

Im Strontiumdisilicid SrSi_2 bilden die Siliciumatome einen dreidimensionalen Raumnetzverband. Die kürzesten Si–Si-Abstände sind mit 2,41 Å von der gleichen Größenordnung wie im elementaren Silicium (2,34 Å). Die Bindungswinkel Si–Si–Si kommen mit $113^\circ 2'$ dem Tetraederwinkel recht nahe. Mit sinkender Elektronegativität des Erdalkalimetalls sinkt der kürzeste Si–Si-Abstand von 2,48 Å im CaSi_2 über 2,41 Å im SrSi_2 auf 2,34–2,37 Å im BaSi_2 . Trotz der unterschiedlichen Kristallstruktur hat bei allen drei Verbindungen ein Siliciumatom jeweils drei direkt gebundene Si-Nachbarn.

Jedes Strontiumatom ist von sechs Si-Nachbarn im Abstand von 3,21 Å und von zwei weiteren Si-Atomen im Abstand von 3,43 Å umgeben.

Kristallographische Daten für SrSi_2 :

Kubisch-pentagonikositetraedisch $\text{O}_6\text{P}_4\text{Si}_2$, $a = 6,540 \pm 0,002$ Å; $d_{\text{exp}} = 3,40 \pm 0,05$ g·cm⁻³; $d_x = 3,42$ g·cm⁻³.

Die Elementarzelle enthält vier Sr-Atome, welche die Punktlage 4a besetzen, und acht Si-Atome auf der Punktlage 8c mit $x = 0,428$. Das Minimum für den Richtigkeitsquotienten Q_r ist sehr flach:

x_{Si}	0,420	0,422	0,424	0,426	0,428	0,430	0,434
Q_r	0,14 ₃	0,12 ₈	0,11 ₄	0,10 ₉	0,10 ₈	0,11 ₄	0,16 ₅

Der Parameter x lässt sich daher nicht mit großer Genauigkeit angeben. Mit $x = 0,428$ wird für die Ebenenserie (hk0) $Q_r = 0,10_8$, für die Serie (hk1) $Q_r = 0,09_2$ und für die Ebenenserie (hk2) $Q_r = 0,11_4$. Beim Arbeiten mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung macht sich eine Umweganregung bemerkbar.

Eingegangen am 21. Januar 1965 [Z 900]

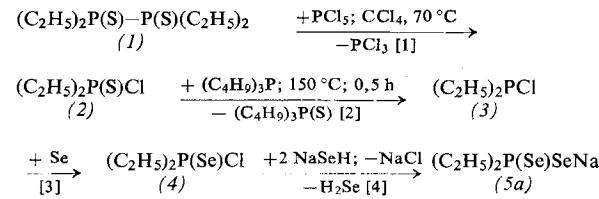
- [1] I. Böhm u. O. Hassel, Z. anorg. allg. Chem. 160, 152 (1927).
- [2] H. Schäfer, K. Janzon u. A. Weiss, Angew. Chem. 75, 451 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 393 (1963).
- [3] J. Witte u. H. G. Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 327, 260 (1964).
- [4] E. Busmann, Naturwissenschaften 47, 82 (1960); Z. anorg. allg. Chem. 313, 90 (1961).

Synthese von Diäthyl-diselenophosphinsäure, ihren Salzen und Estern

Von Prof. Dr. W. Kuchen und Dipl.-Chem. B. Knop

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

Natrium-diäthyldiselenophosphinat (5a) wurde mit 80-proz. Ausbeute [bezogen auf (4)] auf folgendem Weg erhalten:



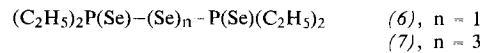
Zur Bildung von (5a) aus (4) wurde Selenwasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis in eine alkoholische Lösung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ eingeleitet und die Lösung anschließend unter Eiskühlung tropfenweise mit (4) versetzt.

Lösen von (5a) in Aceton/ H_2O (95 : 5 v/v) und Ausfällen mit Ligroin ergab das Dihydrat $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{SeNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5b) in Form farbloser, gut haltbarer Nadeln vom $\text{Fp} = 129\text{--}130^\circ\text{C}$.

Aus (5b) wurden mit einem stark sauren Kationenaustauscher (Ionenaustauscher I, E. Merck, Darmstadt) wässrige Lösungen der Diäthyl-diselenophosphinsäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{SeH}$ (5) erhalten, die im Dunkeln bei Zimmertemperatur etwa

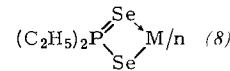
24 Std. haltbar sind und sich im diffusen Tageslicht rasch unter Selenabscheidung zersetzen.

Umsetzung von (5b) mit HCl in Benzol bei 0°C gab die freie Säure (5) – allerdings infolge ihrer Zersetzung nicht völlig rein – als gelbliches Öl. Dieses zersetzte sich schnell zu Bis-(diäthylselenophosphoryl)-selenid (6), farblose Blättchen, $\text{Fp} = 65^\circ\text{C}$, und orangefarbenem Bis-(diäthylselenophosphoryl)-triselenid (7), $\text{Fp} = 135\text{--}137^\circ\text{C}$ [5]. Die Verbindung (6) konnte auch durch Erhitzen von (4) mit (5a) in Benzol synthetisiert werden.



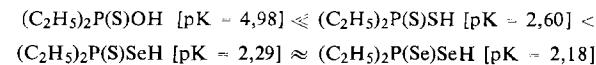
Durch Erwärmen von (5b) mit Alkylbromiden unter Rückfluß wurden der Äthylester ($\text{Kp} = 105^\circ\text{C}/0,13$ Torr; $n_D^{20} = 1,6193$) und der n-Propylester ($\text{Kp} = 98^\circ\text{C}/0,1$ Torr; $n_D^{20} = 1,6037$) der Diäthyl-diselenophosphinsäure hergestellt.

Innerkomplexverbindungen der Formel (8) ließen sich aus wässrigen Lösungen verschiedener Metallsalze durch Zugabe von (5b) ausfällen. Dargestellt wurden u. a.: das Zink(II)-Salz ($\text{Fp} = 151^\circ\text{C}$), das Cadmium(II)-Salz ($\text{Fp} = 158^\circ\text{C}$), das



Blei(II)-Salz ($\text{Fp} = 157\text{--}158^\circ\text{C}$, zitronengelb), das Palladium(II)-Salz ($\text{Fp} = 197^\circ\text{C}$, braunrot), das Wismut(III)-Salz ($\text{Fp} = 132^\circ\text{C}$, zinnoberrot), das Indium(III)-Salz ($\text{Fp} = 146^\circ\text{C}$, leuchtend gelb) sowie das Thallium(I)-Salz ($\text{Fp} = 129^\circ\text{C}$, zartgelb).

Die potentiometrische Bestimmung [6] der scheinbaren Dissoziationskonstanten in 80-proz. wässrigem Isopropanol bei 20°C ergab für die Säurestärken verschiedener Phosphinsäuren folgende Abstufung:



Eingegangen am 19. Januar 1965 [Z 899]

[1] In Analogie zur Darstellung des $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$, vgl. W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strohberg u. J. Metten, Liebigs Ann. Chem. 652, 28 (1962).

[2] Siehe H. Ulmer, L. C. D. Groenweghe u. L. Maier, J. inorg. nuclear Chem. 20, 82 (1961).

[3] A. Markowska u. J. Michalski, Roczniki Chem. 34, 1675 (1960); Chem. Abstr. 56, 7346 (1962).

[4] Umsetzung in Anlehnung an eine Vorschrift zur Darstellung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Na}$: T. A. Masrjukova, A. E. Shipov u. M. J. Kabachnik, J. allg. Chem. (russ.) 31, 507 (1961); Chem. Abstr. 55, 22101 (1961).

[5] Molekulargewichtsbestimmungen konnten nicht ausgeführt werden, da sich die Lösungen dieser Substanz schnell zersetzen.

[6] H. Hertel, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1965.

Oxydative Phosphorylierung mit Addukten von Phosphat an Verbindungen mit einer $\text{C}=\text{N}^\oplus$ -Doppelbindung

Von Prof. Dr. V. M. Clark [*], Dr. D. W. Hutchinson und D. E. Wilson

University Chemical Laboratory, Cambridge (England)

Verbindungen der Art (1)–(3), die ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom in Bindung an ein positiv geladenes, an einer Doppelbindung stehendes Stickstoffatom enthalten, bilden mit Tris-(tetra-n-butylammonium)- oder Tris-(trimethylsulfoxonium)-phosphat bei Raumtemperatur in wasserfreien Lösungsmitteln Addukte, die sich spektroskopisch nachweisen lassen (siehe Tabelle).