

Über Versuche zur Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Phosphin und Arsin

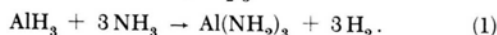
Von Egon Wiberg, Adolf May
und Heinrich Nöth

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

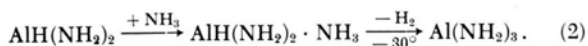
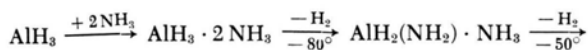
(Z. Naturforschg. 10 b, 239–240 [1955]; eingeg. am 7. März 1955)

Zum Unterschied vom Ammoniak reagieren die schwereren Homologen Phosphin und Arsin mit Aluminiumwasserstoff in ätherischer Lösung weder bei -80° , noch bei Zimmertemperatur, noch im Einschlußrohr bei 100° . Wie in der 3. Hauptgruppe des Periodensystems nimmt also auch in der 5. Hauptgruppe von oben nach unten die Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen des Borazan-Typus $\text{BH}_3 \cdots \text{NH}_3$ ab. — Triäthylphosphin reagiert zum Unterschied vom Phosphin selbst mit Aluminiumwasserstoff unter Bildung einer bis -20° beständigen, kristallinen Additionsverbindung $\text{AlH}_3 \cdot \text{PR}_3$.

Aluminiumwasserstoff reagiert in ätherischer Lösung mit überschüssigem Ammoniak bei -30° unter Bildung von Aluminiumtriamid $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$:

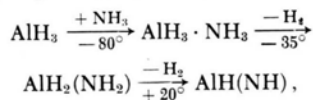


Die Reaktion verläuft gemäß (2) über die teilamidierten Zwischenstufen $\text{AlH}_2(\text{NH}_2)$ und $\text{AlH}(\text{NH}_2)_2$, die sich bei -80° bzw. -50° isolieren lassen¹:



Beim Erwärmen spaltet das Aluminiumtriamid Ammoniak ab, wobei als Endstufe der Zersetzung Aluminiumnitrid auftritt.

In analoger Weise entsteht Aluminiumnitrid als Endprodukt der Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Ammoniak im Molverhältnis 1:1. Es bildet sich in diesem Falle auf dem Wege über ein Alazan $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$ und Alazen AlH_2NH_2 ein (polymeres) Alazin AlHNH :



das beim Erhitzen unter weiterer H_2 -Abspaltung letztlich Aluminiumnitrid ergibt².

Es lag nahe, das Ammoniak durch Phosphin bzw. Arsin zu ersetzen und so auf dem Wege über Additionsverbindungen $\text{AlH}_3 \cdot n\text{PH}_3$ bzw. $\text{AlH}_3 \cdot n\text{AsH}_3$ und deren Folgeprodukte Aluminiumphosphid bzw. Aluminiumarsenid darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden zu einer ätherischen Lösung von 2,5 mMol Aluminiumwasserstoff 10 mMol Phosphorwasserstoff kondensiert (Molverhältnis $\text{AlH}_3 : \text{PH}_3 = 1 : 4$) und die Mischung nach dem Auftauen einige Zeit lang bei -80° im Vakuum gerührt, wobei keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten war. Der nach dem Abdestil-

¹ E. Wiberg u. A. May, Z. Naturforschg. 10 b, 230 [1955].

² E. Wiberg u. A. May, Z. Naturforschg. 10 b, 229 [1955].

³ Höhere Temperaturen als 100° anzuwenden, war wenig sinnvoll, da sich dann der Aluminiumwasserstoff zersetzt.

lieren der flüchtigen Anteile bei -80° hinterbleibende weiße, feste Rückstand erwies sich als phosphor-freier, polymerer Aluminiumwasserstoff. Es hatte also unter den gewählten Bedingungen keinerlei Umsetzung stattgefunden. Bei den folgenden Versuchen wurde daher die ätherische Reaktionsmischung von AlH_3 und PH_3 (1:4) unter Rühren im Vakuum allmählich bis auf Zimmertemperatur erwärmt und mehrere Stunden lang bei dieser Temperatur belassen. Auch hier erwies sich der beim Abdestillieren der flüchtigen Anteile hinterbleibende feste, weiße Rückstand als phosphor-frei. Zur weiteren Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde schließlich eine Lösung von 3 mMol Aluminiumwasserstoff in 20 ml Äther zusammen mit 12 mMol Phosphorwasserstoff ($\text{AlH}_3 : \text{PH}_3 = 1 : 4$) in einem evakuierten, verschlossenen Bombenrohr etwa 5 Std. lang auf 100° erhitzt³. Wie die anschließende Aufarbeitung des Rohrinhalts zeigte, trat aber auch unter diesen verschärften Bedingungen der Phosphorwasserstoff mit dem Aluminiumwasserstoff nicht in Reaktion.

In gleicher Weise hatten die mit Arsenwasserstoff bei -80° , Zimmertemperatur und $+100^\circ$ mit denselben Molmengen wie oben durchgeführten Versuche ein negatives Resultat.

Im Gegensatz zum Ammoniak reagieren also die schwereren Homologen Phosphin und Arsin unter den angewandten Versuchsbedingungen mit Aluminiumwasserstoff nicht unter Wasserstoffentwicklung. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, daß AlH_3 mit PH_3 und AsH_3 keine Additionsverbindungen zu bilden vermag, so daß die notwendige Voraussetzung für eine nachfolgende — infolge des stärker aciden Charakters des Phosphin- und Arsin-Wasserstoffs an sich erleichterte — Wasserstoffabspaltung nicht gegeben ist.

Ganz allgemein ist festzustellen, daß die Beständigkeit der Additionsverbindungen zwischen Hydriden der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems bei beiden Gruppen in der Richtung von oben nach unten abnimmt, wie etwa die Verbindungsreihen $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{GaH}_3 \cdot \text{NH}_3$ einerseits und $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{BH}_3 \cdot \text{PH}_3$, $\text{BH}_3 \cdot \text{AsH}_3$ andererseits zeigen. Während die Verbindung $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ ein stabiler Körper vom Schmp. 90° ist, der erst oberhalb dieser Temperatur zögernd Wasserstoff abzuspalten beginnt, zerfallen die Glieder $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$ und $\text{BH}_3 \cdot \text{PH}_3$ bereits oberhalb von -45° bzw. $+65^\circ$ unter Wasserstoffentwicklung, und die Verbindungen $\text{GaH}_3 \cdot \text{NH}_3$ und $\text{BH}_3 \cdot \text{AsH}_3$ konnten wegen ihrer Unbeständigkeit bis jetzt noch gar nicht gefaßt werden⁴. —

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß das Triäthylphosphin $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zum Unterschied vom Phosphin PH_3 mit Aluminiumwasserstoff eine (lockere) Additionsverbindung bildet. Kondensiert man auf eine ätherische Lösung von Aluminiumwasserstoff eine äquimolekulare

⁴ Im Falle des Bor- und Arsenwasserstoffs macht sich die intermediäre Bildung einer Additionsverbindung $\text{BH}_3 \cdot \text{AsH}_3$ bei Zimmertemperatur durch Entwicklung von 1 Mol Wasserstoff und Bildung einer polymeren Verbindung (BH_2AsH_2), bemerkbar; die Additionsverbindung selbst läßt sich aber selbst bei -80° nicht fassen (F. G. A. Stone u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 76, 386 [1954]).



Menge von Triäthylphosphin auf, so bleibt die Lösung beim Auftauen auf Zimmertemperatur nicht klar, sondern scheidet nach einiger Zeit langsam polymeren Aluminiumwasserstoff aus. Bei 0° jedoch verändert sich die Lösung tagelang nicht. Engt man die ätherische Lösung durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei -60 bis -40° ein, so scheiden sich farblose, glasklare Kristalle der Zusammensetzung $\text{AlH}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ aus, die beim Erwärmen im Hochvakuum bis zu Temperaturen von etwa -20° klar bleiben und dann unter Spaltung in die Komponenten AlH_3 und PR_3 trübe werden. Bei 30—35° (Schmp. der Kristalle: 32°) erfolgt dieser Zerfall außerordentlich rasch⁵. Um die Kristalle bildet sich dabei ein Flüssigkeits-

⁵ Die Verbindung $\text{AlH}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ist also unbeständiger als die homologe Verbindung $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, deren

hof, und es hinterbleibt polymerer Aluminiumwasserstoff in schöner, schuppiger Form. Wegen dieser leichten Phosphinabgabe wird der Phosphingehalt bei der Analyse leicht etwas zu niedrig gefunden. Die in kaltem Äther (-60°) relativ schwer lösliche Verbindung raucht bei Zimmertemperatur stark an der Luft und riecht nach Triäthylphosphin. Die stürmische Reaktion mit Wasser liefert einen hellgrauen Rückstand $[\text{AlH}_3 \cdot \text{PR}_3 + 3\text{HOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2 + \text{PR}_3; \text{AlH}_3 \cdot \text{PR}_3 \rightarrow \text{Al} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{PR}_3]$. Mol.-Gew.-Bestimmungen in Äther und Benzol konnten nicht durchgeführt werden, da die Verbindung in siedendem Äther zerfällt und in Benzol polymeren Aluminiumwasserstoff ausscheidet.

Zersetzungstemperatur um 50° höher liegt (vgl. voranstehende Mitteilung).

BESPRECHUNGEN

Chemische Optik. Von Hermann Mohler. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau 1951. 296 S. mit 165 Abb.; Preis geb. DM 23.—.

Für den Chemiker gewinnen die optischen Untersuchungsmethoden ständig an Bedeutung. Ebenso wächst aber auch die Schwierigkeit für den großen Kreis der an diesem Gebiet interessierten Nichtphysiker, sich ein genügendes Urteil zu bilden und die durch den heutigen Stand ermöglichten Nutzenwendungen zu übersehen. Diesen Mangel zu beheben, scheint das vorliegende Buch wegen seiner übersichtlichen und klaren Darstellung hervorragend geeignet zu sein. Es berührt angenehm, daß die theoretische und mathematische Behandlung sich in denjenigen Grenzen hält, welche für ein genügend schnelles Einarbeiten Voraussetzung sind. Auch die Einteilung in 4 Abschnitte kann als durchaus zweckmäßig bezeichnet werden (1. Licht und Materie, 2. Optische Messungen mit monochromatischem Licht, 3. Optische Messungen mit spektral zerlegtem Licht, 4. Optische Eigenschaften und chemische Konstitution). Zweifellos wird sich die „Chemische Optik“ schnell einen großen Leserkreis finden und mit dazu beitragen, daß die durch dieses wichtige Gebiet gegebenen Möglichkeiten auch tatsächlich ausgenutzt werden. F. Tödt, Berlin.

Grundriß der allgemeinen Zoologie. 11. verbesserte Auflage. Von Alfred Kühn. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955. VIII, 281 S. mit 223 Abb.; Preis geb. DM 16.50.

Es dürfte wohl kaum einen Zoologiedozenten in Deutschland geben, der den Kühnschen Grundriß der allgemeinen Zoologie seinen Schülern nicht empfohlen hat, und wohl auch kaum einen Zoologiestudenten, der „den kleinen Kühn“ nicht gründlich durchgearbeitet hat. In dem Vorwort zur 1. Auflage des Buches (1922) bemerkt der Verfasser, daß eine kurze Darstellung der allgemeinen Zoologie besonders für die Studierenden der Medizin ein Bedürfnis sei, und er hatte darauf die Stoffauswahl zugeschnitten. Inzwischen ist das Buch jedoch

weit über diesen beschränkten Rahmen hinausgewachsen und ein unentbehrliches Hilfsmittel für alle geworden, die sich mit wissenschaftlicher Zoologie befassen; wie schon daraus hervorgeht, daß es in 33 Jahren 11 Auflagen — also im Durchschnitt alle 3 Jahre eine neue Auflage! — erlebt hat. Die jetzt (1955) vorliegende 11. Auflage ist gegenüber der vorigen, 1949 erschienenen, kaum verändert. Die Abbildungen sind dieselben und im Text sind nur einige wenige Verbesserungen und Ergänzungen vorgenommen worden. Das Literaturverzeichnis wurde um einige neuere Arbeiten vermehrt und um einige ältere vermindert. Auch jetzt bewundert man wieder die geschickte Stoffgliederung, die klare und knappe Sprache, die Kunst, den ungeheuer großen Stoff auf kleinstem Raum darzustellen, und die meisterhaften schematischen Abbildungen. K. Herter, Berlin.

Verteilungsverfahren im Laboratorium. Nr. 67. Von E. Hecker. Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim 1955. 229 S. mit 89 Abb.; Preis geb. DM 19.—.

Die Verteilungsverfahren sind erst vor etwa 10—15 Jahren in größerem Umfang eingeführt, aber bereits heute zu einem der wichtigsten Hilfsmittel des experimentierenden Chemikers geworden. Durch ein Geleitwort von Butenandt wird diese Bedeutung besonders unterstrichen. Die stürmische Entwicklung der physiologisch-chemischen Grenzgebiete (man braucht nur an die Trennungsv erfahren zur Reinerstellung der Antibiotika zu denken) wäre ohne diese Methoden nicht möglich gewesen. Das Buch ist in zwei Teile gegliedert, und zwar in einen allgemeinen Teil mit den theoretischen und praktischen Grundlagen, und einen speziellen Teil, welcher einen Überblick über die verschiedenen Lösungsmittel und die bisher getrennten Substanzen gibt. Die Darstellung ist übersichtlich und gestattet dem Leser ein schnelles Eindringen in die Einzelheiten der verschiedenen Trennungsv erfahren, womit zweifellos eine wesentliche Arbeits erleichterung erreicht wird. Damit ist der Zweck erfüllt. Das Buch kann warm empfohlen werden.

F. Tödt, Berlin.