

Eine metallorganische Verbindung mit zweibindigem Fluor

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur 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 zweibindige 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 ähnliche 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

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

[4] H. Schmidbaur, 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

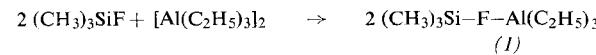
Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und
Dipl.-Chem. C. Delliehausen

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität Mainz

Die Nitride des Urans sind wegen der Bedeutung des Uranmononitrids als Reaktorbrennstoff 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	$UN_{1,74}$	$UN_{1,76}$	$UN_{1,68}$	$UN_{1,67}$	$UN_{1,64}$	$UN_{1,63}$	$UN_{1,58}$	$UN_{1,55}$

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 Triplet (δ = -46,5 Hz)^[3] und dem Quartett (δ = +20,3 Hz) mit $J(H-C-C-H) = 7,2$ Hz der Äthylgruppen ein Dublett der Si-ständigen Methylgruppen mit δ = -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 $J(^1H-C-^{13}C)$ 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 Winkelauflaufweitung aufweisen, die wenigstens der am Sauerstoffatom

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^[1]. 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].