

Eine metallorganische Verbindung mit zweibändigem Fluor

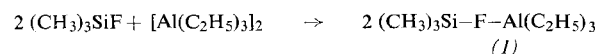
Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbauer und cand. chem. H. F. Klein

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Eine kürzlich an der Verbindung $K[(C_2H_5)_3Al-F-Al(C_2H_5)_3]$ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse^[1] bestätigte die Vermutungen von Ziegler et al.^[2], daß in den Anionen dieser komplexen Organoaluminiumfluoride covalent zweibändige Fluoratome auftreten. Überraschenderweise wurde aber auch gefunden, daß die Brücke $Al-F-Al$ linear ist. Daraus ist auf sp-hybridisierte Fluoratome zu schließen, die in starker ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkung mit den Aluminiumatomen stehen. Wir haben jetzt eine elektroneutrale Verbindung mit dem isoelektronischen System $Si-F-Al$ synthetisiert und finden ähnlich bemerkenswerte Bindungsverhältnisse.

Trimethylfluorsilan reagiert bei etwa 0 °C rasch und vollständig mit äquimolaren Mengen Aluminiumtriäthyl unter Bildung einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit vom $F_p = -81$ bis -79 °C. Aus dieser Substanz läßt sich bei -25 °C

im Vakuum kein Trimethylfluorsilan mehr entfernen. Offenbar gehen die beiden Komponenten eine unter diesen Bedingungen stabile koordinative Bindung ein:



Das Triäthylaluminium-trimethylsilicium-fluorid (1) ist auch bei Raumtemperatur stabil. Seine Konstitution folgt aus dem 1H -NMR-Spektrum, in dem sich neben dem Triplett ($\delta = -46,5$ Hz)^[3] und dem Quartett ($\delta = +20,3$ Hz) mit $J(H-C-C-H) = 7,2$ Hz der Äthylgruppen ein Dublett der Si-ständigen Methylgruppen mit $\delta = -10,5$ Hz findet. Die Flächen der Signalgruppen verhalten sich wie 9:6:9. Das Dublettsignal ist von $^1H-C-^{29}Si$ -Satelliten begleitet, $J(^1H-C-^{29}Si) = 7,05$ Hz. Bezeichnenderweise ist aber die Kopplungskonstante $J(^1H-C-Si-^{19}F)$ mit 9,4 Hz um fast 30 % größer als die des freien Trimethylfluorsilans ($J = 7,35$ Hz)^[4]. Das deutet auf einen stärkeren s-Charakter des an der Si-F-Bindung beteiligten Fluororbitals, wie er bei der Hybridisierung der Fluoratome in Richtung auf sp zu erwarten ist. Da die Kopplungskonstanten $J(^1H-^{13}C)$ und $J(^1H-C-^{29}Si)$ bei der Komplexbildung nur geringfügig verändert werden^[4], ist die Vergrößerung von $J(^1H-C-Si-^{19}F)$ ausschließlich auf Veränderungen in der Si-F-Bindung zurückzuführen.

Die Verbindung (1) sollte daher am Fluoratom eine Winkel aufweitung aufweisen, die wenigstens der am Sauerstoffatom

[3] Gemessen an der reinen Substanz gegen 5% Tetramethylsilan in CCl_4 als äußerem Standard. Varian-A-60, 60 MHz, 35 °C.

[4] H. Schmidbauer, J. Amer. chem. Soc. 85, 2336 (1963).

[5] A. W. Laubengayer u. G. F. Lengnick, Inorg. Chem. 5, 503 (1966).

Darstellung und röntgenographische Untersuchung höherer Urannitride

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und Dipl.-Chem. C. Delliehausen

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Die Nitride des Urans sind wegen der Bedeutung des Uranmononitrids als Reaktor-brennstoff in den letzten Jahren wiederholt untersucht worden. Über die Zusammensetzung der aus Stickstoff von 1 atm Druck und Uranmetall (aus UH_3) bei verschiedenen Temperaturen erhältlichen Nitride besteht jedoch noch keine einheitliche Auffassung. Wir erhielten zwischen 470 und 1000 °C die folgenden Nitride:

Temp. [°C]	470	510	580	700	770	830	930	1000
Nitrid	$UN_{1,74}$	$UN_{1,76}$	$UN_{1,68}$	$UN_{1,67}$	$UN_{1,64}$	$UN_{1,53}$	$UN_{1,58}$	$UN_{1,55}$

Die Angaben des Stickstoffgehaltes sind auf 1 % genau. Wir nehmen an, daß bei 1 atm N_2 -Druck maximal ein Nitrid der Zusammensetzung $UN_{1,75-1,76}$ gebildet wird. Die Dauer der Stickstoffaufnahme betrug 62 Std. bei 470 °C, 42 Std. bei 510 °C und weniger als 30 min bei 1000 °C. Um eine N-Aufnahme beim Abkühlen zu vermeiden, wurden die Nitride nach der Reaktion entweder abgeschreckt oder unter Helium langsam abgekühlt.

Der Abbau des $UN_{1,74}$ im Wasserstoffstrom (100 ml/min) bei 800 °C ergab nach 2 Std. $UN_{1,62}$, nach 4 Std. $UN_{1,60}$, nach 6 Std. $UN_{1,58}$ und nach 20 Std. $UN_{1,45}$. Bis zum $UN_{1,62}$ nimmt der Stickstoffgehalt schnell ab (die Zusammensetzung dieser Verbindung liegt etwas unter der Gleichgewichtszusammensetzung bei 1 atm N_2 -Druck). Der weitere Abbau bis zum $UN_{1,45}$ verläuft langsamer und mit praktisch konstanter Geschwindigkeit. Bei 1200 °C wurde $UN_{1,74}$ im H_2 -Strom innerhalb von 2,5 Std. zu reinem Uranmononitrid UN abgebaut. Für die Gitterkonstante des UN (NaCl-Typ) fanden wir in Übereinstimmung mit Literaturangaben $a = 4,890 \pm 0,002$ Å.

Die Gitterkonstanten der durch direkte Nitrierung oder durch Abbau im H_2 -Strom erhaltenen Nitride UN_x nehmen mit steigendem Stickstoffgehalt linear von $10,700 \pm 0,003$ Å für $UN_{1,50}$ auf $10,628 \pm 0,008$ Å für $UN_{1,76}$ ab^[11]. Der Fehleranstieg ist durch Zunahme der Linienbreite und des Untergrundes mit steigendem Stickstoffgehalt im Gebiet hoher Glanzwinkel bedingt.

x	1,45[2]	1,55	1,58	1,60	1,62	1,64	1,67	1,71[3]	1,76
a [Å]	10,700	10,692	10,680	10,675	10,665	10,662	10,650	10,645	10,628

der isosteren Hexaalkyldisiloxane $R_3Si-O-SiR_3$ (140 °) oder sogar der in den Anionen $[R_3Al-F-AlR_3]^-$ (180 °) entspricht. Oberhalb 30 bis 35 °C zersetzt sich (1) zu Trimethyläthylsilan und Diäthylaluminiumfluorid^[5]. Beide Produkte lassen sich durch Destillation mit fast quantitativer Ausbeute (98,8 bzw. 93,5 %) isolieren.

Das Aluminiumtrimethyl-Ätheraddukt gibt mit Trimethylfluorsilan keine Reaktion.

Eingegangen am 13. Juni 1966 [Z. 264]

[1] G. Natta, G. Allegra, G. Perego u. A. Zambelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 5033 (1961).

[2] K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl u. K. Reinert, Liebigs Ann. Chem. 629, 33 (1960).

Rundle et al.^[4] geben für $UN_{1,50}$ eine Gitterkonstante von $10,700 \pm 0,005$ Å und für $UN_{1,75}$ eine solche von $10,601 \pm 0,005$ Å (umgerechnet von kX -Angaben) an.

Alle von uns dargestellten Nitride mit $x \geq 1,50$ besaßen die kubisch raumzentrierte Mn_2O_3 -Struktur. Die stetige Abnahme der Intensitäten der für diesen Strukturtyp charakteristischen schwachen Beugungslinien beim Übergang vom $UN_{1,50}$ zum $UN_{1,76}$ spricht für einen einphasigen Übergang von der Mn_2O_3 -Struktur in die kubisch flächenzentrierte CaF_2 -Struktur des UN_2 , wie er auch von Rundle et al.^[4] angenommen wird. Wir nehmen an, daß der Stickstoff hierbei statistisch in das Gitter des $UN_{1,50}$ eingebaut wird. Beim $UN_{1,76}$ war die Zahl der schwachen Linien auf 5 zurückgegangen^[5].