

GaPS₄ — Eine neue Verbindung im System Ga—P—S

GaPS₄ — A New Compound in the System Ga—P—S

P. BUCK und R. NITSCHKE

Kristallographisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 26 b, 731 [1971]; eingegangen am 13. Mai 1971)

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Kristallzucht ternärer Chalkogenide aus der Gasphase¹ wurden im System Ga—P—S Einkristalle der neuen Verbindung GaPS₄ hergestellt. Die Kristallzucht erfolgte durch chemischen Transport der aus den Elementen synthetisierten Verbindung mittels Jod in einem Temperaturgradienten von 650–600°. GaPS₄ bildet farblose Polyeder (bis 2·2·2 mm³). Beobachtete Flächen sind die monoklinen Pinakoide {100}, {102} und die Pris-

men {011}, {111}. Die Kristalle sind stark licht- und doppelbrechend ($n_{||c} = 2,50 \pm 0,02$, $n_{||b} = 2,05 \pm 0,02$ für $\lambda = 5490 \text{ Å}$). Sie sind gegen mechanische Einwirkungen äußerst empfindlich und zeigen eine ausgezeichnete Spaltbarkeit und Gleitung nach (100). Aus Guinier- und Weissenberg-Aufnahmen ergab sich eine monokline Zelle mit $a = 8,61 \pm 0,03$, $b = 7,78 \pm 0,02$, $c = 11,85 \pm 0,05 \text{ Å}$, $\beta = 135,4^\circ$. Aus den Auslöschungen ($h0l$): $l = 2n$ und ($0k0$): $k = 2n$ folgt die Raumgruppe $P2_1/c$. Die Pyknometerdichte $\rho = 2,65 \text{ gcm}^{-3}$ führt zu $Z = 4$. Die Bestimmung der Kristallstruktur ist beabsichtigt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für materielle Hilfe.

¹ R. NITSCHKE u. P. WILD, Mat. Res. Bull. 5, 419 [1970].

Eine neue Synthese für unsymmetrische Diphosphine bzw. Arsino-phosphine

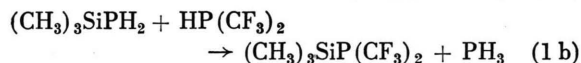
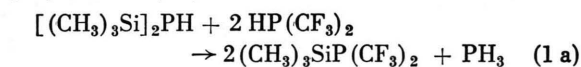
A New Synthesis of Unsymmetrical Diphosphines and Arsinophosphines

REINHARD DEMUTH, JOSEPH GROBE und
LOTHAR STEINER

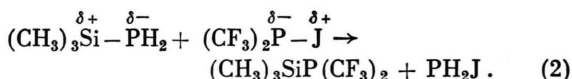
Institut für Anorganische Chemie der Universität (T.H.)
Karlsruhe und Eduard-Zintl-Institut der Technischen
Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. 26 b, 731–732 [1971]; eingegangen am 5. Mai 1971)

Auf der Suche nach einem günstigeren Weg zur Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ wurde die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ untersucht. $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ ist zwar durch Umphosphinierung nach Gl. (1a) und Gl. (1b)

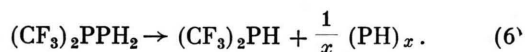
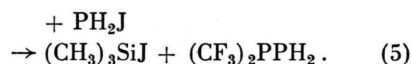
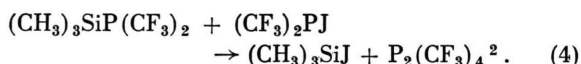
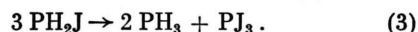


in guter Ausbeute zugänglich^{1,2}, doch laufen diese Reaktionen äußerst langsam ab und setzen die Umwandlung von $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ in $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ voraus. Auf Grund der Bindungspolaritäten war als 1. Schritt eine Reaktion nach Gl. (2) zu erwarten:

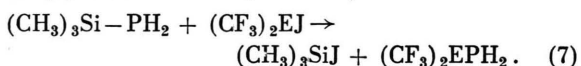


In dem innerhalb von 48 Stdn. von -78°C auf Raumtemperatur erwärmten Reaktionsgemisch wurden nach Fraktionierung bei 10^{-3} Torr [Kühlfallen:

-36° ; -78° ; -126° und -196°C] folgende Produkte nachgewiesen: PH_3 , $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$, $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$, $(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ und $(\text{PH})_x$. Sie lassen sich durch die Folgereaktionen Gl. (3) bis Gl. (6) deuten:



Um durch Nachweis des als Zwischenstufe vermuteten $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ einen genaueren Einblick in den Reaktionsablauf zu erhalten, wurden die Umsetzungen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$ bei -25°C durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wurden als Produkte neben wenig PH_3 in guter Ausbeute $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{EPH}_2$ erhalten, während $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ bzw. $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ im Reaktionsgemisch nicht nachzuweisen waren. Danach ist zumindest bei tiefer Temperatur der durch die Gln. (2)–(5) wiedergegebene Reaktionsablauf auszuschließen und die Bruttoreaktion durch Gl. (7) zu beschreiben ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$):



Die neuen Verbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{EPH}_2$ konnten trotz sorgfältiger Fraktionierung bisher noch nicht rein isoliert werden, da die Siedepunktsdifferenzen zu den Ausgangs- und Reaktionsprodukten $[(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2, (\text{CF}_3)_2\text{EJ}, (\text{CH}_3)_3\text{SiJ}]$ zu gering sind. Der eindeutige

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. GROBE, Lehrstuhl I für Anorg. Chemie i. Eduard-Zintl-Institut d. T.H. D-6100 Darmstadt, Hochschulstr. 4.

¹ J. GROBE, Z. Naturforsch. 23 b, 1609 [1968].

² Zulassungsarbeit P. SCHMID, Univ. Karlsruhe 1969.

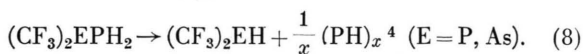
Nachweis gelang durch ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -Kernresonanzuntersuchungen³:

Für das unsymmetrische Diphosphin $(\text{CF}_3)_2\text{P}_{\text{II}}\text{P}_{\text{I}}\text{H}_2$ ergibt sich als Protonenresonanz ein Dublett ($\tau_{\text{H}} = 6,97$ ppm) als Folge der $^{31}\text{P}_{\text{I}}\text{-H}$ -Kopplung [$J(\text{PH}) = 202,0$ Hz]. Jede Dublettlinie ist durch Kopplung mit dem $^{31}\text{P}_{\text{II}}$ -Kern in ein Dublett aufgespalten [$^2J(\text{PH}) = 12,3$ Hz]. Bei größerer Auflösung zeigt jede Dublettlinie Septettstruktur, die auf die Wechselwirkung der PH_2 -Protonen mit den sechs F-Atomen der $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Gruppe zurückzuführen ist [$^4J(\text{FH}) = 0,35$ Hz]. Als ^{19}F -Resonanz wird erwartungsgemäß ein Dublett aus Dubletts erhalten, wobei jedes Signal bei höherer Auflösung Tripletstruktur zeigt [$\Phi_{\text{F}} = 52,5$ ppm; $^2J(\text{PF}) = 70,0$ Hz; $^3J(\text{PF}) = 5,5$ Hz; $^4J(\text{FH}) = 0,35$ Hz]. Das ^{31}P -Spektrum enthält zwei Resonanzsignale $\delta_{\text{I}} = 199$ ppm; $\delta_{\text{II}} = 12,5$ ppm. Für die PH_2 -Gruppe ergibt sich ein Triplett, das durch Kopplung mit dem $^{31}\text{P}_{\text{II}}$ -Kern in ein Dublett aufspaltet [$J(\text{PH}) = 198,0$ Hz; $J(\text{P}_{\text{I}}\text{P}_{\text{II}}) = 195$ Hz]. Die Wechselwirkung von P_{I} mit den sechs F-Atomen der $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Gruppe führt schließlich zur Septettaufspaltung jeder Linie [$^3J(\text{FP}_{\text{I}}) = 5,8$ Hz]. Als Resonanz für den P_{II} -Kern wird ein Dublett [$J(\text{P}_{\text{I}}\text{P}_{\text{II}}) = 195$ Hz] aus Septetts [$^2J(\text{FP}_{\text{II}}) = 70,0$ Hz] registriert. Jede Septettlinie zeigt als Folge der $^1\text{H}\text{-P}_{\text{II}}$ -Kopplung Tripletstruktur [$^2J(\text{HP}_{\text{II}}) = 12,0$ Hz].

Die KMR-Spektren des $(\text{CF}_3)_2\text{AsPH}_2$ sind wesentlich einfacher, da der Kernspin des ^{75}As ($I = 3/2$) erwartungsgemäß nicht zu einer Signalaufspaltung führt. Als Protonenresonanz tritt ein Dublett (durch $^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}$ -Kopplung) aus Septetts (durch $^{19}\text{F}\text{-}^1\text{H}$ -Wechselwirkung) auf [$\tau_{\text{H}} = 7,21$ ppm, $J(\text{PH}) = 186,0$ Hz; $^4J(\text{FH}) = 0,45$ Hz]. Das ^{19}F -Spektrum enthält ein Dublett [$^3J(\text{PF}) = 5,25$ Hz] aus Triplets [$^4J(\text{FH}) = 0,46$ Hz; $\Phi_{\text{F}} = 47,7$ ppm]. Im ^{31}P -Spektrum findet sich erwartungsgemäß nur eine Signalgruppe [$\delta = 204$ ppm]. Die ^{31}P -Resonanz ist durch die zwei benachbarten Protonen in ein Triplett aufgespalten [$J(\text{PH}) = 184,0$ Hz], wobei jede Linie bei höherer Auflösung Septettstruktur zeigt [$^3J(\text{FP}) = 5,3$ Hz].

$(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsPH}_2$ sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die an der Luft rasch oxidiert

werden. Auch bei Raumtemperatur unter Luftausschluß sind die Verbindungen nicht beständig. Sie zersetzen sich langsam unter Abscheidung eines orangefarbenen Feststoffes nach Gl. (8),



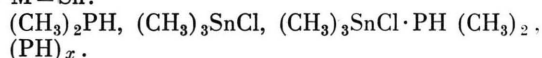
Die Zerfallsreaktion erfolgt für $\text{E} = \text{As}$ sogar schon bei -25°C , während die Verbindung mit $\text{E} = \text{P}$ bei dieser Temperatur keine Zersetzungserscheinungen zeigt. Reaktion (8) wurde durch Kernresonanzuntersuchung [Nachweis der Zunahme von $(\text{CF}_3)_2\text{EH}$ auf Kosten von $(\text{CF}_3)_2\text{EPH}_2$] und Analyse des orangefarbenen Feststoffs auf Phosphor sichergestellt.

Versuche, durch analoge Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{MPH}_2$ ($\text{M} = \text{Si, Sn}$) mit $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ das entsprechende unsymmetrische Dimethyldiphosphin $(\text{CH}_3)_2\text{PPH}_2$ darzustellen, waren bisher ohne Erfolg. In den nach Erwärmen auf Raumtemperatur erhaltenen Reaktionsgemischen wurden folgende Verbindungen nachgewiesen:

Für $\text{M} = \text{Si}$:



für $\text{M} = \text{Sn}$:



Die Bildung des Dimethylphosphins als Hauptprodukt neben $(\text{CH}_3)_3\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Si}$ oder Sn) und das Auftreten von $(\text{PH})_x$ lassen sich am einfachsten durch Annahme der instabilen Zwischenverbindung $(\text{CH}_3)_2\text{PPH}_2$ deuten. Die $(\text{CF}_3)_2\text{EPH}_2$ -Verbindungen besitzen also eine beträchtlich höhere Stabilität als das $(\text{CH}_3)_2\text{PPH}_2$.

Das hier zum ersten Mal eindeutig charakterisierte Diphosphin $(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$ wurde von HARRIS⁵ als Zwischenstufe bei der Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ mit PH_3 , die zur Bildung von $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ führt, postuliert. Ein den synthetisierten Verbindungen analoges Diphosphin F_2PPH_2 wurde vor kurzem von RUDOLPH und SCHILLER⁶ bei der Reaktion von P_2F_4 mit PH_3 isoliert. Doch enthält die Notiz keine Angaben über seine Stabilität.

³ ^1H - und ^{19}F -Spektren wurden bei -25°C mit Hilfe eines Varian A56/60 KMR-Spektrometers registriert. Die chemischen Verschiebungen (τ_{H} bzw. Φ_{F}) sind auf TMS bzw. CCl_3F (äußerer Standard) bezogen.

Die ^{31}P -Spektren wurden bei 27°C mit Hilfe des KMR-Spektrometers HFX 90 der Fa. Brucker Physik aufgenommen. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. FRITZ für die Mög-

lichkeit zur Benutzung der Geräte, Herrn DOMNICK für die Aufnahme der Spektren.

⁴ J. R. VAN WAZER, Phosphorus and its Compounds, Vol. 1, S. 215 ff., Interscience, New York 1964.

⁵ G. S. HARRIS, J. chem. Soc. [London] 1958, 512.

⁶ R. W. RUDOLPH u. H. W. SCHILLER, J. Amer. chem. Soc. 90, 3581 [1968].