ist — insbesondere bei Inhibitorgegenwart — praktisch nicht an der Elektrode adsorbiert.

In sauren Lösungen bis gegen p_H 4 zeigen die polarographischen Halbstufenpotentiale mit und ohne TPO keine nennenswerten Unterschiede, während die Tylose — sie zählt zu den Stoffen mit dem breitesten Adsorptionsbereich — schon bei p_H 1 (Halbstufenpotential der zusatzfreien Lösung — 0,15 V, GKE) hemmend wirkt (Abb. 1). In ersterem Falle läuft der Reduktionsprozeß bis p_H 4 noch weitgehend durch den Zusatzstoff unbeeinflusst ab, d. h. die Geschwindigkeiten der Teilprozesse werden nicht so weit vermindert, daß sich dies durch zusätzliche Irreversibilitäts-Merkmale — Verflachung und/oder Verlagerung der polarographischen Stufen — äußert.

Mit steigendem p_H , d. h. mit sinkender H-Ionenkonzentration kommt es bei Inhibitorgegenwart zunehmend zu einer Hemmung der Reduktion bis zu einem p_H -unabhängigen Potential von etwa $-1,0$ V (GKE). In inhibitorfreien Lösungen ist, ähnlich wie bei der Azobenzolreduktion² ein Grenzflächenprozeß anzunehmen, der die Reduktion bis zu höheren p_H -Werten durchziehen vermag. Der Gelatineeffekt läßt sich durch eine protonenübertragende Wirkung in der Adsorptionsschicht verstehen.

Bei Inhibitorgegenwart wird der Grenzflächenprozeß mehr oder weniger ausgeschaltet, so daß die Reduktion im wesentlichen über die Lösungsreaktion erfolgen muß.

² Vgl. L. HOLLECK, A. M. SHAMS EL DIN, R. M. SALEH u. G. HOLLECK, Z. Naturforsch. **19 b**, 161 [1964].

Relative Acceptorstärke des Zentralatoms in Metallcarbonyl-Derivaten

Von WALTER STROHMEIER und HUBERT HELLMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg
(Z. Naturforsch. **19 b**, 164—165 [1964]; eingeg. am 2. Dezember 1963)

Die Stabilität photochemisch hergestellter Derivate von Metallcarbonylen hängt sowohl von der Donatorstärke des Liganden D als auch von der Acceptorstärke des Zentralatoms im Metallcarbonyl ab. Die bisherigen Versuche ergaben als relative Abstufung der Acceptorstärke des Chroms gegen „n“ Donatoren, wie Stickstoffbasen oder Nitrile, die folgende Abstufung¹:

(Tere = Terephthalsäuredimethylester). In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage wie sich die Acceptorstärke des Mangans in den Derivaten $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{D}$ des Cyclopentadienylmangantricarbonyls in diese Reihenfolge einordnen läßt. Da ein Gleichgewicht nach $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{D} \rightleftharpoons \{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\} + \text{D}$ einer experimentellen Messung nicht zugänglich ist, wurde die Herstellung der Benzonitril- und Acetonitril-Derivate des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ versucht, nachdem bekannt ist, daß diese Donatoren mit Benzolchromtricarbonyl keine isolierbaren Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{D}$ geben¹, während ihre analogen Verbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{D}$ kristalline Substanzen sind, welche sich an der Luft langsam zersetzen, und unter N_2 stabil sind². Es gelang die Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NCCCH}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NCC}_6\text{H}_5$ als feste Substanzen zu isolieren, welche unter N_2 haltbar sind, sich jedoch an der Luft sofort zersetzen. Auch ihre benzolischen Lösungen zersetzen sich augenblicklich an der Luft, sind aber unter N_2 beständig. Die Acceptorstärke des Mn in

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{D}$ ist somit größer als die des Chroms in $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{D}$ und kleiner als in $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{D}$, so daß sich die folgende Abstufung der relativen Acceptorstärke des Zentralatoms ergibt:

Herstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NCC}_6\text{H}_5$: Eine Suspension von 446 mg (2,18 mMole) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 500 mg Benzonitril in einer Mischung von 15 cm³ Methanol und 10 cm³ Wasser wurde in der schon beschriebenen Anordnung³ bis zur Abspaltung von 90% CO unter kräftigem Rühren bestrahlt, dann 15 cm³ Wasser zugegeben, die ausgefallene Substanz abfiltriert, (alle Operationen unter N_2) mit verdünnter HCl und dann mit Wasser gewaschen und die Substanz im Hochvakuum bei 50° getrocknet, wobei nicht umgesetztes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ absublimierte. Ausbeute: 250 mg = 48% bezogen auf abgesp. CO. Falls die Substanz noch nicht rein ist, löst man sie in der notwendigen Menge Methanol, filtriert die Lösung und fällt sie unter tropfenweiser Zugabe von Wasser aus.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NCC}_6\text{H}_5$ (279,2)

Ber. C 60,23 H 3,61 N 5,02 Mn 19,7,
Gef. C 60,07 H 4,05 N 4,92 Mn 20,0.

Das gelb-braune Cyclopentadienylmangandicarbonyl-Benzonitril schmilzt unter Zersetzung bei 115° und kann im Hochvakuum unter starker Zersetzung bei 100° sublimiert werden. Es ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Herstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NCCCH}_3$: Analog zur Benzonitril-Verbindung, indem 398 mg (1,94 mMole) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 500 mg Acetonitril bis zur Abspaltung von 66% CO in 15 cm³ Methanol + 10 cm³ Wasser bestrahlt wurden. Ausbeute: 200 mg = 72% bezogen auf abgespaltenes CO.

¹ W. STROHMEIER u. H. HELLMANN, Z. Naturforsch. **18 b**, 769 [1963].

² W. STROHMEIER u. KL. GERLACH, Z. Naturforsch. **15 b**, 622 [1960].

³ W. STROHMEIER u. KL. GERLACH, Chem. Ber. **94**, 398 [1961].

Ber. C 49,79 H 3,71 N 6,45 Mn 25,3,
Gef. C 49,73 H 3,76 N 6,23 Mn 25,1.

Das intensiv gelbe Cyclopentadienylmangandicarbonyl-Acetonitril schmilzt unter Zersetzung bei 117° und

kann im Hochvakuum unter starker Zersetzung bei 70° sublimiert werden. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Trifluorosphin-Komplexe von Chrom und Molybdän¹

Von TH. KRUCK

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 19 b, 165 [1964]; eingegangen am 3. Dezember 1963)

Der einzige bisher bekannte Trifluorosphin-metall(O)-Komplex, das Tetrakis-(trifluorosphin)-nickel(O), $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, wurde 1951 durch Ligandenaustausch aus $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ mit PF_3 dargestellt². Bei Hochdruckumsetzungen von PF_3 mit Dibenzolchrom und -molybdän konnte nun Hexakis-(trifluorosphin)-chrom(O) und -molybdän(O) (I)³ in einer Trockenreaktion erhalten werden gemäß

(M = Cr und Mo).

Die sehr flüchtigen Verbindungen kristallisieren in farblosen, stark lichtbrechenden Rauten und Prismen, die gegenüber Feuchtigkeit und Oxydationsmittel bemerkenswert stabil sind. Bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften gleichen sie weitgehend den Hexacarbonylen von Chrom und Molybdän. Im IR-Spektrum (NaCl-Bereich) treten zwei intensive P-F-Schwingungsbanden bei 851 und 916/cm (Chrom) bzw. 853 und 911/cm (Molybdän) auf, die gegenüber

¹ Über Metalltrifluorosphin-Komplexe, I.

² G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 5501 [1951].

den beiden Banden des freien PF_3 nur geringfügig kurzweilig verschoben sind. Für die diamagnetischen Hexakis-(trifluorosphin)-Komplexe scheint die Struktur eines regulären Oktaeders gesichert.

Während bei der Umsetzung von Chrom- und Molybdäncarbonyl und Mesitylen-chrom(O)-tricarbonyl mit PF_3 unter Druck und bei erhöhter Temperatur Gemische der Verbindungen $\text{M}(\text{PF}_3)_n(\text{CO})_{6-n}$ ($n = 2, 3$ und möglicherweise 4) entstehen, lassen sich im Triamin-chrom(O)-tricarbonyl und Mesitylen-molybdän(O)-tricarbonyl bereits bei Raumtemperatur entsprechend

das NH_3 und der Aromat leicht durch PF_3 unter Druck verdrängen. Die kristallinen, farblosen, außerordentlich flüchtigen Verbindungen (II) sind diamagnetisch. Das IR-Spektrum der typischen Durchdringungskomplexe enthält im 5 μ - und 11 μ -Bereich die endständigen CO- und PF_3 -Molekülen zuzuordnenden Valenzschwingungsbanden, wobei sich eine cis-Stellung der PF_3 -Liganden im oktaedrisch konfigurierten Komplex ableiten läßt. Über diese Verbindungen wird an einer anderen Stelle⁴ ausführlich berichtet, ebenso über PF_3 -haltige Komplexe von Mangan, Eisen und Kobalt.

³ Die Molybdänverbindungen wurden mit A. PRASCH dargestellt.

⁴ TH. KRUCK, Chem. Ber., im Druck.

Der Polymerisationsgrad des Metavanadations $(\text{VO}_3)_n^{n\ominus}$, neu berechnet aus den Diffusionskoeffizienten des Meta- und Dekavanadations

Von J. SIMON und K. F. JAHR

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforschg. 19 b, 165–167 [1964]; eingeg. am 26. Oktober 1963)

Mit einem scherinterferometrischen Kurzwegverfahren nach ANTWEILER¹ wurden in verdünnten Kaliumchlorid-Lösungen die speziellen Diffusionskoeffizienten des Dekavanadations $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6\ominus}$ zu $D_{\text{Deka}} = 0,431$

¹ H. J. ANTWEILER, Chemie-Ing.-Techn. 24, 284 [1952].

² G. JANDER, K. F. JAHR u. W. HEUKESHOVEN, Z. anorg. allg. Chem. 194, 383 [1930].

³ F. J. C. ROSSOTTI u. H. ROSSOTTI, Acta chem. scand. 10, 957 [1956].

⁴ J. MEIER u. G. SCHWARZENBACH, Chimia [Zürich] 12, 328 [1958]; Helv. chim. Acta 40, 907 [1957].

$[\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}]$ und des Metavanadations $(\text{VO}_3)_n^{n\ominus}$ zu $D_{\text{Meta}} = 0,505 [\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}]$ neu² bestimmt. Diese Werte gelten für eine Temperatur von 25 °C in einem Medium mit der Viskosität von reinem Wasser. Sie wurden erhalten durch Auswertung der zu verschiedenen Zeiten während des Diffusionsvorganges photographierten Interferogramme nach einer bisher noch unveröffentlichten Methode, die in unserem Laboratorium entwickelt wurde, und unter Berücksichtigung der Viskosität des jeweiligen Diffusionsmediums. Die Kenntnis dieser beiden Diffusionskoeffizienten ermöglicht die Berechnung des Polymerisationsgrades der Metavanadationen, da die von vielen Autoren^{3–7} übereinstimmend als tat-

⁵ G. PARISSAKIS u. G. SCHWARZENBACH, Helv. chim. Acta 41, 2425 [1958].

⁶ K. F. JAHR u. L. SCHOEPP, Z. Naturforschg. 14 b, 467 [1959]; J. FUCHS, H. SCHROTH u. K. F. JAHR, Z. Naturforschg. 18 b, 1133 [1963]; H. P. STOCK u. K. F. JAHR, Z. Naturforschg. 18 b, 1134 [1963].

⁷ O. GLEMSER u. E. PREISLER, Z. anorg. allg. Chem. 303, 303 [1960].