

verschwindet wegen Gleichung (30) auch der Exponent  $\Sigma \Delta H_i^V = \Delta H_X^\ddagger - \Delta H_A^V$ , und  $k_L/k_G$  ist allein durch das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten des Ausgangsstoffes A und des aktivierten Komplexes  $X^\ddagger$  in der Lösung gegeben. Letztere aber werden, wenn sich A und  $X^\ddagger$  in ihrer Polarität nicht sehr unterscheiden, annähernd gleich sein.

Die bisherigen experimentellen Werte – wenn man von den Werten für die Diamino-dimethylbiphenyl-Racemisierung absieht – bestätigen Vorhersage (39) ziemlich gut, wie Tabelle 3 erkennen läßt. Wenn  $E_G > E_L$  ist, wird auch  $k_L/k_G > 1$  gefunden, während umgekehrt bei der Acetylperoxid-Dissoziation  $E_G < E_L$  und  $k_L/k_G < 1$  ist. Dies ist qualitativ genau das Verhalten, das man nach den Gleichungen (40) und (30) erwarten sollte, falls  $\gamma_A = \gamma_{X^\ddagger}$  ist. Im ersten Fall wird nämlich der Exponent von e in (40) positiv, im letzten negativ. Von einer auch nur halbquantitativen Bestätigung der Gleichung (40) kann freilich nicht die Rede sein, am ehesten noch bei der Dicyclopentadien-Dissoziation.

Experimentell besonders eingehend untersucht in der Gas- und in der Lösungsphase ist der  $N_2O_5$ -Zerfall<sup>[10]</sup>; als Lösungsmittel dienen u. a.  $C_2F_3Cl_3$ <sup>[6]</sup>,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $H_2ClC-CH_2Cl$ ,  $H_3C-CHCl_2$ ,  $HCl_2C-CCl_3$ ,  $H_3C-NO_2$ ,  $Br_2$ ,  $N_2O_4$  und  $HNO_3$ . Sieht man vom letzten Lösungsmittel ab, bei welchem ein höherer E-Wert und ein entsprechend niedrigerer k-Wert gefunden wurde, so weichen die Aktivierungsenergien und die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion in allen Phasen nicht signifikant voneinander ab, und Vorhersage (39) ist ausgezeichnet erfüllt.

Es sei indessen hervorgehoben, daß der  $N_2O_5$ -Zerfall keine unimolekulare, sondern eine kinetisch komplexe Reaktion

ist, deren Ablauf durch die Reaktionsfolge (6), (–6), (7), (8) beschrieben wird (vgl. Abschnitt III,1) und deren Konstante erster Ordnung durch  $k_{N_2O_5} = 2 k_6 k_7 / k_{-6}$ , also durch drei Geschwindigkeitskonstanten gegeben ist, von welchen sich nur  $k_6$  auf eine unimolekulare Reaktion bezieht. Wenn also hier  $(k_{N_2O_5})_L / (k_{N_2O_5})_G = 1$  gefunden wurde, so beweist das nur, daß für den unimolekularen Schritt (6) die Erwartung  $(k_6)_L / (k_6)_G = 1$  zutrifft, wenn außerdem für die Konstanten der beiden bimolekularen Schritte (–6) und (7) die Beziehung  $(k_{-6})_L / (k_{-6})_G = (k_7)_L / (k_7)_G$  gilt. Letzteres dürfte aber nach den experimentellen Befunden bei den anderen bimolekularen  $NO_2$ -Reaktionen (1) bis (3), deren  $k_L/k_G$ -Werte nach Tabelle 2 nur wenig voneinander abweichen, weitgehend zutreffen, zumal die Schritte (–6) und (7) einander sehr ähnlich sind.

Das in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellte experimentelle Material ist noch zu dürftig, um daran zu prüfen, inwieweit die theoretischen Vorstellungen quantitativ gelten, die bisher über die Effekte entwickelt worden sind, die den Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten chemischer Elementarschritte beim Übergang von der Gas- in die Lösungsphase beeinflussen. Daß jedoch namentlich die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit oder des Übergangszustandes in ihrer thermodynamischen Fassung brauchbare Ansatzpunkte für ein besseres Verständnis der Geschwindigkeit einer Lösungsreaktion im Vergleich zu derjenigen der Gasreaktion enthält, scheint außer Zweifel zu sein.

Eingegangen am 6. Oktober 1965 [A 494]

## Über Verbindungen des Phosphors mit Silicium und Aluminium

VON PROF. DR. G. FRITZ

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE KARLSRUHE

NACH UNTERSUCHUNGEN MIT

DIPL.-CHEM. G. BECKER, DR. G. POPPENBURG, DR. M. ROCHOLL UND DR. G. TRENCZECK

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

*Es werden Bildung und Eigenschaften der Silicium-Phosphor- und Aluminium-Phosphor-Verbindungen beschrieben. Silylphosphine werden solvolytisch von  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $NH_3$ , Halogenwasserstoffen,  $C_2H_5J$  und Borhalogeniden an der Si–P-Bindung gespalten, wobei der Spaltung die Bildung einer Additionsverbindung vorgelagert sein kann. Die bei der Umsetzung von Halogensilanen mit  $LiPEt_2$ <sup>[1]</sup> stark hervortretenden Nebenreaktionen (Bildung von  $Et_2P-PEt_2$ ,  $HPEt_2$ , Si-reichen Rückständen) sind auf überschüssiges  $LiPEt_2$  im Reaktionsgemisch zurückzuführen. – Die Umsetzung von  $LiPEt_2$  mit  $AlCl_3$ ,  $AlHCl_2$  und  $AlH_2Cl$  führt zu definierten Aluminium-Phosphor-Verbindungen, wenn auf ein Al-Atom nur eine  $PEt_2$ -Gruppe kommt, z. B. in  $(Cl_2Al-PEt_2)_3$  und  $(H_2Al-PEt_2)_3$ , oder wenn sich mit überschüssigem  $LiPEt_2$  Salze wie  $Li[Al(PEt_2)_4]$  und  $Li[AlH_2(PEt_2)_2]$  bilden können.*

### A. Die Silylphosphine

Die ersten Wasserstoffverbindungen mit der Si–P-Bindung wurden 1953 von zwei Arbeitsgruppen dargestellt. Während Aylett, Emeléus und Maddock<sup>[2]</sup> bei der Einwirkung von  $SiH_3J$  auf weißen Phosphor die Verbindungen

$SiH_3PJ_2$ ,  $(SiH_3)_2PJ$  und  $(SiH_3)_3P$  fanden, erhielt G. Fritz<sup>[3]</sup> das  $SiH_3PH_2$  bei der Umsetzung von  $SiH_4$  mit  $PH_3$ .

$SiH_4$  zerfällt bereits um 400 °C über Zwischenstufen in Wasserstoff und Silicium, während der thermische Zer-

[1] In dieser Arbeit werden folgende Abkürzungen verwendet: Et =  $C_2H_5$ ; Me =  $CH_3$ ; M = Alkalimetall.

[2] B. J. Aylett, H. J. Emeléus u. A. G. Maddock, Research (London) 6, 30 (1953); J. inorg. nuclear Chem. 1, 187 (1955).

[3] G. Fritz, Z. Naturforsch. 8b, 776 (1953).

fall des  $\text{PH}_3$  erst oberhalb  $550^\circ\text{C}$  deutlich bemerkbar wird.

Gleichung (1) gibt den ersten Schritt der Zersetzung von  $\text{SiH}_4$ <sup>[4]</sup> wieder.



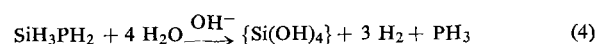
Für die pyrochemische Bildung von  $\text{SiH}_3\text{PH}_2$  ( $450^\circ\text{C}$ , Gasphase, Unterdruck) sind im Anschluß an Gleichung (1) folgende Radikalreaktionen anzunehmen:



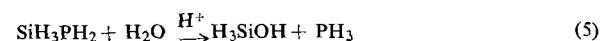
$\text{SiH}_3\text{PH}_2$  ( $K_p = 12,7^\circ\text{C}$ ) kann von schwerer flüchtigen Silicium-Phosphor-Verbindungen, u.a.  $\text{SiH}_2(\text{PH}_2)_2$ , abdestilliert werden<sup>[5]</sup>. Es hinterbleibt eine blauschwarze, röntgenamorphe Substanz der Zusammensetzung  $\text{Si}_2\text{P}$ , die um  $600^\circ\text{C}$  in Si und SiP zerfällt<sup>[6]</sup>. Auch durch elektrische Entladung in Gasmischungen aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{PH}_3$  wird  $\text{SiH}_3\text{PH}_2$  gebildet, wie die massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigt<sup>[7]</sup>. Bei einer elektrischen Entladung in Gemischen aus  $\text{SiH}_3\text{PH}_2$  und  $\text{SiH}_4$  oder aus  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und  $\text{PH}_3$  entstehen u.a. auch  $(\text{SiH}_3)_2\text{PH}$ <sup>[8]</sup> und  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{PH}_2$ .

## 1. Reaktionen des Silylphosphins $\text{SiH}_3\text{PH}_2$

$\text{SiH}_3\text{PH}_2$  entzündet sich an der Luft von selbst<sup>[9]</sup>. In alkalischer Lösung wird die Verbindung quantitativ nach Gleichung (4) gespalten.



Die Hydrolyse im sauren Medium verläuft wesentlich komplizierter. Mit verdünnter Salzsäure setzt bereits unterhalb  $0^\circ\text{C}$  eine Entwicklung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{PH}_3$  und  $\text{SiH}_4$  (geringe Spuren) ein, wobei sich feste Siliciumoxyhydride [\*] bilden. Dabei wird bereits der gesamte Phosphor des  $\text{SiH}_3\text{PH}_2$  als  $\text{PH}_3$  entbunden. Durch alkalische Behandlung dieser Zersetzungsprodukte wird die gleiche Menge Wasserstoff wie bei der Hydrolyse des  $\text{SiH}_3\text{PH}_2$  frei, nämlich 3 Mol pro Mol  $\text{SiH}_3\text{PH}_2$ . Demnach beginnt bei der sauren Hydrolyse die Spaltung der



$\text{SiH}_3\text{PH}_2$ -Molekel an der Si-P-Bindung nach Gleichung (5), der sich mit steigender Temperatur die Zersetzung des Silanols nach Gleichung (6) anschließt.

[4] K. Stockland, Trans. Faraday Soc. 44, 545 (1948); H. J. Emeléus u. C. Ried, J. chem. Soc. (London) 1939, 1021; G. Fritz, Z. Naturforsch. 7b, 507 (1952).

[5] G. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. 280, 332 (1955).

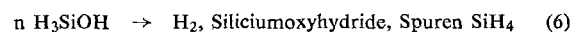
[6] G. Fritz u. H. O. Berkenhoff, Z. anorg. allg. Chem. 300, 205 (1959).

[7] J. E. Drake u. W. L. Jolly, Chem. and Ind. 1962, 1470.

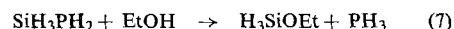
[8] S. D. Gokhale u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 3, 1141 (1964); 4, 596 (1965).

[9] G. Fritz u. H. O. Berkenhoff, Z. anorg. allg. Chem. 289, 250 (1957).

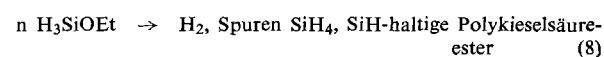
[\*] Siliciumoxyhydride sind hochmolekulare Siliciumverbindungen nicht genau bekannter Zusammensetzung mit SiH-, SiO- und SiOH-Gruppen.



Bei der Solvolyse mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ist es möglich, die  $\text{PH}_3$ -Entwicklung und die  $\text{H}_2$ -Bildung aus der SiH-Gruppe durch Arbeiten bei zwei Temperaturen nacheinander ablaufen zu lassen<sup>[9]</sup>. Um  $-80^\circ\text{C}$  beginnt bereits die Spaltung der Si-P-Bindung mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (wasserfrei, mit HCl-Gas gesättigt), bei der sich 1 Mol  $\text{PH}_3$  bildet, nach Gleichung (7).

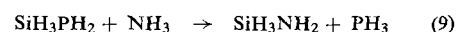


Wird nun die alkoholische Lösung langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, so tritt eine zunächst langsame und dann lebhaftere  $\text{H}_2$ -Entwicklung nach Gleichung (8) auf.

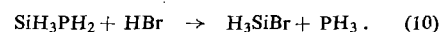


Bei den Umsetzungen nach den Gleichungen (5) und (7) in Anwesenheit von gelöstem HCl könnte sich zunächst  $\text{H}_3\text{SiCl}$  bilden, das mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  zu  $\text{H}_3\text{SiOH}$  bzw.  $\text{H}_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$  weiterreagiert.

In flüssigem Ammoniak wird die Si-P-Bindung des  $\text{SiH}_3\text{PH}_2$  primär nach Gleichung (9) gespalten.

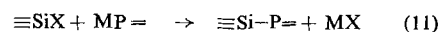


Das entstehende  $\text{SiH}_3\text{NH}_2$  gibt Anlaß zu Folgereaktionen, die zu hochmolekularen SiH-haltigen Silicium-Stickstoff-Verbindungen und  $\text{H}_2$  führen. Mit HBr reagiert  $\text{SiH}_3\text{PH}_2$  bereits um  $-80^\circ\text{C}$  nach



## 2. Synthesen der organo-substituierten Silylphosphine

Die pyrochemische Umsetzung von  $\text{SiH}_4$  mit  $\text{PH}_3$  liefert zwar  $\text{SiH}_3\text{PH}_2$  und einige weitere noch nicht untersuchte Verbindungen dieses Typs, jedoch ist die Gewinnung größerer Mengen auf diesem Weg sehr umständlich. Wir versuchten deshalb, polare Si- und P-Verbindungen umzusetzen (Gl. (11)), um mit der dann erfolgenden Salzbildung die Bildung der Si-P-Bindung zu begünstigen.



(X = Cl, Br, J; M = Alkalimetall)

Die Reaktion von  $\text{LiPH}_2$  mit  $\text{H}_3\text{SiBr}$ ,  $\text{H}_3\text{SiJ}$  oder  $\text{SiH}_2\text{J}_2$  (in Diäthyläther) führte bisher nicht zu den gewünschten Silylphosphinen. Bevorzugt bildeten sich sublimierbare Produkte noch unbekannter Zusammensetzung. Bei der Reaktion von  $\text{H}_3\text{SiJ}$  mit dem ätherlöslichen  $\text{LiPEt}_2$  ergaben sich ähnliche Beobachtungen<sup>[10]</sup>. Zwar konnten Amberger und Boeters<sup>[11]</sup> bei niedriger Temperatur aus  $\text{KPH}_2$  und  $\text{H}_3\text{SiBr}$  das  $(\text{SiH}_3)_3\text{P}$  gewinnen, doch läßt die Bildung dieser Verbin-

[10] G. Fritz, G. Poppenburg u. M. G. Rocholl, Naturwissenschaften 49, 255 (1962).

[11] E. Amberger u. H. Boeters, Angew. Chem. 74, 32 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 52 (1962).

dung auf eine Reihe von Neben- und/oder Folgereaktionen schließen. Um die Möglichkeiten für Nebenreaktionen einzuschränken, wurden die Umsetzungen zunächst mit Verbindungen weitergeführt, die keine oder nur wenige SiH-Gruppen tragen, und in denen die übrigen Valenzen am Silicium- und am Phosphor-Atom weitgehend durch reaktionsträge Gruppen (Alkylgruppen) blockiert sind. Der einfachste Fall ist die Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  mit  $\text{LiPEt}_2$ . Dabei bildet sich  $\text{Me}_3\text{Si-PEt}_2$ <sup>[12]</sup>, aber auch gleichzeitig  $\text{Et}_2\text{P-PEt}_2$ .

Durch Umsetzung von  $\text{LiPEt}_2$  mit Methylchlorsilanen und  $\text{SiCl}_4$  konnte eine Anzahl von Silylphosphinen dargestellt werden. Diese Umsetzungen sind stets von Nebenreaktionen begleitet. So entstanden bei Reaktionen, die zu SiH-haltigen substituierten Silylphosphinen führen sollten, in großen Mengen Diäthylphosphin und bei Umsetzungen mit SiH-freien Chlorsilanen –  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  – in mehr oder minder großem Ausmaß Tetraäthylphosphin neben siliciumreichen Rückständen. Die Ausbeute an den gesuchten Produkten war entsprechend gering<sup>[10,13]</sup>. Die anfängliche Vermutung, daß sich Silylphosphine bei höherer Temperatur in diese Nebenprodukte umlagern, kann ausgeschlossen werden, weil sich  $\text{Me}_2\text{HSi-PEt}_2$  beim Erwärmen auf 80 °C (unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß) nicht verändert<sup>[14]</sup>.

Bei der Umsetzung von Chlorsilanen mit  $\text{LiPEt}_2$  wurde beobachtet, daß die Nebenreaktionen, die zu  $\text{HPeEt}_2$  und  $\text{Et}_2\text{P-PEt}_2$  führen, stark oder vollständig zurücktreten, wenn im Reaktionsgemisch während der gesamten Umsetzung ein Überschuß des Halogensilans aufrechterhalten wird. Die Nebenreaktionen sind immer dann bevorzugt, wenn das Chlorsilan in die  $\text{LiPEt}_2$ -Lösung eingetropft wird. In diesem Falle ist meist auch eine Rotfärbung der Lösung zu beobachten, die bei einem Chlorsilan-Überschuß (Eintropfen von  $\text{LiPEt}_2$ -Lösung in das Chlorsilan) ausbleibt<sup>[14]</sup>. Unter diesen Bedingungen konnte  $\text{Me}_2\text{HSi-PEt}_2$  ( $K_p = 58,5^\circ\text{C}/25$  Torr) nach Gleichung (12)



erhalten werden. Es reagiert mit einer ätherischen Lösung von  $\text{LiPEt}_2$  nach Gleichung (13) weiter, wie NMR-Untersuchungen und die Isolierung des Reaktionsproduktes

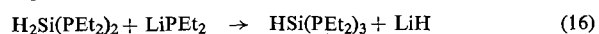
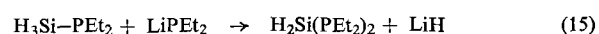


zeigen. Dieses  $\text{Me}_2\text{Si(PEt}_2)_2$  ( $K_p = 83^\circ\text{C}/3$  Torr) entsteht auch aus  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{LiPEt}_2$ .

Mit überschüssigem  $\text{H}_3\text{SiBr}$  reagiert  $\text{LiPEt}_2$  primär nach Gleichung (14).



Wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde<sup>[15]</sup>, entstehen trotz des Überschusses an  $\text{H}_3\text{SiBr}$  als Nebenprodukte die Verbindungen  $\text{H}_2\text{Si(PEt}_2)_2$  und  $\text{HSi(PEt}_2)_3$  (Gl. (15) und (16)).



[12] G. Fritz u. G. Poppenburg, *Angew. Chem.* 72, 208 (1960).

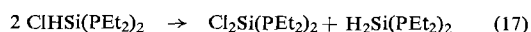
[13] G. Fritz u. G. Poppenburg, *Angew. Chem.* 75, 297 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 262 (1963).

[14] G. Fritz u. G. Becker, unveröffentlicht.

[15] G. Fritz, G. Becker u. D. Kummer, unveröffentlicht.

$\text{LiH}$  bildet mit überschüssigem  $\text{H}_3\text{SiBr}$  anschließend  $\text{LiBr}$  und  $\text{SiH}_4$ .

$\text{HSiCl}_3$  reagiert mit  $\text{LiPEt}_2$  nur dann unter Bildung SiH-haltiger Silylphosphine, wenn das Trichlorsilan ständig im Überschuß vorliegt<sup>[14]</sup>. Jedoch kann man auch aus solchen Ansätzen kein reines  $\text{HSi(PEt}_2)_3$  isolieren, weil gleichzeitig chlorhaltige Silylphosphine entstehen. So bildet sich neben  $\text{HSi(PEt}_2)_3$  auch  $\text{ClHSi(PEt}_2)_2$ , das sich jedoch nach Gleichung (17) umlagert, wie aus NMR-Untersuchungen hervorgeht<sup>[15]</sup>.



Die Umsetzung von  $\text{HSiCl}_3$  mit  $\text{LiPEt}_2$  (Molverhältnis 1:3) führt bereits bei Zimmertemperatur, jedoch schneller beim langsamen Erwärmen bis 100 °C zu einer rot-braunen Lösung, aus der Diäthylphosphin und eine rot-braune Festsubstanz noch unbekannter Konstitution isoliert werden können.

Tabelle 1. Silylphosphine durch Umsetzung von  $\text{LiPEt}_2$  oder  $\text{LiPMe}_2$  mit Siliciumhalogeniden. Me =  $\text{CH}_3$ , Et =  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

Silicium-halogenid	Silylphosphin	Kp [°C/Torr]	Lit.
$\text{Me}_3\text{SiCl}$	$\text{Me}_3\text{Si-PEt}_2$	71–72/20	[12]
$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	$\text{Me}_2\text{ClSi-PEt}_2$	53–54/5	[12]
$\text{Me}_2\text{HSiCl}$	$\text{Me}_2\text{HSi-PEt}_2$	58,5/25	[14]
$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	$\text{Me}_2\text{Si(PEt}_2)_2$	83/3	[12]
$\text{Me}_2\text{HSiCl}$	$\text{Me}_2\text{Si(PEt}_2)_2$	83/3	[14]
$\text{SiCl}_4$	$\text{Cl}_3\text{Si-PMe}_2$	50/25	[12]
$\text{SiCl}_4$	$\text{Cl}_2\text{Si(PMe}_2)_2$	47/5	[12]
$\text{SiHCl}_3$	$\text{Cl}_2\text{Si(PEt}_2)_2$		[14]
$\text{SiCl}_4$	$\text{ClSi(PMe}_2)_3$	120/>1	[12]
$\text{SiCl}_4$	$\text{ClSi(PEt}_2)_3$	138–142/>1	[10]
$\text{SiCl}_4$	$\text{Si(PEt}_2)_4$	160/1	[13]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{-PEt}_2$	60–61/>1	[10]
$\text{H}_3\text{SiBr}$	$\text{H}_3\text{Si-PEt}_2$	53,5/79	[14]
$\text{H}_3\text{SiBr}$	$\text{H}_2\text{Si(PEt}_2)_2$	≈110/13	[14]
$\text{SiHCl}_3$	$\text{H}_2\text{Si(PEt}_2)_2$	≈110/13	[14]
$\text{H}_3\text{SiBr}$	$\text{HSi(PEt}_2)_3$		[14]
$\text{SiHCl}_3$	$\text{HSi(PEt}_2)_3$		[14]
$\text{SiHCl}_3$	$\text{ClHSi(PEt}_2)_2$		[14]

In Tabelle 1 sind die erhaltenen Verbindungen zusammengestellt. Aus den beschriebenen Untersuchungen ergibt sich folgendes Bild:

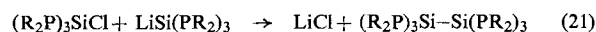
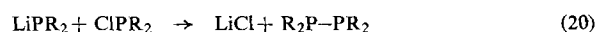
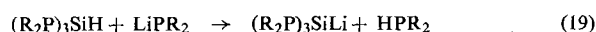
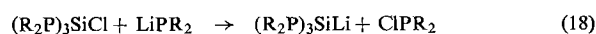
Alkylsubstituierte und SiH-haltige Silylphosphine wie  $\text{Me}_2\text{HSi-PEt}_2$  und  $\text{H}_3\text{Si-PEt}_2$  sind unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit beständige Verbindungen, die sich beim Erwärmen nicht in  $\text{HPeEt}_2$  und höhermolekulare Verbindungen mit Si-Si-Bindungen zersetzen.

Tetraäthylphosphin und Diäthylphosphin bilden sich bei der Umsetzung von Halogensilanen mit  $\text{LiPEt}_2$  nur dann in größeren Mengen, wenn im Reaktionsgemisch ein Überschuß von  $\text{LiPEt}_2$  vorhanden ist. Wird dagegen ein Überschuß an Halogensilan aufrechterhalten, treten diese Nebenreaktionen zurück.

SiH-haltige Silylphosphine wie  $\text{Me}_2\text{HSi-PEt}_2$  reagieren mit  $\text{LiPEt}_2$  weiter, wobei die SiH-Gruppe in eine Si- $\text{PEt}_2$ -Gruppe übergeführt wird. Auch vollständig alkylierte Silylphosphine reagieren langsam mit  $\text{LiPEt}_2$ .

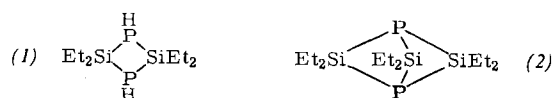
Die Nebenreaktionen sind wahrscheinlich durch einen Metall-Halogen- oder Metall-Wasserstoffaustausch zwischen  $\text{LiPEt}_2$  und  $\text{SiCl}_4$  bzw. SiH-haltigen Silylphosphinen als ersten Reaktionsschritt zu erklären (Gl. (18) bzw. (19)); Ausgangsstoffe und Produkte reagieren dann nach den Gleichun-

gen (20) und (21) weiter (im Fall der Umsetzung von  $(R_2P)_3SiCl$ ).



Zusätzlich ist eine Sekundärreaktion von  $LiPR_2$  mit der Si-P-Bindung in Betracht zu ziehen. Für die Gleichungen (18) bis (21) steht der endgültige Beweis noch aus.

Bei der Umsetzung von Alkaliphosphiden mit Siliciumhalogeniden entstehen auch Verbindungen, die mehrere  $SiR_3$ -Gruppen am gleichen Phosphoratom tragen. So führten Umsetzungen von  $Me_3SiF$  und  $KPH_2$  bei tiefen Temperaturen zu  $(Me_3Si)_2PH$  und  $(Me_3Si)_3P$  [16]. Die gleichen Produkte entstehen neben  $Me_3Si-PH_2$  bei der Umsetzung eines Gemisches aus  $LiPH_2$ ,  $Li_2PH$  und  $Li_3P$  mit  $Me_3SiCl$  [17, 18]. Ein Gemisch aus  $Li_2PH$  und  $Li_3P$  reagiert mit  $Et_2SiCl_2$  unter Bildung ringförmiger Verbindungen, für die *Parshall* und *Lindsey* [17] die Formeln (1) und (2) vorschlagen.

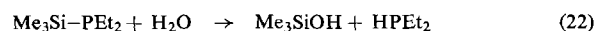


$Me_3Si-P(C_6H_5)_2$  wurde durch Spaltung des Tetraphenyldiphosphins mit Natrium und anschließende Umsetzung des  $(C_6H_5)_2PNa$  mit  $Me_3SiCl$  gewonnen [19].

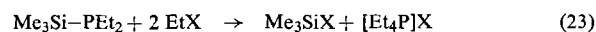
Verbindungen des Typs  $Et_3Si-PO(OEt)_2$  und  $(EtO)_3Si-PO(OEt)_2$  wurden neben anderen Produkten aus  $Et_3SiBr$  bzw.  $(EtO)_3SiCl$  und  $P(OEt)_3$  bzw.  $[(EtO)_2PO]Na$  erhalten [20–22].

### 3. Reaktionen der organo-substituierten Silylphosphine

Im Unterschied zum  $SiH_3PH_2$  haben die organo-substituierten Silylphosphine nur eine einzige reaktionsfähige Stelle in der Molekel: die Si-P-Bindung. So hydrolysiert  $Me_3Si-PEt_2$  quantitativ [23] nach Gleichung (22).



Mit einem Überschuß an  $EtJ$  oder  $EtBr$  (entsprechend mit  $HJ$ ) wird  $Me_3Si-PEt_2$  gespalten (Gl. (23)).



Beim Umsatz äquivalenter Mengen bildet sich bei  $-78^\circ C$  das beständige Additionsprodukt  $Me_3Si-PEt_2$ .

[16] A. B. Bruker, L. D. Balashova u. L. Z. Soborowskii, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 135, 843 (1960); Chem. Abstr. 55, 13 301 (1961).

[17] G. W. Parshall u. R. U. Lindsey, J. Amer. chem. Soc. 81, 6273 (1959).

[18] A. J. Leffler u. E. G. Teach, J. Amer. chem. Soc. 82, 2710 (1960).

[19] W. Kuchen u. K. Buchwald, Angew. Chem. 69, 307 (1957).

[20] B. A. Arbusow u. A. N. Pudowik, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 59, 1435 (1948); Chem. Abstr. 47, 4281 (1953).

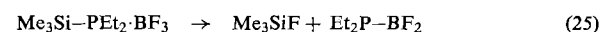
[21] F. Fehér, G. Kuhlbörsch, A. Blümcke, H. Keller u. K. Lippert, Chem. Ber. 90, 134 (1957); N. W. Newlands, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 123.

[22] W. H. Keeber u. H. W. Post, J. org. Chemistry 21, 509 (1956).

[23] G. Fritz u. G. Poppenburg, Z. anorg. allg. Chem. 331, 147 (1964).

$EtJ$  ( $Fp = 122^\circ C$ ), und mit der äquivalenten Menge  $HJ$  entsteht das nur um  $-78^\circ C$  beständige, farblose, kristalline  $Me_3Si-PEt_2 \cdot HJ$  [24]. Das Additionsprodukt mit Äthyljodid reagiert mit überschüssigem Äthyljodid weiter, wobei die Produkte der Gleichung (23) entstehen.

Durch Untersuchungen von *Nöth* und *Schräggle* [25] wurden auch Additionsverbindungen von  $Me_3Si-PEt_2$  mit  $(BH_3)_2$ ,  $BF_3$ ,  $BCl_3$  und  $BBr_3$  bekannt. Diese Additionsverbindungen –  $Me_3Si-PEt_2 \cdot BH_3$  ( $Fp = 12^\circ C$ ),  $Me_3Si-PEt_2 \cdot BF_3$  (zerfällt bei Raumtemperatur),  $Me_3Si-PEt_2 \cdot BCl_3$  (bei Raumtemperatur kurze Zeit beständig), bzw.  $Me_3Si-PEt_2 \cdot BBr_3$  ( $Fp \approx 5^\circ C$ ) – zerfallen nach den Gleichungen (24), (25) und (26).



$X = Cl, Br$

Die Spaltung (24) tritt erst oberhalb  $80^\circ C$  ein, während sie bei den Chlor- und Brom-Verbindungen bereits um Raumtemperatur beginnt.  $SiCl$ - und  $SiH$ -haltige Silylphosphine wie  $Cl_3Si-PEt_2$  oder  $H_3Si-PEt_2$  sind oxidations- und hydrolyseempfindlicher als die vollständig alkylierten Verbindungen. Der Einfluß der Substituenten auf die Si-P-Bindung läßt sich noch nicht übersehen.

### B. Die Aluminium-Phosphor-Verbindungen

Während beim Aufbau von Molekülverbindungen zwischen Verbindungen der Elemente der 4. und 5. Gruppe des Periodensystems Substitutionsreaktionen im Vordergrund stehen, sind bei Verbindungen zwischen Elementen der 3. und 5. Gruppe auf Grund des Elektronenaufbaus Adduktbildungen bevorzugt. Aus den Addukten lassen sich bisweilen durch Abspaltung von Atomen oder Gruppen interessante Verbindungen aufbauen. Als bekanntestes Beispiel dafür ist das Borazol zu nennen, das sich aus dem Addukt  $H_3B \cdot NH_3$  durch  $H_2$ -Abspaltung bildet.

Die thermische Behandlung von Additionsverbindungen aus Aluminium- und Phosphor-Verbindungen führt aber nur in wenigen Fällen zu definierten Verbindungen und ist präparativ weit weniger ergiebig als die entsprechende Behandlung von Addukten der Verbindungen des Bors und Stickstoffs. *Davidson* und *Brown* [26] konnten aus  $Me_3Al:PHMe_2$  [\*] durch Abspaltung von  $CH_4$  bei  $215^\circ C$   $(Me_2Al-PMe_2)_3$  gewinnen. Durch Erhitzen von Mischungen aus Aluminium-Wasserstoffverbindungen und  $HPMe_2$  kamen *Burg* und *Mödritzer* [27] zu Aluminium-Phosphorverbindungen. Bei der Umsetzung von  $ClPMe_2$  mit  $LiAlH_4$  in flüssigem  $HPMe_2$  erhielten sie eine feste Substanz der Zusammensetzung  $Me_2PAIH_2:PHMe_2$ , die vom gleichzeitig entstehenden Lithiumchlorid nicht abzutrennen war. Die Autoren beobachteten bei der Behandlung von  $HPMe_2$  mit  $LiAlH_4$  (3 Wochen,

[24] G. Fritz u. G. Poppenburg, Naturwissenschaften 49, 449 (1962).

[25] H. Nöth u. W. Schräggle, Chem. Ber. 98, 352 (1965).

[26] N. Davidson u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 64, 316 (1942).

[\*] Der Doppelpunkt symbolisiert das freie Elektronenpaar des Phosphors, an welches sich die Aluminiumverbindung anlagert.

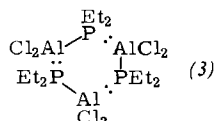
[27] A. B. Burg u. K. Mödritzer, J. inorg. nuclear Chem. 13, 318 (1960).

50 °C) die Bildung von  $\text{LiAlH}_{0,95}(\text{PMe}_2)_{2,93}$  unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung. In ähnlicher Weise erhielten sie aus  $\text{H}_2\text{AlCl}$  oder  $\text{HAlCl}_2$  mit  $\text{HPMe}_2$  (2 Wochen, 60 °C) Substanzen der Zusammensetzung  $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{AlCl}$  bzw.  $\text{Me}_2\text{PAICl}_2$ . — Ebenso wird über eine Substanz der Zusammensetzung  $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$  berichtet, die sich beim längeren Erwärmen aus  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{PH}_3$  bildet [28].

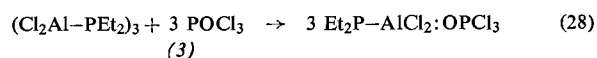
Diese Untersuchungen lassen erkennen, daß die Gewinnung definierter Aluminium-Phosphor-Verbindungen durch thermischen Abbau der Addukte recht kompliziert und präparativ wenig befriedigend ist. Deshalb wurde versucht, polare Verbindungen beider Elemente (Aluminiumhalogenide und Alkaliphosphide) zu Substanzen mit der Al–P-Bindung umzusetzen, da die Bildung von  $\text{LiCl}$  diesen Weg begünstigt.  $\text{LiPEt}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  (Molverhältnis 1:1) reagieren quantitativ in Äther nach Gleichung (27).



Man erhält außer dem größtenteils ausfallenden  $\text{LiCl}$  eine klare ätherische Lösung, in der sich erst nach Abdestillieren der Hauptmenge des Äthers zwei Schichten bilden. Aus der unteren scheiden sich beim Erkalten weiße Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Cl}_2\text{Al-PEt}_2$  aus, die sich auch in überschüssigem Äther in der Wärme nicht wieder lösen [29]. Wie schon die veränderte Löslichkeit erkennen läßt, handelt es sich nicht mehr um die monomere Verbindung. Nach der kryoskopischen Molegewichtsbestimmung in  $\text{OPCl}_3$  liegt  $(\text{Cl}_2\text{Al-PEt}_2)_3$  (3) vor.



Die Trimerisierung ist verständlich, weil sich dabei ein Sechsring bildet, in welchem das P-Atom mit seinem Elektronenpaar die Oktettlücke des Aluminiumatoms besetzt. Die Lösung von (3) in  $\text{POCl}_3$  ist nur kurze Zeit beständig. Das ist sowohl aus der zunehmenden Gelbfärbung als auch an der zeitlichen Änderung der Gefrierpunktniedrigung zu erkennen. Die Verbindung (3) zersetzt sich nach Gleichung (28).



Der Abbau des Ringes (3) ist dann zu erwarten, wenn ein Reaktionspartner mit einem freien Elektronenpaar das Phosphoratom aus seiner Koordinationsstelle am Aluminium verdrängt. Offensichtlich ist  $\text{POCl}_3$  dazu in der Lage. Die Umsetzung von 1 Mol  $\text{AlCl}_3$  und 3 Mol  $\text{LiPEt}_2$  in Äther ist ebenfalls quantitativ. Es entstehen hochviscose Produkte, in denen Aluminium und Phosphor im erwarteten Verhältnis 1:3 enthalten sind, die aber kaum als Verbindungen definierter Molekülgröße angesehen werden können [30, 31]. In diesen Produkten

[28] A. E. Finkelt, C. Helling, V. Imhof, L. Nielsen u. E. Jacobsen, *Inorg. Chem.* 2, 504 (1963).

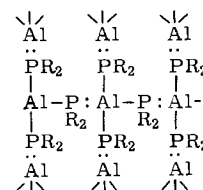
[29] G. Fritz u. G. Trenczek, *Z. anorg. allg. Chem.* 313, 236 (1961).

[30] K. Issleib u. H. J. Deyling, *Z. Naturforsch.* 17b, 198 (1962).

[31] G. Fritz u. G. Trenczek, *Z. anorg. allg. Chem.* 331, 206 (1964).

liegen  $[\text{Al}(\text{PEt}_2)_3]_n$ -Einheiten mit  $n > 3$  vor. Daneben findet sich wahrscheinlich auch das Äther-Addukt  $(\text{Et}_2\text{P})_3\text{Al:OEt}_2$ .

Zu  $[\text{Al}(\text{PEt}_2)_3]_n$  gelangt man auch durch Reaktion des kristallinen  $(\text{Cl}_2\text{Al-PEt}_2)_3$  (3) mit 6 Mol  $\text{LiPEt}_2$  (wobei man hoffte,  $[\text{Al}(\text{PEt}_2)_3]_3$  zu erhalten). Es ist anzunehmen, daß die Entstehung von Oligomeren mit  $n > 3$  auf das gleiche Prinzip zurückgeht wie die Bildung von  $(\text{Cl}_2\text{Al-PEt}_2)_3$  (3). Sobald aber am Aluminium mehrere  $\text{PR}_2$ -Gruppen stehen, können sich diese vernetzen, wie Schema 1 zeigt.



Schema 1.

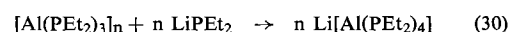
Auch die Umsetzung von  $\text{HAlCl}_2$  mit 2 Mol  $\text{LiPEt}_2$  ergibt ein hochviscoses Reaktionsprodukt undefinierter Molekülgröße.

Aluminium-Phosphor-Verbindungen definierter Molekülgröße werden gebildet, wenn durch Beschränkung auf nur eine koordinationsfähige Gruppe am Al-Atom eine weitergehende Vernetzung unterbunden wird [31]. So führt die Umsetzung nach Gleichung (29) zu der bei



1–2 °C schmelzenden Verbindung  $(\text{H}_2\text{Al-PEt}_2)_3$ , die an der Luft selbstentzündlich ist, aber unzersetzt destilliert werden kann [32].

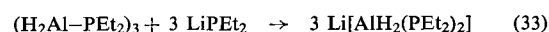
Bei den so dargestellten Aluminium-Phosphor-Verbindungen ist die Neigung zur Bildung salzartiger Verbindungen mit überschüssigem  $\text{LiPEt}_2$  stark ausgeprägt [33]. So setzt sich das viscose  $[\text{Al}(\text{PEt}_2)_3]_n$  (aus 1 Mol  $\text{AlCl}_3$  und 3 Mol  $\text{LiPEt}_2$  erhalten) mit weiterem  $\text{LiPEt}_2$  (Gleichung (30)) zu einer Verbindung vom  $\text{Fp} = 224\text{--}226$  °C



um. Diese Verbindung bildet sich auch direkt aus  $\text{AlCl}_3$  und der stöchiometrischen Menge  $\text{LiPEt}_2$  (Gl. (31)).



Das farblose, kristalline, an der Luft selbstentzündliche  $\text{Li}[\text{AlH}_2(\text{PEt}_2)_2]$  entsteht nach den Gleichungen (32) sowie (33).



Demnach ist die Bildung salzartiger Verbindungen gegenüber der trimeren und höhermolekularen offensichtlich begünstigt [31].  $\text{Li}[\text{AlH}_3\text{PEt}_2]$  läßt sich direkt aus frisch dargestelltem  $\text{AlH}_3$  gewinnen (Gl. (34)).

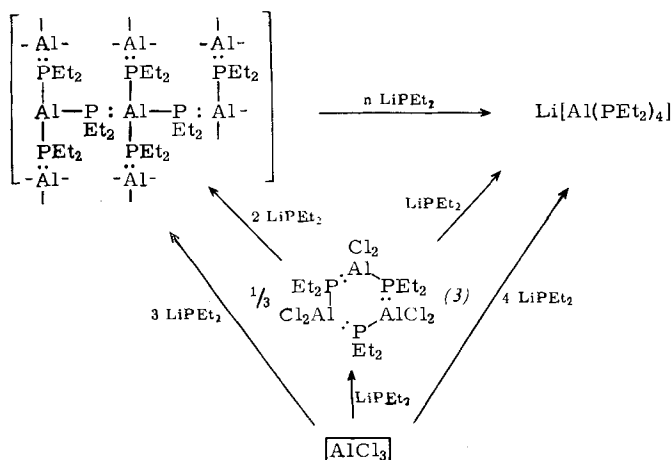
[32] G. Fritz u. G. Trenczek, *Angew. Chem.* 75, 723 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 482 (1963).

[33] G. Fritz u. G. Trenczek, *Angew. Chem.* 74, 942 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 663 (1962).

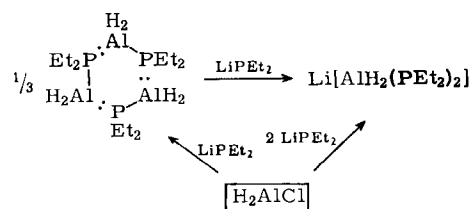


Die Umsetzungen von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{H}_2\text{AlCl}$  mit  $\text{LiPEt}_2$  sind in den Schemata 2 und 3 zusammengestellt.

Nach Untersuchungen von *Issleib* und Mitarbeitern [34] wird Tetraalkyldiphosphin mit  $\text{LiAlH}_4$  gespalten, wobei über Zwischenstufen  $\text{Li}[\text{AlH}(\text{PR}_2)_3]$  gebildet wird.



Schema 2. Reaktionen von  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{LiPEt}_2$ .



Schema 3. Reaktionen von  $\text{H}_2\text{AlCl}$  mit  $\text{LiPEt}_2$ .

Die nach den Gleichungen (30), (32) und (34) gebildeten Verbindungen sind sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Bei der Hydrolyse bilden sich  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HPe}_2$  und – außer im ersten Beispiel –  $\text{H}_2$ .

Dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen, die teils am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Münster, teils am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen durchgeführt wurden.

Eingegangen am 11. Oktober 1965 [A 498]

[34] K. *Issleib*, A. *Tzschach* u. R. *Schwarzer*, Z. anorg. allg. Chem. 338, 141 (1965).

## Die Chemie des Protactiniums

VON PRIV.-DOZ. DR. C. KELLER

LEHRSTUHL FÜR RADIOCHEMIE, TECHNISCHE HOCHSCHULE KARLSRUHE, UND  
INSTITUT FÜR RADIOCHEMIE, GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG MBH.,  
KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

*Protactinium zeigt in seinen chemischen Reaktionen ein recht zwiespältiges Verhalten. In nichtwässrigen Lösungsmitteln sowie bei festkörperchemischen Untersuchungen besitzt sowohl vier- als auch fünfwertiges Protactinium Eigenschaften, die es als typisches Actiniden-element charakterisieren. Dagegen erweist sich fünfwertiges Protactinium bei Untersuchungen in wässriger Lösung als Homologes der Elemente Niob und Tantal. Es zeigt – außer in flußsauren Lösungen – eine starke Tendenz zu irreversiblen Hydrolysen- und Kondensationsreaktionen, was dazu führt, daß sich Tracermengen (ca.  $10^{-12}$  Mol/l) und makroskopische Mengen ( $10^{-3}$ – $10^{-6}$  Mol/l) Protactinium häufig unterschiedlich verhalten. Durch Reduktion mit starken Reduktionsmitteln erhält man wässrige Lösungen von  $\text{Pa}(\text{IV})$ , dessen Eigenschaften wieder weitgehend denjenigen von  $\text{Th}(\text{IV})$  und  $\text{U}(\text{IV})$  entsprechen und keine Beziehungen zu  $\text{Nb}(\text{IV})$  aufweisen. Unsere Kenntnisse vom chemischen Verhalten dieses seltenen Radioelements wurden besonders durch die Gewinnung von 100 g reinen Protactiniums – der bisher größten Menge – aus Rückständen der englischen Uranfabrikation in den Jahren 1958–1960 gefördert.*

### 1. Einleitung

Protactinium, das Element mit der Ordnungszahl 91, steht im Periodensystem der Elemente zwischen Thorium und Uran. Aufgrund der radioaktiven Verschiebungssätze sagten *Fajans*, *Russell* und *Soddy* 1913 voraus, daß der Zerfall von  $\text{UI}^{(238\text{U})}$  in  $\text{UII}^{(234\text{U})}$  über je ein Isotop des Thoriums und des damals noch unbekannten Ele-

ments 91 führen muß. Kurze Zeit später fanden *Fajans* und *Göhring* [1] dieses Zwischenglied ( $\text{UX}_2 = {}^{234\text{m}}\text{Pa}$ ) und gaben ihm – wegen der kurzen Halbwertszeit von 1,2 min – den Namen „Brevium“. 1918 isolierten *Hahn* und *Meitner* [2] aus Pechblenderückständen ein langlebiges Isotop des  $\text{UX}_2$  und nannten es, da es die Mutter-

[1] K. *Fajans* u. O. *Göhring*, Naturwissenschaften 1, 339 (1913).

[2] O. *Hahn* u. L. *Meitner*, Physik. Z. 19, 208 (1918).