

verschwindet wegen Gleichung (30) auch der Exponent $\Sigma \Delta H_i^V = \Delta H_{X^\pm}^V - \Delta H_A^V$, und k_L/k_G ist allein durch das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten des Ausgangsstoffes A und des aktivierte Komplexes X^\pm in der Lösung gegeben. Letztere aber werden, wenn sich A und X^\pm 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-Dissociation $E_G < E_L$ und $k_L/k_G < 1$ ist. Dies ist qualitativ genau das Verhalten, das man nach den Gleichungen (40) und (30) erwarten sollte, falls $\gamma_A = \gamma_{X^\pm}$ 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-Dissociation.

Experimentell besonders eingehend untersucht in der Gas- und in der Lösungsphase ist der N_2O_5 -Zerfall^[10]; als Lösungsmittel dienten u. a. $C_2F_3Cl_3$ ^[6], CCl_4 , $CHCl_3$, $H_2CIC-CH_2Cl$, $H_3C-CHCl_2$, 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 $LiPEt_2$ ^[1] 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^[2] bei der Einwirkung von SiH_3J auf weißen Phosphor die Verbin-

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

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

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

[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 PH₃ erst oberhalb 550 °C deutlich bemerkbar wird.

Gleichung (1) gibt den ersten Schritt der Zersetzung von SiH₄^[4] wieder.



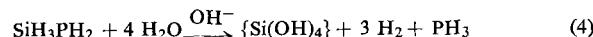
Für die pyrochemische Bildung von SiH₃PH₂ (450 °C, Gasphase, Unterdruck) sind im Anschluß an Gleichung (1) folgende Radikalreaktionen anzunehmen:



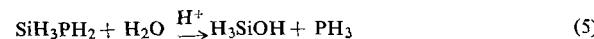
SiH₃PH₂ ($K_p = 12,7$ °C) kann von schwerer flüchtigen Silicium-Phosphor-Verbindungen, u.a. SiH₂(PH₂)₂, abdestilliert werden^[5]. Es hinterbleibt eine blauschwarze, röntgenamorphe Substanz der Zusammensetzung Si₂P, die um 600 °C in Si und SiP zerfällt^[6]. Auch durch elektrische Entladung in Gasmischungen aus SiH₄ und PH₃ wird SiH₃PH₂ gebildet, wie die massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigt^[7]. Bei einer elektrischen Entladung in Gemischen aus SiH₃PH₂ und SiH₄ oder aus Si₂H₆ und PH₃ entstehen u.a. auch (SiH₃)₂PH^[8] und Si₂H₅PH₂.

1. Reaktionen des Silylphosphins SiH₃PH₂

SiH₃PH₂ entzündet sich an der Luft von selbst^[9]. 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 °C eine Entwicklung von H₂, PH₃ und SiH₄ (geringe Spuren) ein, wobei sich feste Siliciumoxyhydride^[*] bilden. Dabei wird bereits der gesamte Phosphor des SiH₃PH₂ als PH₃ entbunden. Durch alkalische Behandlung dieser Zersetzungsprodukte wird die gleiche Menge Wasserstoff wie bei der Hydrolyse des SiH₃PH₂ frei, nämlich 3 Mol pro Mol SiH₃PH₂. Demnach beginnt bei der sauren Hydrolyse die Spaltung der



SiH₃PH₂-Moleköl 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).

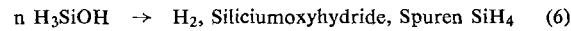
[6] G. Fritz u. H. O. Berkenhoff, Z. anorg. allg. Chem. 300, 205 (1959).

[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).

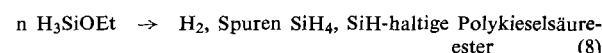
[*] Siliciumoxyhydride sind hochmolekulare Siliciumverbindungen nicht genau bekannter Zusammensetzung mit SiH-, SiO- und SiOH-Gruppen.



Bei der Solvolyse mit C₂H₅OH ist es möglich, die PH₃-Entwicklung und die H₂-Bildung aus der SiH-Gruppe durch Arbeiten bei zwei Temperaturen nacheinander ablaufen zu lassen^[9]. Um -80 °C beginnt bereits die Spaltung der Si-P-Bindung mit C₂H₅OH (wasserfrei, mit HCl-Gas gesättigt), bei der sich 1 Mol PH₃ bildet, nach Gleichung (7).

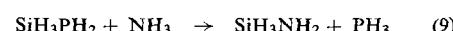


Wird nun die alkoholische Lösung langsam auf Zimmer-temperatur erwärmt, so tritt eine zunächst langsame und dann lebhaftere H₂-Entwicklung nach Gleichung (8) auf.

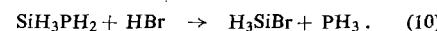


Bei den Umsetzungen nach den Gleichungen (5) und (7) in Anwesenheit von gelöstem HCl könnte sich zunächst H₃SiCl bilden, das mit H₂O oder C₂H₅OH zu H₃SiOH bzw. H₃SiOC₂H₅ weiterreagiert.

In flüssigem Ammoniak wird die Si-P-Bindung des SiH₃PH₂ primär nach Gleichung (9) gespalten.

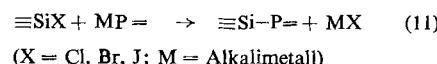


Das entstehende SiH₃NH₂ gibt Anlaß zu Folgereaktionen, die zu hochmolekularen SiH-haltigen Silicium-Stickstoff-Verbindungen und H₂ führen. Mit HBr reagiert SiH₃PH₂ bereits um -80 °C nach



2. Synthesen der organo-substituierten Silylphosphine

Die pyrochemische Umsetzung von SiH₄ mit PH₃ liefert zwar SiH₃PH₂ 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.



Die Reaktion von LiPH₂ mit H₃SiBr, H₃SiJ oder SiH₂J₂ (in Diäthyläther) führte bisher nicht zu den gewünschten Silylphosphinen. Bevorzugt bildeten sich sublimierbare Produkte noch unbekannter Zusammensetzung. Bei der Reaktion von H₃SiJ mit dem ätherlöslichen LiPEt₂ ergaben sich ähnliche Beobachtungen^[10]. Zwar konnten Amberger und Boeters^[11] bei niedriger Temperatur aus KPH₂ und H₃SiBr das (SiH₃)₃P gewinnen, doch läßt die Bildung dieser Verbin-

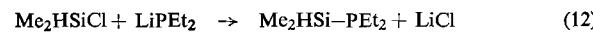
[10] G. Fritz, G. Poppenburg u. M. G. Rocholl, Naturwissenschaften 49, 255 (1962).

[11] E. Amberger u. H. Boeters, Angew. Chem. 74, 32 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. I, 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 Me_3SiCl mit LiPEt_2 . Dabei bildet sich $\text{Me}_2\text{Si}-\text{PEt}_2$ ^[12], aber auch gleichzeitig $\text{Et}_2\text{P}-\text{PEt}_2$.

Durch Umsetzung von LiPEt_2 mit Methylchlorsilanen und 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 – SiCl_4 und Me_3SiCl – in mehr oder minder großem Ausmaß Tetraäthyldiphosphin neben sili- ciumreichen Rückständen. Die Ausbeute an den gesuchten Produkten war entsprechend gering^[10, 13]. Die anfängliche Vermutung, daß sich Silylphosphine bei höherer Temperatur in diese Nebenprodukte umlagern, kann ausgeschlossen werden, weil sich $\text{Me}_2\text{HSi}-\text{PEt}_2$ beim Erwärmen auf 80 °C (unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß) nicht verändert^[14].

Bei der Umsetzung von Chlorsilanen mit LiPEt_2 wurde beobachtet, daß die Nebenreaktionen, die zu HPEt_2 und $\text{Et}_2\text{P}-\text{PEt}_2$ 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 LiPEt_2 -Lösung eingetropft wird. In diesem Falle ist meist auch eine Rotfärbung der Lösung zu beobachten, die bei einem Chlorsilan-Überschuß (Eintropfen von LiPEt_2 -Lösung in das Chlorsilan) ausbleibt^[14]. Unter diesen Bedingungen konnte $\text{Me}_2\text{HSi}-\text{PEt}_2$ ($K_p = 58,5 \text{ }^\circ\text{C}/25 \text{ Torr}$) nach Gleichung (12) nach Gleichung (12)

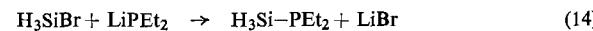


erhalten werden. Es reagiert mit einer ätherischen Lösung von LiPEt_2 nach Gleichung (13) weiter, wie NMR-Untersuchungen und die Isolierung des Reaktionsproduktes

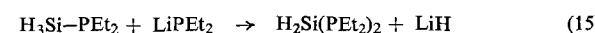


zeigen. Dieses $\text{Me}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$ ($K_p = 83 \text{ }^\circ\text{C}/3 \text{ Torr}$) entsteht auch aus Me_2SiCl_2 und LiPEt_2 .

Mit überschüssigem H_3SiBr reagiert LiPEt_2 primär nach Gleichung (14).



Wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde^[15], entstehen trotz des Überschusses an H_3SiBr als Nebenprodukte die Verbindungen $\text{H}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$ und $\text{HSi}(\text{PEt}_2)_3$ (Gl. (15) und (16)).



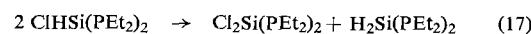
[12] G. Fritz u. G. Poppenburg, Angew. Chem. 72, 208 (1960).
[13] G. Fritz u. G. Poppenburg, Angew. Chem. 75, 297 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 262 (1963).

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

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

LiH bildet mit überschüssigem H_3SiBr anschließend LiBr und SiH_4 .

HSiCl_3 reagiert mit LiPEt_2 nur dann unter Bildung SiH-haltiger Silylphosphine, wenn das Trichlorsilan ständig im Überschuß vorliegt^[14]. Jedoch kann man auch aus solchen Ansätzen kein reines $\text{HSi}(\text{PEt}_2)_3$ isolieren, weil gleichzeitig chlorhaltige Silylphosphine entstehen. So bildet sich neben $\text{HSi}(\text{PEt}_2)_3$ auch $\text{ClHSi}(\text{PEt}_2)_2$, das sich jedoch nach Gleichung (17) umlagert, wie aus NMR-Untersuchungen hervorgeht^[15].



Die Umsetzung von HSiCl_3 mit LiPEt_2 (Molverhältnis 1:3) führt bereits bei Zimmertemperatur, jedoch schneller beim langsamen Erwärmen bis 100 °C zu einer rotbraunen Lösung, aus der Diäthylphosphin und eine rotbraune Festsubstanz noch unbekannter Konstitution isoliert werden können.

Tabelle 1. Silylphosphine durch Umsetzung von LiPEt_2 oder LiPMc_2 mit Siliciumhalogeniden. $\text{Me} = \text{CH}_3$, $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$.

Silicium- halogenid	Silylphosphin	$K_p [{}^\circ\text{C}/\text{Torr}]$	Lit.
Me_3SiCl	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{PEt}_2$	71–72/20	[12]
Me_2SiCl_2	$\text{Me}_2\text{CISi}-\text{PEt}_2$	53–54/5	[12]
Me_2HSiCl	$\text{Me}_2\text{HSi}-\text{PEt}_2$	58,5/25	[14]
Me_2SiCl_2	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$	83/3	[12]
Me_2HSiCl	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$	83/3	[14]
SiCl_4	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{PMc}_2$	50/25	[12]
SiCl_4	$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{PMc}_2)_2$	47/5	[12]
SiHCl_3	$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$		[14]
SiCl_4	$\text{ClSi}(\text{PMc}_2)_3$	120/>1	[12]
SiCl_4	$\text{ClSi}(\text{PEt}_2)_3$	138–142/>1	[10]
SiCl_4	$\text{Si}(\text{PEt}_2)_4$	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]
H_3SiBr	$\text{H}_3\text{Si}-\text{PEt}_2$	53,5/79	[14]
H_3SiBr	$\text{H}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$	≈110/13	[14]
SiHCl_3	$\text{H}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$	≈110/13	[14]
H_3SiBr	$\text{HSi}(\text{PEt}_2)_3$		[14]
SiHCl_3	$\text{HSi}(\text{PEt}_2)_3$		[14]
SiHCl_3	$\text{ClHSi}(\text{PEt}_2)_2$		[14]

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

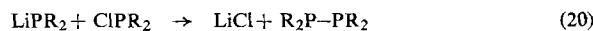
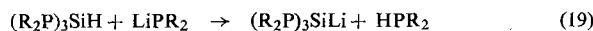
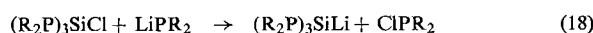
Alkylsubstituierte und SiH-haltige Silylphosphine wie $\text{Me}_2\text{HSi}-\text{PEt}_2$ und $\text{H}_3\text{Si}-\text{PEt}_2$ sind unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit beständige Verbindungen, die sich beim Erwärmen nicht in HPEt_2 und höhermolekulare Verbindungen mit Si–Si-Bindungen zersetzen.

Tetraäthyldiphosphin und Diäthylphosphin bilden sich bei der Umsetzung von Halogensilanen mit LiPEt_2 nur dann in größeren Mengen, wenn im Reaktionsgemisch ein Überschuß von LiPEt_2 vorhanden ist. Wird dagegen ein Überschuß an Halogensilan aufrechterhalten, treten diese Nebenreaktionen zurück.

SiH-haltige Silylphosphine wie $\text{Me}_2\text{HSi}-\text{PEt}_2$ reagieren mit LiPEt_2 weiter, wobei die SiH-Gruppe in eine Si–PEt₂-Gruppe übergeführt wird. Auch vollständig alkylierte Silylphosphine reagieren langsam mit LiPEt_2 .

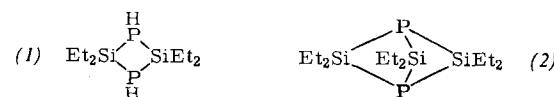
Die Nebenreaktionen sind wahrscheinlich durch einen Metall-Halogen- oder Metall-Wasserstoffaustausch zwischen LiPEt_2 und SiCl_4 - bzw. SiH-haltigen Silylphosphinen als ersten Reaktionsschritt zu erklären (Gl. (18) bzw. (19)); Ausgangsstoffe und Produkte reagieren dann nach den Gleichun-

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, 13301 (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).

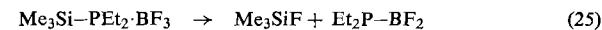
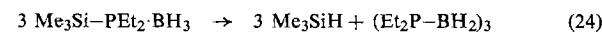
[20] B. A. Arbusow u. A. N. Pudowik, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 59, 1435 (1948); Chem. Abstr. 47, 4281 (1953).

[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 ($F_p = 122^{\circ}C$), 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 *Schrägle*^[25] wurden auch Additionsverbindungen von $Me_3Si-PEt_2$ mit $(BH_3)_2$, BF_3 , BCl_3 und BBr_3 bekannt. Diese Additionsverbindungen – $Me_3Si-PEt_2\cdot BH_3$ ($F_p = 12^{\circ}C$), $Me_3Si-PEt_2\cdot BF_3$ (zerfällt bei Raumtemperatur), $Me_3Si-PEt_2\cdot BCl_3$ (bei Raumtemperatur kurze Zeit beständig), bzw. $Me_3Si-PEt_2\cdot BBr_3$ ($F_p \approx 5^{\circ}C$) – 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 $215^{\circ}C$ ($Me_2Al-PMc_2$)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. Schrägle, Chem. Ber. 98, 352 (1965).

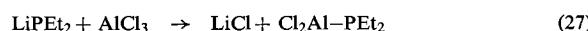
[26] N. Davidson u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 64, 316 (1942).

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

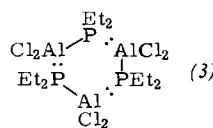
[27] A. B. Burg u. K. Mödritzer, J. inorg. nuclear Chem. 13, 318 (1960).

50 °C) die Bildung von $\text{LiAlH}_{0,95}(\text{PMe}_2)_{2,93}$ unter H_2 -Entwicklung. In ähnlicher Weise erhielten sie aus H_2AlCl oder HAICl_2 mit 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 LiAlH_4 und PH_3 bildet^[28].

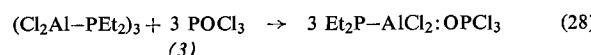
Diese Untersuchungen lassen erkennen, daß die Gewinnung definierter Aluminium-Phosphor-Verbindungen durch thermischen Abbau der Addukte recht kompliziert und präparativ wenig befriedigend ist. Deshalb wurde versucht, polare Verbindungen beider Elemente (Aluminiumhalogenide und Alkaliphosphide) zu Substanzen mit der Al-P-Bindung umzusetzen, da die Bildung von LiCl diesen Weg begünstigt. LiPEt_2 und AlCl_3 (Molverhältnis 1:1) reagieren quantitativ in Äther nach Gleichung (27).



Man erhält außer dem größtenteils ausfallenden LiCl eine klare ätherische Lösung, in der sich erst nach Abdampfen der Hauptmenge des Äthers zwei Schichten bilden. Aus der unteren scheiden sich beim Erkalten weiße Kristalle der Zusammensetzung $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{PEt}_2$ 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 OPCl_3 liegt $(\text{Cl}_2\text{Al}-\text{PEt}_2)_3$ (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 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 POCl_3 dazu in der Lage. Die Umsetzung von 1 Mol AlCl_3 und 3 Mol 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 Molekülgöße 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).

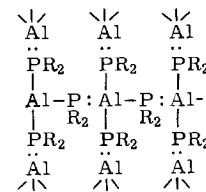
[29] G. Fritz u. G. Trenckezek, Z. anorg. allg. Chem. 313, 236 (1961).

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

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

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

Zu $[\text{Al}(\text{PEt}_2)]_n$ gelangt man auch durch Reaktion des kristallinen $(\text{Cl}_2\text{Al}-\text{PEt}_2)_3$ (3) mit 6 Mol LiPEt_2 (wobei man hoffte, $[\text{Al}(\text{PEt}_2)]_3$ zu erhalten). Es ist anzunehmen, daß die Entstehung von Oligomeren mit $n > 3$ auf das gleiche Prinzip zurückgeht wie die Bildung von $(\text{Cl}_2\text{Al}-\text{PEt}_2)_3$ (3). Sobald aber am Aluminium mehrere PR_2 -Gruppen stehen, können sich diese vernetzen, wie Schema 1 zeigt.



Schema 1.

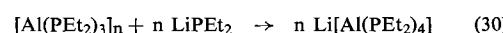
Auch die Umsetzung von HAICl_2 mit 2 Mol LiPEt_2 ergibt ein hochviscous Reaktionsprodukt undefinierter Molekülgöße.

Aluminium-Phosphor-Verbindungen definierter Molekülgöße 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 $(\text{H}_2\text{Al}-\text{PEt}_2)_3$, die an der Luft selbstentzündlich ist, aber unzerstört destilliert werden kann^[32].

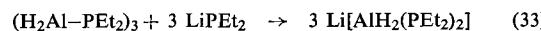
Bei den so dargestellten Aluminium-Phosphor-Verbindungen ist die Neigung zur Bildung salzartiger Verbindungen mit überschüssigem LiPEt_2 stark ausgeprägt^[33]. So setzt sich das viscose $[\text{Al}(\text{PEt}_2)]_n$ (aus 1 Mol AlCl_3 und 3 Mol LiPEt_2 erhalten) mit weiterem LiPEt_2 (Gleichung (30)) zu einer Verbindung vom $\text{Fp}=224\text{--}226$ °C



um. Diese Verbindung bildet sich auch direkt aus AlCl_3 und der stöchiometrischen Menge 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 trimerer und höhermolekularer offensichtlich begünstigt^[31]. $\text{Li}[\text{AlH}_3\text{PEt}_2]$ lässt sich direkt aus frisch dargestelltem AlH_3 gewinnen (Gl. (34)).

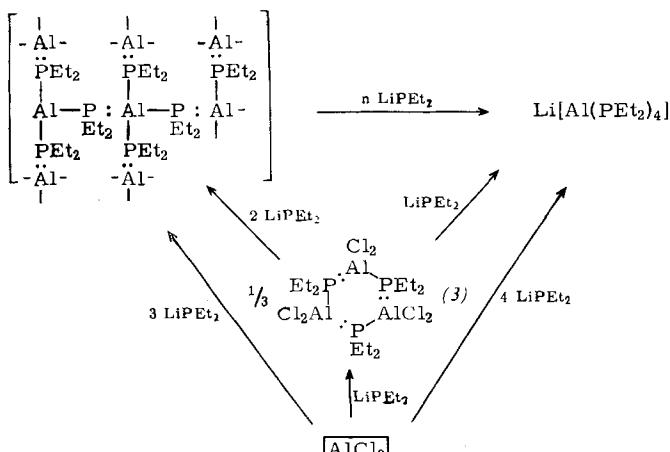
[32] G. Fritz u. G. Trenckezek, Angew. Chem. 75, 723 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 482 (1963).

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

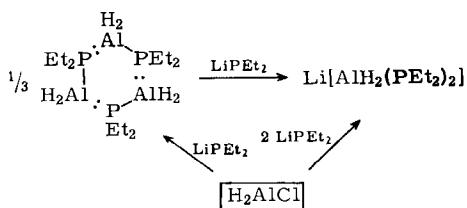


Die Umsetzungen von AlCl_3 und H_2AlCl mit LiPEt_2 sind in den Schemata 2 und 3 zusammengestellt.

Nach Untersuchungen von *Issleib* und Mitarbeitern^[34] wird Tetraalkyldiphosphin mit LiAlH_4 gespalten, wobei über Zwischenstufen $\text{Li}[\text{AlH}(\text{PR}_2)_3]$ gebildet wird.



Schema 2. Reaktionen von AlCl_3 mit LiPEt_2 .



Schema 3. Reaktionen von H_2AlCl mit LiPEt_2 .

Die nach den Gleichungen (30), (32) und (34) gebildeten Verbindungen sind sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Bei der Hydrolyse bilden sich LiOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, HPEt_2 und – außer im ersten Beispiel – 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. Tschach 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 $\text{U}(\text{II})(^{238}\text{U})$ in $\text{U}(\text{II})(^{234}\text{U})$ 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 ($\text{UX}_2 = {}^{234m}\text{Pa}$) und gaben ihm – wegen der kurzen Halbwertszeit von 1,2 min – den Namen „*Brevium*“. 1918 isolierten *Hahn* und *Meitner*^[2] aus Pechblenderrückständen ein langlebiges Isotop des 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).