

EGON WIBERG und GÜNTHER MÜLLER-SCHIEDMAYER

Über die Hydrierung

von Phosphor-Halogen-Verbindungen mit Metallhydriden, I

Zur Kenntnis eines neuen Phosphorwasserstoffs der Formel (PH)_x

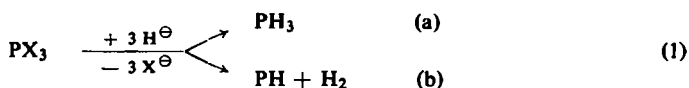
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 5. Juni 1959)

*Meinem hochverehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. phil. Dr. rer. nat. h.c.
Stefan Goldschmidt, in dankbarer Verehrung zum 70. Geburtstag gewidmet. E. W.*

Darstellung, Eigenschaften und Bildungsmechanismus eines durch Umsetzung von Phosphor(III)-bromid mit Lithiumhydrid in Äther bei 0° mit fast quantitativer Ausbeute gewinnbaren festen, gelben Phosphor(I)-wasserstoffs (PH)_x werden beschrieben.

Im Rahmen einer von uns durchgeführten größeren Untersuchungsreihe über die Einwirkung von Metallhydriden auf Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe des Periodensystems¹⁾ fehlte bisher noch die Hydrierung von Phosphor(III)-halogeniden. Die nähere Untersuchung dieser Hydrierung ergab überraschenderweise, daß als Reaktionsprodukt anstelle des zu erwartenden gasförmigen Phosphins PH₃ (1a), gemäß dem Reaktionsschema



auch ein bisher noch unbekannter fester Phosphorwasserstoff der Formel (PH)_x (1b) erhalten werden kann. Und zwar läßt sich durch entsprechende Wahl der Versuchsbedingungen sowohl die PH₃-Bildung (1a) wie die (PH)_x-Bildung (1b) zur praktisch ausschließlichen Hauptreaktion machen. Über die nähere Untersuchung und Aufklärung des Sachverhalts berichtet die nachfolgende Arbeit.

I. DARSTELLUNG DES PHOSPHOR(I)-WASSERSTOFFS (PH)_x

Setzt man PCl₃ oder PBr₃ in ätherischer Lösung mit LiH, AlH₃ oder LiAlH₄ (= LiH·AlH₃) um, so geht gemäß dem Reaktionsschema (1) ein Teil des Phosphor(III)-halogenids unter Austausch der Halogen- gegen Wasserstoffatome in PH₃, der Rest unter gleichzeitiger H₂-Entwicklung in einen gelben, ätherunlöslichen Festkörper der Zusammensetzung (PH)_x über. Das relative Ausmaß der beiden Konkurrenzreaktionen (1a) und (1b) hängt von der Art des Phosphorhalogenids und Metallhydrids und von der Temperatur in der Weise ab, daß mit fallender Temperatur (a), zunehmender Elektronegativität des Halogens (b) und wachsender

¹⁾ Bisher 13 Kurzmitteilungen von E. WIBERG, K. MÖDRITZER und H. NÖTH in der Z. Naturforsch. 11b, 747–756 [1956] und 12b, 123–136 [1957].

Hydriergeschwindigkeit des Hydrierungsmittels (c) die PH_3 -Bildung zu Lasten der $(\text{PH})_x$ -Bildung in den Vordergrund rückt und umgekehrt (Tab. 1).

Tab. 1. Umsetzung von Phosphor(III)-halogeniden mit Metallhydriden

| Versuchs-Nr. | Phosphor-halogenid | Metall-hydrid | Tempera-tur (°C) | PH_3 -Ausbeute (%) | $(\text{PH})_x$ -Ausbeute (%) | Mol.-Verhältnis $\text{H}_2/(\text{PH})_x$ |
|--------------|--------------------|------------------|------------------|-----------------------------|-------------------------------|--|
| 1 | PBr_3 | LiH | -30 | 10 | 90 | 1.00 |
| 2 | PBr_3 | AlH_3 | -115 | 54 | 46 | 1.01 |
| 3 | PBr_3 | LiAlH_4 | -115 | 59 | 40 | 0.99 |
| 4 | PCl_3 | LiH | +35 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | PCl_3 | AlH_3 | -115 | 85 | 13 | 1.02 |
| 6 | PCl_3 | LiAlH_4 | -115 | 79 | 20 | 1.08 |
| 6 | PCl_3 | LiAlH_4 | -30 | 27 | 72 | (nicht bestimmt) |
| 6 | PCl_3 | LiAlH_4 | +20 | 22 | 78 | (nicht bestimmt) |

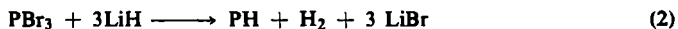
(a) So gingen etwa (vgl. Tab. 1) im Falle der Hydrierung von PCl_3 mit LiAlH_4 (stark exotherme Reaktion nach $4 \text{ PCl}_3 + 3 \text{ LiAlH}_4 \rightarrow 4 \text{ PH}_3$ (bzw. $4 \text{ PH} + 4 \text{ H}_2$) + $3 \text{ LiCl} + 3 \text{ AlCl}_3$) bei Raumtemperatur rund 20%, bei -30° rund 30% und bei -115° rund 80% des Phosphorchlorids in PH_3 und dementsprechend rund 80% bzw. 70% bzw. 20% in $(\text{PH})_x$ über.

(b) Die Hydrierung von Phosphor(III)-bromid mit AlH_3 bei -115° (Reaktion nach $\text{PBr}_3 + \text{AlH}_3 \rightarrow \text{PH}_3$ (bzw. $\text{PH} + \text{H}_2$) + AlBr_3) führte zu fast gleichen Mengen PH_3 und $(\text{PH})_x$, die entsprechende Hydrierung von Phosphor(III)-chlorid dagegen zu rund 85% PH_3 und 15% $(\text{PH})_x$.

(c) PBr_3 wurde durch das langsamer wirkende Lithium-hydrid (Reaktion nach $\text{PBr}_3 + 3 \text{ LiH} \rightarrow \text{PH}_3$ (bzw. $\text{PH} + \text{H}_2$) + 3 LiBr) bei -30° mit rund 10-proz. Ausbeute, durch das schneller hydrierende Lithiumalanat bei -115° mit rund 60-proz. Ausbeute in PH_3 übergeführt (90-proz. bzw. 40-proz. Ausbeute an $(\text{PH})_x$).

In allen Fällen wurde dabei entsprechend der Reduktion von P^{III} zu P^{I} und in Übereinstimmung mit (1b) pro Grammatom Phosphor des gelben Festkörpers 1 Mol H_2 entwickelt (vgl. letzte Spalte von Tab. 1), während bei der Reduktion z. B. bis zu elementarem Phosphor 1.5 Mol H_2 hätten entstehen müssen.

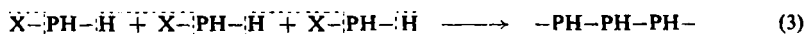
Will man praktisch ausschließlich $(\text{PH})_x$ erhalten, so setzt man nach dem Vorstehenden zweckmäßig PBr_3 mit LiH bei 0° (oder höher) um. Trägt man zu diesem Zwecke in einer Hochvakuumapparatur eine ätherische PBr_3 -Lösung unter Rühren in eine ätherische LiH -Suspension (Überschuß) ein, so fällt unter gleichzeitiger Bildung von 1 Mol H_2 und 3 Mol LiBr je Mol PBr_3 in praktisch quantitativer Ausbeute gemäß



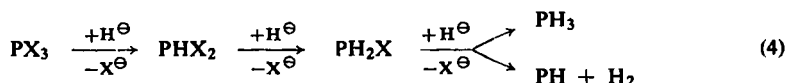
der polymere Phosphor(I)-wasserstoff $(\text{PH})_x$ als gelber, flockiger Niederschlag aus, der infolge seiner Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen anorganischen und organischen Lösungsmitteln von den beigemengten Lithiumsalzen (LiH , LiBr) leicht mittels dest. Wassers oder, besser, gekühlter methanolischer Salzsäure ($\text{LiH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+ + \text{H}_2$) unter Stickstoffatmosphäre zu befreien ist.

Weit weniger geeignet zur $(\text{PH})_x$ -Darstellung ist PCl_3 , dessen Halogenatome sich wesentlich schwieriger durch Wasserstoffatome substituieren lassen als diejenigen in PBr_3 . So reagiert PCl_3 in ätherischer Lösung selbst beim Siedepunkt des Äthers nicht mit LiH , während PBr_3 mit LiH schon ab -50° in Reaktion tritt.

Die Verzweigung des Reaktionsverlaufs der Hydrierung von Phosphor(III)-halogeniden gemäß (1a) und (1b) nimmt ihren Ausgang offensichtlich von der Hydrierungsstufe PH_2X , da bei schrittweisem Zusatz von LiH zu PBr_3 in Äther bei -40° die Haupt-Wasserstoffentwicklung mit der Erreichung dieser Stufe zusammenfällt, während die Bildung der ersten Zwischenstufe PHX_2 mit praktisch keiner Wasserstoffabgabe verknüpft ist (vgl. Abb. auf S. 2382). Man kann somit in Berücksichtigung aller Experimentalbefunde annehmen, daß die bei der stufenweisen Hydrierung von Phosphor(III)-halogeniden entstehende Zwischenstufe PH_2X einerseits zu PH_3 weiterhydriert, andererseits unter HX -Abspaltung ($\text{HX} + \text{LiH} \rightarrow \text{LiX} + \text{H}_2$) gemäß



zu $(\text{PH})_x$ kondensiert werden kann:



Der Zerfall von Chlorphosphin gemäß $\text{PH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{PH} + \text{HCl}$ (3), der um so leichter erfolgt, je höher die Temperatur ist, entspricht ganz dem — im Vergleich zum PH_2Cl -Zerfall wesentlich langsamer ablaufenden — Primärzerfall von Chloramin nach $\text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NH} + \text{HCl}$. Während aber PH als solches gefaßt werden kann, disproportioniert sich NH sofort gemäß $3 \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3$ zu Stickstoff und Ammoniak, so daß eine Gesamt-Zerfallsgleichung $3 \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{HCl} + 2 \text{HCl}$ resultiert. Die entsprechende Disproportionierungs-Reaktion $3 \text{PH} \rightarrow 2 \text{P} + \text{PH}_3$ findet im Falle des Phosphor(I)-wasserstoffs merklich erst bei erhöhter Temperatur statt (7).

Ein anderer denkbarer Reaktionsweg der $(\text{PH})_x$ -Bildung — Metallierung der Zwischenstufe PH_2X ($\text{PH}_2\text{X} + \text{LiH} \rightarrow \text{PHLiX} + \text{H}_2$) und Kondensation zu $(\text{PH})_x$ unter LiX -Austritt ($\text{PHLiX} \rightarrow \text{PH} + \text{LiX}$) — ist weniger wahrscheinlich, da diesbezügliche Versuche zeigten, daß PH_3 bei Raumtemperatur weder mit LiH noch mit AlH_3 oder LiAlH_4 unter H_2 -Entwicklung und LiPH_2 -Bildung reagiert. Weiterhin spricht für den Kondensationsverlauf nach (3), daß auch andere Derivate PH_2X des Phosphors (z. B. $\text{X} = \text{OH}$ oder OR) unter HX -Abspaltung ($\text{HX} = \text{HOH}$ bzw. HOR) in $(\text{PH})_x$ übergehen, wie in Kürze in einer 2. Mitteilung dieser Reihe („Zur Frage der Existenz eines Phosphinoxids $\text{PH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{PH}_2\text{OH}$ “) gezeigt werden wird. Auch der unter PH_3 -Abgabe sich vollziehende Übergang von Diphosphin PH_2-PH_2 in feste, gelbe Phosphorwasserstoffe P_nH ($n \geq 2$) dürfte analog (3) ($\text{X} = \text{PH}_2$; $\text{HX} = \text{PH}_3$) auf dem Wege über den Phosphor(I)-wasserstoff $(\text{PH})_x$ ($n = 1$) erfolgen ($\text{P}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{PH} + \text{PH}_3$).

II. EIGENSCHAFTEN DES PHOSPHOR(I)-WASSERSTOFFS $(\text{PH})_x$

Der nach (2) bequem zugängliche, in der Literatur bisher noch nicht beschriebene, feste, gelbe Phosphor(I)-wasserstoff $(\text{PH})_x$, dem in Übereinstimmung mit der Bruttoformel PH die Oxydationsstufe -1 (Mittel aus 7 Experimentalbestimmungen: -1.03) zukommt, ist in allen gebräuchlichen anorganischen und organischen Lö-

sungsmitteln (wie Wasser, Säuren, Basen, Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Aceton, Schwefelkohlenstoff) unlöslich, woraus man auf einen hochpolymeren Charakter schließen kann. Und zwar dürfte er in Analogie zu den gemäß dem Grimm-schen Hydridverschiebungssatz mit ihm vergleichbaren Molekülen $(\text{SiH}_2)_x$ und $(\text{S})_x$ Kettenstruktur besitzen (5):

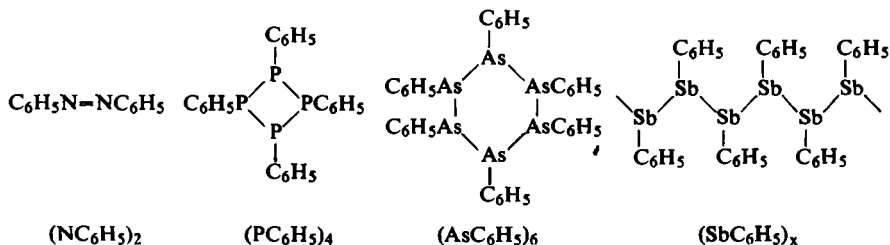


so daß man ihn als Endglied der homologen Reihe P_nH_{n+2} betrachten kann, von der bisher nur die Anfangsglieder PH_3 ($n = 1$) und P_2H_4 ($n = 2$) bekannt sind²⁾.

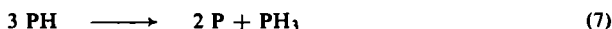
Ein Phenylderivat dieses Phosphor(I)-wasserstoffs $(\text{PH})_x$ wurde vor kurzem von W. KUCHEN und H. BUCHWALD³⁾ durch Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$ in ätherischer Lösung (HBr-Austritt) als hellgelber Festkörper (Schmp. 150.5°) der Molekulargröße $(\text{PC}_6\text{H}_5)_4$ gewonnen:



Der Unterschied in den Molekülgrößen des Grundkörpers PH und seines Phenylderivats PC_6H_5 dürfte sterisch-energetisch bedingt sein. Gründe gleicher Art (Raumbedarf der Phenylgruppe; Größe, Bindungswinkel, Hybridisierungszustand des Zentralatoms) sind offensichtlich für den mit wachsendem Atomgewicht des Zentralatoms zunehmenden Polymerisationsgrad der Verbindungsreihe EC_6H_5 (E = Element der 5. Hauptgruppe) verantwortlich:



Der bei 300° noch nicht schmelzende Phosphor(I)-wasserstoff $(\text{PH})_x$ besitzt analog dem mit ihm „isosteren“ Schwefel $(\text{S})_x$ eine gelbe Farbe; sie vertieft sich beim Erwärmen im Hochvakuum nach Braun, beim Erhitzen an der Luft nach Schwarz. Bei stärkerem Erwärmen im Hochvakuum setzt PH_3 -Entwicklung ein, wobei letztlich (oberhalb von 400°) weißer Phosphor entsteht, der sich als schwere, farblose, später erstarrende Flüssigkeit an den kälteren Stellen des Pyrolysegefäßes kondensiert⁴⁾:



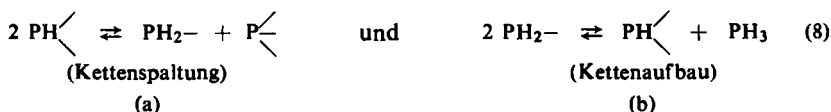
(theoret. Mol.-Verhältnis $\text{P}:\text{PH}_3 = 2:1$; gefunden 2.12:1). Die Zersetzung verläuft auf dem Wege über orangegelbe und rote Zwischenstufen P_nH ($n \geq 2$), wie sie in der

²⁾ Das Triphosphin P_3H_5 konnte von uns kürzlich in Form eines Triphenylderivats $\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---PH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ synthetisiert werden (noch unveröffentlicht).

³⁾ Chem. Ber. 91, 2296 [1958].

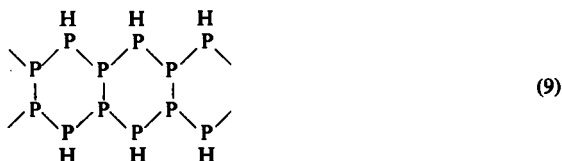
⁴⁾ Nebenbei beobachtet man noch geringe Mengen von H_2 , P_2H_4 und festem Rückstand.

Literatur häufig beschrieben werden. Mit J. R. VAN WAZER⁵⁾ kann man annehmen, daß sich die Bildung der Endprodukte P und PH₃ über ein „reorganization equilibrium“ gemäß



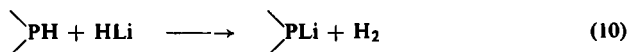
vollzieht (freie Valenzen mit Phosphoratomen besetzt), also nach einem ähnlichen Mechanismus, nach dem wohl auch die Polysulfane H₂S_n in Analogie zu (8b) in H₂S und S zerfallen ($2 \text{ SH}- \rightleftharpoons \text{S} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} + \text{H}_2\text{S}$).

Auch die Bildung der bei der Zersetzung von (PH)_x auftretenden Zwischenphosphine läßt sich durch den Zerfallsmechanismus (8) zwanglos erklären, da naturgemäß am Aufbau dieser höheren Phosphorwasserstoffe keine anderen Einheiten als die oben genannten (endständige Einheiten PH₂-, mittelständige Einheiten PH $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ und Verzweigungseinheiten P $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$) beteiligt sein können, wie etwa am (idealisierten) Beispiel des aus einer gleichen Anzahl von >PH- und >P- Einheiten aufgebauten, besonders häufig beschriebenen festen Phosphorwasserstoffs P₂H gezeigt sei:

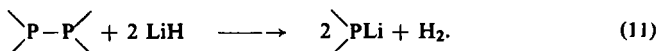


(Endergebnis: ein aus zwei (PH)_x-Ketten kondensiertes Bandmolekül (P₂H)_x).

Erhitzt man den Phosphor(I)-wasserstoff (PH)_x nicht für sich allein, sondern im Gemisch mit Lithiumhydrid auf Temperaturen von 300°, so wird unter gleichzeitiger Bildung eines schokoladebraunen Körpers leicht und schnell Wasserstoff entwickelt, und zwar wesentlich mehr, als dem Wasserstoffgehalt des Ausgangsphosphins entspricht. Die P–H-Bindung des Phosphor(I)-wasserstoffs reagiert also mit dem Lithiumhydrid gemäß



unter Wasserstoffabspaltung. Darüber hinaus vermag das Lithiumhydrid offensichtlich auch die P–P-Bindungen des Moleküls zu spalten, da nach einer anfänglich raschen H₂-Entwicklung bei stärkerem Erhitzen langsam noch über das Doppelte des Wasserstoffgehaltes von (PH)_x hinaus (10) weiterer Wasserstoff abgegeben wird:



Eine direkte Abspaltung von Wasserstoff aus LiH ist bei der angewandten Temperatur nicht möglich.

Wie andere Phosphorverbindungen (z.B. PCl₃) lagert auch der Phosphor(I)-wasserstoff (PH)_x leicht starke Basen wie Methylat oder Trimethylamin an, wobei er

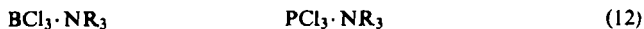
⁵⁾ „Phosphorus and its Compounds“, Band I, von J. R. VAN WAZER, Interscience Publishers, Inc., New York 1958.

sich schokoladebraun bis schwarzbraun färbt. Durch Eintragen in halbkonzentrierte Salzsäure ($\text{OR}^\ominus + \text{H}^\oplus \rightarrow \text{HOR}$; $\text{NR}_3 + \text{H}^\oplus \rightarrow \text{NR}_3\text{H}^\oplus$) oder durch Abdestillieren des Trimethylamins im Hochvakuum läßt er sich aus diesen Addukten unverändert als gelber Körper zurückgewinnen. Auch andere Stoffe mit freien Elektronenpaaren wie HOH oder ROH werden von $(\text{PH})_x$ leicht festgehalten.

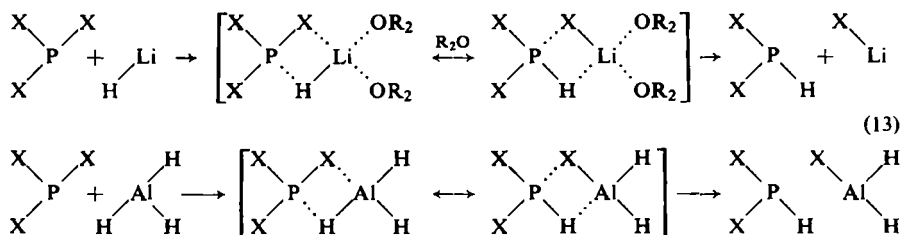
Wegen der Anwesenheit von P—H- und P—P-Bindungen besitzt der Phosphor(I)-wasserstoff $(\text{PH})_x$ naturgemäß reduzierende Eigenschaften. So reduziert er konz. Schwefelsäure beim Erwärmen zu Schwefelwasserstoff. Auch von anderen starken Oxydationsmitteln wie Wasserstoffperoxyd, Natriumhypochlorit, Kaliumjodat oder Salpetersäure⁶⁾ wird er zu Phosphorsäure oxydiert.

III. BILDUNGSMECHANISMUS DES PHOSPHOR(I)-WASSERSTOFFS $(\text{PH})_x$

Um den Mechanismus der Bildung von Phosphor(I)-wasserstoff aus Phosphor(III)-halogeniden und Metallhydriden zu verstehen, ist es vielleicht nützlich, darauf hinzuweisen, daß die Chemie der dreiwertigen Phosphorverbindungen PX_3 in vieler Hinsicht der Chemie der dreiwertigen Borverbindungen BX_3 gleicht. Der ausgeprägten Tendenz des Bors zur Vervollständigung seiner Elektronenschale entspricht dabei die Tendenz des Phosphors zur Elektronenschalenerweiterung. Als Beispiel hierfür seien etwa die analogen Trialkylamin-Addukte des Bor(III)- und Phosphor(III)-chlorids angeführt:

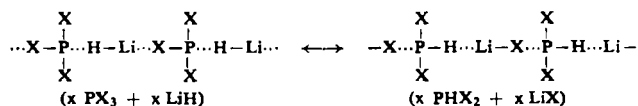


Man kann daher annehmen, daß sich auch der Austausch der Liganden X am dreiwertigen Phosphoratom nach einem ähnlichen Brückenmechanismus vollzieht wie im Falle des dreiwertigen Bors. Von diesem Standpunkt aus erklärt sich die Substitution von X durch H bei der Einwirkung von Metallhydriden (wie LiH, AlH_3 oder $\text{LiAlH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$) auf Phosphor(III)-halogenide PX_3 in ätherischer Lösung wie folgt⁷⁾:



⁶⁾ Mit konz. Salpetersäure reagiert $(\text{PH})_x$ explosionsartig.

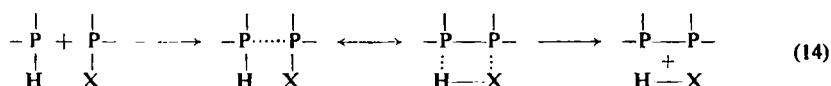
⁷⁾ Statt des obigen Doppelbrücken-Mechanismus (13) des Liganden-Austausches ist auch ein Einfachbrücken-Mechanismus denkbar:



(im Falle der Einwirkung von AlH_3 auf PX_3 ist hierbei das Li durch AlH_2 zu ersetzen).

Hiernach sollte sich der gegenseitige Austausch von X gegen H umso leichter vollziehen, je leichter das Halogenatom X des Phosphorhalogenids und das Metallatom Me des Metallhydrids in den Brückenmechanismus eingreifen. Von der Borchemie her wissen wir nun, daß dies mit abnehmender Elektronegativität des Halogens und abnehmender Elektropositivität des Metalls der Fall ist. Es nimmt hiernach nicht wunder, daß LiH zwar mit PBr_3 (schwächer elektronegatives Halogen), nicht aber — trotz größerer Reaktionsenergie⁸⁾ — mit PCl_3 reagiert, während AlH_3 (schwächer elektropositives Metall) auch mit letzterem leicht in Reaktion tritt.

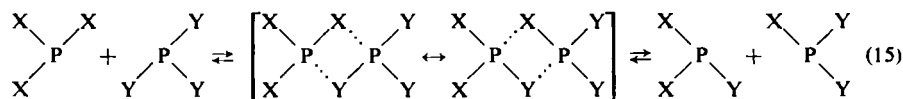
In analoger Weise wie bei (13) vermag sich die Substitution des zweiten Halogenatoms durch ein Wasserstoffatom unter Bildung von PH_2X zu vollziehen. Der fortschreitende Ersatz des elektronegativen X durch das elektroposivere H erhöht dabei naturgemäß den nucleophilen Charakter des freien Elektronenpaares am Phosphoratom, so daß sich von der Stufe PH_2X ab auch der Phosphor, konkurrierend mit dem Hydridion (Bildung von PH_3), an der Brückenbildung beteiligt (Bildung der P—P-Bindungen des Phosphor(I)-wasserstoffs):



Auch hier beteiligt sich in Übereinstimmung mit dem Experiment das weniger elektronegative Br leichter am Brückenmechanismus als das elektronegravere Cl.

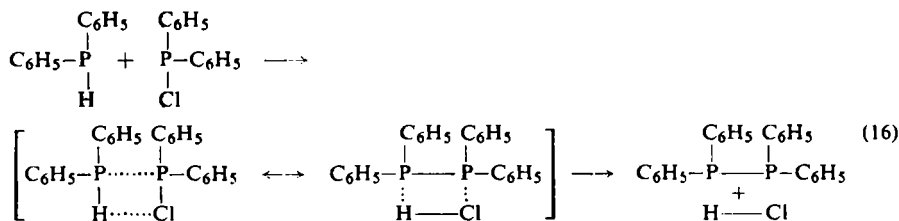
Im Falle der Einwirkung von AlH_3 (und LiAlH_4) auf PX_3 bei -115° entstehen unter H_2 -Entwicklung farblose Niederschläge, die erst bei Entfernung des Kühlbades in den gelben Phosphor(I)-wasserstoff $(\text{PH})_x$ übergehen. Diese Erscheinung kann zwanglos wie folgt erklärt werden: Mit zunehmendem gegenseitigen Austausch der X- und H-Atome, d. h. mit wachsender Zahl der H-Atome am Phosphor und wachsender Zahl der X-Atome am Aluminium, nimmt nicht nur die Lewis-Basenstärke der Phosphorverbindung $\text{PX}_{3-n}\text{H}_n$, sondern auch die Lewis-Säurestärke der Aluminiumverbindung $\text{AlH}_{3-n}\text{X}_n$ zu. Daher können sich Additionsverbindungen vom Typus $\text{PH}_2\text{X} \cdots \text{AlHX}_2$ bilden, die unter H_2 -Entwicklung in $\text{PHX} \cdots \text{AlX}_2$ (farblose Niederschläge) und beim Erwärmen darüber hinaus unter Abgabe von AlX_3 in $(\text{PH})_x$ überzugehen vermögen: $\text{PHX} \cdots \text{AlX}_2 \rightarrow \text{PH} + \text{AlX}_3$.

Die Annahme von Brückenbindungen nach dem Schema (13) und (14) wird gestützt durch eine Reihe lange bekannter Austauschreaktionen, wie der Bildung gemischter Phosphor(III)-halogenide $\text{PX}_{3-n}\text{Y}_n$ aus den reinen Halogeniden PX_3 und PY_3 und umgekehrt:



oder der Kondensation von Diphenylphosphin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ mit Diphenylphosphorchlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ zu Tetraphenyldipphosphin:

⁸⁾ $\text{PCl}_3 + 3 \text{LiH} \rightarrow \text{PH}_3 + 3 \text{LiCl} + 145.1 \text{ kcal}$; $\text{PBr}_3 + 3 \text{LiH} \rightarrow \text{PH}_3 + 3 \text{LiBr} + 136.7 \text{ kcal}$.

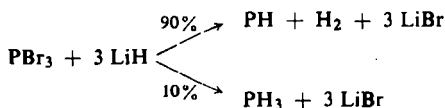


Für die Durchführung der Arbeit standen uns Mittel der DUISBURGER KUPFERHÜTTE und des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE zur Verfügung, für deren Gewährung wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Versuch 1: Hydrierung von PBr_3 mit LiH

Einer durch mehrtägiges Mahlen einer ätherischen LiH -Aufschlämmung in einer Kugelmühle erhaltenen aktiven, auf -30° gekühlten und mit einem Magnetrührer gerührten LiH -Suspension (5 g \approx 600 mMol in 80 ccm absol. Äther) ließ man i. Vak. eine ebenfalls auf -30° gekühlte äther. PBr_3 -Lösung (5.58 g = 20.61 mMol in 25 ccm absol. Äther) langsam zutropfen. Dabei bildete sich unter lebhafter H_2 -Entwicklung ein gelber bis orange gelber, flockiger Festkörper der Zusammensetzung $(\text{PH})_x$ (vgl. Versuch 7). Nach beendeter Zugabe wurde unter Erhöhung der Reaktionstemperatur auf -15° weitergerührt, bis die H_2 -Entwicklung beendet war. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs betrug 18.54 mMol, ebenso groß war der Phosphorgehalt des nach Abfiltrieren durch Behandlung mit gut gekühlter, methanolischer Salzsäure vom beigemengten LiH -Überschuß ($\text{LiH} + \text{HCl} \rightarrow \text{LiCl} + \text{H}_2$) befreiten Festkörpers. Im abgetrennten Äther fanden sich bei der fraktionierten isothermen Destillation 2.06 mMol tensionsreines PH_3 ($18.54 + 2.06 = 20.60$). Die Reaktion hatte sich somit gemäß



abgespielt.

Bei drei Wiederholungen des Versuchs mit 5.76 bzw. 4.6 bzw. 5.46 mMol PBr_3 bei -50° gingen 93% (5.33 mMol) bzw. 91% (4.2 mMol) bzw. 92% (5.03 mMol) des PBr_3 in $\text{PH} + \text{H}_2$ und 7% (0.41 mMol) bzw. 9% (0.4 mMol) bzw. 8% (0.42 mMol) in PH_3 über. Die Bromidtitration des im zweitgenannten Fall durch Auswaschen mit Äther abgetrennten Lithiumbromids ergab erwartungsgemäß die Bildung von 3 Mol LiBr je Mol PBr_3 (13.8 mMol).

Versuch 2: Hydrierung von PBr_3 mit AlH_3

Zu einer Lösung von 12.0 mMol AlH_3 in 50 ccm absol. Äther wurde i. Vak. bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs eine Lösung von 11.5 mMol PBr_3 in 20 ccm Äther hinzukondensiert (Mol.-Verhältnis $\text{PBr}_3:\text{AlH}_3 \approx 1:1$) und das Reaktionsgemisch in einem Kältebad von -115° aufgetaut, wobei unter H_2 -Entwicklung ein voluminöser farbloser Niederschlag ausfiel, der sich beim Erwärmen auf -90° gelb färbte. Die entwickelte H_2 -Menge betrug 5.29 mMol. Ebensoviel, nämlich 5.22 mMol P (45% der Gesamtmenge) fanden sich als $(\text{PH})_x$, 6.16 mMol (54%) als PH_3 .

Das restliche PH_3 (1%) fand sich in dem bei -80 bis -60° abdestillierten Äther gelöst als Additionsverbindung $\text{AlH}_3 \cdot n \text{PH}_3$ ($n = 1$ bis 2) wieder, welche oberhalb von -50° unter H_2 -Entwicklung, PH_3 -Abgabe und Ausscheidung eines erst farblosen, dann (nach Entfernung des Äthers und weiterer Erwärmung) gelben Körpers zu zerfallen begann (wahrscheinlich gemäß $\text{AlH}_3 \cdot n \text{PH}_3 \rightarrow \text{AlH}_3 \cdot \text{PH}_3 + (n-1) \text{PH}_3$; $\text{AlH}_3 \cdot \text{PH}_3 \rightarrow \text{AlP} + 3 \text{H}_2$). Die Bildung geringer Mengen des Addukts $\text{AlH}_3 \cdot n \text{PH}_3$ wurde bei allen Umsetzungen von Phosphor(III)-halogeniden mit AlH_3 bzw. LiAlH_4 beobachtet. Sie entspricht der Bildung von Addukten $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$ und $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ aus AlH_3 und NH_3^9 .

Eine Wiederholung des Versuchs mit 11.5 mMol PBr_3 und 20.0 mMol AlH_3 bei -90° brachte etwa das gleiche Ergebnis (5.3 mMol $\text{H}_2 = 46\%$ $(\text{PH})_x$).

Versuch 3: Hydrierung von PBr_3 mit LiAlH_4

Zu einer Lösung von 4.00 mMol LiAlH_4 in 30 ccm absol. Äther wurde i. Vak. bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs eine Lösung von 1.324 g = 4.89 mMol PBr_3 hinzukondensiert (Mol.-Verhältnis $\text{PBr}_3:\text{LiAlH}_4 \approx 4:3$) und das Reaktionsgemisch in einem Kältebad von -115° aufgetaut und 3 Stdn. bei dieser Temperatur belassen, wobei sich unter H_2 -Entwicklung ein voluminöser, zuerst farbloser, später gelb werdender Niederschlag ausschied. Die entwickelte H_2 -Menge betrug 2.01 mMol; eine entsprechende Menge von 1.96 mMol P (40%) fand sich als $(\text{PH})_x$, der Rest (2.89 mMol = 59%) als PH_3 .

Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf -50° verschiebt sich die Ausbeute offensichtlich stark zu Gunsten der $(\text{PH})_x$ -Bildung. So wurden bei zwei diesbezüglichen Umsetzungen aus 9 mMol PBr_3 und 8 mMol LiAlH_4 (Mol.-Verhältnis $\text{PBr}_3:\text{LiAlH}_4 \approx 1:1$) nur 3% (0.3 mMol) bzw. 2% (0.2 mMol) des Phosphor(III)-bromids in PH_3 übergeführt.

Versuch 4: Umsetzung von PCl_3 mit LiH

Einer mit einem Magnetrührer lebhaft gerührten äther. LiH -Suspension (Überschuß) ließ man unter Feuchtigkeitsausschluß eine äther. PCl_3 -Lösung (3.1 g PCl_3 in 50 ccm Äther) langsam zutropfen. Eine Reaktion ließ sich dabei nicht beobachten. Nach Beendigung der PCl_3 -Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und mittels einer Fritte filtriert. Der Rückstand war phosphorfrei, aus dem Filtrat ließen sich die angewandten 3.1 g PCl_3 unverändert wieder zurückgewinnen. PCl_3 tritt also mit LiH bei Temperaturen bis $+35^\circ$ nicht in Reaktion.

Ein analoges negatives Resultat ergab sich bei der entsprechenden Umsetzung von PCl_3 mit NaH .

Versuch 5: Hydrierung von PCl_3 mit AlH_3

Zu einer äther. AlH_3 -Lösung (9.00 mMol AlH_3 in 50 ccm Äther) wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs 1.175 g = 8.56 mMol PCl_3 hinzukondensiert (Mol.-Verhältnis $\text{PCl}_3:\text{AlH}_3 \approx 1:1$) und das Reaktionsgemisch in einem Kältebad von -115° aufgetaut und 2 Stdn. bei dieser Temperatur belassen; unter lebhafter H_2 -Entwicklung bildete sich ein farbloser Festkörper, der bei Entfernung des Kühlbades gelb wurde. Die entwickelte H_2 -Menge betrug 1.11 mMol; eine gleiche Menge von 1.09 mMol P (13%) fand sich als $(\text{PH})_x$, der Rest (7.27 mMol = 85%) als PH_3 (bezüglich der fehlenden kleinen PH_3 -Menge vgl. Versuch 2). Das gleichzeitig gebildete AlCl_3 konnte aus dem ätherischen Filtrat als Ätherat $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Form farbloser, stechend riechender, i. Hochvak. destillierbarer Nadeln der Zusammensetzung $\text{Al}:\text{Cl}:\text{O}:\text{C}:\text{H} = 1.0:3.0:1.0:3.9:10.0$ isoliert werden.

⁹⁾ E. WIBERG und A. MAY, Z. Naturforsch. 10b, 229, 230 [1955].

Eine Wiederholung des Versuchs mit 11.5 mmol PCl_3 und 12.0 mmol AlH_3 bei -90° brachte das gleiche Ergebnis (9.8 mmol = 85 % PH_3). Dagegen bildete sich bei Erhöhung der Reaktionstemperatur bis auf Raumtemperatur aus 8.27 mmol PCl_3 und 8.30 mmol AlH_3 (Mol.-Verhältnis $\text{PCl}_3:\text{AlH}_3 \approx 1:1$) fast quantitativ (262 mg) gelber, fester Phosphorwasserstoff.

Versuch 6: Hydrierung von PCl_3 mit LiAlH_4

Einer Lösung von 8.35 mmol LiAlH_4 in 30 ccm Äther ließ man unter lebhaftem Rühren mit einem Magnetrührer i. Vak. eine Lösung von 1.57 g = 11.4 mmol PCl_3 in 30 ccm Äther (Mol.-Verhältnis $\text{PCl}_3:\text{LiAlH}_4 \approx 4:3$) bei Raumtemperatur langsam zutropfen. Hierbei trat sofort eine stark exotherme Reaktion unter Wasserstoffentwicklung und Ausfallen eines hellgelben Festkörpers ein. Nach beendeter Zugabe konnten aus dem auf -100° gekühlten Reaktionsgemisch 2.5 mmol PH_3 abdestilliert werden. Der Festkörper enthielt 8.9 mmol P. Das Phosphor(III)-chlorid war also zu 22% in PH_3 und zu 78% in $(\text{PH})_x$ übergegangen. Eine Wiederholung des Versuchs unter etwas variierten Bedingungen ergab 10% PH_3 und 88% $(\text{PH})_x$.

Erniedrigung der Reaktionstemperatur erhöht die PH_3 -Ausbeute zu Lasten der $(\text{PH})_x$ -Ausbeute. So ergaben 1.234 g = 8.98 mmol PCl_3 und 6.77 mmol LiAlH_4 (Mol.-Verhältnis $\text{PCl}_3:\text{LiAlH}_4 \approx 4:3$) bei -30° 2.45 mmol PH_3 (27%) und 6.44 mmol $(\text{PH})_x$ (72%).

Bei noch tieferer Temperatur (-115°) bildete sich aus 1.231 g = 8.96 mmol PCl_3 und 7.00 mmol LiAlH_4 (Mol.-Verhältnis $\text{PCl}_3:\text{LiAlH}_4 \approx 4:3$) unter H_2 -Entwicklung ein farbloser Niederschlag, der sich bei Entfernung des Kühlbades (nach 2stdg. Rühren) gelb färbte. Die gebildete H_2 -Menge betrug 1.90 mmol; als $(\text{PH})_x$ fanden sich 1.74 mmol (20%), als PH_3 7.06 mmol (79%) vor. Eine Wiederholung des Versuchs mit 1.098 g = 7.99 mmol PCl_3 und 6.00 mmol LiAlH_4 erbrachte 1.49 mmol H_2 , sowie 1.31 mmol P (16%) als $(\text{PH})_x$, 6.60 mmol (83%) als PH_3 . Bei -100° ergaben sich aus 11.5 mmol PCl_3 und 15.0 mmol LiAlH_4 in 60 ccm Äther 21% des Phosphors als $(\text{PH})_x$, 79% als PH_3 .

Versuch 7: Oxydationsstufe des gelben Reaktionsprodukts

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe des Phosphors im gelben, nur aus P und H bestehenden Reaktionsprodukt wurde die Verbindung in Wasser suspendiert und mit einem Überschuß an eingestellter schwefelsaurer KJO_3 -Lösung zu Phosphorsäure oxydiert, wobei das Jodat in Jod übergeht. Nach Verkochen des Jods wurde dann durch Zurücktitrieren des vom überschüss. Jodat bei Kaliumjodid-Zusatz ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat der Verbrauch an KJO_3 ermittelt und in derselben Lösung nach Kochen mit konz. Salpetersäure (Oxydation des Schwefels) der Phosphor als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt. Gemäß der schematischen Redoxgleichung



ergibt sich nun für jede Oxydationsstufe n des Phosphors ein bestimmtes Verhältnis $(5-n)/5$ der Molzahlen von Jodat und Phosphor:

| | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------|------|---------|------|------|------|
| Oxydationsstufe n des Phosphors: | +3 | +2 | +1 | ± 0 | -1 | -2 | -3 |
| Mol.-Verhältnis $(5-n)/5$: | 0.40 | 0.60 | 0.80 | 1.00 | 1.20 | 1.40 | 1.60 |

Sieben an verschiedenen Reaktionsprodukten durchgeführte Bestimmungen ergaben im Mittel ein KJO_3/P -Verhältnis von 1.207, entsprechend der Oxydationsstufe -1 des Phosphors. Damit wird die Formel $(\text{PH})_x$ für das gelbe Reaktionsprodukt auch von dieser Seite her bestätigt.

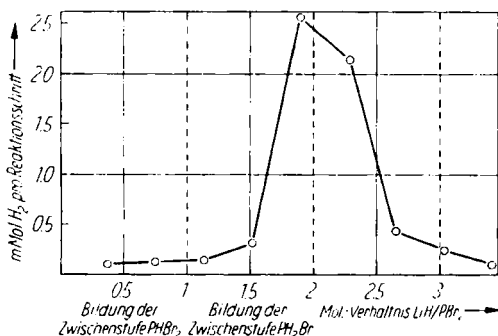
Versuch 8: Schrittweise Umsetzung von PBr_3 mit LiH

Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 7.1 mMol PBr_3 in 30 ccm Äther wurden in einer Hochvakuumapparatur bei -40° schrittweise je 2.7 mMol LiH in 1 ccm Äther hinzugegeben (theoretischer Gesamtverbrauch an LiH : 21.3 mMol) und bei jedem Schritt der entwickelte Wasserstoff gemessen (Tab. 2).

Tab. 2. Wasserstoffentwicklung bei schrittweiser Umsetzung von Phosphor(III)-bromid mit Lithiumhydrid

| mMol | LiH-Zusatz | | mMol | H ₂ -Entwicklung | |
|------|----------------------------|----------------------------------|-------|-----------------------------|----------------------------------|
| | Mol/ Mol PBr_3 | Gesamtmol/ Mol PBr_3 | | Mol/ Mol PBr_3 | Gesamtmol/ Mol PBr_3 |
| 2.7 | 0.38 | 0.38 | 0.107 | 0.01 | 0.01 |
| 2.7 | 0.38 | 0.76 | 0.128 | 0.02 | 0.03 |
| 2.7 | 0.38 | 1.14 | 0.151 | 0.02 | 0.05 |
| 2.7 | 0.38 | 1.52 | 0.317 | 0.05 | 0.10 |
| 2.7 | 0.38 | 1.90 | 2.57 | 0.36 | 0.46 |
| 2.7 | 0.38 | 2.28 | 2.13 | 0.30 | 0.76 |
| 2.7 | 0.38 | 2.66 | 0.434 | 0.06 | 0.82 |
| 2.7 | 0.38 | 3.04 | 0.250 | 0.04 | 0.86 |
| 2.7 | 0.38 | 3.42 | 0.133 | 0.03 | 0.89 |

Die Haupt-Wasserstoffentwicklung fällt hiernach (vgl. nebenstehende Abbild.) mit der Bildung der Zwischenstufe PH_2Br (Zugabe von 2 Mol LiH je Mol PBr_3) zusammen, welche



dann ihrerseits mit Lithiumhydrid zum größten Teil nach $\text{PH}_2\text{Br} + \text{LiH} \rightarrow \text{PH} + \text{H}_2 + \text{LiBr}$ (als Summe von $\text{PH}_2\text{Br} \rightarrow \text{PH} + \text{HBr}$ und $\text{HBr} + \text{LiH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{LiBr}$), zum kleineren Teil nach $\text{PH}_2\text{Br} + \text{LiH} \rightarrow \text{PH}_3 + \text{LiBr}$ weiterreagiert. Der Reaktionsschritt der Zersetzung von PH_2Br ist naturgemäß vom Reaktionsschritt seiner Bildung nicht zu trennen, während die Bildung der ersten Zwischenstufe PHBr_2 praktisch ohne H_2 -Entwicklung verläuft.

Die entwickelte Gesamtwasserstoffmenge von 0.89 Mol pro Mol PBr_3 zeigt, daß auch hier (vgl. Versuch 1) der Hauptteil (rund 90%) des Phosphor(III)-bromids in $(\text{PH})_x$, der Rest von 10% in PH_3 (ohne H_2 -Entwicklung) überging.

Versuch 9: Umsetzung von PH_3 mit LiH , AlH_3 und LiAlH_4

Aus Phosphoniumjodid und verd. Natronlauge entwickeltes, mit konz. Kalilauge gewaschenes und mit P_2O_5 getrocknetes PH_3 wurde mittels einer Gasfritte durch eine magnetisch gerührte ätherische LiH -Suspension geleitet. Dabei war weder eine Erwärmung noch eine Ausscheidung von LiPH_2 ($\text{LiH} + \text{PH}_3 \rightarrow \text{LiPH}_2 + \text{H}_2$) zu beobachten (Phosphorfreiheit der abgesaugten LiH -Suspension). Das ätherunlösliche Lithiumhydrid verhält sich also in Äther dem Phosphin gegenüber anders als das ätherlösliche Phenyl-lithium, das damit gemäß $\text{LiC}_6\text{H}_5 + \text{PH}_3 \rightarrow \text{LiPH}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ unter Bildung der Verbindung LiPH_2 reagiert¹⁰⁾.

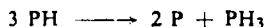
¹⁰⁾ N. KREUTZKAMP, Chem. Ber. 87, 919 [1954].

In analoger Weise blieb auch eine ätherische AlH_3 - und LiAlH_4 -Lösung beim Durchleiten von PH_3 (keine Erwärmung) klar.

Versuch 10: Thermische Zersetzung von $(\text{PH})_x$

Bei langsamem Erwärmen i. Hochvak. mit flächelnder, leuchtender Flamme färbte sich der gelbe Phosphor(I)-wasserstoff $(\text{PH})_x$ braun. Bei stärkerem Erhitzen setzte PH_3 -Entwicklung ein, erkennbar am Aufwirbeln des Festkörpers, während sich gleichzeitig eine farblose, später erstarrende Flüssigkeit an den kälteren Stellen des Erhitzungsgefäßes kondensierte.

Als flüchtiges Reaktionsprodukt ließen sich durch fraktionierte Destillation $63.0 \text{ mg} = 1.85 \text{ mmol PH}_3$ gewinnen. Die Menge des destillierbaren Festkörpers, der sich als farbloser Phosphor erwies, betrug $121.5 \text{ mg} = 3.92 \text{ mmol}$, also das Doppelte ($\text{P}:\text{PH}_3 = 2.12:1$). Der Phosphor(I)-wasserstoff hatte sich somit gemäß



letztlich in farblosen Phosphor (P_4) und Monophosphin PH_3 zersetzt. In Spuren entstanden daneben Wasserstoff (0.1 mmol , wohl aus PH_3), Diphosphin und ein blaßgelber, nicht weiter zersetzbarer, phosphorhaltiger Festkörper.

Bei einem anderen Zersetzungsversuch¹¹⁾, bei dem die Farbe unter PH_3 -Abgabe oberhalb von 100° in Orange bis Braungelb, bei 160 – 200° in Rotgelb bis Tieforange und bei 250 – 350° in Zinnober- bis Dunkelrot übergang, destillierte oberhalb von 400° ebenfalls weißer Phosphor in Form einer farblosen Flüssigkeit ab. Die Analyse von Proben der Zwischenstufen ergab P/H -Verhältnisse von $2.1:1$ und später $5.2:1$. Der hinterbliebene kleine Rückstand ($\approx 6 \text{ Gew.}\%$ des Ausgangsmaterials) war rein weiß und besaß einen Phosphorgehalt von 29% .

Beim Erhitzen an der Luft hinterließ der feste, gelbe Phosphorwasserstoff (Entzündung bei 200°) bei 600° einen schwarzen, bei 800° einen grauschwarzen und bei 1000° einen weißen Rückstand (43 bzw. 35 bzw. $28 \text{ Gew.}\%$ des Ausgangsmaterials).

Versuch 11: Umsetzung von $(\text{PH})_x$ mit LiH

$18.54 \text{ mmol } (\text{PH})_x$ wurden zusammen mit dem von der Darstellung her beigemengten LiH -Überschuß nach sorgfältiger Trocknung langsam auf etwa 300° erhitzt. Dabei bildete sich leicht und schnell Wasserstoff, während sich der Rückstand schokoladebraun färbte. Nach dieser raschen H_2 -Entwicklung wurde weiterer Wasserstoff erst bei stärkerem Erhitzen und langsamer abgegeben. Die thermische Zersetzung wurde dann unterbrochen und der entstandene Wasserstoff bestimmt. Seine Menge betrug 25.6 mmol , während die angewandte $(\text{PH})_x$ -Menge für sich allein maximal 9.27 mmol H_2 ergeben konnte. Somit beteiligte sich das Lithiumhydrid gemäß $\text{>PH} + \text{HLi} \rightarrow \text{>PLi} + \text{H}_2$ (zu erwartende H_2 -Menge: 18.54 mmol) und darüber hinaus gemäß $\text{>P-P<} + 2 \text{ LiH} \rightarrow 2 \text{ >PLi} + \text{H}_2$ (H_2 -Menge über 18.54 mmol hinaus) an der Pyrolyse (für sich allein gibt LiH bei den angewandten Temperaturen noch keinen Wasserstoff ab). Die Zusammensetzung des Rückstandes entsprach bei Abbruch der Pyrolyse gemäß der Wasserstoffabgabe etwa der Bruttoformel Li_2P .

Versuch 12: Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $(\text{PH})_x$

In einem mit Tropftrichter, Thermometer und P_2O_5 -geschütztem Gasaustrittsrohr versehenen 500-ccm -Dreihalskolben läßt man einer mit einem Magnetrührer lebhaft gerührten Suspension von $20 \text{ g } (2.5 \text{ Mol}) \text{ LiH}$ in 200 ccm absol. Äther unter Kühlung mit einem Kühl-

¹¹⁾ Durchgeführt von ALFONS HASTREITER.

bad von -10° und unter Einblasen von Stickstoff bei -10 bis 0° eine Lösung von 10 ccm (≈ 100 mMol) PBr_3 in 70 ccm absol. Äther langsam (im Verlaufe etwa einer Stunde) zutropfen.

Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stde. weitergerührt und anschließend der ausgefallene, gelbe Phosphor(I)-wasserstoff $(PH)_x$ zusammen mit dem LiH-Überschuß unter Stickstoffatmosphäre über eine G 3-Fritte abgesaugt und zur Abtrennung des beigemenkten LiH-Überschusses langsam in überschüssiges, auf -20° gekühltes absol. Methanol eingetragen ($LiH + ROH \rightarrow LiOR + H_2$), wobei sich der Phosphor(I)-wasserstoff infolge Anlagerung von Methylat schokoladebraun färbt. Die entstandene schokoladebraune Suspension wird dann langsam in überschüss., auf -20° gekühlte, methanol. Salzsäure eingetragen ($OR^{\ominus} + H^{\oplus} \rightarrow HOR$), wobei der Phosphor(I)-wasserstoff $(PH)_x$ wieder in schönen gelben Flocken frei wird.

Diese werden dann über eine mit feinporigem Filtrierpapier bedeckte Nutsche abfiltriert, mehrmals mit absol. Äther gewaschen, gut abgesaugt und getrocknet (alle Operationen unter Stickstoffschutz). Ausb. bis 95% d. Th.

© Verlag Chemie, GmbH. 1959

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 36 35 · Fernschreiber 04 65516 chemieverl wnh. Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte, auch die der Übersetzung sowie der photomechanischen Wiedergabe sind vorbehalten. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Frankfurt/M., Haus der Chemie, Karlstraße 21, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Postcheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 145314, Berlin-West Nr. 7430, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Dresdner Bank AG., Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.