

REAKTIONEN DER HYDRYLANIONEN V*. DARSTELLUNG VON SiH_3Na , SiH_3K , SiH_3Rb , SiH_3Cs UND SnH_3K UND IHRE UMSETZUNG MIT CH_3J

EBERHARD AMBERGER, ROBERT RÖMER UND ANTON LAYER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Dezember 1967)

SUMMARY

SiH_4 or SnH_4 react in monoglyme or diglyme with Na, K, Rb, Cs and K/Na- or Na/Hg-alloys and yield quantitatively the very soluble alkalimetalhydrides SiH_3Na , SiH_3K , SiH_3Rb , SiH_3Cs and SnH_3K . These alkalimetalhydrides couple with CH_3I and yield CH_3SiH_3 or CH_3SnH_3 , respectively.

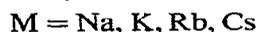
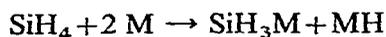
ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von SiH_4 oder SnH_4 mit Na, K, Rb, Cs, sowie K/Na- und Na/Hg-Legierung in Monoglyme oder Diglyme bilden sich quantitativ gut lösliches SiH_3Na , SiH_3K , SiH_3Rb , SiH_3Cs und SnH_3K . In einer Kupplungsreaktion reagieren diese Alkalimetallhydride mit CH_3J unter Bildung von CH_3SiH_3 bzw. CH_3SnH_3 .

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Reaktionen von Hydrylanionen¹ der 4. Hauptgruppe SiH_3^\ominus , GeH_3^\ominus und SnH_3^\ominus mit Halogenverbindungen (gezielte Synthese neuer Hydride) wurden Silylnatrium SiH_3Na , Silylkalium SiH_3K , Silylrubidium SiH_3Rb , Silylcäsium SiH_3Cs und Stannylkalium SnH_3K dargestellt. Dazu wurde SiH_4 mit der äquimolaren oder überschüssigen Menge der entsprechenden Alkalimetalle (Na, K, Rb, Cs, flüssige Na/Hg- oder K/Na-Legierung) in Monoglyme ($\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$) oder Diglyme ($\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$) bei 20° umgesetzt, wobei das Hydrid quantitativ verbraucht wurde. SiH_4 reagiert nach zwei Reaktionsgleichungen: unter Bildung von Alkalimetallsilyl und molekularem Wasserstoff (60 bis 100%):



oder unter Bildung von Alkalimetallsilyl und Alkalimetallhydrid (40 bis 0%):



* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Um vergleichbare Versuchsdaten zu erhalten, wurden für die Darstellung der Silylverbindungen die unlegierten, reinen Alkalimetalle mit Silan umgesetzt, obwohl dadurch die Reaktionszeit beispielsweise bei Verwendung von reinem, festem K statt einer flüssigen K/Na-Legierung um den Faktor 10 verlängert wurde. Im Gegensatz dazu bringt die Verwendung einer flüssigen Na/Hg-Legierung statt festem Na keine raschere Umsetzung.

SiH_3Na , SiH_3K , SiH_3Rb und SiH_3Cs sind in lösungsmittelfreiem Zustand unter Luft- und Feuchtigkeitsabschluß nicht lichtempfindliche, farblose Kristalle bzw. weiße, oder sehr schwach gelbe, kristalline Substanzen. Sie können ohne Zersetzung viele Monate aufbewahrt werden. Mit Monoglyme oder Diglyme lassen sich leicht farblose Lösungen (bei 20° mindestens 100 mMol $\text{SiH}_3\text{M}/100$ ml) herstellen. Unter Lichteinwirkung werden sie rasch gelb, ohne sich jedoch merklich zu zersetzen. Aktivitäten bei 20° : nach 12 Monaten 100%, nach 16 Monaten immer noch 95%. Eine Ausnahme bildet SiH_3Cs , das unter H_2 -Bildung sehr langsam mit beiden Lösungsmitteln reagiert. Diäthyläther fällt aus Mono- oder Diglymelösungen einen Teil des Alkalimetallsilyls als farblose Kristalle aus.

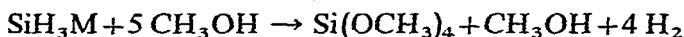
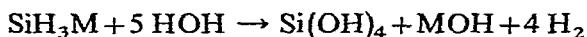
Wesentlich rascher als SiH_4 bei 20° reagiert bei -70 bis -50° SnH_4 in Monoglyme oder Diglyme mit der äquimolaren oder geringfügig unterschüssigen Menge von festem K oder (noch rascher) mit einer flüssigen K/Na-Legierung (80:20 Gewichts-%). Die Umsetzung von SnH_4 und K/Na-Legierung verläuft dabei ähnlich wie die Umsetzung von GeH_4^2 quantitativ ohne Bildung von Kaliumhydrid nach:



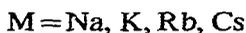
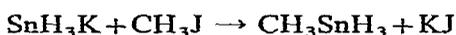
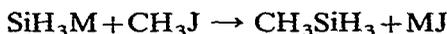
Wegen des Unterschusses an Kalium bildet sich das stärker metallierte Stannan SnH_2K_2 nicht. Da der SnH_4 -Zerfall stark von Metallen (Sn, K, Na) katalysiert wird, darf an der Wandung des Gasraums über der Lösung keine Spur von Alkalimetall anwesend sein. Außerdem wirkt eine geringfügige Menge an Sauerstoff im SnH_4 vergiftend auf eventuell gebildete, sonst katalytisch wirkende Sn-Spiegel.

Die farblosen bis gelben Lösungen von SnH_3K in Monoglyme und Diglyme sind thermisch wesentlich empfindlicher als die von SiH_3K . Bei -78° können sie unter Licht- und Feuchtigkeitsabschluß unzersetzt einige Tage aufbewahrt werden. Bei 20° beginnt die Zersetzung nach etwa einem Tag. Diäthyläther fällt aus den Polyätherlösungen kein festes SnH_3K aus. Beim Abdestillieren der Lösungsmittel bei -70 bis -30° verbleibt weißes bis schwach gelbes, festes SnH_3K zurück. Es ist lösungsmittelfrei stabiler und kann ohne Rückstand wieder in Monoglyme oder Diglyme gelöst werden.

Mit Wasser oder Methanol reagieren die Alkalimetallsilyle unter Wasserstoffentwicklung (1 Mol H_2 pro Mol Si-H- und Si-M-Bindung):



Mit Methyljodid bilden Alkalimetallsilyle und -stannyle die Kupplungsprodukte Methylsilan und Methylstannan:



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1) *Darstellung von Silylnatrium SiH₃Na in Monoglyme*

In den einen Schenkel eines ausgeheizten, zweischenkligen Reaktionsgefäßes³ von 400 ml Inhalt wurden 1.50 g (65 mMol) Na (in Glasampullen, mit ihren abgesprengten kapillaren Öffnungen nach unten) gebracht. Nach Evakuieren des Gefäßes wurde das Na geschmolzen, so daß der Boden des Reaktionsgefäßes bedeckt wurde. Aus einem Vorratskolben, der durch Benzophenon-Radikal blau gefärbtes Monoglyme enthielt, wurden sodann 50 ml Monoglyme (CH₃OC₂H₄OCH₃) auf das blanke, erkaltete Na destilliert. Danach wurden 672 ml NTP (30 mMol) SiH₄ einkondensiert und das Gefäß bei 20° stehen gelassen. Die Reaktion setzte mit schwacher Gasentwicklung ein. Dabei färbte sich Monoglyme zunächst hellgelb, später dunkelgelb, die Na-Oberfläche färbte sich dunkelrot und bedeckte sich mehr und mehr mit unlöslichem NaH. Die Gasentwicklung war nach 68 Tagen beendet, nach 89 Tagen war bis auf 0.2 mMol alles SiH₄ verbraucht und 307 ml NTP (13.7 mMol) H₂ gebildet. Danach wurde die SiH₃K/Monoglyme-Lösung durch dicht gepackte Quarzwolle in den zweiten Schenkel des Reaktionsgefäßes filtriert.

13.7 mMol H₂ entsprechen einem SiH₄-Verbrauch von 92% nach der Gleichung SiH₄ + Na → SiH₃Na + 0.5 H₂. Der Rest von 8% SiH₄ reagiert nach SiH₄ + 2 Na → SiH₃Na + NaH. (Gef.: Na, 42.01; Si, 50.92. H₃NaSi ber.: Na, 42.52; Si, 51.88%.)

(2) *Umsetzung von SiH₃Na mit CH₃J in Monoglyme*

1.61 g (29.8 mMol) SiH₃Na in 50 ml Monoglyme wurden unter magnetischem Rühren bei etwa -10° zu 4.26 g (30 mMol) CH₃J in 10 ml Monoglyme getropft. Unter Gasentwicklung entfärbte sich die tief gelb gefärbte SiH₃Na-Lösung und NaJ fiel aus: SiH₃Na + CH₃J → CH₃SiH₃ + NaJ.

Fraktionierung A: Reaktionsgefäß, 20°; Falle 1, -78° (Monoglyme, CH₃J); Falle 2, -165° (CH₃SiH₃, wenig Monoglyme, wenig CH₃J); Falle 3, -196° (SiH₄, wenig CH₃SiH₃).

Fraktionierung B: Falle 1 (Inhalt A2), -78°; Falle 2, -118° (CH₃SiH₃); Falle 3, -196° (wenig SiH₄, wenig CH₃SiH₃). Ausbeute: 107.6 ml NTP (4.8 mMol) CH₃SiH₃ (16% bezogen auf SiH₃Na).

Molekulargewicht aus der Gasdichte 44.6 (CH₆Si ber.: 46.12). Die Tensionen⁴⁻⁶ und Infrarotspektren⁷ entsprachen innerhalb der Meßfehler den Literaturwerten.

(3) *Darstellung von Silylnatrium SiH₃Na in Diglyme*

Wie unter (1) beschrieben, wurden 1.50 g (65 mMol) Na und 672 ml NTP (30 mMol) SiH₄ in 50 ml Diglyme (CH₃OC₂H₄OC₂H₄OCH₃) bei 20° umgesetzt. Ende der Gasentwicklung nach 31 Tagen, nach 60 Tagen konnte kein SiH₄ mehr nachgewiesen werden. Da bei der Umsetzung 10.2 mMol H₂ gebildet wurden, reagierten 67% des SiH₄ nach SiH₄ + Na → SiH₃Na + 0.5 H₂ und 33% nach SiH₄ + 2 Na → SiH₃Na + NaH. Der sichtbare Reaktionsablauf entsprach völlig der Umsetzung in Monoglyme.

(4) *Umsetzung von SiH₃Na mit CH₃J in Diglyme*

1.62 g (30 mMol) SiH₃Na in 50 ml Diglyme wurden unter magnetischem

Rühren bei etwa -10° zu 4.26 g (30 mMol) CH_3J in 10 ml Diglyme getropft. Unter Bildung von gasförmigem SiH_4 und Ausfällen von NaJ entfärbte sich die tief gelb gefärbte SiH_3Na -Lösung. Ausbeute: 98.6 ml NTP (4.4 mMol) SiH_4 und 69.4 ml NTP (3.1 mMol) CH_3SiH_3 (10% bez. auf SiH_3Na). Molekulargewicht aus der Gasdichte 44.3 (CH_6Si ber.: 46.12). Die Tensionen⁴⁻⁶ und Infrarotspektren⁷ entsprachen den Literaturwerten.

(5) *Darstellung von Silylnatrium SiH_3Na aus SiH_4 und Na-Hg*

Wie unter (1) beschrieben, wurden 0.62 g (27 mMol) Na in Form von 3 ml einer flüssigen Na/Hg-Legierung mit 336 ml NTP (15 mMol) SiH_4 in 25 ml Diglyme bei 20° umgesetzt. Nach 23 Tagen hatten 2.5 mMol SiH_4 (16.7%) reagiert. NaH bildete sich nicht.

(6) *Darstellung von Silylkalium SiH_3K in Monoglyme*

Wie unter (1) beschrieben, wurden 2.6 g (65 mMol) K mit 672 ml NTP (30 mMol) SiH_4 in 50 ml Monoglyme bei 20° umgesetzt. Mit zunehmender SiH_3K -Bildung färbte sich die Lösung gelb und KH fiel aus. Nach 17 Tagen entwickelte sich kein Gas (H_2) mehr, nach 24 Tagen war die Umsetzung mit 100proz. SiH_4 -Verbrauch beendet. Nach dem Abfiltrieren von nicht umgesetzten K und gebildetem KH wurde mit 50 ml Diäthyläther SiH_3K ausgefällt und gewogen. Ausbeute: 0.680 g (9.7 mMol) SiH_3K (32.3% bez. auf eingesetztes SiH_4). Da bei der Umsetzung 215 ml NTP (9.6 mMol) H_2 gebildet wurden, reagierten 64% des SiH_4 nach $\text{SiH}_4 + \text{K} \rightarrow \text{SiH}_3\text{K} + 0.5 \text{H}_2$ und 36% nach $\text{SiH}_4 + 2 \text{K} \rightarrow \text{SiH}_3\text{K} + \text{KH}$.

0.292 g (4.16 mMol) festes SiH_3K bilden mit aufkondensiertem, überschüssigem Methanol die der Gleichung $\text{SiH}_3\text{K} + 5 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Si}(\text{OCH}_3)_4 + \text{CH}_3\text{OK} + 4 \text{H}_2$ entsprechende Menge H_2 . (Gef.: 372.4 ml NTP, 16.6 mMol H_2 ; ber.: $4 \cdot 4.16 = 16.64$ mMol H_2 .) (Gef.: K, 55.82; Si, 39.13. H_3KSi ber.: K, 55.68; Si, 39.96%.)

(7) *Darstellung von Silylkalium SiH_3K in Diglyme*

Wie unter (1) beschrieben, wurden 2.6 g (65 mMol) K mit 672 ml NTP (30 mMol) SiH_4 in 50 ml Diglyme bei 20° umgesetzt. Mit zunehmender Reaktionsdauer färbte sich die Lösung gelb und KH fiel aus. Nach 15 Tagen entwickelte sich kein Gas (H_2) mehr, nach 19 Tagen war alles SiH_4 verbraucht.

1.3551 g (19.30 mMol) festes SiH_3K bildeten mit überschüssigem Wasser die der Gleichung $\text{SiH}_3\text{K} + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + \text{KOH} + 4 \text{H}_2$ entsprechende Menge H_2 . (Gef.: 1707.1 ml NTP, 76.21 mMol H_2 ; ber.: $4 \cdot 19.30 = 77.20$ mMol H_2 .) (Gef.: K, 55.87; Si, 39.15. H_3KSi ber.: K, 55.68; Si, 39.96%.)

(8) *Umsetzung von SiH_3K mit CH_3J in Diglyme*

Eine Lösung von 2.11 g (30 mMol) SiH_3K in 50 ml Diglyme wurde bei -10° zu 4.26 g (30 mMol) CH_3J in 10 ml Diglyme getropft. Es bildeten sich 121.0 ml NTP (5.4 mMol) SiH_4 und 156.9 ml NTP (7.0 mMol) CH_3SiH_3 (23% bez. auf SiH_3K). Molekulargewicht aus der Gasdichte 47.9 (CH_6Si ber.: 46.12). Die Tensionen⁴⁻⁶ und Infrarotspektren⁷ entsprachen den Literaturwerten.

(9) *Darstellung von Silylrubidium SiH_3Rb in Diglyme*

Wie unter (1) beschrieben, wurden 1.25 g (14.7 mMol) Rb und 336 ml NTP

(15 mMol) SiH_4 in 25 ml Diglyme umgesetzt. Es entstand eine hellbraune Lösung von SiH_3Rb und festes, weißes RbH . Nach 9 Tagen bildete sich kein Gas (H_2) mehr, nach 13 Tagen war die Umsetzung mit einem SiH_4 -Verbrauch von 14.6 mMol SiH_4 (99.5% bez. auf Rb) beendet. Die hellbraune Lösung von SiH_3Rb wurde vom gebildeten RbH und den restlichen 0.5% Rb abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb schwach gelbes, kristallines RbSiH_3 . (Gef.: Rb, 74.13; Si, 23.82. H_3RbSi ber.: Rb, 73.33; Si, 24.08%)

Etwas rascher verläuft die Bildung von SiH_3Rb bei Umsetzung von SiH_4 mit einer Rb/Na-Legierung: Eine flüssige Legierung aus 1.0 g (11.7 mMol) Rb und 0.1 g (4.4 mMol) Na wurden mit 336 ml NTP (15 mMol) SiH_4 in 25 ml Diglyme bei 20° umgesetzt. Nach 7 Tagen waren die gesamte Legierung sowie 11.2 mMol SiH_4 verbraucht und 409.8 ml NTP (4.9 mMol) H_2 gebildet. Somit reagierten 87% des SiH_4 nach $\text{SiH}_4 + \text{Rb} \rightarrow \text{SiH}_3\text{Rb} + 0.5 \text{H}_2$ und 13% nach $\text{SiH}_4 + 2 \text{Rb} \rightarrow \text{SiH}_3\text{Rb} + \text{RbH}$.

(10) Umsetzung von SiH_3Rb mit CH_3J in Diglyme

Eine aus 14.7 mMol Rb dargestellte Lösung von SiH_3Rb in 25 ml Diglyme wurde bei -10° zu 2.13 g (15 mMol) CH_3J in 10 ml Diglyme getropft. Neben festem RbJ bildeten sich 56.0 ml NTP (2.5 mMol) SiH_4 und 94.2 ml NTP (4.2 mMol) $\text{CH}_3\text{-SiH}_3$ (Ausbeute: 28.6% bez. auf eingesetztes Rb).

Aus 11.7 mMol Rb (+ Na) dargestelltes SiH_3Rb in 25 ml Diglyme wurde bei -10° zu 2.13 g (15 mMol) CH_3J getropft. Es bildeten sich festes RbJ , 38.1 ml NTP (1.7 mMol) SiH_4 und 67.2 ml NTP (3.0 mMol) CH_3SiH_3 (Ausbeute: 27% bez. auf eingesetztes Rb).

Molekulargewicht aus der Gasdichte 45.6 bzw. 45.8 (CH_6Si ber.: 46.12). Die Tensionen⁴⁻⁶ und Infrarotspektren⁷ entsprachen den Literaturwerten.

(11) Darstellung von Silylcäsium SiH_3Cs

5.0 g (37.6 mMol) Cs wurden aus einer Ampulle in den einen Schenkel des Reaktionsgefäßes³ ausgeschmolzen, danach wurden 50 ml Monoglyme (oder Diglyme) aufkondensiert und auf 20° erwärmt. Dabei entwickelte sich Wasserstoff und die Cs-Oberfläche bedeckte sich mit einer weißen, nicht untersuchten Kruste. Nach 3 Stdn. war die Gasentwicklung beendet (Reaktion mit dem Lösungsmittel), worauf 672 ml NTP (30 mMol) SiH_4 einkondensiert wurden. Während der Umsetzung bei 20° bedeckte sich die Cs-Oberfläche ebenfalls mit einer weißen Kruste, die täglich durch Schmelzen von Cs (Schmp. 28.5°) entfernt werden mußte. Nachdem nach 7 Tagen (in Monoglyme) bzw. 6 Tagen (in Diglyme) fast alles Cs verbraucht war, wurde filtriert. Es wurden 23.1 mMol (in Monoglyme) bzw. 24.6 mMol (in Diglyme) SiH_4 , d.h. 77% (in Monoglyme) bzw. 82% (in Diglyme) der eingesetzten SiH_4 -Menge verbraucht und 11.4 (9.3) mMol H_2 gebildet. Die Umsetzungen verliefen demgemäß zu 99% (in Monoglyme) bzw. 76% (in Diglyme) nach $\text{SiH}_4 + \text{Cs} \rightarrow \text{SiH}_3\text{Cs} + 0.5 \text{H}_2$ und 1% (in Monoglyme) bzw. 24% (in Diglyme) nach $\text{SiH}_4 + 2 \text{Cs} \rightarrow \text{SiH}_3\text{Cs} + \text{CsH}$. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb schwach gelb gefärbtes, kristallines SiH_3Cs . (Gef.: Cs, 79.90; Si 17.00. H_3CsSi ber.: Cs, 81.04; Si 17.12%)

(12) Umsetzung von SiH_3Cs mit CH_3J

Aus 37.6 mMol Cs dargestelltes SiH_3Cs (siehe voranstehender Versuch) in 50 ml Mono- [oder Diglyme] wurde bei -10° auf 4.26 g (30 mMol) CH_3J getropft.

Es bildeten sich neben festem CsJ 69.4 ml NTP (3.1 mMol) [76.2 ml NTP (3.4 mMol)] H_2 , 4.5 ml NTP (0.2 mMol) [6.7 ml NTP (0.3 mMol)] SiH_4 und 217.5 ml NTP (9.7 mMol) [224.1 ml NTP (10.0 mMol)] CH_3SiH_3 . CH_3SiH_3 -Ausbeute in beiden Lösungsmitteln 42% (bez. auf verbrauchtes SiH_4). Molekulargewicht aus der Gasdichte 45.1 (CH_3SiH_3 ber.: 46.12). Die Tensionen⁴⁻⁶ und Infrarotspektren⁷ entsprachen den Literaturwerten.

(13) Darstellung von Stannylkalium SnH_3K

In ein ausgeheiztes Reaktionsgefäß aus braunem Glas von 300 ml Inhalt, das einen Hahn zum Einleiten von N_2 und einen mit Quarzwolle dicht gepackten Ansatz zum Ausgießen der Reaktionslösung besaß, wurden unter Stickstoff mittels einer Injektionsspritze etwa 1.1 g (28 mMol) K in Form einer flüssigen K/Na-Legierung (80:20 Gewichts-%) auf den Gefäßboden gebracht. Da blanke Metalloberflächen den SnH_4 -Zerfall katalysieren, war hierbei peinlich darauf zu achten, daß keine Tropfen von Legierung im oberen Teil des Gefäßes (der später nicht von Lösungsmittel bedeckt war) hängen blieb. Darauf wurde bei -196° 30 ml scharf getrocknetes Monoglyme oder Diglyme, sowie 672 ml NTP (30 mMol) SnH_4 kondensiert. Dann wurde wenig Luft eingelassen, so daß der Druck von 0 auf 60 mm stieg. Bei -70° verlief die Umsetzung innerhalb von 4 Stdn. quantitativ nach: $SnH_4 + K \rightarrow SnH_3K + 0.5 H_2$.

Ist Metall im Gasraum anwesend, fehlt der Inhibitor Sauerstoff, oder arbeitet man ohne Lichtschutz, so zersetzt sich die Lösung innerhalb weniger Stunden unter Bildung eines Zinn-Spiegels. Die vom Metall abfiltrierten Lösungen von SnH_3K in Monoglyme oder Diglyme lassen sich im Dunklen bei -78° einige Tage ohne Zersetzung aufbewahren.

(14) Umsetzung von SnH_3K mit CH_3J

Unter Ausschluß von direktem Licht wurde eine aus 28 mMol K (als K/Na-Legierung, 80:20 Gewichts-%) und 30 mMol SnH_4 dargestellte Lösung von SnH_3K in 30 ml Monoglyme bei -30° zu 4.26 g (30 mMol) CH_3J in 10 ml Monoglyme getropft.

Fraktionierung A: Reaktionsgemisch 20° ; Falle 1, -78° (Monoglyme, CH_3-SnH_3 , wenig CH_3J); Falle 2, -196° (wenig CH_3J , CH_3SnH_3 , wenig SnH_4).

Fraktionierung B: Falle 1 (Inhalt A2), -78° ; Falle 2, -120° (CH_3J , CH_3SnH_3); Falle 3, -196° (CH_3SnH_3 , wenig SnH_4).

Fraktionierung C: Falle 1 (Inhalt B3), -120° ; Falle 2, -140° (reines CH_3-SnH_3); Falle 3, -196° (SnH_4).

Ausbeute 2.4 g (63% bezogen auf eingesetztes K als SnH_3K). Das IR-Spektrum⁸ und die Tensionen⁹ entsprachen den Literaturwerten.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 E. AMBERGER UND R. RÖMER, *Z. Naturforsch.*, 22b (1968) im Druck.
- 2 E. AMBERGER UND R. RÖMER, *J. Organometal. Chem.*, in Vorbereitung.
- 3 E. AMBERGER UND R. RÖMER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 345 (1966) 1.
- 4 R. WINTGEN, *Ber.*, 52 (1919) 724.
- 5 E. A. V. EBSWORTH UND H. J. EMELEUS, *J. Chem. Soc.*, (1958) 2150.
- 6 R. W. SHADE UND G. D. COOPER, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 1467.
- 7 A. L. SMITH UND N. C. ANGELOTTI, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 412.
- 8 H. J. EMELEUS UND S. F. A. KETTLE, *J. Chem. Soc.*, (1958) 2444.
- 9 A. E. FINHOLT, A. C. BOND, JR., K. E. WILZBACH UND H. I. SCHLESINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2692.

J. Organometal. Chem., 12 (1968) 417-423