

Schema 1. $m = 1$ bis 5; eingezeichnete Kopplungskonstanten in $(2)_{\text{sem}}$ gelten für $m = 1$.

Spektrum von $(2)_{\text{sem}}$ ($m = 1$) läßt sich ohne Berücksichtigung dieser Gruppe mit den angegebenen Kopplungskonstanten gut simulieren (Abb. 1)^[9].

Damit verhält sich (2) als rein vinyloges System, das zudem als bisher längste Reihe vorliegt. K ist für $m = 1$ bis 3 aus dem Polarogramm zugänglich^[10], für $m = 3$ bis 5 aus den Extinktionen der Komproportionierungslösung^[11]. Wie die Tabelle zeigt, nimmt $\log K$ und damit die thermodynamische Stabilität von $(2)_{\text{sem}}$ mit wachsender Kettenlänge rapide ab, d. h. der Abstand zwischen E_1 und E_2 wird immer geringer.

	1	2	(2), $m =$ 3	4	5
E_1 [a]	-60	-58	—	—	—
E_2 [a]	+280	+90	—	—	—
E_m [a, b]	+110	+16	-30	-50	-67
Anteil an $(2)_{\text{sem}}$ (%)	99,8	90	48	6	<1
$\log K$	5,9	2,5	0,5	-1,7	-3,5
$J_{\text{mm}}^{\text{sem}}$ (eV) [c]	4,02	3,68	3,40	3,16	2,96

[a] E (mV) in CH_3CN gegen Ag/AgCl .

[b] $E_m = (E_1 - E_2)/2$.

[c] $J_{\text{mm}}^{\text{sem}}$ = Repulsionsintegral.

Wie bei den früher untersuchten Violenen^[6] wird K von substanzspezifischen Solvatationseffekten kaum beeinflusst. Dies zeigt die lineare Abhängigkeit zwischen $\log K$ von (2) und $J_{\text{mm}}^{\text{sem}}$ für $m = 1$ bis 5.

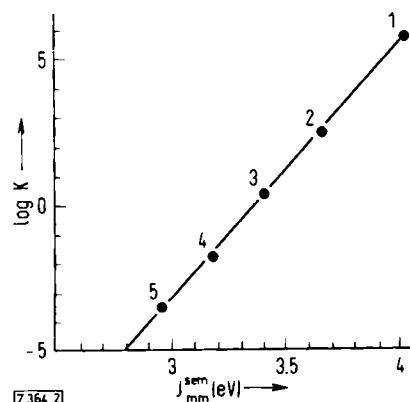


Abb. 2. Korrelation zwischen $\log K$ und $J_{\text{mm}}^{\text{sem}}$ für (2) , $m = 1$ bis 5.

Damit erhöht sich die Bedeutung dieser Berechnungen für Voraussagen über weitere Redoxsysteme vom Typ (1) . Insbesondere bestätigt sich, daß $J_{\text{mm}}^{\text{sem}}$ größer als 4 eV sein soll, wenn die Isolierung von $(1)_{\text{sem}}$ in Substanz angestrebt wird (d. h. $\log K > 3$).^[6]

Eingegangen am 10. Februar 1971 [Z 364]

[1] S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. 676, 32 (1964).

[2] Vgl. den Überblick bei S. Hünig, H. Balli, H. Conrad, H. Friedrich, J. Groß, G. Kießlich, G. Ruider, G. Sauer u. D. Scheutzw, Pure Appl. Chem. 15, 109 (1967).

[3] S. Hünig und H. Quast in: Optische Anregung organischer Systeme. Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 184. Die gleichen Überlegungen gelten für $\text{red}^{2+} + \text{ox} \rightleftharpoons 2 \text{sem}^{\ominus}$.

[4] Letzte Kurzmitteilung: S. Hünig u. J. Groß, Tetrahedron Lett. 1968, 2599; weitere Beispiele siehe [3].

[5] N. S. Hush u. J. Blackledge, J. Chem. Phys. 23, 514 (1955).

[6] P. Čárský, S. Hünig, D. Scheutzw u. R. Zahradnik, Tetrahedron 25, 4781 (1969).

[7] E_s : Gesamt- π -Elektronenenergie des betrachteten Systems; J_{mm} : Coulombrepulsionsintegral des einfach besetzten MO.

[8] $m = 1, 3-5$, Dissertation F. Linhart, Universität Würzburg 1970.

[9] $m = 2$, Dissertation D. Scheutzw, Universität Würzburg 1966. Simulierung mit dem Programm „Hyfrag“ von D. Scheutzw auf der Rechenanlage EL X8 im Rechenzentrum der Universität Würzburg.

[10] R. Brdička, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 47, 314 (1941); L. Michaelis, Chem. Rev. 16, 243 (1935); B. Elema, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 54, 78 (1935); vgl. auch [1, 2, 4].

[11] Dieses einfache Verfahren (vgl. [8]) liefert Mindestwerte für $\log K$, die in vergleichbaren Fällen bis $\pm 20\%$ von den polarographischen Werten abweichen.

Isocyanid-Komplexe von Thorium- und Uranhalogeniden^[*]

Von Franz Lux und U.-E. Buße^[*]

Interessant im Zusammenhang mit der Diskussion der Bindungsverhältnisse von Actinoiden ist der Existenzbereich entsprechender Organometallverbindungen. In den bisher beschriebenen derartigen Actinoiden-Verbindungen haben mit einer Ausnahme^[1] die Liganden gegenüber dem Actinoidatom eine negative Oxidationszahl^[2]. Wir haben die Komplexbildung mit Neutralliganden unter Bildung von Actinoid-Kohlenstoff-Bindungen untersucht und berichten über die ersten Isocyanid-Komplexe von Actinoiden ohne stabilisierende π -Liganden wie z. B. in $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ^[1].

0,75 g (1 mmol) Urantetrajodid ergibt bei der Umsetzung mit 1,25 ml (10 mmol) Cyclohexylisocyanid in 10 ml wasserfreiem n-Hexan bei -5°C nach 80 Std. Reaktionsdauer, Abfiltrieren, Waschen mit 20 ml n-Hexan und Trocknen am Hochvakuum (10^{-5} Torr) – alle Operationen bei -5°C – in quantitativer Ausbeute gelbes Tetrajodotetrakis(cyclohexylisocyanid)uran(IV), $\text{UJ}_4(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_4$.

Die Verbindung ist nicht merklich sauerstoff-, jedoch extrem feuchtigkeitsempfindlich. Sie kann bei 0°C einige Zeit aufbewahrt werden, verändert sich aber bei Raumtemperatur langsam unter Dunkelfärbung. Mit dieser Alterung vermindert sich ihre Löslichkeit erheblich. Der nicht gealterte Komplex löst sich kaum in n-Hexan, mäßig in Benzol, sehr gut in Chloroform, Aceton, Methanol etc. In den ursprünglich gelben Lösungen entsteht allmählich ein dunkelbrauner Niederschlag.

[*] Prof. Dr. F. Lux und Dipl.-Chem. U.-E. Buße
Institut für Radiochemie der Technischen Universität München
8046 Garching bei München

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Unbeständigkeit der Verbindung in Lösung zeigt sich auch in folgendem: – 1. Durch Umsetzung von Urantetrajodid mit einer Lösung von Cyclohexylisocyanid in wenig Benzol erhält man den Komplex ebenfalls unmittelbar als feste Phase in der Reaktionsmischung. Das abfiltrierte und mit Benzol gewaschene Produkt ist jedoch wahrscheinlich wegen teilweiser Zersetzung des merklich in Benzol gelösten Anteils nicht so rein wie die in Hexan-Suspension hergestellte Verbindung. – 2. Die Umsetzung von Urantetrajodid mit Cyclohexylisocyanid in Chloroform ergibt schnell eine gelborange Lösung. Durch Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff oder n-Hexan wird der Komplex ausgefällt. Diese Produkte sind dunkel und nicht analysenrein.

In den phänomenologischen chemischen und physikalischen Eigenschaften ähnelt der Komplex sehr dem $\text{Pd}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$ ^[3].

Im IR-Spektrum (KBr-Preßling) erscheint die $\nu(\text{NC})$ -Bande bei 2190 cm^{-1} und ist damit um 55 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}:\nu(\text{NC})=2135\text{ cm}^{-1}$ ^[4]). Das stimmt mit der allgemeinen Tendenz überein, daß in Isocyanid-Komplexen mit positiv geladenem Metallatom $\nu(\text{NC})$ im Vergleich zum freien Liganden nach höheren Frequenzen oder merklich geringer nach niedrigeren Frequenzen als in Metall(o)-Komplexen verschoben ist^[5]. Dies spricht für einen beträchtlichen σ -Donor-Charakter der Uran-Kohlenstoff-Bindung. Im Grenzfall der reinen σ -Donor-Bindung des Isocyanids^[6] in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ($\nu(\text{NC})=2255\text{ cm}^{-1}$ ^[7]) beträgt die Bandenverschiebung nach höheren Wellenzahlen 120 cm^{-1} . In $\text{UJ}_4(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_4$ hat die U—C-Bindung demnach einen Rückbindungsanteil.

Entsprechend ist in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{U}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$, einer U^{III} -Verbindung, $\nu(\text{NC})=2160\text{ cm}^{-1}$ nur um 25 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. So kann hier in Überein-

stimmung mit der leichten Oxidierbarkeit von U^{III} zu U^{IV} ein größerer Rückbindungsanteil vom Uran zum Isocyanid angenommen werden^[1].

Bei wiederholten IR-Messungen derselben Probe nimmt die Intensität der charakteristischen $\nu(\text{NC})$ -Bande ab, und diese verschwindet schließlich ganz. Gleichzeitig wird der KBr-Preßling dunkel und verliert den Isocyanidgeruch der Verbindung.

Analog geben Thoriumtetrajodid, Urantetrabromid^[8], Urantetrachlorid und Uranylchlorid mit Cyclohexylisocyanid in n-Hexan elfenbeinfarbene Komplexe mit $\nu(\text{NC})=2194, 2193, 2196$ bzw. 2213 cm^{-1} .

Eingegangen am 14. Januar 1971 [Z 365]

- [1] B. Kanellakopulos, E. O. Fischer, E. Dornberger u. F. Baumgärtner. *J. Organometal. Chem.* 24, 507 (1970).
- [2] L. T. Reynolds u. G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2, 246 (1956); K. W. Bagnall u. J. L. Baptista, *ibid.* 32, 2283 (1970); E. O. Fischer u. Y. Hristidu, *Z. Naturforsch.* 17b, 275 (1962); F. Baumgärtner, E. O. Fischer, B. Kanellakopulos u. P. Laubereau, *Angew. Chem.* 77, 866 (1965); 78, 112 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 878 (1965); 5, 134 (1966); A. Streitwieser, jr. u. U. Müller-Westerhoff, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 7364 (1968); D. G. Karraker, J. A. Stone, E. R. Jones, jr. u. N. Edelstein, *ibid.* 92, 4841 (1970); R. v. Ammon, B. Kanellakopulos u. R. D. Fischer, *Radiochim. Acta* 11, 162 (1969); G. Lugli, W. Marconi, A. Mazzei, N. Paladino u. U. Pedretti, *Inorg. Chim. Acta* 3, 253 (1969); M. L. Anderson u. L. R. Crisler, *J. Organometal. Chem.* 17, 345 (1969); G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland u. G. Wilkinson, *Chem. Commun.* 1970, 1369; P. G. Laubereau u. J. H. Burns, *Inorg. Chem.* 9, 1091 (1970); *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 6, 59 (1970); P. G. Laubereau, *ibid.* 6, 611 (1970).
- [3] E. O. Fischer u. H. Werner, *Chem. Ber.* 95, 703 (1962).
- [4] B. Crociani, T. Boschi u. U. Belluco, *Inorg. Chem.* 9, 2021 (1970).
- [5] L. Malatesta u. F. Bonati: *Isocyanide Complexes of Metals*. Wiley, New York 1969, S. 25ff.
- [6] F. Bonati, G. Minghetti u. R. Leoni, *J. Organometal. Chem.* 25, 233 (1970).
- [7] G. Hesse, H. Witte u. G. Bittner, *Liebigs Ann. Chem.* 687, 9 (1965).
- [8] Untersuchungen durch A. Kühnl.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Elektronen- und Molekülstruktur von Koordinationsverbindungen der Übergangselemente aufgrund ihrer optischen Eigenschaften

Von H.-H. Schmidtko^[*]

Energiegewinn aufgrund chemischer Bindung zwischen Zentralionen (Elektronen-Acceptoren) und Liganden (Donoren) eines Komplexes ergibt sich aus den Resonanzeigenschaften der Elektronen und aus elektrostatischen Wechselwirkungen der am Molekül beteiligten Atome und Ionen. Während die Molekülorbital-Theorie beide Effekte erfaßt, kann die Ligandenfeld-Theorie nur den elektrostatischen Anteil der Bindung beschreiben. Die Ligandenfeld-Theorie erklärt das Hochspin- und Tiefspin-Verhalten der Komplexe, das sich im Experiment etwa durch ihr magnetisches Verhalten oder im Elektronenspektrum

äußert, in befriedigender Weise. Ergebnisse, die über rein qualitative Aussagen hinausgehen, können jedoch nur begrenzt mit dieser Theorie erzielt werden. Zum Beispiel läßt sich nicht die Existenz der spektrochemischen Serie erklären, in der etwa neutrale Liganden ein stärkeres Ligandenfeld besitzen als geladene Liganden. Das Versagen der Theorie wird auf eine zu starke Bewertung elektrostatischer Effekte bei der Beschreibung der Elektronenstruktur zurückgeführt.

Eine umfassendere Interpretation der Experimente erlaubt das „Angular-Overlap-Modell“, dessen Parameter symmetrieorbitaladaptiert und damit der Molekülorbital-Theorie besser angepaßt sind. Dieses Modell stellt eine halbempirische Theorie dar, bei der Störglieder zweiter Ordnung mitberücksichtigt sind und deren Güte etwa auf dem Niveau der Pariser-Parr-Theorie liegt. Sie eignet sich insbesondere für die Deutung von Spektren niedersymmetrischer Koordinationsverbindungen mit merklich kovalenten Bindungsanteilen und für die Zuordnung geometrischer Isomeren (Beispiele: Interpretation der

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-H. Schmidtko
Institut für Physikalische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main 1, Robert-Mayer-Straße 11