bei 2360 und 630 ( $\text{IrF}_6^-$ )  $\text{cm}^{-1}$  [27] auf. Die Elementarzelle ist orthorhombisch, aber die alternative primitiv monokline Zelle ( $a=b=4,99 \text{ \AA}$ ;  $c=5,55 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=92,3^\circ$ ;  $V=138 \text{ \AA}^3$ ) steht deutlich in Beziehung zur primitiven Pseudozelle von  $\text{NOIrF}_6$  ( $a=5,057 \text{ \AA}$ ;  $V=129 \text{ \AA}^3$ ). Wenn die Dissoziationsenthalpie für  $\text{O}_2\text{NF}_{(g)} \rightarrow \text{NO}_{2(g)} + 1/2 \text{ F}_{2(g)} = 27$  [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  $\text{NOOsF}_6$ ) aus  $\text{NO}_2$  und  $\text{OsF}_6$  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 $\text{ReOF}_5$ und $\text{OsOF}_5$

$\text{ReOF}_5$  und  $\text{OsOF}_5$  haben  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie und sind annähernd oktaedrisch [33, 38]. Das Molekylvolumen von  $\text{OsOF}_5$  – sowohl in der orthorhombischen wie in der kubischen Form – ist kleiner als dasjenige von  $\text{OsF}_6$  (s. Tabelle 3).  $\text{ReOF}_5$  ist bei  $20^\circ\text{C}$  isomorph mit orthorhombischem  $\text{OsOF}_5$ . Läßt man auf diese Oxidopentafluoride NO einwirken [9, 12], entstehen sofort 1:1-Salze.



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

Tabelle 2. Strukturelle Beziehungen zwischen den Salzen  $\text{NOMF}_6$  und  $\text{NOMOF}_5$ .

Salz	Bravais-Gitter	Gitterparameter (Å)		Formeleinheiten pro Elementarzelle	Molekylvolumen (Å <sup>3</sup> )
		a	c		
$\text{NOReOF}_5$	tetragonal	5,083	10,00	2	129
$\text{NOOsOF}_5$	tetragonal	5,025	10,37	2	131
$\text{NOReF}_6$	kubisch raumzent.	10,151		8	130,75
$\text{NOOsF}_6$	kubisch raumzent.	10,126		8	129,79

[21] J. R. Majer 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.

[25] R. Anderson, Office of Naval Research (USA), Annu. Technical Summary Rep. U T C 2002–Q T 4 (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  $\text{WF}_6$ -Lösung aus, bekommt man eine kubische Phase der Zusammensetzung  $(\text{NO})_2\text{OsWOF}_{11}$  – isomorph, aber nicht gleichdimensional mit  $\text{NOOsF}_6$ .  $((\text{NO})_2\text{OsWOF}_{11})$ :  $a = 10,152 \text{ \AA}$ .  $\text{NOOsF}_6$ :  $a = 10,126 \text{ \AA}$  [9].

Fluorid aufzunehmen kann wieder auf sterische Gründe zurückgeführt werden. Ähnlich gibt  $\text{OsOF}_5$  mit  $\text{ONF}$  überhaupt kein Addukt, obwohl  $\text{OsF}_6$  noch zu  $\text{NOOsF}_7$  reagiert. Wie Tabelle 3 zeigt, ist das Molekülvolumen von  $\text{OsOF}_5$  deutlich kleiner als das von  $\text{OsF}_6$ .

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften von  $\text{MF}_6$  und  $\text{MOF}_5$  (M = Element der 3. Übergangsreihe).

	$\text{WF}_6$	$\text{ReF}_6$	$\text{OsF}_6$	$\text{IrF}_6$	$\text{PtF}_6$	$\text{ReOF}_5$	$\text{OsOF}_5$
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)	9,68 [16]	9,61 [16]	9,59 [16]	9,58 [16]	9,55 [16]	—	9,54 [34]
	8,81	8,76	8,75	8,73	8,71	—	8,67
	5,09	5,06	5,04	5,04	5,03	—	5,02
Molekülvolumen (Å <sup>3</sup> )	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 (Å <sup>3</sup> )	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 (kcal·mol <sup>−1</sup> )	1,4 [28]	2,0 [29]	2,0 [30]	1,7 [28]	2,1 [31]	1,3 [32]	—
Schmelzentropie (cal·grad <sup>−1</sup> ·mol <sup>−1</sup> )	1,45 [28]	3,2 [29]	5,7 [30]	3,7 [28]	3,2 [31]	3,9 [32]	5,3 [33]
Verdampfungsenthalpie (kcal·mol <sup>−1</sup> )	6,33 [28]	6,87 [29]	6,72 [30]	7,38 [28]	7,06 [31]	7,72 [32]	8,75 [33]
Verdampfungsentropie (cal·grad <sup>−1</sup> ·mol <sup>−1</sup> )	21,8 [28]	22,3 [29]	21,0 [30]	22,6 [28]	22,5 [31]	22,3 [32]	23,4 [33]
M—F (Å)	1,833 [35, 36]	—	1,831 [36]	1,830 [36]	—	—	—
$\nu_1$ (cm <sup>−1</sup> )	771 [37]	755 [37]	733 [37]	701 [37]	655 [37]	Re-O 992 [33]	Os-O 960 [33]
d-Elektronenkonfiguration im Grundzustand	d <sup>0</sup> [46]	dt <sub>2g</sub> <sup>1</sup> [46]	dt <sub>2g</sub> <sup>2</sup> [46]	dt <sub>2g</sub> <sup>3</sup> [46]	dt <sub>2g</sub> <sup>4</sup> [46]	d <sup>0</sup>	dt <sub>2g</sub> <sup>1</sup>

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

Die magnetische Suszeptibilität dieses Produkts folgt zwischen 77 und 297 °K dem Curie-Weiß-Gesetz,  $\theta = 24 \text{ °K}$ , das Verhalten ist dem von  $\text{NOOsF}_6$  [9] ähnlich. Vermutlich liegt eine feste Lösung von  $\text{NOWOF}_5$  in  $\text{NOOsF}_6$  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  $\text{NOOsF}_6$  ( $\mu_{\text{eff}} = 3,36 \text{ B.M.}$ , 297 °K) [9] übereinstimmt. Als Bruttogleichung kann man



formulieren.

Wir nehmen an, daß Spuren HF als Katalysator mitwirkten. Über einen intermediären Komplex mit Sauerstoffbrücke könnte ein Austausch des Oxo-Liganden stattfinden; das dabei entstehende, hypothetische  $\text{WOF}_5$  wäre mit seiner unabgesättigten Sauerstoffvalenz verständlicherweise ein besserer Elektronenacceptor als  $\text{WF}_6$ .

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  $\text{ReF}_6$  ist  $\text{ReOF}_5$  nicht imstande, zwei Moleküle  $\text{ONF}$  zu addieren; als einziges Produkt wird  $\text{NOReOF}_6$  gebildet. Diese verringerte Fähigkeit,

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  $\text{NO}$  von  $\text{MoF}_6$  zu  $\text{NOMoF}_6$  oxidiert; das bedeutet, daß  $\text{MoF}_6$  ein stärkeres Oxidationsmittel ist als  $\text{WF}_6$ . 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).

[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).

bestimmte durch Elektronenbeugungsmessungen die Abstände M–F in  $\text{MoF}_6$  und  $\text{WF}_6$  zu 1,820 bzw. 1,832 Å. Auch das Molekylvolumen von  $\text{MoF}_6$  [16] in der orthorhombischen ( $106,6 \text{ Å}^3$ ) und kubischen ( $120,9 \text{ Å}^3$ ) Modifikation ist deutlich kleiner als das von  $\text{WF}_6$  (s. Tabelle 3).

Wie schon erwähnt, kann  $\text{RhF}_6$  Xenon oxidieren,  $\text{RuF}_6$  [39] hat die gleiche Fähigkeit. Beide Hexafluoride sind erheblich kleiner ( $100,9$  bzw.  $99,5 \text{ Å}^3$ ; orthorhombisch) [16] als  $\text{PtF}_6$  und thermisch instabiler [40].

Der in der 3. Übergangsreihe für einige Eigenschaften festgestellte Gang tritt in der 2. Übergangsreihe noch stärker hervor.  $\text{TcF}_6$  ist in seinem Verhalten gegenüber NO oder ONF jedoch nicht sehr verschieden von  $\text{ReF}_6$  [41, 42]; es reagiert zu den analogen Verbindungen  $\text{NOTcF}_6$  bzw.  $(\text{NO})_2\text{TcF}_8$ , ohne daß ONF<sub>3</sub> oder F<sub>2</sub> gebildet werden. Daraus geht hervor, daß  $\text{TcF}_6$  ein schwächeres Oxidationsmittel als  $\text{OsF}_6$  ist.

## 7. Erklärung der Eigenschaften von $\text{MF}_6$ und $\text{MOF}_5$

Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Oxidationsstärke von  $\text{MF}_6$ , der hohen Kernladungszahl von M und der Molekülgröße.

In beiden Übergangsreihen gilt weiterhin, daß bei ansteigendem Oxidationsvermögen von  $\text{MF}_6$  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.  $\text{PtF}_6$  oberhalb  $260^\circ\text{C}$  [31] rasch in  $\text{PtF}_4$  und  $\text{F}_2$  zerfällt, kann es bequem mit ca. 90 % Ausbeute durch „Verbrennen“ von Platin ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ) in Fluor dargestellt und an einem Kühlfinger ( $-196^\circ\text{C}$ ) 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  $\text{MoF}_6$  und  $\text{WF}_6$ ; aus ihren Daten ergeben sich mittlere Bindungsenergien von  $107,4$  bzw.  $121,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Diese Werte sind fast doppelt so groß wie die mittleren Bindungsenergien in den Hexa-

fluoriden der 6. Hauptgruppe ( $\text{SF}_6$ :  $78,5$ ;  $\text{SeF}_6$ :  $72,6$ ;  $\text{TeF}_6$ :  $81,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [45].

Die  $\text{MF}_6$ -Moleküle sind oktaedrisch, einige zeigen aber dynamische Jahn-Teller-Effekte [37],  $\text{ReOF}_5$  und  $\text{OsOF}_5$  sind annähernd oktaedrisch [33]. Alle Hexafluoride sowie  $\text{OsOF}_5$  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  $1:3:4 \sqrt{2/3}$ , entsprechend einer hexagonal dichtesten 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  $3,3 \text{ cal}\cdot\text{grad}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 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  $\text{MF}_6$  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  $\text{MF}_6$ -Gas (Tabelle 3) zeigen, daß die MF-Bindungslängen annähernd konstant bleiben. Daraus folgt aber, daß die van-der-Waals-Radien der Liganden in der Verbindungsreihe stark abnehmen. Dieses Ergebnis ist bei den totalsymmetrischen ( $A_{1g}$ -Symmetrie)  $\text{MF}_6$ -Molekülen auf den ersten Blick überraschend.

Es bestehen kaum Zweifel an den wichtigen Schlußfolgerungen von Moffitt et al. [46], daß die d-Elektronenkonfiguration in  $\text{MF}_6$  im Grundzustand und in niedrigen Anregungszuständen den Angaben in Tabelle 3 entsprechen. Angeregte Zustände mit Konfigurationen  $\text{dt}_{2g}^{n-x} \text{e}_g^x$  werden erweiterten Molekülzuständen zugeordnet, da nur  $\text{e}_g^x$ -Elektronen die Liganden wirksam gegen die positive Ladung des Metallkerns abschirmen. Da  $\text{t}_{2g}$ -Elektronen fast keine abschirmende Wirkung haben, nimmt die Polarisierung der Fluorelektronen in den  $\sigma$ -Bindungen mit steigender Ordnungszahl von M, d.h. von  $\text{WF}_6$  bis  $\text{PtF}_6$  zu. Verfügen die Liganden zusätzlich auch über  $\pi$ -Bahnfunktionen, so ist einzusehen, daß diese Bindungsanteile bei steigender Besetzung der  $\text{t}_{2g}$ -Orbitale (d.h. bei Auffüllung der antibindenden  $\pi$ -Bahnfunktionen) abnehmen werden. Mehrfachbindungsanteile werden demnach eher in  $\text{WF}_6$  als in  $\text{PtF}_6$  vorhanden sein; aus diesem Grund und wegen der höheren Kernladungs-

[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).

[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  $\sigma$ -Bindungen in  $\text{PtF}_6$  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  $\text{RuF}_6$ ,  $\text{RhF}_6$  und  $\text{PtF}_6$  Elektronen aus der MF-Bindung abgeben und so die Dissoziation



erleichtern.

Es scheint, daß die mit steigender Kernladungszahl von M verminderte Fähigkeit,  $\text{F}^-$  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  $\text{MF}_7^-$  und  $\text{MF}_8^{2-}$  erschwert. Jedes addierte  $\text{F}^-$  beansprucht ein  $t_{2g}$ -Orbital, wodurch die Möglichkeit zur MF- $\pi$ -Bindung weiter herabgesetzt wird; gleichzeitig

nimmt die Polarisierung der  $\sigma$ -Elektronen wie auch die abstoßende Wechselwirkung zwischen benachbarten Fluorliganden zu, weil die zuvor in  $\pi$ -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  $\pi$ -Bindung. Da die  $t_{2g}$ -Elektronen nur einen sehr kleinen Abschirmeffekt zeigen, ist nicht zu erwarten, daß die verschiedenen d-Elektronenkonfigurationen von  $\text{OsOF}_5$  ( $d^1$ ) und  $\text{OsF}_6$  ( $d^2$ ) großen Einfluß auf die Polarisierung der  $\sigma$ -Elektronen der Liganden haben. Für die Liganden ist in  $\text{OsOF}_5$  die Möglichkeit zur  $\pi$ -Bindung größer, und deshalb sollte insgesamt die Polarisierung der  $\sigma$ -Elektronendichte kleiner sein als in  $\text{OsF}_6$ . In der Folge würde dann auch die Elektronenaffinität von  $\text{OsOF}_5$  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]

## Dodekacarbonyltriruthenium

VON M. I. BRUCE UND F. G. A. STONE<sup>(\*)</sup>

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

*Metallcarbonyle 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

Dodekacarbonyltriruthenium wurde schon 1910 aufgefunden, aber nicht als solches erkannt: Mond et al.<sup>[1]</sup> 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 schokoladenbraune, nichtflüchtige, amorphe Verbindung – unlöslich in

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

Eine gründlichere Untersuchung<sup>[3]</sup> 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.

[\*] 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).

[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).