

Thomas Kruck und Reinhard Kobelt

Über Metalltrifluorosphin-Komplexe, XXXIII¹⁾

Strukturprobleme am Tetrakis(trifluorosphin)-eisendihydrid und seinen Alkalisalzen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 23. Juni 1972)

Die ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren beweisen für den Hydridokomplex H₂Fe(PF₃)₄ (1) ein temperaturabhängiges Umlagerungsgleichgewicht. Nahe am Siedepunkt (87°) der Verbindung sind die PF₃-Gruppen im Mittel tetraedrisch um das Zentralmetall angeordnet, während die Protonen in der elektronischen Umgebung des Eisens „wandern“. Das unsymmetrische Mössbauer-Spektrum von 1 deutet darauf hin, daß bei tiefer Temperatur ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomeren vorliegt. Für das Neutralsalz K₂[Fe(PF₃)₄] (2) konnte anhand der NMR- und Mössbauer-Spektren eindeutig eine T_d-Symmetrie nachgewiesen werden, während das Hydrogensalz K[HFe(PF₃)₄] (3) eine in Richtung Tetraeder verzerrte trigonale Bipyramide darstellt. Ein Vergleich der Mössbauer-Parameter von J₂FeL₄, FeL₅, H₂FeL₄, K[HFeL₄] und K₂[FeL₄] (L = PF₃ bzw. CO) zeigt aufgrund der übereinstimmenden Quadrupolaufspaltungen, daß die jeweils analogen Koordinationsverbindungen von PF₃ und CO gleiche Molekülsymmetrien besitzen. Weiterhin kann wegen der bei den Trifluorosphinkomplexen des Eisens nach positiveren Werten verschobenen Isomerieverschiebung gezeigt werden, daß die Summe des σ-Donor- und π-Acceptor-Vermögens beim PF₃-Liganden geringer ist als beim Kohlenoxid.

Metaltrifluorophosphine Complexes, XXXIII¹⁾

Structural Problems of Tetrakis(trifluorophosphine)iron Dihydride and its Alkali Metal Salts

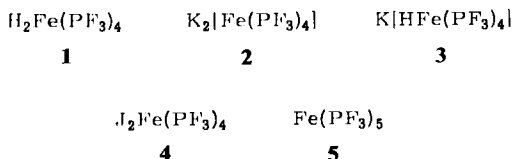
For the hydrido complex H₂Fe(PF₃)₄ (1) ¹H-, ¹⁹F- and ³¹P n.m.r. spectra show a temperature-dependant rearrangement equilibrium. Near the boiling point (87°) the PF₃ groups are on the average tetrahedrally arranged around the central metal atom, while the hydrogen atoms change positions (tunneling). From the unsymmetrical Mössbauer spectrum it is evident that at very low temperatures (–70°) 1 exists as a mixture of *cis* and *trans* isomers. For the salt K₂[Fe(PF₃)₄] (2) n.m.r. and Mössbauer spectra prove T_d-symmetry, whereas the hydrogen salt K[HFe(PF₃)₄] (3) has a trigonal bipyramidal structure which is distorted towards a tetrahedron. A comparison of the Mössbauer spectra of J₂FeL₄, FeL₅, H₂FeL₄, K[HFeL₄], and K₂[FeL₄] (L = PF₃ or CO) shows that the molecular symmetries of corresponding PF₃- and CO-complexes are identical. Furthermore it is shown that the sum of the σ-donor and π-acceptor ability is smaller with PF₃ than with CO.

In einer früheren Mitteilung²⁾ berichteten wir kurz über die IR- und NMR-Spektren der Komplexe H₂M(PF₃)₄ (M = Os, Ru, Fe). Dabei konnten die interessanten stereo-

¹⁾ XXXII. Mitteil.: Th. Kruck und R. Kobelt, Chem. Ber. 105, 3765 (1972), vorstehend.

²⁾ Th. Kruck und A. Prasz, Z. anorg. allg. Chem. 371, 1 (1969).

chemischen Verhältnisse an diesen Komplexen wegen der damals nur in geringen Mengen zugänglichen Hydride nicht im Detail untersucht werden. Inzwischen sind das komplexe Metallhydrid $\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ (1) und seine Salze vom Typ $\text{K}[\text{HFe}(\text{PF}_3)_4]$ (3) und $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{PF}_3)_4]$ (2) in reichlichen Mengen analysenrein zugänglich¹⁾. Wir waren deshalb in der Lage, die NMR-Spektren von 1 eingehend im Bereich von -70° bis $+80^\circ$ im Hinblick auf eine mögliche Strukturumwandlung am oktaedrischen Komplex zu untersuchen. Weitere Information über ein bei tiefer Temperatur evtl. vorliegendes Isomerengemisch lieferte das Mössbauer-Spektrum. Darüber hinaus sollte ein Vergleich der Mössbauer-Parameter der Eisentrifluorosphin-Komplexe 1–5 mit denen der entsprechenden Eisencarbonylverbindungen eine Aussage bezüglich der σ -Donor- und π -Acceptor-Wirkung des Liganden PF_3 im Vergleich zum CO ermöglichen.



I. NMR-Untersuchungen

1. Tetrakis(trifluorosphin)-eisendihydrid (1)

Wie den Abbildungen 4 und 5 entnommen werden kann, enthalten die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren bei tiefer Temperatur (-70°) auf den ersten Blick schwer deutbare, unsymmetrische Signale, die jedoch bei Temperaturerhöhung immer symmetrischer werden. Diese Temperaturabhängigkeit weist auf ein Strukturumlagerungsgleichgewicht hin. Nahe am Siedepunkt von 1 bei 80° zeigen die Spektren einfache, einwandfrei deutbare Signale (Abbild. 1 und 3). Bei dieser Temperatur erfolgen die Umwandlungen schneller als mit der Kernresonanz-Spektroskopie meßbar.

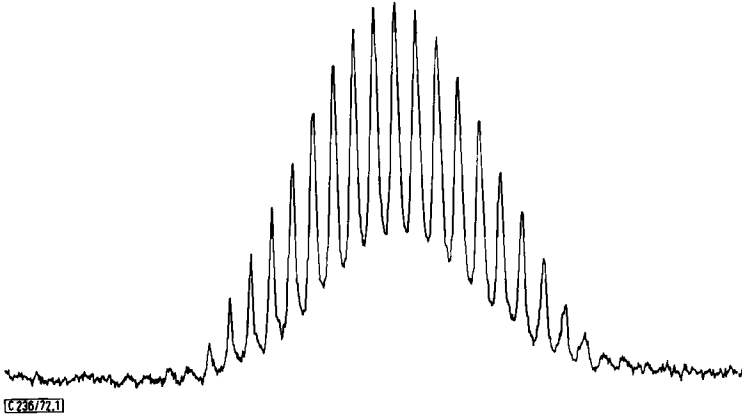
Das ^1H -NMR-Spektrum bei 80° (Abbild. 1) zeigt eindeutig, daß bei dieser Temperatur die einzelnen Atomsorten untereinander symmetrisch äquivalent sind.

Wie das mit einem Elektronenrechner³⁾ *simulierte Spektrum* (Abbild. 2) anschaulich beweist, ist das Multiplett der Abbild. 1 ein $\text{A}_2\text{M}_4\text{X}_{12}$ -System. Hierzu wurden folgende Parameter eingegeben: $J_{\text{P-H}} = 30.8$ Hz, $J_{\text{F-H}} = 10.5$ Hz; Linienbreite = 1 Hz. Jedes einzelne Signal des durch die vier äquivalenten Phosphoratome hervorgerufenen Quintetts ist durch die zwölf Fluor-Atome weiterhin in 13 Linien aufgespalten. Das Gesamtspektrum stellt somit eine Überlagerung von 65 Linien dar.

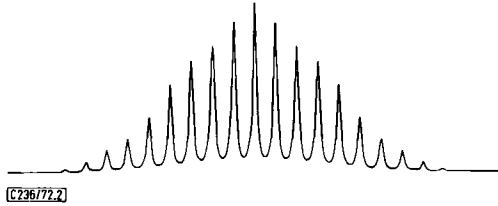
Durch den Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums bei 80° mit verschiedenen simulierten ^1H -NMR-Spektren unterschiedlicher Parameter für $J_{\text{P-H}}$ ist es möglich, die P–H-Kopplungskonstante mit einer Fehlergrenze ± 1 Hz als 30.8 Hz anzugeben. Die F–H-Kopplungskonstante konnte aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum (Abbild. 3) entnommen werden und somit bei den einzelnen simulierten Spektren als konstanter Parameter vorgelegt werden.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum bei 80° gleicht im Habitus dem des $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ⁴⁾. Dieser Befund weist auf eine tetraedrische Anordnung der Phosphoratome um das zentrale Fe-Atom hin.

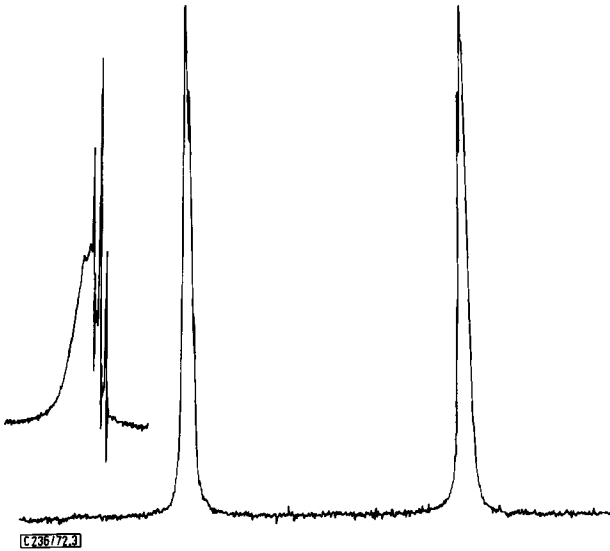
³⁾ Das Rechenprogramm wurde dankenswerterweise von Herrn Dipl.-Phys. H. Gonska erstellt.



Abbild. 1. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) von Tetrakis(trifluorophosphin)-eisenhydrid, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ (1), bei 80°



Abbild. 2. Simuliertes ^1H -NMR-Spektrum von 1



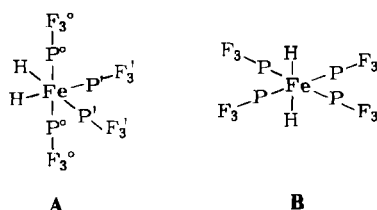
Abbild. 3. ^{19}F -NMR-Spektrum (87,4 MHz) von Tetrakis(trifluorophosphin)-eisenhydrid (1) bei 80°

Wir müssen daher annehmen, daß ähnlich wie im Falle von $\text{H}_2\text{Fe}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_4$ ⁵⁾ die Protonen in der elektronischen Umgebung des Eisens „wandern“. Andere Umlagerungsmöglichkeiten – wie die über eine prismatische Zwischenstufe oder Abdissoziation eines Liganden⁶⁾ – können u. a. aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Isomerisierung ausgeschlossen werden.

Das bei 80° aufgenommene ³¹P-NMR-Spektrum stellt gemäß einem AX₃-System ein Quartett dar und bestätigt die aus den ¹⁹F- und ¹H-NMR-Aufnahmen gemachten Ergebnisse insofern, als die P–F-Kopplungskonstante von 1250 Hz⁷⁾ genau reproduziert wird, andererseits die P–H-Kopplungskonstante von ca. 31 Hz wegen der geringen Auflösung nur geschätzt werden kann.

Mit abnehmender Temperatur (ab +70°) verringert sich die Geschwindigkeit der Protonenwanderung (Wasserstoffumlagerung, „Tunneleffekt“), so daß die symmetrische Äquivalenz der Wasserstoff-, Fluor- und Phosphor-Atome untereinander aufgehoben wird. Es resultieren die bereits erwähnten komplizierten und unsymmetrischen Spektren (Abbild. 4 und 5), da die Atome gleicher Art verschiedene chemische Verschiebungen aufweisen und somit neue Kopplungsparameter auftreten.

Nach dem Einfrieren des Tunneleffektes kann **1** grundsätzlich in der *cis*- (**A**) bzw. *trans*-konfigurierten Struktur (**B**) vorliegen.



Aufgrund der komplizierten und unsymmetrischen Spektren muß indessen das Vorliegen einer reinen *trans*-Verbindung **B** ausgeschlossen werden, da hier die gleichen Atomsorten untereinander symmetrisch äquivalent bleiben sollten.

Zur Erklärung der bei tiefer Temperatur beobachteten Spektren lassen sich somit folgende zwei Möglichkeiten diskutieren:

a) Es liegt ein Gleichgewichtsgemisch der *cis*- und *trans*-Verbindung vor (vgl. $\text{H}_2\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_4$ ⁸⁾).

b) Es liegt das reine *cis*-Isomere vor (vgl. $\text{H}_2\text{Fe}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_4$ ⁸⁾).

Für den Fall, daß es sich um die reine *cis*-Verbindung handelt, erklären sich die unsymmetrischen NMR-Spektren (am Beispiel der ¹⁹F-Kernresonanz) wie folgt: Das Gesamtspektrum resultiert aus der Überlagerung zweier Teilspektren, die von F^o

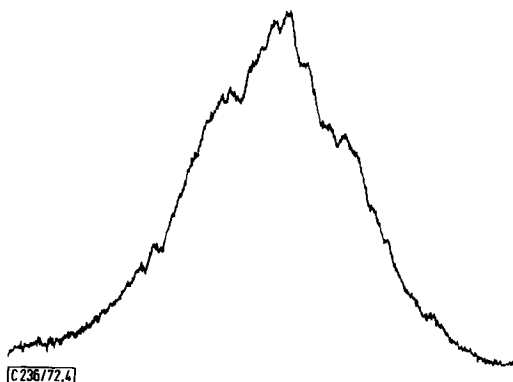
4) K. Bauer, Dissertation, Techn. Hochschule München 1968.

5) P. Meakin, E. L. Muettterties, F. N. Tebbe und J. P. Jesson, J. Amer. chem. Soc. **93**, 4701 (1971).

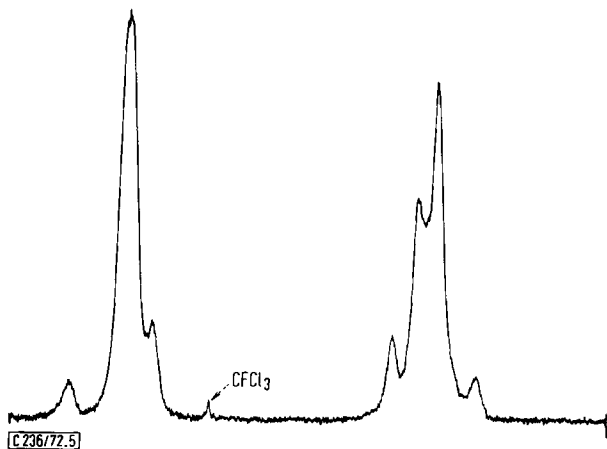
6) E. L. Muettterties, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5097 (1968).

7) Der Schwerpunktsabstand der Parallel-Spin-Banden stellt in Wirklichkeit nicht $J_{\text{P-F}}$, sondern $J_{\text{P-F}} + 3J_{\text{P-F}'}$ dar, da die P- und F-Atome im Tetraeder zwar symmetrische, aber nicht magnetische Äquivalenz aufweisen. $J_{\text{P-F}'}$ ist erfahrungsgemäß ca. 30 Hz, so daß die wahre P–F-Kopplungskonstante einem Wert von ca. 1340 Hz entspricht.

8) P. Meakin, L. F. Guggenberger, J. P. Jesson, D. H. Gerlach, F. N. Tebbe, W. G. Peet und E. L. Muettterties, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3482 (1970).



Abbild. 4. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) von Tetrakis(trifluorophosphin)-eisendihydrid (I) bei -70°



Abbild. 5. ^{19}F -NMR-Spektrum von Tetrakis(trifluorophosphin)-eisendihydrid (I) bei -70°

und F' geliefert werden. Durch die P^o-F^o - und $P'-F'$ -Kopplungen entstehen zwei Dubletts von Triplets, deren Schwerpunkte (chemische Verschiebung) sich um ca. 15 ppm unterscheiden. Das von F' herrührende Dublett sollte in Analogie zu den Verhältnissen bei den *cis*-Dihalogeno-tetrakis(trifluorophosphin)-eisen(II)-Verbindungen $X_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ ⁹⁾ bei höherem Feld erscheinen. Weiterhin muß postuliert werden, daß die Signale bei niedrigem Feld zusammenfallen, während im oberen Feldbereich aufgrund geringfügiger Unterschiede zwischen $J_{P^o-F^o}$ und $J_{P'-F'}$ die Teilsignale voneinander abweichen und sich zu einem breiten Gesamtsignal überlagern.

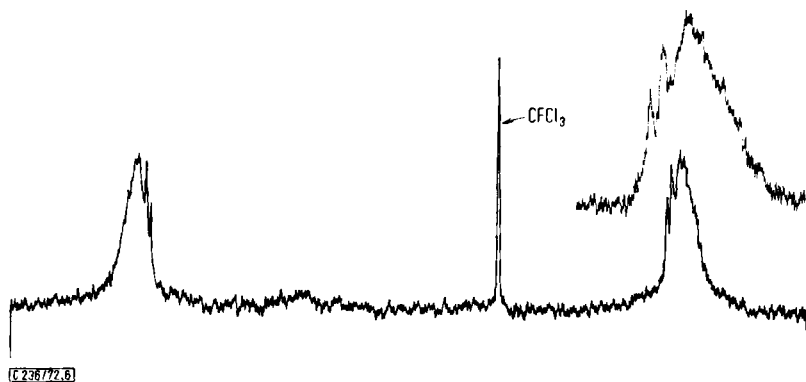
Eine Unterscheidung, ob bei der jeweiligen Temperatur der Hydridokomplex 1 als reines *cis*-Produkt oder als Gemisch der *cis/trans*-Isomeren vorliegt, kann allein aufgrund der NMR-Messungen nicht vorgenommen werden, da die einzelnen Parameter sehr ungünstig liegen und die zur Untersuchung nötige P–F-Entkopplung

⁹⁾ Th. Kruck, R. Kobelt und A. Prasch, Z. Naturforsch. 27b, 344 (1972).

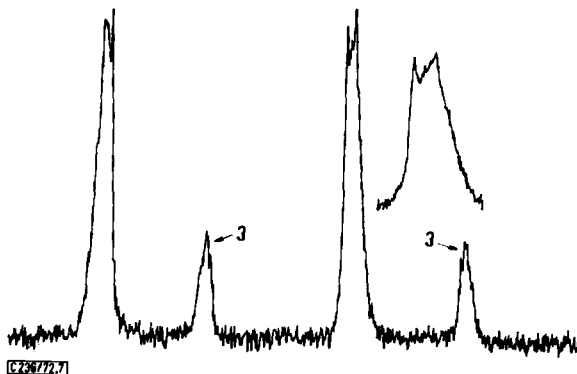
apparativ noch nicht möglich war. Die Ergebnisse der Mössbauer-Untersuchungen (siehe unten) deuten jedoch auf ein *Gleichgewichtsgemisch* der *cis*- und *trans*-Isomeren bei tiefer Temperatur hin.

2. Tetrakis(trifluorosphin)-ferrate¹⁾

Die ¹⁹F-NMR-Spektren beider Salztypen $K_2[Fe(PF_3)_4]$ (2) und $K[HFe(PF_3)_4]$ (3) entsprechen im Habitus denen von $Ni(PF_3)_4$ bzw. $H_2Fe(PF_3)_4$ (bei 80°), wobei naturgemäß die Parallel-Spin-Banden der F-Signale beim $H_2Fe(PF_3)_4$ und $K[HFe(PF_3)_4]$ aufgrund der F–H-Kopplung in ein Triplett bzw. Dublett aufgespalten sind.



Abbild. 6. ¹⁹F-NMR-Spektrum von Kalium-hydrogen-tetrakis(trifluorosphin)-ferrat(–II) (3)



Abbild. 7. ¹⁹F-NMR-Spektrum von Dikalium-tetrakis(trifluorosphin)-ferrat(–II) (2)

Die in erster Näherung gefundene Äquivalenz der PF_3 -Gruppen (Abbild. 6 und 7) deutet darauf hin, daß beim Anion 3 die trigonale Bipyramide in Richtung auf eine tetraedrische Anordnung der 4 PF_3 -Liganden verzerrt ist und beim Tetrakis(trifluorosphin)-ferrat(–II) 2 wie erwartet die Trifluorosphin-Liganden tetraedrisch um das Eisen-Atom angeordnet sind.

Das aus dem Spektrum von $K_2[Fe(PF_3)_4]$ (Abbild. 7) zu entnehmende Dublett kleinerer Intensität bei höherem Feld ist eindeutig dem $K[HFe(PF_3)_4]$ zugehörig, dessen sofortige Bildung bei Anwesenheit von Spuren Feuchtigkeit kaum vermeidbar ist.

Tab. 1. Vergleich der NMR-Daten der Komplexe $H_2Fe(PF_3)_4$ (80°), $K[HFe(PF_3)_4]$ und $K_2[Fe(PF_3)_4]$ (letztere bei 20° in THF-Lösung). Standards: 1H TMS ($\delta = 10$ ppm), ^{19}F $CFCl_3$, ^{31}P H_3PO_4 , alle extern

	1H -NMR		^{19}F -NMR		^{31}P -NMR	
	δ (ppm)	J_{F-H} (Hz)	δ (ppm)	J_{P-F} (Hz) ^{a)}	δ (ppm)	J_{P-H} (Hz) ^{b)}
$H_2Fe(PF_3)_4$	21	10.5	+3.4	1250	-165	30.8
$K[HFe(PF_3)_4]$	22.5	10.5	-2.06	1165	c)	c)
$K_2[Fe(PF_3)_4]$	—	—	-11.2	1100	c)	—

a) Abstand der Schwerpunkte der aufgespaltenen Parallel-Spin-Banden.

b) Dieser Parameter wurde einem mit Elektronenrechner simuliertem Spektrum entnommen.

c) Noch nicht ermittelt.

Ein Vergleich der ^{19}F -NMR-Daten (Tab. 1) von $H_2Fe(PF_3)_4$, $K[HFe(PF_3)_4]$ und $K_2[Fe(PF_3)_4]$ zeigt eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der elektrischen Ladung des Komplexes auf. Wider Erwarten verschieben sich die ^{19}F -NMR-Absorptionen mit der Zunahme der negativen Ladung nach niedrigerem Feld, so daß die Fluorkerne im $K_2[Fe(PF_3)_4]$ schwächer abgeschirmt erscheinen. Dieser Widerspruch zu den Erfahrungen bei Protonen-Kernresonanzmessungen kann zur Zeit nicht geklärt werden.

Ganz allgemein ist jedoch festzustellen, daß die Verhältnisse bei Fluorspektren in Bezug auf die Lage der Resonanzabsorptionen noch sehr undurchsichtig sind¹⁰⁾ und somit Aussagen aufgrund unterschiedlicher Meßdaten noch sehr spekulativ erscheinen.

II. Mössbauer-Untersuchungen

Für die vorliegenden Eisen-trifluorphosphin-Komplexe liefert die Mössbauer-Spektroskopie zwei Parameter:

a) die Isomerie-Verschiebung δ (Lage der Resonanzlinie bzw. des Schwerpunktes eines Multipletts) sowie

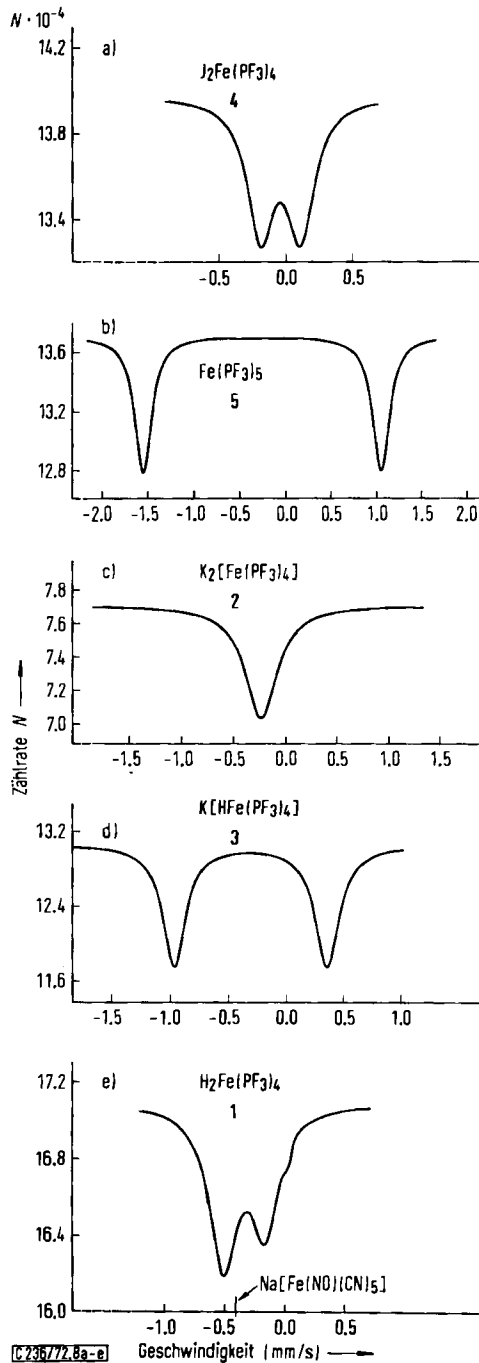
b) die Quadrupolaufspaltung ϵ (Abstand der Resonanzlinien).

Entscheidend für die Lage von δ bei ein und demselben Kern als Quelle und Absorber ist nur der Unterschied der Elektronendichten an den jeweiligen Kernorten¹¹⁾ (s-Elektronendichte). Da jedoch infolge der Abschirmungseffekte¹²⁾ auch die Elektronenbesetzung der d-Orbitale für die s-Elektronendichte am Kernort entscheidend ist, kann anhand unterschiedlicher Isomerie-Verschiebungen bei Komplexen gleicher Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls nur die Summe σ -Donor- und π -Acceptor-

10) J. W. Emsley, J. Feney und H. H. Sutcliffe, High Resolution NMR-Spectroscopy, Vol. 1, S. 155, Pergamon Press, New York 1966.

11) G. K. Wertheim, Mössbauer Effect, Principles and Application, Academic Press, New York 1964.

12) E. Fluck, W. Kerler und W. Neuwirth, Angew. Chem. 75, 461 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 277 (1963).



Abbild. 8. Vergleich der Mössbauer-Spektren von $J_2Fe(PF_3)_4$, $Fe(PF_3)_5$, $K_2[Fe(PF_3)_4]$, $K[HFe(PF_3)_4]$ und $H_2Fe(PF_3)_4$ bei -168° ; Quelle $^{57}Co/Pd$

Wirkung der jeweiligen Liganden bestimmt werden. Es wurde bewiesen¹³⁾, daß bei low-spin-Komplexen ein Zusammenhang zwischen der Isomerie-Verschiebung und der Stellung des betreffenden Liganden in der spektrochemischen Reihe besteht: Komplexe des NO- und CO-Liganden besitzen negativere Werte. Bei high-spin-Komplexen sind die Verhältnisse etwas anders; hier hängt die Lage der Resonanzabsorption von der Stellung des Liganden in der nephelauxetischen Reihe ab.

Die Mössbauer-Spektren der Eisentrifluorphosphin-Komplexe (Tab. 2) bestätigen nun die benachbarte Stellung der Liganden PF₃ und CO in der spektrochemischen Reihe. Dies geht speziell aus den vergleichbaren δ -Werten der analog konstituierten CO- und PF₃-Eisenkomplexe hervor. Die Spektren (Abbild. 8) der untersuchten Verbindungen zeigen mit Ausnahme von K₂[Fe(PF₃)₄] ein unterschiedlich stark aufgespaltenes Dublett. Der Schwerpunkt der Signale verschiebt sich vom J₂Fe(PF₃)₄ zum H₂Fe(PF₃)₄ nach negativen δ -Werten; die s-Elektronendichte am Eisenkern ist somit beim Hydridokomplex 1 am größten.

Tab. 2. Daten der Mössbauer-Spektren (bei -168°) von Eisentrifluorphosphin-Komplexen

Verbindung	$\delta^a)$ (mm/sec)	ϵ (mm/sec)	%	Γ_L	Γ_R
J ₂ Fe(PF ₃) ₄	0.4	0.26	3.0	0.22	0.22
Fe(PF ₃) ₅	0.21	2.62	6.5	0.25	0.24
K[HF ₃ (PF ₃) ₄]	0.17	1.38	10.1	0.24	0.25
H ₂ Fe(PF ₃) ₄ (<i>trans</i>)	$\sim 0.17^b)$	~ 0.5	8.5	—	—
H ₂ Fe(PF ₃) ₄ (<i>cis</i>)	~ 0.11	~ 0.32		—	—
K ₂ [Fe(PF ₃) ₄]	0.22	0.0	11.6	0.47	—

a) Auf Natriumprussiat bezogen.

b) Wegen der Überlagerung der Resonanzlinien nur geschätzt.

$$\% = \text{Resonanzeffekt} \frac{N(v_{\infty}) - N(v_{\text{Resonanz}})}{N(v_{\infty})} \cdot 100$$

(N = Zählrate)

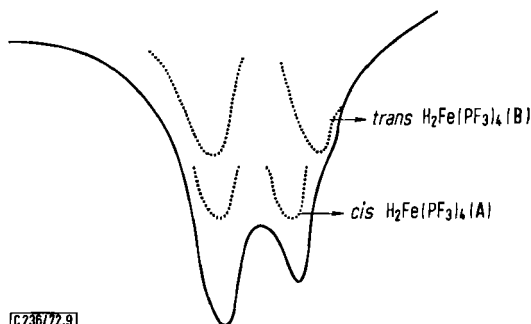
Γ = Halbwertsbreite der linken bzw. rechten Resonanzlinie

Mössbauer-Untersuchungen an *cis*- und *trans*-konfigurierten Komplexen des Typs ML₄X₂ haben gezeigt, daß eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Isomeren möglich ist¹⁴⁾. Die *trans*-Verbindungen besitzen eine etwa doppelt so große Quadrupolaufspaltung, und der Schwerpunkt der Resonanzlinien ist bei ihnen geringfügig nach positiveren Werten verschoben. Von diesen Befunden ausgehend, läßt sich das *unsymmetrische Mössbauer-Spektrum* des Hydridokomplexes 1 (Abbild. 9) zwangsläufig als das Spektrum eines *cis-trans*-Gemisches (A und B) deuten.

Ein Vergleich der Mössbauer-Parameter aller gemessenen Eisentrifluorphosphin-Komplexe mit denen der entsprechenden Eisencarbonyle (Tab. 3) zeigt, daß die Quadrupolaufspaltungen innerhalb der zu erwartenden Grenzen übereinstimmen. Aufgrund der Symmetrieverhältnisse ist naturgemäß beim trigonal-bipyramidalen Fe(PF₃)₅ die Quadrupolaufspaltung am größten und beim tetraedrischen [Fe(PF₃)₄]²⁻ gleich Null. Die geringe Quadrupolaufspaltung beim [HF₃(PF₃)₄]⁻ im Vergleich zu

¹³⁾ N. E. Erickson, *Advances Chem. Ser.* **68**, 86 (1967).

¹⁴⁾ R. R. Berret und B. W. Fitzsimmons, *J. chem. Soc. [London] A* **1967**, 525.



Abbild. 9. Deutung des unsymmetrischen Mössbauer-Spektrums von $\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ (I) (bei -168°)

$\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ deutet darauf hin, daß beim Hydrogenferrat die trigonale Bipyramide – analog zu $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ ¹⁵⁾ und $\text{HFeNO}(\text{PF}_3)_3$ ¹⁶⁾ – in Richtung Tetraeder verzerrt ist.

Tab. 3. Vergleich der Mössbauer-Daten von Eisentrifluorosphin- und -carbonyl-Komplexen

Verbindung	T ($^\circ\text{C}$)	δ (mm/sec)	ϵ (mm/sec)	$\Delta \delta$	$\Delta \epsilon$
$\text{J}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$	-168	0.4	0.26		
$\text{J}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ¹⁷⁾	-168	0.36	0.34	0.04	-0.08
$\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$	-168	0.21	2.62	0.04	0.05
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ ¹⁸⁾	-168	0.17	2.57		
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ (cis)	-168	0.11	0.32	0.03	-0.23
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (cis) ¹⁹⁾	-190	0.08	0.55		
$\text{K}[\text{HFe}(\text{PF}_3)_4]$	22	0.11	1.3	0.02	-0.06
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ ¹⁵⁾	22	0.09	1.36		
$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{PF}_3)_4]$	22	0.19	~ 0	0.08	—
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ²⁰⁾	22	0.11	~ 0		

Die Isomerie-Verschiebungen der Eisentrifluorosphin-Komplexe sind gegenüber denen der entsprechenden Eisencarbonyle eindeutig nach positiveren Werten gewandert. Diese Tatsache könnte zu dem Schluß führen, daß das Trifluorosphin ein geringeres π -Acceptorvermögen besitzt als Kohlenoxid. Allein aufgrund dieser Ergebnisse sollte somit PF_3 in der spektrochemischen Reihe nicht zwischen NO^+ und CO , sondern zwischen CO und CN^- eingestuft werden.

¹⁵⁾ R. Greatrex und N. N. Greenwood, Discuss. Faraday Soc. **47**, 136 (1969).

¹⁶⁾ Th. Kruck und W. Lang, Chem. Ber. **99**, 3794 (1966).

¹⁷⁾ U. Hauser und P. Kuhn, Phys. Institut der Universität zu Köln, persönliche Mitteilung.

¹⁸⁾ R. H. Herber, R. B. King und G. K. Wertheim, Inorg. Chem. **3**, 101 (1964).

¹⁹⁾ G. M. Bancroft, M. J. Mays und B. E. Prater, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 956.

²⁰⁾ Technical-Report Nr. 50. R. H. Herber in: Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid-state Physics, S. 122; Intern. Atomic Energy Agency, Wien 1966.

Indessen wurde bereits früher festgestellt^{21,22)}, daß der Ligand Trifluorphosphin ein größeres π -Acceptorvermögen als der CO-Ligand besitzt. Diese Feststellung wurde von Beck²³⁾ durch IR-Untersuchungen an den Nitrosylkomplexen $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PF}_3$ und CO) bestätigt und neuerdings durch Arbeiten von Müller²⁴⁾ (Photoelektronen-Spektroskopie) erhärtet.

Vollständigkeitshalber muß aber auch gesagt werden, daß Clark²⁵⁾ und Strohmeier²⁶⁾ zu entgegengesetzten Ergebnissen kamen. Da sie jedoch ihre Resultate auf Vergleiche an Komplexen unterschiedlicher Molekülsymmetrie stützen, ist ihrer Beweiskraft geringere Bedeutung zuzumessen.

Eine Deutung dieser sich anscheinend widersprechenden Aussagen der Mössbauer-Spektroskopie auf der einen sowie der IR- und Photoelektronen-Spektroskopie auf der anderen Seite kann offensichtlich dann erfolgen, wenn man annimmt, daß für die Isomerie-Verschiebung grundsätzlich die *Summe der σ -Donor- und π -Acceptor-Fähigkeit* eines Liganden verantwortlich ist. Dabei spielt, wie Collins²⁷⁾ zeigte, die σ -Donor-Bindung für die δ -Werte die entscheidendere Rolle, während für die Lage der C—O- und N—O-Valenzfrequenzen hauptsächlich das Ausmaß der π -Rückbindung²⁸⁾ und für die Größe der Ionisierungspotentiale der Photoelektronen-Spektroskopie²⁴⁾ die Differenz der π -Acceptor- und σ -Donor-Bindung von Bedeutung ist.

Faßt man nun die Befunde der verschiedenen spektroskopischen Methoden zusammen, so lassen sich alle zwanglos in Übereinstimmung bringen, wenn man dem PF_3 -Liganden im Vergleich zu CO zwar eine etwas *größere π -Acceptor-Wirkung* (geringere Abschirmung der s-Elektronen des Eisens durch Erniedrigung der d-Orbital-Besetzung), dafür aber ein *wesentlich geringeres σ -Donor-Vermögen* zuschreibt, so daß der erste Effekt von letzterem überkompensiert wird. Die s-Elektronendichte am Eisenkern ist damit bei Trifluorphosphinkomplexen des Eisens geringer als bei den entsprechenden Kohlenoxidverbindungen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Die Mössbauer-Spektren wurden im I. Physikalischen Institut der Universität Köln bei Herrn Prof. Dr. U. Hauser aufgenommen. Für die Aufnahmen danken wir insbesondere den Herren Dr. B. Brunot und Dipl.-Phys. W. Mürer.

Die ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrographen C-60-HL, J. E. O. L. bei 60, 56.4 bzw. 24.3 MHz aufgenommen. Die Messungen erfolgten am reinen Hydridokomplex **1** und an den THF-Lösungen der Salze **2** und **3**. Für die Aufnahmen danken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Sandmann.

21) Th. Kruck, *Angew. Chem.* **79**, 29 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 53 (1967).

22) F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **3**, 702 (1964).

23) W. Beck und K. Lottes, *Chem. Ber.* **98**, 2657 (1965).

24) J. Müller, K. Frenzel und B. Mertschenk, *Chem. Ber.* **104**, 700 (1971).

25) R. L. Clark, *Inorg. Chem.* **3**, 1395 (1964).

26) W. S. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.* **100**, 2812 (1967).

27) R. C. Collins und R. Pettit, *J. chem. Physics* **39**, 3433 (1963).

28) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4432 (1962).