

den nach der Sättigung der Lösung mit Stickstoff frei werden. Der Stickstoff völlig auszutreiben. Der zu diesem Zweck verwendete KPG-Rührer (R) war bei dieser Rührgeschwindigkeit und dem gegebenen Innendruck, wie wir an vorgetesteten Verbindungen feststellen konnten, gasdicht.

Das zum Ausspülen des entstehenden Gases eingesetzte Kohlendioxyd wird unmittelbar unter der KPG-Dichtung eingeleitet. Das Kohlendioxyd drückt den Diazostickstoff aus der Küvette durch eine in Quecksilber tauchende Kapillare in ein mit 50%iger Kalilauge gefülltes Vorratsgefäß (V), in dem das CO_2 absorbiert wird. Der Stickstoff perlt dann in die Meßbürette (B). Dort wird ein seinem Volumen entsprechende Menge Kalilauge verdrängt. Die Geschwindigkeit des CO_2 -Stromes, die an dem Hahn reguliert und an dem Blasen-zähler (Z) kontrolliert werden kann, muß so eingestellt werden, daß einerseits das aus der Lösung frei gemachte Gas momentan aus der Küvette getrieben wird, andererseits soll das mit der Kohlensäure eingeführte Blindvolumen möglichst gering sein. Bei einem niedrig gehaltenen Blindvolumen erlaubt diese Versuchsanordnung das Arbeiten mit geringen Substanzmengen.

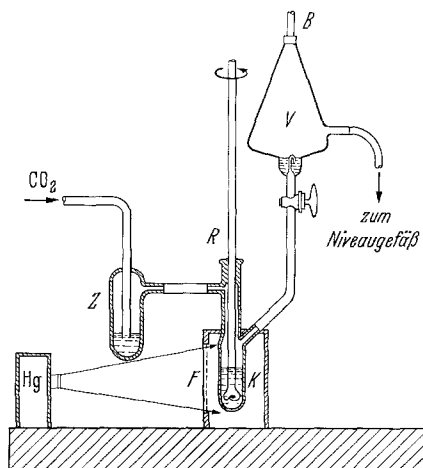


Fig. 1. Schema der Apparatur. Bedeutung der Buchstaben s. Text

Es wurde von uns jeweils $\frac{1}{40000}$ Mol der Diazoverbindungen eingesetzt und in 2 bis 3 Std völlig ausbleicht. Das Blindvolumen des Kohlendioxyds wurde vor jedem Versuch ermittelt. Als eine den Verhältnissen angepaßte Blasen-geschwindigkeit haben sich 10 Blasen in 3 sec bewährt. Geringe Abweichungen davon veränderten das Versuchsergebnis nicht.

Beim Abblenden des einfallenden Lichtes während eines Versuchs zeigten bei weiterem Durchblasen der Küvette mit Kohlendioxyd die in der Absorptionslauge nach spätestens 10 min auftretenden Mikroblasen Stickstofffreiheit an. Der mittlere Fehler der Einzelmessungen lag bei etwa 1,9% der gemessenen Stickstoffmenge.

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Aachen

THEO HERBERTZ und HANS JOACHIM WETZCHEWALD

Eingegangen am 24. Juli 1959

¹⁾ SCHMIDT, J., u. W. MAIER: Chem. Ber. 64, 778 (1931).

Zur Existenz von flüssigen höheren Phosphorwasserstoffen (Phosphanen)*

In früheren Mitteilungen¹⁾ wurde gezeigt, daß das Raman-Spektrum des Diphosphins zwei Frequenzen im P-Valenzschwingungs-Gebiet und eine im Bereich der Deformationsfrequenzen zeigt, die sehr wahrscheinlich nicht der P_2H_4 -Molekel selbst angehören. Denn im Spektrum des Deutero-Diphosphins P_2D_4 treten die betreffenden Linien nicht auf. Sie können hier erst nach einem thermischen oder photochemischen Alterungsprozeß mit zunehmender Intensität beobachtet werden. Daher wurde als wahrscheinlichste Deutung angenommen, daß ihr Auftreten durch die Anwesenheit von neuen Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen mit mehr als zwei Phosphoratomen in der Molekel verursacht wird. Wir haben diese Annahme inzwischen bestätigt und die Existenz von flüssigen höheren Phosphanen durch weitere experimentelle Befunde eindeutig sicherstellen können.

Die Umwandlung des Diphosphins beim Belichten oder Erwärmen — erkennbar am Auftreten der zusätzlichen Fre-

quenzen im P_2D_4 -Spektrum — erfolgt nach einem Dismutations-Prozeß, da gleichzeitig Phosphin abgegeben wird. Um sicherzustellen, daß als zweites Reaktionsprodukt ein Gemisch von höheren Phosphanen und nicht elementarer Phosphor gebildet wird, haben wir eine Lösung von farblosem Phosphor in Deutero-Diphosphin raman-spektroskopisch untersucht. Der verwendete Phosphor wurde zunächst nach NOELTING und FEUERSTEIN²⁾ durch Wasserdampfdestillation unter reinstem Stickstoff und anschließend durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Durch Aufkondensieren von P_2D_4 bei -78°C und Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde eine nahezu klare, etwa 25%ige P- P_2D_4 -Lösung erhalten, die zur Aufnahme des Raman-Spektrums unter Luftabschluß durch eine G4-Fritte filtriert wurde. Trotz der Lichtempfindlichkeit, die schon bei längerer Einwirkung von diffusum Tageslicht zu einer zunehmenden Trübung, Gelbfärbung und Zersetzung derartiger Lösungen unter PH_3 -Abgabe führt, konnten wir bei Anregung mit der grünen Hg-Linie kräftig belichtete und völlig untergrundfreie Raman-Spektren aufnehmen (Hilger-Raman-Anordnung, Belichtungszeiten 3 bis 10 min). Die vermessenen Frequenzwerte und die geschätzten Intensitäten sind in der Tabelle angegeben, zusammen mit den Frequenzen

Tabelle. Ramanfrequenzen einer P- P_2D_4 -Lösung, von P_2D_4 und P_4 in cm^{-1}

P- P_2D_4 -Lösung	P_2D_4	P_4
362 (4)	[155]	363 (2)
[399]	[402]	
427 (8)	432 (10)	
	[455]	
461 (8)	575 (0)	465 (6)
605 (10)		606 (10)
	774 (3)	
1658 (8)	1661 (9)	

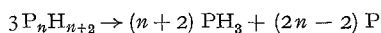
des Deutero-Diphosphins¹⁾ und des gelösten Phosphors³⁾. Die Frequenzen, die erst beim Belichten mit zunehmender Intensität auftreten, sind in eckige Klammern gesetzt und mit keiner bestimmten Intensitätsangabe versehen.

Wie ein Vergleich zeigt, sind die Raman-Spektren der P- P_2D_4 -Lösung und des gealterten Deutero-Diphosphins eindeutig voneinander verschieden. Das Spektrum der Lösung setzt sich additiv aus den Frequenzen der beiden Komponenten zusammen, wobei die Linien 575 und 774 cm^{-1} des P_2D_4 wegen ihrer geringen Intensität fehlen. Die intensivste Frequenz des Phosphors bei 606 cm^{-1} ist im gealterten Deutero-Diphosphin nicht zu beobachten. In Übereinstimmung damit sind die zusätzlichen Frequenzen 155, 402 und 455 cm^{-1} mit keiner Phosphorlinie identisch. Ihr Auftreten kann deshalb allein durch die Bildung von höheren Phosphanen verursacht sein, bei denen es sich nach den spektroskopischen Befunden um normale Hauptvalenz-Verbindungen und nicht um lockere Adsorbate von PH_3 an elementaren Phosphor handeln muß.

Wir haben weiterhin versucht, gealterte Deutero-Diphosphin-Präparate destillativ in verschiedene Fraktionen zu trennen. Für diese Versuche sind die deuterierten Produkte wegen ihrer etwas größeren Stabilität besser geeignet als die analogen Präparate aus P_2H_4 . Aus angereicherten Produkten, in denen die Konzentration an höheren Homologen nach Aussage der Spektren und der chemischen Analysen 20 bis 25% betrug, läßt sich im Hochvakuum als Hauptfraktion „raman-reines“ Deutero-Diphosphin abdestillieren. Es hinterbleibt ein Rückstand von etwa $\frac{1}{5}$ des Ausgangsvolumens, der auch bei schwachem Erwärmen im Hochvakuum nicht zu verflüchtigen ist. Dieses Gemisch von flüssigen höheren Phosphanen ist bei Zimmertemperatur hellgelb und viskos; beim Abkühlen erstarrt es zu einer nahezu farblosen, wachsartigen Masse. Die Viskosität und die Zersetzlichkeit an rauen Oberflächen erschweren eine Filtration, so daß das Raman-Spektrum bisher nicht aufgenommen werden konnte. Doch sind weitere Versuche zur näheren Charakterisierung dieser Produkte und zur Isolierung von einzelnen definierten Verbindungen daraus zur Zeit im Gange. Es erscheint möglich, daß bei der Umwandlung des Diphosphins neben kettenförmigen Phosphanen P_nH_{n+2} , insbesondere dem Triphosphan P_3H_5 , auch ringförmige Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen der Zusammensetzung P_nH_n gebildet werden.

Für die chemische Analyse der Phosphanen haben wir ein Verfahren entwickelt, bei dem die Substanz im Stickstoffstrom

an einem Quarzkontakt bei 300° C entsprechend der Gleichung



quantitativ in Phosphor und Phosphin zersetzt wird. Das gebildete Phosphin wird nach Strock u. Mitarb.⁴⁾ als Kupferphosphid zur Wägung gebracht. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde durch Analysen von reinem P_2H_4 und P_2D_4 getestet. Die Methode ist zur analytischen Charakterisierung der Phosphane wesentlich genauer als die Bestimmung des Gesamtphosphors oder -wasserstoffs, deren Prozentgehalte sich bei den einzelnen Homologen nur sehr wenig voneinander unterscheiden, während die Differenzen in dem pyrolytisch gebildeten Phosphin und „Rest-Phosphor“ wesentlich größer sind.

Abteilung für Anorganische und Analytische Chemie des Chemischen Instituts der Universität, Köln

M. BAUDLER und L. SCHMIDT

Eingegangen am 17. August 1959

*) Untersuchungen über Phosphorverbindungen XV. — XIV. Mitt. BAUDLER, M.: Z. Naturforsch. 14b, 464 (1959).

1) BAUDLER, M., u. L. SCHMIDT: Z. anorg. allg. Chem. 289, 219 (1957); Naturwiss. 44, 488 (1957). — 2) NOELTING, E., u. W. FEUERSTEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 2684 (1900). — 3) VENKATESWARAN, S.: Proc. Indian Acad. Sci. 2, 260 (1935). — KOHLRAUSCH, K.W.F.: Ramanspektren. In Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9, VI. — 4) STROCK, A., W. BÖTTCHER u. W. LINGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2839, 2847, 2853 (1909).

On the Existence of Hexachlorogermanates, Me_2GeCl_6

Germanium tetrachloride is known for its tendency to establish a co-ordination number of six for the germanium by the addition of various other molecules, particularly those containing nitrogen or oxygen with free electron pairs¹⁾. There is, however, only one recorded example of hexa-coordination achieved by the donation of two more chloride ions to the $GeCl_4$ molecule. This is the compound Cs_2GeCl_6 , first prepared by LAUBENGAYER, BILLINGS and NEWKIRK²⁾ in 1940. These workers have pointed out that the other alkali and earth alkaline metal ions do not undergo reactions with $GeCl_4$.

In the course of work on the acceptor strength of group IV chlorides for chloride ions in liquid anhydrous HCl ³⁾ we have thoroughly investigated the possibility of the formation of the complex ion, $GeCl_6^{2-}$. Surprisingly, our results indicated the absence of complex ion formation. Germanium tetrachloride is completely insoluble in liquid HCl and does not noticeably increase the self-conductance of HCl , indicating that any equilibrium concentration of $GeCl_6^{2-}$ is immeasurably small. A further proof of the absence of the $GeCl_6^{2-}$ anion, in liquid HCl , is furnished by the distinctly different behaviour of $SnCl_4$ and $GeCl_4$ in this solvent.

When $SnCl_4$ is titrated against the highly conducting solution of 0.2 M tetramethylammonium chloride ($\Lambda = 25.0 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$) in liquid HCl the conductivity drops sharply until the equivalent point corresponding to a molar ratio of the formula $(Me_4N)_2SnCl_6$ is reached. This compound can be isolated when the HCl is evaporated. On the addition of $GeCl_4$ to the same solution of 0.2 M Me_4NCl in HCl , the conductivity at first slightly increases and then remains constant throughout the titration. When the solution is allowed to warm up, to room temperature in a closed system, the $GeCl_4$ evaporates after the HCl , leaving only the tetramethylammonium hydrogen dichloride, Me_4NHCl_2 , as a solid in the cell. Similar results are obtained with tetraethylammonium-chloride.

When nitrosyl chloride is condensed on $GeCl_4$ and then gradually warmed up, $GeCl_4$ and $NOCl$ are miscible in all proportions but no compound formation occurs. Attempts by other workers⁴⁾ to prepare $(NO)_2GeCl_6$ have also failed.

LAUBENGAYER and co-workers²⁾ obtained Cs_2GeCl_6 as a flocculent yellowish white precipitate by the addition of $GeCl_4$ to a solution of caesium chloride in a mixture of ethanol and 12 N aqueous hydrochloric acid. Adoption of this technique, using tetramethylammonium chloride, tetraethylammonium chloride, triphenylchloromethane and phosphorous pentachloride as possible chloride ion donors, met with no success. The conditions were then modified systematically and the solvents methanol, ethanol, chloroform, benzene, toluene and nitrobenzene were used, in a variety of mixtures, in the presence and absence of water, and with or without the

passage of dry HCl gas. Again no complex salt could be obtained.

Liquid $GeCl_4$ itself did not dissolve any of the chloride ion donors nor did it react with them. Nitrogen containing solvents of a more polar nature such as acetonitrile or pyridine cannot be employed since they form adducts with $GeCl_4$ themselves^{5), 6)}.

University Chemical Laboratory, Cambridge

T.C. WADDINGTON and FRANK KLANBERG

Eingegangen am 28. Juli 1959

1) For a survey see: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nr. 45, Germanium Erg.-Bd., 8. Aufl. 1958. — 2) LAUBENGAYER, A.W., O.B. BILLINGS and A.E. NEWKIRK: J. Amer. Chem. Soc. 62, 546 (1940). — 3) WADDINGTON, T.C., and F. KLANBERG: To be published. — 4) PERROT, R., and C. DEVIN: C. R. Acad. Sci. [Paris] 246, 772 (1958). — 5) ABEL, E.W.: J. Chem. Soc. 1958, 3746. — 6) FERGUSON, J.E., D.K. GRANT, R.H. HICKFORD and C.J. WILKINS: J. Chem. Soc. 1959, 99.

The Preparation of Co-Ordination Compounds of Boron with Halogen Ions as Ligands

In a recent communication¹⁾ concerning the preparation of vinyl- and alkyl dihalogenoboranes the possibility of the existence of complex anions of boron such as $RBX_{3-n}Y_n^{n-}$ has been suggested. This prompts us to communicate the preparation of a number of new co-ordination compounds of boron in which BCl_3 and BF_3 have functioned as acceptors for halogen ions. The following compounds have been obtained.

Table

Compound	Analysis (%)	Description
Me_4NBCl_4	calc.: Cl = 62.5; B = 4.9 found: Cl = 62.5; B = 5.1	A white solid decomposes at 100° C into Me_4NCl and BCl_3
Et_4NBCl_4	calc.: Cl = 50.1; B = 3.8 found: Cl = 49.7; B = 3.8	Similar to Me_4NBCl_4
Me_4NBF_3Cl	calc.: Cl = 20.0; B = 6.1 C = 27.1; H = 7.1; N = 7.9 found: Cl = 17.5; B = 6.1 C = 25.5; H = 6.9; N = 7.6	A white solid, extremely sensitive to moisture
PCl_4BF_3Cl	calc.: Cl = 64.2; B = 3.9 F = 20.7; P = 11.2 found: Cl = 64.7; B = 3.8 F = 19.9; P = 11.3	A white solid, stable to dry air
$NOBF_3Cl$	calc.: Cl = 26.6; B = 8.1 found: Cl = 25.7; B = 7.9	A light yellow solid, with a high dissociation pressure at room temperature
$NO(BEt_3)Cl$	calc.: Cl = 21.7; B = 6.6 found: Cl = 21.0; B = 6.5	M.P. = -36 to -38° C, forming a deep red liquid
PH_4BF_3Cl	calc.: Cl = 25.6; B = 7.8 found: Cl = 22.1; B = 7.7	A slightly yellowish solid, with a high dissociation pressure at room temperature
PH_4BCl_4	calc.: Cl = 75.9; B = 5.8 found: Cl = 73.9; B = 5.8	A fine white powder, behaviour similar to PH_4I
$POCl_3 \cdot BF_3$	calc.: Cl = 48.1; B = 4.9 F = 25.8; P = 14.1 found: Cl = 46.2; B = 5.0 F = 25.2; P = 14.1	A white solid, extremely hygroscopic; M.P. = -3° C with dissociation into BF_3 and $POCl_3$

All the compounds listed in the table, together with others, have been prepared using anhydrous liquid hydrogen chloride as an ionizing solvent. Details of the experimental techniques employed will be given elsewhere²⁾. It should be emphasized, however, that all the compounds listed above are extremely sensitive to moisture, and that all manipulations must be carried out in a dry-box. Of these compounds only Me_4NBCl_4 , prepared by another method, has been described before³⁾. The successful preparation of $NOBF_3Cl$ and of $POCl_3 \cdot BF_3$ provide striking examples of the usefulness of liquid HCl as a media in preparative inorganic chemistry. $NOCl$ and BF_3 are reported to yield the compound $NOF \cdot 2BF_3$ by an unspecified direct interaction⁴⁾, and previous attempts