

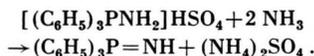
## Einfache Darstellung von Triphenylphosphin-imin<sup>1</sup>

Von ROLF APPEL und EGBERT GUTH

Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Anorganische Abteilung

(Z. Naturforschg. 15 b, 57 [1960]; eingeg. am 6. November 1959)

Bei der Einwirkung von wasserfreiem Chloramin auf Triphenylphosphin (I) entsteht Triphenylphosphin-iminium-chlorid, aus dem durch nachfolgende Behandlung mit Natriumamid erstmals Triphenylphosphin-imin (II) erhalten wurde<sup>2</sup>. Einfacher und schneller gewinnt man das freie Phosphin-imin durch Ammonolyse des aus (I) und Hydroxylamin-O-sulfonsäure leicht zugänglichen Triphenylphosphin-iminium-hydrogensulfats<sup>3</sup>:



Triphenylphosphin-imin besitzt als Iminierungsreagens für Carbonylverbindungen präparatives Interesse<sup>4</sup>, seine vereinfachte Darstellung sei daher kurz mitgeteilt.

In einer Kühlfalle werden auf 7 g Triphenylphosphin-iminium-hydrogensulfat<sup>3</sup> zwischen 50 und 100 ml über KOH und Natrium getrocknetes Ammoniak kondensiert. Man sorgt für gute Durchmischung des Reaktionsgutes und läßt das Ammoniak anschließend verdampfen. Das Triphenylphosphin-imin wird in 100 ml trockenem Benzol aufgenommen und die Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß vom Ammoniumsulfat abfiltriert. Nach Eindampfen der benzolischen Lösung hinterbleiben etwa 5 g (92% d. Th.) Triphenylphosphin-imin vom Schmp. 126°.

<sup>1</sup> V. Mitt. dieser Reihe, IV. Mitt. R. APPEL u. W. BÜCHNER, *Angew. Chem.* 71, 701 [1959].

<sup>2</sup> R. APPEL u. A. HAUSS, *Angew. Chem.* 71, 626 [1959].

<sup>3</sup> R. APPEL, W. BÜCHNER u. E. GUTH, *Liebigs Ann. Chem.* 618, 53 [1958].

<sup>4</sup> R. APPEL u. A. HAUSS, *Chem. Ber.*, im Druck.

## Bis-trimethylsilyl Chromate

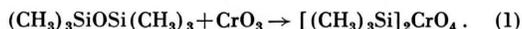
By EDWARD W. ABEL

Department of Chemistry, University of Bristol, England

(Z. Naturforschg. 15 b, 57 [1960]; eingeg. am 26. Oktober 1959)

Despite considerable recent interest<sup>1,2,3</sup> in the trialkylsilyloxy derivatives of the transitional metals, to date only compounds of Group IV and Group V metals have been prepared.

We have found that hexamethyldisiloxane undergoes fission with chromic anhydride to give bis-trimethylsilyl chromate, b. p. 60°/0.2 mm,  $n_D^{20}$  1.4937.



This reaction is parallel to the fissions this ether under-

goes with many non-metallic oxides<sup>4,5,6</sup> and certain other transitional metal oxides<sup>3</sup>.

Bis-trimethylsilyl chromate is a heavy red liquid at room temperatures, but solidifies to fine orange crystals on cooling below -20°. In general its physical and chemical properties are similar to the analogous tertiary butyl chromate<sup>7</sup>; and like the analogous bis-trimethyllead chromate<sup>8</sup>, it explodes violently on heating.

Reaction (1) proceeds slowly at room temperature in a stream of nitrogen, but much faster at higher temperatures. The preparation at temperatures above 40° is extremely dangerous, however, the reaction mixture having been known to explode on a number of occasions. Similarly, the low pressure distillation of the product has exploded on occasions, quite small quantities causing violent detonations.

The author thanks Professor G. WILKINSON, in whose laboratory at Imperial College some preliminary experiments were carried out.

<sup>1</sup> D. C. BRADLEY and J. M. THOMAS, *Chem. and Ind.* 1958, 1231.

<sup>2</sup> V. A. ZIETLER and C. A. BROWN, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 4616 [1957].

<sup>3</sup> M. SCHMIDT and H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* 71, 220 [1959].

<sup>4</sup> E. W. ABEL and APAR SINGH, *J. chem. Soc. [London]* 1959, 690.

<sup>5</sup> R. O. SAUER, *J. Amer. chem. Soc.* 66, 1707 [1944].

<sup>6</sup> L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZKA, G. T. KERR and F. C. WHITMORE, *J. Amer. chem. Soc.* 68, 156 [1946].

<sup>7</sup> A. LEO and F. H. WESTHEIMER, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 4383 [1952].

<sup>8</sup> O. H. BROWNE and E. E. REID, *J. Amer. chem. Soc.* 49, 830 [1927].

## Neodymmischmetall-Hydrid

Von K. DIALER und B. FRANK\*

Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. 15 b, 57—58 [1960]; eingeg. am 15. Dezember 1959)

Neodymmischmetall (80% Nd, 19% Pr, Rest Fe und Ca) konnte unter Normalbedingungen mit reinem Wasserstoff bis zum Trihydrid (3,00 ± 0,02 g-Atome Wasser-

stoff je g-Atom Seltenerdmetall) beladen werden. Die höchsten bisher bekannten Sättigungswerte der reinen Didymmetalle entsprachen der Zusammensetzung NdH<sub>2,62</sub> bzw. PrH<sub>2,88</sub><sup>1</sup>. Das stöchiometrische Trihydrid ließ sich mit Wasserstoffdrücken in der Größe von 1 Atm nur bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen erreichen; es war aber möglich, Proben bei höherer Temperatur vorzubeladen und dann bei Raumtemperatur nach-

\* Auszug aus der Diplomarbeit B. FRANK, Hannover 1956.

zusättigen. Eine thermische Vorbehandlung des Metalls im Vakuum, wie sie beim Cer erforderlich ist, war nicht notwendig.

Um einen Einblick in die Phasenverhältnisse zu gewinnen, wurden die Bildungsenthalpien von Produkten verschiedenen Wasserstoff-Gehaltes kalorimetrisch bestimmt, und zwar über die Lösungswärmen in 2-n. Salzsäure. Die Ergebnisse sind aus der Abb. 1 zu sehen, in die auch die graphisch ermittelten differen-

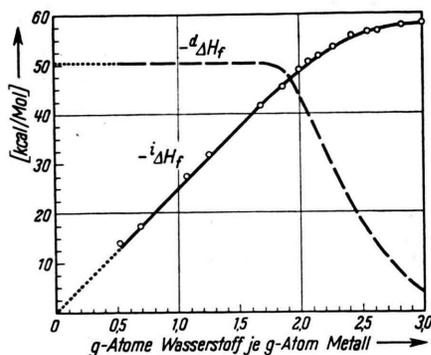


Abb. 1. Bildungsenthalpien in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt.

<sup>1</sup> R. N. R. MULFORD u. C. E. HOLLEY jr., J. phys. Chem. **59**, 1222 [1955]; R. N. R. MULFORD, C. E. HOLLEY jr., F. H.

tiellen Bildungsenthalpien eingezeichnet sind. Im Bereich von kleinen Wasserstoffgehalten bis etwa 1,8 g-Atom H/g-Atom Metall bleibt die differentielle Bildungsenthalpie konstant. Dies deutet darauf hin, daß in diesem Gebiet zwei Phasen — Metall (legierungs)phase und Dihydridphase — vorliegen. Dementsprechend findet man auch einen vom Wasserstoffgehalt unabhängigen Dissoziationsdruck<sup>1,2</sup>. Steigt der Wasserstoffgehalt über die Zusammensetzung  $\text{MeH}_{1,8}$  an, so nimmt die differentielle Bildungsenthalpie stetig ab. Es ist also ein Freiheitsgrad mehr vorhanden, d. h. der bis zum Trihydrid weiter eingebaute Wasserstoff bildet mit dem Dihydrid eine einzige Phase. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den tensimetrischen und röntgenographischen Ergebnissen von MULFORD und Mitarbeitern<sup>1</sup>.

Bemerkenswert ist noch, daß die Bildungsenthalpien außer vom Wasserstoffgehalt auch noch von der Temperatur abhängen, bei der die Hydrid-Präparate dargestellt wurden. So ergibt ein bei Raumtemperatur hergestelltes Dihydrid-Präparat eine Bildungswärme von nur 40 kcal/Mol; erst bei Temperaturen von über 250 °C werden Produkte erhalten, die den konstanten Wert von 49 kcal/Mol aufweisen. Nimmt man die Wasserstoffbeladung also bei niedrigen Temperaturen vor, so bildet sich das Hydrid in einem energiereicheren aktiven Zustand aus.

ELLINGER, W. C. KOEHLER u. W. H. ZACHARIASEN, J. phys. Chem. **59**, 1226 [1955].

<sup>2</sup> R. STRECK, Diplomarbeit, Hannover 1957.

## Yttriumhydrid

VON K. DIALER und B. FRANK \*

Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforsch. **15 b**, 58 [1960]; eingeg. am 15. Dezember 1959)

Erste Beobachtungen über das Verhalten von Yttrium gegenüber Wasserstoff hatten WINKLER<sup>1</sup> zur Annahme einer Verbindung  $\text{Y}_2\text{H}_3$  geführt. Neuere Untersuchungen über Yttrium-Wasserstoff-Verbindungen sind bisher nicht bekannt geworden. Wir haben nun Yttriummetall, das durch Reduktion des wasserfreien Chlorids mit Kaliummetall nach der Methode von KLEMM und BOMMER<sup>2</sup> dargestellt worden war, mit reinstem Wasserstoff behandelt. Die Metallproben, die in fein verteilter Form zusammen mit KCl vorlagen, nahmen ohne Vorbehandlung schon bei Raumtemperatur Wasserstoff auf. Sie reagierten rasch und unter starker Wärmetönung bis zur Zusammensetzung  $\text{YH}_2$ . Über die Stufe des Dihydrides hinaus wurde weiterer Wasserstoff nur langsam und nur bei erhöhter Temperatur (einige hundert Grad Celsius) aufgenommen. Auf diese Weise ließen sich unter Atmosphärendruck Sättigungswerte erzielen, die maximal der Formel  $\text{YH}_{2,7}$  entsprechen. Daß es nicht möglich war, das stöchiometrische

Trihydrid darzustellen, führen wir auf die Notwendigkeit, bei höheren Temperaturen arbeiten zu müssen und den damit verbundenen höheren Dissoziationsdruck zurück, der in unserer Anordnung (Quarz-Glas-Apparatur) nicht zu erreichen war. Für das Vorliegen des von WINKLER geforderten Sesquihydrides ergaben sich keine Anhaltspunkte.

Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten, daß die Metallatome im Yttriumdihydrid ein kubisch-flächenzentriertes Gitter bilden.  $\text{YH}_2$  ist somit isomorph mit den bisher untersuchten Dihydriden der Seltenen Erden, für die  $\text{CaF}_2$ -Struktur angenommen wird<sup>3</sup>. Auf Grund der gefundenen Gitterkonstanten von 5,199 Å ordnet sich das  $\text{YH}_2$  in der Reihe der Lanthaniden-Dihydride unterhalb des Gadoliniums ein. Dies entspricht der Einordnung nach den Ionenradien, wie sie auch in den Eigenschaften anderer Yttriumverbindungen zum Ausdruck kommt. Man darf darin wohl einen Hinweis auf den ionischen Bindungscharakter im Yttriumdihydrid erblicken. Die Verbindung verhält sich im übrigen auch hinsichtlich Aussehen, Luftempfindlichkeit und Reaktionsfähigkeit wie die Lanthaniden-Hydride.

Herrn Prof. Dr. W. FISCHER sind wir für die Überlassung einer Yttriumlegierung und Herrn Doz. Dr. K. MEISEL für seine Unterstützung bei den röntgenographischen Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

\* Auszug aus der Diplomarbeit B. FRANK, Hannover 1956.

<sup>1</sup> Cl. WINKLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 1896 [1891].

<sup>2</sup> W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 141 [1937]; H. BOMMER u. E. HOHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 359 [1941].

<sup>3</sup> C. E. HOLLEY jr., R. N. R. MULFORD, F. H. ELLINGER, W. C. KOEHLER u. W. H. ZACHARIASEN, J. phys. Chem. **59**, 1226 [1955]; G. E. STURDY u. R. N. R. MULFORD, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1083 [1956].