NOTIZEN

Änderung der Elektronendichte am Zentralatom in Vaskas Katalysator $\text{Ir}(\text{CO})\text{XD}_2$ durch die Liganden D und X

W. STROHMEIER und T. ONODA *

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg
(Z. Naturforsch. 23 b, 1377–1379 [1968]; eingegangen am 15. Juni 1968)

Vaskas Verbindung $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$, gelöst in Benzol oder Toluol ist der Prototyp eines homogenen Katalysators für die Hydrierung von Olefinen. Wahrscheinlich ist der Überträger für den Wasserstoff der nach (1) reversibel gebildete Hydridkomplex $\text{IrH}_2(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$.

Die Geschwindigkeit der Bildung des Hydridkomplexes $\text{IrH}_2(\text{CO})\text{X}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ist nun eine Funktion des Liganden X und nimmt in der Reihe $\text{X} = \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ stark zu². Aus der Änderung der CO-Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ in $\text{Ir}(\text{CO})\text{X}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ kann auf die Zu- bzw. Abnahme der Elektronendichte am Zentralatom Ir als Funktion der Liganden X geschlossen werden².

Aus einer allgemeinen Modellvorstellung über den Aufbau und die Reaktionsweise homogener Katalysatoren ergibt sich, daß deren katalytische Aktivität mit der Änderung der Elektronendichte am Zentralatom variieren müßte³. Soll nun die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität eines Katalysators vom geladenen Liganden X und/oder ungeladenem Liganden D sinnvoll diskutiert und interpretiert werden, so muß zunächst der Einfluß der Liganden auf die Elektronendichte am Zentralatom bekannt sein.

Es wurden daher Hydrierungs-Katalysatoren vom Typ $\text{Ir}(\text{CO})\text{XD}_2$ hergestellt und die $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ -Wellenzahlen vermessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

In den Verbindungen Nr. 1–8 (Tab. 1) nimmt die $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ -Frequenz in der angegebenen Reihenfolge der Liganden D zu. Dies ist aber gleichbedeutend mit einer Abnahme der Elektronendichte am Zentralatom⁴.

Wie an einem sehr großen experimentellen Material gezeigt wurde, nimmt jedoch die π -Acceptorstärke des Phosphors in den Liganden D in der gleichen Reihenfolge $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 < \text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3 < \text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3 < \text{P}[(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3 < \text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3 < \text{P}(p\text{-tolyl})_3 < \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 < \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ zu⁴, wodurch die Abnahme

Nr.	$\text{Ir}(\text{CO})\text{XD}_2$	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ [cm^{-1}] in den Lösungsmitteln			Abnahme der Elektronendichte am Ir
		Toluol	CHCl_3	CS_2	
1	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$	1932	1927	1933	↓
2	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$	1935	1933	1936	
3	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2$	1940	1943	1955	
4	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	1955	1949	1957	
5	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	1956	1956	1957	
6	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(p\text{-tolyl})_3]_2$	1963	1964	1964	
7	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	1967	1971	1967	
8	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$	2001	2003	2002	
9	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Br}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$	1932	1929	1933	
10	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Br}[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$	1935	1933	1937	
11	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Br}[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2$	1969	1969	1968	
12	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Br}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$	2001	2001	2002	
13	$\text{Ir}(\text{CO})\text{J}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$	1933	1930	1934	
14	$\text{Ir}(\text{CO})\text{J}[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$	1938	1934	1937	
15	$\text{Ir}(\text{CO})\text{J}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	1970	1970	1966	
16	$\text{Ir}(\text{CO})\text{J}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$	2003	2003	2002	

Tab. 1. $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ -Wellenzahl (cm^{-1}) von Komplexen $\text{Ir}(\text{CO})\text{XD}_2$.

der Elektronendichte am Zentralatom Iridium als Funktion von D eindeutig erklärt wird.

Die gleiche Abnahme der Elektronendichte wird auch in den entsprechenden Bromo-Komplexen $\text{Ir}(\text{CO})\text{BrD}_2$ (Tab. 1 Nr. 9–12) und Jodo-Komplexen $\text{Ir}(\text{CO})\text{JD}_2$ (Tab. 1 Nr. 13–16) gefunden.

Bedeutungsvoll ist weiterhin der Befund, daß nach der Information der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ die Variation des geladenen Liganden X in $\text{Ir}(\text{CO})\text{XD}_2$ bei gleichem Liganden D keine erkennbare Änderung der Elektronendichte am Zentralatom Iridium verursacht, da innerhalb der Meßgenauigkeit von $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ die Wellenzahlen für die entsprechenden Komplexe $\text{Ir}(\text{CO})\text{XD}_2$ für $\text{X} = \text{Cl}$; Br und J identisch sind (Tab. 1 Nr. 1, 9, 13; 2, 10, 14; 7, 11, 15 und 8, 12; 16). Analog wurden bei den Komplexen $\text{Ir}(\text{CO})\text{X}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3]_2$; $\text{Ir}(\text{CO})\text{X}_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3]_2$ und $\text{Ir}(\text{CO})\text{X}_2(\text{CH}_3)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3]_2$ für $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br identische $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ -Werte gefunden⁵. Dies ist ein weiterer Hinweis, daß die $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ -Wellenzahl in Metallcarbonyl-Derivaten primär nur auf eine durch π -Bindung (Elektronenrückgabebindung) verursachte Änderung der Elektronendichte anspricht⁴.

Da sich das Zentralatom Iridium in den Komplexen $\text{Ir}(\text{CO})\text{XD}_2$ nicht im Nullwertigen Zustand befindet, geben die Ergebnisse der Tab. 1 weiterhin den Hinweis, daß die relative Abstufung der π -Acceptorstärke phosphorhaltiger Liganden nicht nur vom Zentralatom⁴, sondern auch von dessen Ladung unabhängig ist.

* Mitsubishi Chemical Industries, Tokio; zur Zeit als Gast am Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg.

¹ L. VASKA u. J. W. DILUZIO, J. Amer. chem. Soc. 83, 2784 [1961], 84, 679 [1962].

² P. B. CHOCK u. J. HALPERN, J. Amer. chem. Soc. 88, 3511 [1966].

³ W. STROHMEIER, Structure and Bonding, Vol. V, 96 [1968].

⁴ W. STROHMEIER u. F. J. MÜLLER, Chem. Ber. 100, 2812 [1967].

⁵ P. J. COLLMAN u. C. T. SEARS, J. inorg. Chem. 7, 27 [1968].

Nr.	Ir(CO)ClD ₂	Summenformel	Molgew.	Ausbeute %	C	Analysen H	P
1	Ir(CO)Cl[P(C ₆ H ₁₁) ₃] ₂	C ₃₇ H ₆₆ ClIrOP ₂	(816,5)	40	ber. 54,42 gef. 53,52	8,17 7,83	7,58 7,39
2	Ir(CO)Cl[P(i-C ₃ H ₇) ₃] ₂	C ₁₉ H ₄₂ ClIrOP ₂	(576,2)	51	ber. 39,61 gef. 39,61	7,52 7,63	10,77 10,87
3	Ir(CO)Cl[P(C ₄ H ₉) ₃] ₂	C ₂₅ H ₅₄ ClIrOP ₂	(660,3)	16	ber. 45,48 gef. 45,69	8,24 7,78	9,38 9,61
4	Ir(CO)Cl[P(C ₄ H ₉)(C ₆ H ₅) ₂] ₂	C ₃₃ H ₃₈ ClIrOP ₂	(740,3)	20	ber. 53,54 gef. 53,56	5,17 5,41	8,37 8,57
5	Ir(CO)Cl[P(CH ₂ C ₆ H ₅) ₃] ₂	C ₄₃ H ₄₂ ClIrOP ₂	(864,4)	52	ber. 59,75 gef. 60,10	4,90 4,62	7,17 7,01
6	Ir(CO)Cl[P(p-C ₆ H ₄ CH ₃) ₃] ₂	C ₄₃ H ₄₂ ClIrOP ₂	(864,4)	58	ber. 59,75 gef. 59,55	4,90 4,63	7,17 6,87
7	Ir(CO)Cl[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	C ₃₇ H ₃₀ ClIrOP ₂	(780,3)	50	ber. 56,95 gef. 56,33	3,87 3,97	7,94 8,09
8	Ir(CO)Cl[P(OC ₆ H ₅) ₃] ₂	C ₃₇ H ₃₀ ClIrO ₇ P ₂	(876,2)	65	ber. 50,72 gef. 50,67	3,45 3,18	7,07 7,01
9	Ir(CO)Br[P(C ₆ H ₁₁) ₃] ₂	C ₃₇ H ₆₆ BrIrOP ₂	(861,0)	35	ber. 51,62 gef. 52,12	7,73 7,26	7,20 7,36
10	Ir(CO)Br[P(i-C ₃ H ₇) ₃] ₂	C ₁₉ H ₄₂ BrIrOP ₂	(620,6)	40	ber. 36,77 gef. 36,74	6,82 6,89	9,82 10,54
11	Ir(CO)Br[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	C ₃₇ H ₃₀ BrIrOP ₂	(824,7)	40	ber. 53,89 gef. 53,85	3,67 3,52	7,51 7,46
12	Ir(CO)Br[P(OC ₆ H ₅) ₃] ₂	C ₃₇ H ₃₀ BrIrO ₇ P ₂	(920,7)	40	ber. 48,27 gef. 48,48	3,28 3,36	6,73 6,84
13	Ir(CO)J[P(C ₆ H ₁₁) ₃] ₂	C ₃₇ H ₆₆ IrJOP ₂	(908,0)	85	ber. 48,94 gef. 49,32	7,33 7,45	6,82 6,99
14	Ir(CO)J[P(i-C ₃ H ₇) ₃] ₂	C ₁₉ H ₄₂ IrJOP ₂	(667,6)	82	ber. 34,18 gef. 34,00	6,34 6,13	9,28 9,12
15	Ir(CO)J[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	C ₃₇ H ₃₀ IrJOP ₂	(871,7)	92	ber. 50,98 gef. 50,75	3,47 3,12	7,11 6,91
16	Ir(CO)J[P(OC ₆ H ₅) ₃] ₂	C ₃₇ H ₃₀ IrJO ₇ P ₂	(967,7)	25	ber. 45,92 gef. 45,82	3,12 2,72	6,40 6,32

Tab. 2. Analysen der Komplexe Ir(CO)XD₂.

Versuchsteil

Sämtliche Operationen wurden unter N₂ als Schutzgas durchgeführt.

Herstellung der Substanzen

Ir(CO)ClD₂ mit D = P(C₆H₁₁)₃; P(i-C₃H₇)₃; P(C₄H₉)(C₆H₅)₂; P(CH₂C₆H₅)₃; P(p-tolyl)₃; P(C₆H₅)₃ und P(OC₆H₅)₃: In die siedende Lösung von 1,061 g (2 mMol) Na₃IrCl₆ in 40 ml Diäthylenglykol wurde unter Rühren 3 Stdn. CO eingeleitet, die Reaktionslösung dann auf 70 °C abgekühlt, 4 mMol des Donators D dazugegeben, 15 Min. gerührt und die Reaktionslösung im Eisschrank bei 0 °C stehen gelassen. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen, i. Vak. getrocknet, dann in 25 ml des heißen Lösungsmittelgemisches von Toluol-Chloroform (3:2) gelöst, die heiße Lösung filtriert, das Filtrat mit 5 ml Methanol versetzt und bei 0 °C stehen gelassen. Die sich ausscheidenden Kristalle wurden abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ir(CO)Cl[P(C₄H₉)₃]₂: In eine siedende Lösung von 2,12 g (4 mMol) Na₃IrCl₆ in 50 ml Äthylenglykolmonomethyläther wurde 2 Stdn. unter Rühren CO geleitet, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gekühlt, 1,61 g (8 mMol) P(C₄H₉)₃ dazugegeben, 45 Min. unter Rückfluß erhitzt und dann bei 0 °C stehen gelassen, wobei sich einige Kristalle ausschieden, welche abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde bei 80 °/15 Torr im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, der ölige Rückstand in 15 ml Methanol gelöst und die Lösung 1 Woche bei 0 °C stehen gelassen, wobei sich die Substanz als plattenförmiger Kristall ausschied, welcher aus heißem Äthanol umkristallisiert wurde.

Ir(CO)BrD₂ mit D = P(C₆H₁₁)₃; P(i-C₃H₇)₃; P(C₆H₅)₃ und P(OC₆H₅)₃: In eine siedende Lösung von 1,06 g Na₃IrCl₆ (2 mMol) und 4,35 g LiBr (50 mMol) in 40 ml Diäthylenglykol wurde 3 Stdn. CO eingeleitet, die Reaktionslösung auf 70 °C abgekühlt, 4 mMol des Donators D dazugegeben, 15 Min. gerührt und die Reaktionslösung bei 0 °C im Eisschrank stehen gelassen. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und dann

in 25 ml eines Lösungsmittelgemisches von Methanol und Wasser (4:1) bei 20° 15 Min. gerührt um LiBr und LiCl zu entfernen. Die suspendierte Substanz wurde abfiltriert, bei 20° im Vak. getrocknet, in 25 ml eines heißen Lösungsmittelgemisches von Toluol und Chloroform (3:2) gelöst, die Lösung filtriert, zum Filtrat 5 ml Methanol gegeben und bei 0° im Eisschrank stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und bei 20° i. Vak. getrocknet.

$\text{Ir}(\text{CO})\text{ID}_2$ mit $D = P(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$; $P(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$; $P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $P(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$: 0,75 mMol der entsprechenden Verbindung $\text{Ir}(\text{CO})\text{ClD}_2$ wurden in 100 ml Chloroform gelöst, dazu eine Lösung von 11,3 g NaJ (75 mMol) in 30 ml Methanol gegeben, das Gemisch unter Rückfluß 30 Min. erhitzt, dann mit weiteren 30 ml Methanol versetzt und die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 20°/15 Torr bis auf 50 ml abgezogen, wo-

bei gelbe Kristalle ausfielen. Das Gemisch wurde 12 Stdn. bei 0° stehen gelassen, die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen bis NaJ und NaCl ausgewaschen waren. Die Kristalle wurden dann bei 20° in möglichst wenig Chloroform gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit der halben Menge Methanol versetzt und bei 0° 12 Stdn. stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Die IR-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer Perkin-Elmer 337 bei 4-facher Spreizung der Banden aufgenommen. Genauigkeit der Einzelmessung ± 2 (cm^{-1}).

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

Zur Verteilung der Thoriumisotope in den Fraktionen einer Uranerz-Aufbereitung

H.-J. BORN und H. G. MEYER

Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 23 b, 1379—1380 [1968]; eingeg. am 7. August 1968)

In der Uran-Radium-Familie tritt ein langlebiges Thoriumisotop auf, das Ionium (Thorium-232). Dieses Nuklid spielt als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Uran-232, einem wertvollen α -Strahler, eine gewisse

Rolle^{1,2}. Bei Untersuchungen über die Zugänglichkeit des Thorium-230 haben wir das Verhältnis dieses Thoriumisotops zu dem Hauptisotop 232, das in Uranerzen ebenfalls stets anwesend ist, ohne genetisch mit der U—Ra-Reihe verknüpft zu sein, in den Aufarbeitungsfractionen bestimmt.

Untersucht wurden Erzproben aus Ellweiler, Grube Ratones (Spanien) und Menzenschwand. Einige Analysenergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Wie man sieht, bleibt das Verhältnis Th-232/Th-230 bei der Aufarbeitung *nicht* konstant. Beim Ellweiler Erz und bei der spanischen Probe wird mit abnehmen-

	H_2SO_4 -Behandlung		Gehalte in der Lösung in % des Erzgehaltes			
	[n.]	[Stdn.]	U-238	Th-232	Th-230	Th-232/230
Uranerzprobe Ellweiler						
U-238 = $2,73 \cdot 10^{-3}$	3	4,25	99,3	73	82	252
Th-232 = $1,23 \cdot 10^{-5}$	1	4,25	97,9	53	80	175
Th-230 = $4,64 \cdot 10^{-8}$	0,5	4,25	94,8	6	27	65
Th-232/230 = 265						
Uranerzprobe Grube Ratones (Spanien)						
U-238 = $2,32 \cdot 10^{-3}$	3	4,25	96,4	24	77	34
Th-232 = $4,06 \cdot 10^{-6}$						
Th-230 = $4,02 \cdot 10^{-8}$						
Th-232/230 = 101						
Uranerzprobe Menzenschwand						
U-238 = $8,13 \cdot 10^{-3}$	3	4,25	99,2	14,1	9,7	24
Th-232 = $6,07 \cdot 10^{-6}$	10	8,5	99,3	3,8	6,2	62
Th-230 = $1,40 \cdot 10^{-7}$						
Th-232/230 = 43						

Tab. 1. Thorium-232/230-Verteilung in Erzaufbereitungsproben.

¹ G. DOMINGUEZ, „Possibilities of Producing Uranium-232“, SEN/IPSA (6) ¹³.

² J. I. KIM und F. N. FLAKUS, Forschungsbericht BMWF-FB k68-09.