

nutzt wurden. Aufgrund der C—C-Bindungslänge von 1.54 Å, die einer normalen sp^3 - sp^3 -Einfachbindung entspricht, schloß man eine Konjugation zwischen beiden Carbonylgruppen aus^[6,7]. Die Coplanarität wurde deshalb mit Anziehungskräften zwischen den verschiedenen hybridisierten O-Atomen erklärt^[7]. Diese Situation ist in (2) aufgehoben; trotzdem ist auch hier eine starke Tendenz zur Coplanarität gegeben.

Eingegangen am 19. November 1971 [Z 587]

- [1] Chi-Min Huang, L. Leiserowitz u. G. M. J. Schmidt, noch unveröffentlicht; L. Leiserowitz, F. Nader u. G. M. J. Schmidt, noch unveröffentlicht.
- [2] I. Nahringerbauer u. G. Larsson, Arkiv Kemi 30, 91 (1968).
- [3] MacKenzie Rawles, Ind. Engl. Chem. Anal. 12, 737 (1940).
- [4] J. Karle u. I. L. Karle, Acta Crystallogr. 21, 849 (1966).
- [5] R. G. Delaplane u. J. A. Ibers, Acta Crystallogr. B 25, 2432 (1969); F. F. Iwasaki, H. Iwasaki u. Y. Saito, ibid. 23, 64, 56 (1967); F. R. Ahmed u. D. W. J. Cruickshank, ibid. 6, 385 (1953).
- [6] Z. Nahlovská, B. Nahlovský u. T. G. Strand, Acta Chem. Scand. 24, 2617 (1970).
- [7] E. G. Cox, H. W. Dougill u. G. A. Jeffrey, J. Chem. Soc. 1952, 4855.

Darstellung unedler Metalle (Li, Ca, Sr, Ba, Am, Cf) durch Wasserstoff-Reduktion ihrer Oxide und Fluoride^[8]

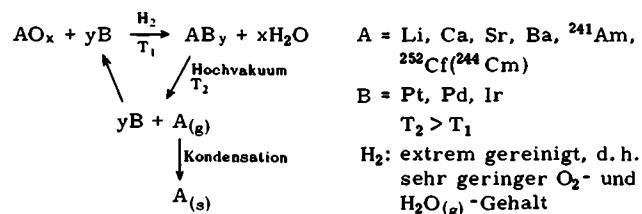
Von Uwe Berndt, Bernhard Erdmann und Cornelius Keller^[9]

Es ist bekannt (z. B. ^[11]), daß man durch Reduktion von Metalloxid/Edelmetall-Mischungen mit extrem gereinigtem Wasserstoff ($p_{O_2} \leq 10^{-26}$, $p_{H_2O} \leq 10^{-7}$ Torr) – als „gekoppelte Reduktion“ bezeichnet – zu intermetallischen Verbindungen kommt. Während mit Oxiden von Actinoi- den, Lanthanoiden sowie anderen unedlen Elementen (z. B. Zr, Hf, Nb, Ta) zum einen und mit Pt, Pd, Rh, Ir zum anderen im Reaktionsprodukt bei den erforderlichen Reaktionstemperaturen (1100–1550°C) das gleiche Metall: Edelmetall-Verhältnis wie im Ausgangsgemisch gefunden wird, ist beim System Am/Pt besonders bei höherer Temperatur das Produkt Am-ärmer^[1a, 2–4].

Eingehendere Studien an diesem und anderen analogen Systemen haben zu überraschenden Ergebnissen geführt: Bei der Darstellung intermetallischer Phasen der Elemente Li, Ca, Sr, Ba, Am und Cf (=A) aus deren Oxiden und/oder Fluoriden mit Edelmetall(=B)-Pulvern wurde bei niedrigstmöglicher Reaktionstemperatur in strömendem Wasserstoff stets die gewünschte Phase der Zusammensetzung AB₂, AB₃, AB₅ und/oder AB₇ in hoher Reinheit ohne merkliche Änderung des vorgegebenen A:B-Verhältnisses erhalten. Bei höheren Temperaturen dampfte aus diesen Phasen jedoch ein Teil der leichterflüchtigen Komponente A ab, so daß sich ein anderes A:B-Verhältnis einstellte.

Diese Beobachtungen ermöglichen nun ein prinzipiell einfaches Verfahren zur Darstellung unedler Metalle aus ihren Oxiden und Fluoriden durch Wasserstoff-Reduktion: Tempern man ein feinst gepulvertes Gemisch aus Metalloxid (Li₂O, CaO, SrO, BaO, AmO_{1.5}, CfO_{1.5}) und Edelmetall im gereinigten H₂-Strom oberhalb 1100°C, so erhält man

entsprechende intermetallische Phasen in sehr reiner Form (typische Analysenwerte: 300–500 ppm O₂, <100 ppm N₂, <100 ppm H₂ – falls unter He abgekühlt). Werden diese Phasen im Hochvakuum (10^{-5} – 10^{-6} Torr) weiter erhitzt, dampft die leichterflüchtige Komponente (Li, Ca, Sr, Ba, Am, Cf) ab und kann durch Kondensation isoliert werden. Das Edelmetall – bisher wurden Pt, Pd und Ir näher untersucht – bleibt wegen seines wesentlich niedrigeren Dampfdrucks als feste Phase zurück und ist für eine neuere Umsetzung mit Metalloxid verfügbar, d. h. das Edelmetall fungiert praktisch nur als Katalysator der Reduktion des Metalloxids durch Wasserstoff zum Metall (eine direkte Reduktion der genannten Oxide ist wegen ihres niedrigen Sauerstoffpartialdrucks oder ihrer hohen Bildungsenthalpie nicht möglich). Somit ergibt sich folgender Kreisprozeß für den Katalysator zur Gewinnung des unedlen Metalls A_(s):



Unter Verwendung von uns hergestellter ²⁴¹Am/Pt- und ²⁴⁴Cm/Pt-Legierungsphasen konnten Spirlet und Müller^[5, 6] im Gramm- bzw. Milligramm-Maß ²⁴¹Am- und ²⁴⁴Cm-Metall in hoher Ausbeute und Reinheit erhalten. Dabei erwies sich dieses Verflüchtigungsverfahren allen bisher beschriebenen Methoden zur Herstellung von Americium überlegen.

Die Actinoide haben sehr verschiedene Dampfdrücke, was durch unterschiedliche „Wertigkeit“ des Elements im metallischen Zustand bedingt ist^[7]. Dies läßt sich zu einer relativ sehr einfachen Trennung der Transplutoniumelemente ausnutzen: Wird eine durch gekoppelte Reduktion erzeugte Legierungsmischphase Pt₃(Am,Cm,Cf) im Hochvakuum erhitzt, so verdampft daraus bei niedrigen Temperaturen ($\leq 1200^\circ\text{C}$) zuerst das Californium, oberhalb 1300°C danach Americium, während Curium als schwererflüchtige Actinoid-Komponente zurückbleibt oder nach Angaben von Müller^[6] oberhalb 1500°C verflüchtigt werden kann. Die Versuche wurden bisher nur mit Submikrogrammengen ²⁵²Cf (Bestimmung durch Neutronenzählung^[8]) durchgeführt, doch ist aufgrund ihrer Ergebnisse das Verfahren ohne Zweifel auch auf größere Substanzmengen anzuwenden.

Von Interesse erscheint noch der Befund, daß z. B. Ca-Metall auch aus CaF₂ (Mineral Fluorit) durch indirekte Wasserstoff-Reduktion in praktisch einem Verfahrensschritt mit „Platin als Katalysator“ darstellbar ist.

Die durch Verflüchtigung isolierten Metalle wurden röntgenographisch und chemisch-analytisch identifiziert. Auf ihre quantitative Gewinnung wurde bisher noch kein Wert gelegt.

Eine detailliertere Untersuchung solcher Reaktionen sowie der möglichen Trennverfahren (Bestimmung von Bildungsenthalpien und Dampfdrücken der intermetallischen Phasen) unter Einbeziehung auch anderer Metalle (z. B. Eu, Es) ist im Gang. Insbesondere wollen wir herausfinden, ob dieses Verfahren mit „billigeren“ Elementen der achten Nebengruppe des Periodensystems – gedacht ist an Co und Ni – durchgeführt werden kann und welche speziellen Reinheits-

[*] Prof. Dr. C. Keller, U. Berndt und Dr. B. Erdmann
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

anforderungen im Einzelfall an den zur Reduktion verwendeten Wasserstoff zu stellen sind.

Eingegangen am 19. November 1971 [Z 588]

- [1] a) B. Erdmann u. C. Keller, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 675 (1971); b) H. Schulz, K. Ritapal, W. Bronger u. W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 299 (1968); W. Bronger u. W. Klemm, ibid. 319, 58 (1962).
- [2] C. Keller u. B. Erdmann, Vortrag, Int. Transplutonium Element Symp., 3rd, Argonne/Ill., 22. Oktober 1971.
- [3] B. Erdmann, Dissertation, Universität Karlsruhe 1971; s. a. Ber. Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-1444 (1971).
- [4] B. Erdmann u. C. Keller, J. Solid State Chem., im Druck.
- [5] J. C. Spirlet u. W. Müller, Angew. Chem. 83, 932 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 857 (1971).
- [6] W. Müller, Vortrag, Int. Transplutonium Element Symp., 3rd, Argonne/Ill., 22. Oktober 1971.
- [7] C. Keller: The Chemistry of the Transuranium Elements. Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- [8] Herrn Dr. Gantner sind wir für die Neutronenmessungen zu Dank verpflichtet.

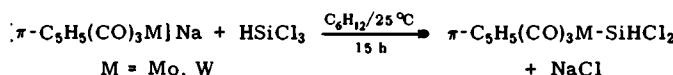
Komplexverbindungen mit Silicium-Molybdän- und Silicium-Wolfram-Bindung

Von Wolfgang Malisch, Hubert Schmidbaur und Max Kuhn^[1]

Übergangsmetall-Silicium-Verbindungen sind seit einiger Zeit von großem präparativem und theoretischem Interesse^[1]. Während davon solche mit Metallen der VII. (Mn^[2]) und VIII. Gruppe (Fe^[3], Co^[4]) als relativ gut untersucht gelten dürfen, gibt es bisher nur wenige Angaben zur Bildung und Reaktivität analoger Spezies mit Metallen der VI. Gruppe^[5–7]. Dies erklärt sich vor allem aus dem Mangel an geeigneten Darstellungsverfahren.

Die „Alkalosalzmethode“, sonst einfacher Weg zur Knüpfung von VIb-Element-Metall-Bindungen^[8, 9], führte bisher – sieht man von einer Ausnahme^[7] ab – aus unterschiedlichen Gründen nicht zu den erwarteten Produkten^[9–11].

Wir haben gefunden, daß dieses Verfahren jedoch dann modifiziert anwendbar ist, wenn man die thermische Instabilität der herzustellenden Verbindungen sowie deren ausgeprägte Zerfallsneigung in polaren Lösungsmitteln berücksichtigt. So lassen sich schon befriedigende Ausbeuten (40–90%) erzielen, wenn man Halogensilan und Alkali-metall-Metallat in Cyclohexan oder Methylcyclohexan umsetzt, z. B.:



Zusammensetzung sowie Struktur der in Tabelle 1 angegebenen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektroskopie (drei starke Carbonylvalenzschwingungen) eindeutig gesichert. In den Massenspektren (70 eV) erscheint in allen Fällen das Molekülion^[12].

Die Komplexe (1)–(11) sind bei Raumtemperatur farblose bis blaß-gelbe, sehr lichtempfindliche Kristalle. Sie

[*] Dr. W. Malisch [**], Prof. Dr. H. Schmidbaur und cand. chem. M. Kuhn
Institut für Anorganische Chemie der Universität 87 Würzburg, Landwehr

[**] Korrespondenzautor.

Tabelle 1. Eigenschaften der Komplexverbindungen (1)–(11) vom Typ $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M} \cdot \text{R}$.

Reaktand	M	R	Produkt	Nr.	Fp [°C]	Subl. [°C] [b]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	Mo	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	(1)	80 [a]	[c]	
	W	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	(2)	90–92 [a]	[c]	
$\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$	Mo	$\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	(3)	26–27	[c]	
	W	$\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	(4)	31–32	85–87	
CH_3SiCl_3	W	SiCH_3Cl_2	(5)	86–87	65	
HSiCl_3	Mo	SiHCl_2	(6)	80–81 [a]	65–67 [c]	
	W	SiHCl_2	(7)	87–88	83–85	
SiCl_4	Mo	SiCl_3	(8)	102–104 [a]	78–80 [c]	
	W	SiCl_3	(9)	142–143	100–103	
SiBr_4	Mo	SiBr_3	(10)	107–110	[c]	
	W	SiBr_3	(11)	140 (Zers.)	133–135	

[a] Schmelzpunkt schlecht reproduzierbar, da beim Aufheizen bereits teilweise Zerfall des Komplexes eintritt.

[b] Sublimation bei 10^{-2} Torr.

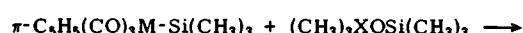
[c] Ausfrieren aus Pentan bei -78°C .

zeigen in Lösung, außer in Cyclohexan, Methylcyclohexan und Pentan, starke Tendenz zur Zersetzung. Diese Eigenschaft ist stark abhängig von der Natur des Metallatoms M (Mo > W) und der Substituenten am Silicium:



Die Tatsache, daß beim Zerfall Verbindungen des Typs $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M} \cdot \text{M}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ gefunden werden, weist auf eine im Vergleich mit den Co-, Fe- und Mn-Analogen gesteigerte Reaktivität der Metall-Silicium-Bindung hin.

Dies zeigt sich auch beim glatten Austausch der Trimethylsilylgruppe in Reaktionen mit Heterosiloxanen^[13].



M = Mo, W

X = Ge^[14], Sn^[15]

Hierbei kommt noch die hohe Bildungstendenz der Siloxan-gruppierung als zusätzliche Triebkraft der Reaktion^[16] zur Geltung.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Suspension von 1.1 g (4.1 mmol) $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ in 40 ml Cyclohexan gibt man das Halogensilan in 3–5fachem Überschuß (12–20 mmol). Nach 15–45stündigem Rühren im verschlossenen Gefäß bei 25°C wird Unlösliches aus dem Reaktionsgemisch entfernt und das Filtrat am Ölumpenvakuum zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wird mit Pentan extrahiert; aus dieser Lösung läßt sich der Silyl-Komplex durch Ausfrieren (-78°C) rein erhalten.

Eingegangen am 28. Dezember 1971 [Z 590]

[1] L. H. Sommer, Pure Appl. Chem. 19, 525 (1969).

[2] A. D. Berry u. A. G. MacDiarmid, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 601 (1969).

[3] Y. L. Baay u. A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. 8, 987 (1969).