

Arbeitsvorschrift

1.4 g (2.5 mmol) $[n\text{Bu}_4\text{N}]$ $[(\text{CO})_5\text{CrI}]$ werden bei -60°C in 90 ml CH_2Cl_2 und 10 ml Ether gelöst. Dazu gibt man 700 mg AgBF_4 und läßt auf -20°C erwärmen. Diesem Gemisch fügt man $\text{AgC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Na}$ (Herstellung siehe unten) in geringem Überschuß hinzu und homogenisiert im Ultraschallbad unter Kühlung auf ca. -30°C . Nach 1 h Röhren bei -10°C werden 0.5 ml Thiophosgen zugegeben, wobei die Farbe der Lösung von gelb nach violett umschlägt. Bei wesentlich kürzeren Reaktionszeiten erhält man ein Gemisch mit dem Thiophosgenkomplex $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Cl}_2\text{CS})$, der bei der Aufarbeitung nicht abgetrennt werden kann. Nach Filtrieren über Kieselgur wird das Lösungsmittel unterhalb -10°C abgezogen. Man nimmt mit n -Pantan auf und chromatographiert an Silicagel ($l=20$ cm) bei -50 bis -60°C . Das Eluat der tiefvioletten Zone wird bei -20°C eingegengt. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand bei 0°C an einen Kühlfinger (-20°C) sublimiert. Ausbeute: 220 mg (1) (36%).

$\text{AgC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Na}$ wird in Kombination zweier Vorschriften von *Bayer*^[10a] und *Wille* et al.^[10b] aus dem Na-Salz der Propiolsäure in Sodalösung durch Zugabe von AgNO_3 hergestellt, wobei das Acetylid als gelber Niederschlag ausfällt. Man filtriert ab und wäscht mehrmals mit Wasser, Ethanol und Ether. Da das lichtempfindliche Acetylid in gealtertem Zustand leicht detoniert, kann es nicht gelagert werden!

Eingegangen am 11. Juli 1979 [Z 414]

- [1] H. Berke, Angew. Chem. 88, 684 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 624 (1976).
- [2] J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, J. Organomet. Chem. 43, 357 (1972).
- [3] R. L. DeKock, W. Weltner Jr., J. Am. Chem. Soc. 93, 7106 (1971).
- [4] R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, Aust. J. Chem. 27, 2392 (1974); R. F. C. Brown, G. L. McMullen, ibid. 27, 2385 (1974).
- [5] L. J. Todd, J. R. Wilkinson, J. Organomet. Chem. 77, 1 (1974).
- [6] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963); R. Hoffmann, W. N. Libscomb, ibid. 36, 2179, 3489 (1962); 37, 2872 (1962).
- [7] P. S. Skell, J. J. Havel, M. J. McGlinchey, Acc. Chem. Res. 6, 97 (1973).
- [8] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, Ch. A. Bunnell, J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. 99, 2127 (1977).
- [9] Vgl. M. Parmantier, J. Galloy, M. van Meersche, H. G. Viehe, Angew. Chem. 87, 33 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 53 (1975).
- [10] a) A. v. Baeyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18, 2274 (1885); b) F. Wille, W. Schwab, Z. Naturforsch. B 32, 733 (1977).

Erstmalige Fixierung des instabilen Schwefelmonoxids in einem Cluster: Synthese und Struktur von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})\text{SO}$

Von László Markó, Bernadett Markó-Monostory, Thomas Madach und Heinrich Vahrenkamp^[1]

Wie seit langem bekannt, entstehen beim Ansäuern wäßriger Lösungen, die Tetracarbonylferrat und Sulfit enthalten, die mehrkernigen Eisencarbonylsulfide $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ (1) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$ ^[11]. Der Verlauf dieser komplizierten Reaktion ist noch ungeklärt, doch kann angenommen werden, daß dabei $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ als starkes Reduktionsmittel mitwirkt. Wir haben neben den genannten Produkten jetzt in geringem Anteil auch eine stärker polare Verbindung (2) gefunden, die in gu-

ter Ausbeute aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}_2^-$ herstellbar ist, das sich durch partielle Oxidation aus $\text{Fe}(\text{CO})_4^+$ bildet.

(2) erwies sich als der neuartige Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})\text{SO}$, seine Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und EI-Massenspektrum gesichert. Das IR-Spektrum (in Hexan: 2070 vs, 2052 vs, 2035 s, 2026 m, 2017 w, 1992 cm^{-1} w, br) ist dem von (1) sehr ähnlich, nur um 7–20 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. Außerdem zeigt (2) eine starke Bande bei 1107 cm^{-1} (in KBr), die der SO-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

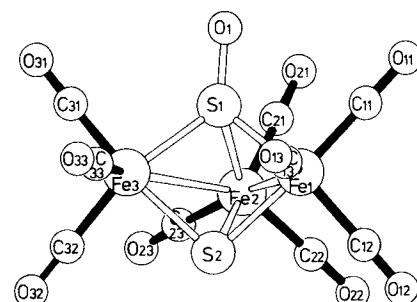


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (2) im Kristall.

Cluster-Bindungslängen [pm]

Fe1 · Fe2	262.3(1)	Fe2 · Fe3	264.7(1)
Fe1 · S1	214.0(1)	Fe1 · S2	226.9(1)
Fe2 · S1	222.2(1)	Fe2 · S2	223.0(1)
Fe3 · S1	213.9(1)	Fe3 · S2	226.3(1)
S1 · O1	147.1(2)		

Die Struktur von (2) wurde röntgenographisch bestimmt^[2] (vgl. Abb. 1) und somit erstmals das Vorliegen eines SO-Liganden bewiesen^[3]. Die S—O-Bindungslänge beträgt 147 pm und entspricht der im freien SO (148 pm)^[4a] sowie vielen anderen S=O-Doppelbindungen^[4b]. Die Fe—S-Bindungen zur SO-Gruppe sind deutlich kürzer als zum S-Atom, was wohl auf der Radienkontraktion des Schwefels durch den elektronegativen Bindungspartner Sauerstoff beruht. Dieses Heranrücken der SO-Gruppe an das Zentrum des Moleküls hat einen S—S-Kontaktabstand von nur 272 pm zur Folge, der deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (2×185 pm) ist. In Analogie zu einigen Komplexen des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-X})_2$ ^[5] muß deshalb auch hier eine partiell bindende S—S-Wechselwirkung angenommen werden.

Die Tatsache, daß (2) – ähnlich wie (1)^[6] – ein offenes Dreieck aus Eisenatomen, also nur zwei Metall-Metall-Bindungen enthält, führt zu dem Schluß, daß das SO-Moleköl wie das S-Atom ein 4-Elektronen-Ligand ist. Dafür spricht auch die weitgehende Verwandtschaft der Strukturen von (1) und (2).

Die große Ähnlichkeit der beiden Komplexe erlaubt auch die Betrachtungsweise, daß (2) das Produkt der Addition eines Lewis-sauren O-Atoms an (1) ist, wobei die Bindungsverhältnisse im Gerüst von (1) nicht wesentlich verändert werden. Die dazu ausreichende Basizität eines μ_3 -gebundenen Schwefelatoms in M_3S -Clustereinheiten konnte schon nachgewiesen werden: An den Cluster $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ ^[7] läßt sich das 16-Elektronen-Fragment $\text{Cr}(\text{CO})_5$ addieren^[8], wobei ebenfalls die Struktur praktisch unverändert bleibt. (2) kann auch als Zwischenstufe der Reduktion von Sulfit zu Sulfid durch Eisencarbonylwasserstoffe aufgefaßt werden [$\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}_2^-$ hat eine geringere Reduktionskraft als $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2^+$].

Im Gegensatz zu seiner Entstehung sind Bindung und Struktur von (2) nicht ungewöhnlich. Das läßt die Vermutung zu, daß noch weitere SO-Cluster zu gewinnen sind.

[*] Prof. Dr. L. Markó

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität für Chemische Industrie
Schönherz Z. u. 12, H-8200 Veszprém (Ungarn)

Dr. B. Markó-Monostory
Ungarisches Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut
H-8200 Veszprém (Ungarn)

Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. T. Madach
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung, erhalten durch „Basenreaktion“ von 4.9 g (25 mmol) Fe(CO)₅ und 4.0 g (100 mmol) NaOH in 30 ml H₂O/CH₃OH (1:2), werden zuerst 16.7 mmol H₂O₂ (1.7 ml 30proz. wäßrige Lösung), dann 30 mmol (7.5 g) Na₂SO₃·7H₂O (gelöst in 20 ml Wasser) gegeben. Nach 10 min wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der dunkle Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in Benzol gelöst an einer Säule mit Silicagel chromatographiert. Mit Hexan läßt sich (1) (Ausbeute 24%), mit Benzol (2) (Ausbeute 10%) eluieren. (2) kann aus Toluol umkristallisiert werden (+25/-78 °C), wobei man 0.28 g (0.56 mmol, 6.7%) dunkelrothaue, an Luft beständige Kristalle erhält. Die Substanz zersetzt sich bei 125–128 °C ohne zu schmelzen.

Eingegangen am 6. August 1979 [Z 416]

- [1] W. Hieber, J. Gruber, Z. Anorg. Allg. Chem. 296, 91 (1958).
- [2] Triklin, P1, Z=2; $a=951.4(1)$, $b=1032.0(1)$, $c=906.5(4)$ pm, $\alpha=91.38(2)$, $\beta=116.97(2)$, $\gamma=97.06(1)$; 2930 unabhängige Reflexe, $R=0.023$.
- [3] Vgl. G. Schmid, G. Ritter, Chem. Ber. 108, 3008 (1975).
- [4] a) F. X. Powell, D. R. Lide, J. Chem. Phys. 41, 1413 (1964); b) L. E. Sutton: Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Spec. Publ. No. 11, The Chemical Society, London 1958.
- [5] Vgl. B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, Inorg. Chem. 14, 3103 (1975).
- [6] C. H. Wei, L. F. Dahl, Inorg. Chem. 4, 493 (1965).
- [7] S. A. Khattab, L. Markó, G. Bor, B. Markó, J. Organomet. Chem. 1, 373 (1964).
- [8] F. Richter, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 474 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 444 (1978).

Direkte Photolyse von Uranhexafluorid als präparativ nutzbare endotherme Reaktion^[**]

Von Frank S. Becker und Eberhard Jacob^[*]

Für die Laserisotopentrennung beim Uran erscheint die Photodissociation von UF₆ durch einen IR-Mehrquantenprozeß oder durch eine Kombination von IR- und UV-Bestrahlung als besonders aussichtsreich. Unter experimentellen Aspekten interessiert die Frage, ob und wie weit eine solche Spaltung ohne Mitwirkung eines Fluorfängers gelingt und welche Rolle das Fluor bei möglichen Folgereaktionen spielen kann.

Die Photolyse von UF₆ gelingt bekanntlich in Gegenwart eines Fängers („Scavengers“) wie H₂, CO oder SO₂^[1]. Reines UF₆ wird in einer Edelgasmatrix bei 10 K nur schwer^[2a], nicht aber bei 27 K^[2b] durch UV-Licht zersetzt. Versuche mit α -Strahlen^[3a], Elektronenstrahlen^[3b] und UV-Licht^[1c, 3c] bei Raumtemperatur hatten bisher nur Umsätze im Mikromausstab ergeben.

In einer neuen Versuchsanordnung konnten wir jetzt mit UV-Licht 50 g UF₆ in der Gasphase bei Raumtemperatur nach



fast quantitativ (98.8%) in β -UF₅ und hochreines Fluor spalten. Diese mit $+132 \pm 19 \text{ kJ/mol}$ ^[4] endotherme Photoreaktion geht mit einer Umwandlung von Photonenergie in che-

[*] Dr. E. Jacob
Abteilung Physikalische Chemie, M.A.N. – Neue Technologie
Postfach 500620, D-8000 München 50

Dipl.-Phys. F. S. Becker
Projektgruppe für Laserforschung der Max-Planck-Gesellschaft
D-8046 Garching

[**] 3. Mitteilung über Chemie der Uranfluoride und -oxidfluoride. Wir danken Prof. K. L. Kompa, Garching, und Prof. F. Seel, Saarbrücken, für Diskussionsbeiträge. – 2. Mitteilung: E. Jacob, Z. Anorg. Allg. Chem. 400, 45 (1973).

mische Energie einher. Die Energiebilanz üblicher Photoreaktionen ist exotherm, da die stets endotherme Photoanregung durch exotherme Folgereaktionen überkompenziert wird^[5].

Eine Serie von Photolyseexperimenten zeigt einen starken Einfluß der Geometrie des Reaktionsgefäßes auf den erreichbaren Zersetzunggrad von UF₆. Vor allen muß die Beladung des Bestrahlungsfensters mit UF₅ vermieden werden. Hier erweist sich die Anwesenheit von F₂ als förderlich, da die Photofluorierung des UF₅^[5a] eine Belegung des (vertikalen) Fensters verhindern kann. Bei konstantem UF₆-Druck (Bodenkörper) führt der bei der Photolyse zunehmende Partialdruck von F₂ zu einem Gleichgewicht. Eine fast vollständige UF₆-Spaltung nach Gl. (1) wird dennoch erreicht, wenn man „Schattenzonen“ schafft, in denen sich UF₅ irreversibel ablagn kann, und außerdem F₂ teilweise entfernt (vgl. Abb. 1). Die UF₅-Bildung erkennt man am Auftreten eines dichten weißen Nebels, der zur Verbesserung des Umsatzes möglichst rasch in die Schattenzone konvektieren muß.

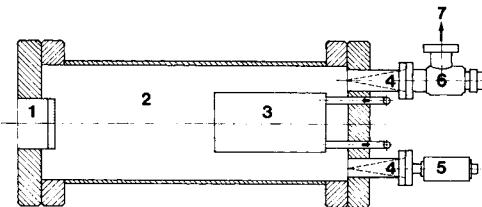
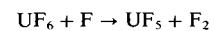


Abb. 1. Photoreaktor zur UF₆-Spaltung. 1: Saphirfenster NW44 (44 mm Ø inneren) in Flansch NW 100 CF (Odelga-Physik, D-7441 Aich); 2: Zwischenstück NW 100 CF (Balzers Hochvakuum, D-6200 Wiesbaden); 3: Kühlfinger ($\varnothing 55 \times 100 \text{ mm}$) in Flansch NW 100 CF; 4: Staubfilter (Könische Edelstahlhülsen); 5: elektronischer Druckaufnehmer (Bell und Howell, 0–1000 mbar); 6: Ventil NW 16 CF (Balzers); 7: Anschluß zur Vakuumapparatur. – Die Bauteile sind aus Edelstahl, die Flansche kupfergedichtet. Der Reaktor wird vor Inbetriebnahme mit einem He-Lecktester auf Dichtigkeit kontrolliert (max. Leckrate: $10^{-10} \text{ mbar l/s}$). – Als UV-Lichtquelle dient eine 1000 W-Hg-Hochdrucklampe (Osram HBO 1000 oder Philips CS 1000) mit Quarzkondensator zur Erzeugung eines parallelen Lichtbündels. Ein 100-mm-Wasserfilter mit Quarzfenstern dient als IR-Filter. Die Bestrahlung erfolgt in horizontaler Lage.

Eine vereinfachte kinetische Betrachtung zeigt, daß die Polymerisation der UF₅-Moleküle der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bruttoreaktion (1) ist^[3c, 6]. Diese kinetischen Verhältnisse ermöglichen den thermodynamisch unerwarteten Ablauf einer endothermen Bruttoreaktion.

Die direkte Photolyse von UF₆ ist ein ergiebigeres Verfahren zur Herstellung von β -UF₅ als die photokatalytische UF₆-Reduktion mit CO^[1b] (optimale UF₅-Menge: 5 g/Ansatz). Bei der Direktspaltung ist der Umsatz höher als bei Photoreduktionen^[1], da nur in Gegenwart von F₂ ein ungehindelter Lichteintritt in den Reaktor erreicht wird. Die Direktspaltung des UF₆ ist darüberhinaus ein Weg zur Herstellung kleinerer Mengen (1–2 bar l/Ansatz) von ultrareinem F₂^[7].

Prinzipiell eröffnet die direkte Photodissociation UF₆ die Möglichkeit, bei der Laserisotopentrennung ohne einen „Scavenger“ auszukommen. Dabei ist allerdings von grundlegender Bedeutung, inwieweit die unspezifische Reaktion



einer vorher erreichten isotopenselektiven UF₆-Spaltung entgegenwirkt.

Arbeitsvorschrift

Nach Evakuieren des Reaktors (Abb. 1) auf 10^{-5} mbar wird der Kühlfinger mit flüssigem N₂ gefüllt und UF₆ (47.668 g, 135.4 mmol) eingefroren. Der Kühlfinger wird erwärmt und auf 1–2 °C unterhalb Raumtemperatur thermostatisiert. Die