

geladenen Siebenrings und δ^- -geladenen Fünfringes zu deuten sein. Wir nehmen die Ringe parallel einander gegenüberstehend an.

Eingegangen am 2. November 1962 [Z 383]

- [1] E. O. Fischer u. H. P. Kögler, Z. Naturforsch. 13b, 197 (1958).
 [2] H. P. Fritz, Habilitationsarbeit, Universität München 1962.
 [3] R. B. King u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 81, 5263 (1959).

Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur von Kalium-hexafluorotechnetat (IV)

Von Dr. K. Schwochau und Prof. Dr. W. Herr

Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“
 der Kernforschungsanlage Jülich und
 Institut für Kernchemie der Universität Köln [*]

Wir erhielten $K_2[{}^{99}\text{TcF}_6]$ in Anlehnung an die Darstellung der analogen Re-Verbindung [1] beim Schmelzen von $K_2[\text{TcBr}_6]$ mit KHF_2 . Durch Umkristallisieren aus Wasser konnte Kalium-fluorotechnetat in blaßrosafarbenen, sechseckigen Blättchen in 60 bis 70 % Ausb. rein gewonnen werden. Die Löslichkeit des Salzes beträgt bei 25 °C 1,5 g pro 100 g Wasser.

Die Absorptionsspektren des $[\text{TcF}_6]^{2-}$ - und $[\text{ReF}_6]^{2-}$ -Ions sind im sichtbaren, UV- und IR-Bereich erwartungsgemäß weitgehend ähnlich. Während die übrigen Hexahalogen-Komplexe des vierwertigen Technetiums und Rheniums im infraroten Spektralbereich von 4000–400 cm^{-1} nicht absorbieren, wurde für $K_2[\text{TcF}_6]$ eine intensive Bande bei 574 cm^{-1} (17,4 μm), für $K_2[\text{ReF}_6]$ bei 550 cm^{-1} (18,2 μm) gefunden, die der Tc-F- bzw. Re-F-Schwingung zuzuordnen ist.

Besonders bemerkenswert ist die Beständigkeit des Fluorotechnetats gegen hydrolytische Zersetzung. Chloro-, Bromo- und Jodotechnetat(IV) hydrolysieren bereits in schwach saurer Lösung, $[\text{TcF}_6]^{2-}$ dagegen erst in heißer konz. Alkalilauge. Nach Röntgenstrukturuntersuchungen kristallisiert $K_2[\text{TcF}_6]$ bei Raumtemperatur im trigonalen $K_2[\text{GeF}_6]$ -Typ [2] mit den Gitterkonstanten $a = 5,807 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 4,645 \pm 0,002 \text{ \AA}$ und ist mit $K_2[\text{ReF}_6]$ [1,3] und einer Tieftemperatur des $K_2[\text{MnF}_6]$ [4] isotyp. Die Dichte des Kaliumfluorotechnetats wurde zu $\rho = 3,58 \pm 0,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bestimmt [5]. In Übereinstimmung mit der Kristallstruktur folgt daraus, daß in der Elementarzelle 1 Formeleinheit enthalten ist.

Frl. A. Sieburg hat dankenswerterweise die Untersuchungen am Rhenium ausgeführt.

Eingegangen am 5. Dezember 1962 [Z 404]

[*] Z. Zt. im Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) in Mainz.

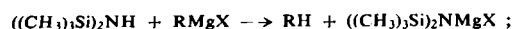
- [1] E. Weise, Z. anorg. allg. Chem. 283, 377 (1956).
 [2] J. L. Hoard u. W. B. Vincent, J. Amer. chem. Soc. 61, 2849 (1939).
 [3] R. D. Peacock, Chem. and Ind. 1955, 1453.
 [4] H. Bode u. W. Wendt, Z. anorg. allg. Chem. 269, 165 (1952).
 [5] Dichtebestimmung vgl. K. Schwochau, Z. Naturforsch. 17a, 630 (1962).

Silylamido-substituierte Grignard-Verbindungen [1]

Von Prof. Dr. U. Wannagat und Dr. H. Kuckertz

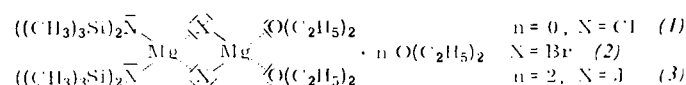
Institut für Anorganische Chemie der TH Graz

Die Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Hexamethyldisilazan



R = CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ; X = Cl, Br, J) gibt nach starkem Abkühlen der konz. ätherischen Lösungen außerordentlich gut

kristallisierende silylamido-substituierte Derivate. Analysen, Molekulargewichte, Eigenschaften und Reaktionen weisen auf über Halogenbrücken verknüpfte Zweikernkomplexe, Di- μ -halogeno-tetrakis-[trimethylsilyl]-diamido-dimagnesium-2 oder 4-diäthyläther, hin:



Das Br-Derivat, ursprünglich vermutlich als (2) $\cdot 2 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vorliegend, verflüssigt sich beim Auftauen im Kristalläther und geht nach dessen Verdunsten in feinkristallines (2) über. Die nicht sehr scharfen Schmelzpunkte liegen bei 106 °C (1), 98 °C (2) und 60 °C (3). Bei höheren Temperaturen tritt neben Ätherabspaltung Pyrolyse zu leichter flüchtigen SiN-Derivaten ein.

(1–3) sind in Benzin, Cyclohexan, Benzol und Toluol gut, in Äther sehr gut löslich. Von Wasser werden sie rasch zersetzt. Längeres Rückflußerhitzen von (3) in benzolischer Lösung läßt einen Niederschlag der angenäherten Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Mg} \cdot 2 \text{MgJ}_2 \cdot 2 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ausfallen. Dioxan spaltet in $\text{MgJ}_2 \cdot 2 \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ und weißes, kristallines, recht hygroskopisches und in organischen Lösungsmitteln sehr gut lösliches $\text{Mg}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2 \cdot 3 \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$. Umsetzung von (3) mit $\text{NaN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ führt überwiegend zu NaJ und $\text{Mg}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, das durch Sublimation bei 1 Torr und 100 °C in das ätherfreie Magnesium-tetrakis-[trimethylsilyl]-diamid übergeht. (2) reagiert in siedendem Benzol nicht mehr wie die Alkali-bis-[silyl]-amide mit SiCl_4 zu dreifach silylsubstituierten Aminen.

Eingegangen am 19. November 1962 [Z 395]

[1] 20. Mitteilg. über SiN-Verbindungen.

Tris-[trialkoxysilyl]-amine und verwandte Verbindungen [1]

Von Prof. Dr. U. Wannagat und Dr. H. Bürger

Institut für Anorganische Chemie der TH Graz

Alkoxydisilazane und Organo-alkoxy-disilazane wie $[(\text{RO})_2\text{Si}]_2\text{NH}$, $[\text{R}'(\text{RO})_2\text{Si}]_2\text{NH}$ oder $[\text{R}''\text{R}'(\text{RO})_2\text{Si}]_2\text{NH}$ [2] werden in benzolischer Lösung oder auch direkt von NaNH_2 metalliert. Zugabe von Benzin läßt die Natrium-bis-[organo/alkoxysilyl]-amide [3] kristallin ausfallen. Dargestellt wurden u. a. $\text{NaN}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_2$ (Fp = 182–184 °C); $\text{NaN}[\text{Si}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2$ (Fp = 204–206 °C); $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2]_2$ (Fp = 171–172 °C); $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)]_2$ (Fp = 70 °C). Sie sind in organischen Lösungsmitteln, selbst unpolaren, mäßig bis gut löslich, liegen darin dimer vor und setzen sich mit SiCl_4 oder RSiCl_3 , nicht aber mit R_3SiCl oder $(\text{RO})_3\text{SiCl}$, zu dreifach silyl-substituierten Aminen wie $[(\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{SiCl}_3$ (Kp = 100 °C/1 Torr); $[(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2\text{Si}]_2\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl})$ (Kp = 79 °C/2 Torr) oder $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)\text{Si}]_2\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl})$ (Kp = 110 °C/1 Torr) um. Diese gehen durch Alkoholyse in Gegenwart von Pyridin oder auch durch Umsetzung mit Alkalialkoholat in symmetrische und unsymmetrisch dreifach trialkoxysilyl- oder organo/alkoxysilyl-substituierte Amine über: $[(\text{CH}_3)_3\text{Si})_3\text{N}]$ (Kp = 110 °C) oder $[(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}]_3\text{N}$ (Kp = 90 °C/4 Torr) oder $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})\text{Si}]_3\text{N}$ (Kp = 108 °C/1 Torr). Infolge der vollständigen Abschirmung durch die Isopropylgruppen zeichnet sich das weitgehend kugelförmige $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}]_3\text{N}$, (Fp = 267 °C, Kp = 284 °C), durch eine erstaunliche Hydrolysebeständigkeit aus.

Eingegangen am 19. November 1962 [Z 402]

[1] 22. Mitteilg. über Si–N-Verbindungen.

- [2] H. Bürger u. U. Wannagat, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
 [3] Vgl. U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).